

UMR 7178



Thèse

Thèse .

Présentée par
Jamal AMER

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I
Spécialité : **Chimie**

Développement de membranes métalliques de nickel déposées sur supports céramiques par *electroless plating*. Etude des propriétés particulières de permselectivité à l'hydrogène à hautes températures.

Soutenue le 5 septembre 2008 devant la commission d'examen.

Pr. E. BORDES-RICHARD
Dr. A. JULBE
Pr. S. BEGIN
Pr. M. BURGARD
Dr. B. ERNST

Rapporteur externe
Rapporteur externe
Rapporteur interne
Directeur de thèse
Examineur

Institut Pluridisciplinaire
Hubert Curien
Département des
Sciences Analytiques

Université Louis Pasteur, Ecole de Chimie Polymères et Matériaux de
Strasbourg

THESE

Présentée par

Jamal AMER

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I
Spécialité : Chimie

**Développement de membranes métalliques de nickel
déposées sur supports céramiques par *electroless plating*.
Etude des propriétés particulières de permselectivité à
l'hydrogène à hautes températures.**

Soutenue le 5 septembre 2008 devant la commission d'examen.

**Pr. E. BORDES-RICHARD
Dr. A. JULBE
Pr. S. BEGIN
Pr. M. BURGARD
Dr. B. ERNST**

**Rapporteur externe
Rapporteur externe
Rapporteur interne
Directeur de thèse
Examineur**

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Procédés de Séparation (LPS) de l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg, sous la direction du Professeur Michel BURGARD. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour la lecture minutieuse de ce document, et pour ses remarques et précisions en vue d'améliorer la qualité de ce document.

Je voudrais remercier le Docteur Barbara ERNST, pour le temps précieux qu'elle m'a consacré pour réaliser cette thèse par ses discussions scientifiques et par sa bonne humeur. Sans elle, cette thèse n'aurait peut-être jamais pu voir le jour. Je lui dois beaucoup.

Que le Professeur Élisabeth BORDES-RICHARD de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille, le Docteur Anne JULBE, Directeur de Recherches à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier et le Professeur Sylvie BEGIN de l'Institut Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, reçoivent par ces mots, tous mes remerciements pour avoir accepté de juger ce travail. Je vous prie de croire en ma très respectueuse reconnaissance pour l'intérêt que vous porterez à ce travail.

Je voudrais aussi remercier le commissariat d'énergie atomique en Syrie pour son aide financière durant les années des mes études supérieures en France.

Je voudrais également témoigner du plaisir que j'ai eu au contact de mes compagnons de thèse et de travail : Daniel AYOUB, Bouchra BELAISSAOUI, Aude, Marlène TUNA, Delphine ROGER, Rachid, Radoslaw POMECKO, Appolinaire TENGO, Jaouad HADDAOUI, Emmanuel DUBAR, Oskar, Nicolas Roelly, Jérôme, Luc SCHICKEL, Julien CAUALERI, Zaher et Saliha BOUHROUM. Un grand merci à tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin et que j'ai involontairement oublié.

Je remercie Madame Françoise ARNAUD, Directeur de Recherche au CNRS, et également Véronique HUBSCHER, Bernadette GEIN, Sylvia MICHEL, Marco KRAEMER,

Dominique TREBOUET, Zouhair ASFARI et Patrick GUTERL pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée pendant ces années de recherche.

Je remercie M. Christian CHAUMONT, Maître de conférences à l'ECPPM de Strasbourg pour sa sympathie, sa bonne humeur et sa gentillesse.

Mes remerciements vont également à Suzanne LIBS, Ingénieur CNRS au LMSPC et Yvan ZIMMERMAN, technicien au LMSPC pour leur aide à la résolution de tous les problèmes liés à la mise en place du dispositif expérimental. Je remercie également Mme. Maryse BACRI, technicien au LMSPC pour le temps consacré à la lecture minutieuse de ce document.

Je remercie Cédric LEUVREY, Corine UHLACQ pour les séances de MEB et de MET que nous avons réalisées ensemble pendant ces années de thèse.

A tous mes amis de Strasbourg, je profite donc de cette occasion pour remercier particulièrement : Matteo BORSANI, Ali HAYEK, Ali TRABOULSI, Ahmed GHANNAM, Abd ABBADY et Misara HAMOUDEH, pour les très bons moments que nous avons passés ensemble au cinéma, sur le terrain du foot et à la piscine.

Je remercie mes parents, mes frères et mes sœurs pour leur soutien moral.

Enfin, je remercie ma femme Samar, qui a toujours été là pour moi et notre petit enfant Ahmed durant cette période particulièrement dur pour notre vie de famille, et qu'elle a assumé toute seule la responsabilité de notre enfant pendant ces trois derniers mois de mon absence. Je tiens à leur dédier cette thèse.

Le moment est venu de revenir sur terre et de partager à nouveau mon temps avec Ahmed et Samar.

Sommaire

Chapitre I : Situation du sujet**Membranes inorganiques permselectives : propriétés et applications**

I.1 Situation du sujet	1
I.1.1 L'hydrogène : une source d'énergie.....	1
I.1.2 Importance des membranes pour la séparation gazeuse.....	2
I.1.3 Membranes polymères pour la séparation gazeuse	3
I.1.4 Membranes inorganiques pour la séparation gazeuse	6
I.1.5 Application des propriétés de permselectivité des membranes inorganiques : le réacteur membranaire... 7	
I.1.6 Notre contribution.....	10
I.2 Généralités sur les membranes permselectives à l'hydrogène.....	11
I.2.1 Nature et performances des membranes permselectives à l'hydrogène	11
I.2.1.a Membranes mésoporeuses.....	11
I.2.1.b Membranes microporeuses	12
I.2.1.c Membranes denses métalliques	14
I.2.1.d Membranes à base d'alliages amorphes.....	16
I.2.1.e Membranes denses céramiques et composites.....	16
I.2.2 Diffusion d'un gaz à travers une membrane permselective	17
I.2.2.a Mécanismes de transport des gaz à travers des membranes poreuses.....	18
I.2.2.b Mécanismes de diffusion à travers des membranes denses métalliques.....	19
I.2.3 Préparation de membranes métalliques.....	22
I.2.3.a Dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition (CVD)).....	22
I.2.3.b Dépôt physique en phase vapeur (physical vapor deposition (PVD)).....	23
I.2.3.c Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)	23
I.2.3.d Dépôt électrochimique utilisant un courant électrique	24
I.2.3.e Dépôt autocatalytique (electroless plating).....	25
I.2.4 Nos objectifs	30

Chapitre II : Préparation et caractérisation des membranes composites

II.1 Introduction	41
II.2 Nature et propriétés des supports céramiques	42
II.2.1 Spécification des supports	44
II.2.2 Stabilité thermique et chimique	44

II.3 Caractérisation des supports céramiques	44
II.3.1 Etude structurale des supports céramiques par diffraction des rayons X.....	45
II.3.2 Morphologie et texture des supports par microscopie électronique à balayage.....	46
II.3.2.a Morphologie et texture des surfaces des différents supports	47
II.3.2.b Morphologie et texture des tranches des différents supports.....	49
III.4 Dépôt du film métallique de nickel par electroless plating	53
II.4.1 Lavage et séchage du support céramique.....	53
II.4.2 Activation des supports.....	53
II.4.3 Dépôt autocatalytique du nickel	55
II.4.3.a Formulation du bain de dépôt chimique.....	55
II.4.3.b Prise en masse de nickel en fonction de la nature du support et du nombre de traitements electroless plating.....	58
II.5 Etude réalisée sur le bain d'electroless plating.....	60
II.5.1 Bain d'electroless plating sans hydrazine (pH = 5,3)	61
II.5.2 Bain electroless plating sans Na ₂ EDTA	62
II.5.3 Bain electroless plating sans acide lactique (pH = 12,6)	62
II.5.4 Bain complet (pH = 9,6).....	62
II.6 Etude texturale des membranes par microscopie électronique à balayage	66
II.6.1 Effet du traitement thermique	66
II.6.2 Membranes Ni(x)/5nm-Al ₂ O ₃ - γ avec x = 1, 4 et 8 traitements electroless plating	71
II.6.3 Membrane Ni(6)/0,1 μ m-Al ₂ O ₃ - α	74
II.6.4 Membranes Ni(x)/0,8 μ m-Al ₂ O ₃ - α avec x = 4 et 6.....	75
II.6.5 Membranes Ni(6)/50nm-ZrO ₂ et Ni(6)/0,1 μ m-ZrO ₂	76
II.6.6 Epaisseur de dépôts de nickel	78
II.6.7 Pureté des couches déposées sur les supports.....	79
II.7 Etude structurale des membranes par diffraction des rayons X.....	82
II.8 Adhérence des films de nickel sur les différents supports.....	85
II.9 Conclusion.....	91

Chapitre III : Propriétés de permsélectivité à l'hydrogène des membranes

III.1 Introduction.....	98
III.2 Concepts généraux	100
III.2.1 Régime de diffusion à travers des membranes denses.....	100
III.2.2 Régime de diffusion à travers des membranes poreuses	101
III.2.2.a Flux visqueux.....	102
III.2.2.b Diffusion de Knudsen.....	103
III.2.2.c Diffusion de surface.....	104
III.2.2.d Diffusion par translation de gaz (diffusion de Knudsen activée).....	106
III.3 Critères de performance des membranes.....	107
III.3.1 Flux, perméance et perméabilité.....	107
III.3.2 Sélectivité de la membrane.....	108
III.4 Dispositif et conditions expérimentales	108
III.4.1 Description du dispositif expérimental.....	108
III.4.2 Conditions expérimentales	110
III.5 Résultats expérimentaux	110
III.5.1 Influence du nombre de traitements d'electroless plating pour les membranes Ni(x)/5nm-Al ₂ O ₃ - γ et Ni(x)/0,8 μ m-Al ₂ O ₃ - α	111
III.5.1.a Gaz simples (H ₂ , N ₂).....	111
III.5.1.b Mélange gazeux (H ₂ , N ₂)	121
III.5.2 Analyse du mode de diffusion des membranes Ni(x)/5nm-Al ₂ O ₃ - γ et Ni(x)/0,8 μ m-Al ₂ O ₃ - α	125
III.6 Comparaison entre toutes les membranes synthétisées	130
III.7 Comparaison des performances en permsélectivité d'hydrogène des différentes membranes avec la littérature	134
III.8 Etude spécifique de la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al ₂ O ₃ - α	137
III.8.1 Influence de la différence de pression transmembranaire sur le flux molaire d'hydrogène et d'azote en mélange à différentes températures pour la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al ₂ O ₃ - α	137
III.8.2 Détermination du coefficient n.....	143
III.8.3 Détermination de l'énergie d'activation du transport de l'hydrogène	146

III.9 Caractérisation physico-chimique des couches de nickel.....	148
III.9.1 Mesure de la distribution poreuse (méthode BJH)	148
III.9.2 Observation en microscopie électronique à transmission.....	149
III.9.3 Thermodésorption programmée d'hydrogène (TPD)	153
III.10 Discussion sur les modes de transport de l'hydrogène pour la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al ₂ O ₃ - α à hautes températures.....	154
III.11 Conclusions.....	159

Chapitre IV : De la membrane au réacteur membranaire

IV.1 Introduction.....	166
IV.2 Fonctions principales des membranes inorganiques dans les réacteurs membranaires.....	167
IV.3 Arrangements membrane/catalyseur utilisés dans les réacteurs membranaires	169
IV.4 Préparation et caractérisation des catalyseurs Pt/Al ₂ O ₃ et Pt-Sn/Al ₂ O ₃	170
IV.4.1 Préparation du support d'alumine par précipitation	171
IV.4.2 Préparation des catalyseurs par imprégnation	171
IV.4.3 Caractérisation des échantillons calcinés	172
IV.4.4 Morphologie des catalyseurs Pt/Al ₂ O ₃ et Pt-Sn/Al ₂ O ₃	172
IV.5 Etude de la réductibilité des systèmes catalytiques.....	175
IV.6 Tests catalytiques en lit fixe (réacteur conventionnel) pour la réaction de déshydrogénation de propane .	177
IV.7 Résultats catalytiques des catalyseurs Pt/Al ₂ O ₃ et Pt-Sn/Al ₂ O ₃ en lit fixe.....	178
IV.8 Test catalytique en réacteur membranaire.....	182
IV.8.1 Caractérisation du catalyseur Pt/Al ₂ O ₃ après test en réacteur membranaire.....	186
IV.8.2 Caractérisation de la membrane à l'issue du test catalytique en réacteur membranaire.....	186
IV.9 Conclusion	189
Conclusion générale.....	194

Chapitre annexe : Techniques et procédures expérimentales

V.1 Techniques de caractérisation physico-chimiques	I
V.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	I
<i>V.1.1.a Principe</i>	I
<i>V.1.1.b Appareillage et mode opératoire</i>	II
<i>V.1.1.c Appareillage et mode opératoire</i>	III
V.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	IV
<i>V.1.2.a Principe</i>	IV
<i>V.1.2.b Appareillage et préparation des échantillons</i>	VI
V.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET)	VII
V.1.4 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	VIII
<i>V.1.4.a EDX couplé au MEB</i>	VIII
<i>V.1.4.b EDX couplé au MET</i>	VIII
V.1.5 Mesure de la surface spécifique et de la porosité	IX
<i>V.1.5.a Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption</i>	IX
<i>V.1.5.b Appareillage et mode opératoire</i>	XI
V.1.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	XII
<i>V.1.6.a Principe de la spectroscopie IR</i>	XII
<i>V.1.6.b Dispositif et procédure expérimental</i>	XII
V.1.7 Spectrophotométrie UV–Visible	XIII
V.2 Dispositifs expérimentaux sous flux de gaz	XIII
V.2.1 Réduction en température programmée (TPR)	XIII
V.2.2 Désorption en température programmée (TPD) de l'hydrogène	XV
V.2.3 Oxydation en température programmée (TPO)	XV
V.2.4 Description du montage expérimental et des procédures utilisées pour les mesures de perméabilité et de réactivité catalytique	XVI
<i>V.2.4.a Mesure de perméabilité</i>	XVII
<i>V.2.4.b Tests catalytiques</i>	XVIII
<i>V.2.4.c Analyse des réactifs et des produits par microchromatographie (TCD)</i>	XIX
<i>V.2.4.d Analyse des réactifs et des produits par chromatographie - détecteur à ionisation de flamme (FID)</i>	XXI

Annexe I**Annexe II**

Chapitre I

Situation du sujet

Membrane inorganique permsélective : propriétés et applications

I.1 Situation du sujet

I.1.1 L'hydrogène : une source d'énergie

Face à des impératifs environnementaux contraignants, l'hydrogène est de plus en plus considéré comme un vecteur d'énergie d'avenir. Le dihydrogène est en effet un combustible « propre » dans le sens où sa combustion ne génère que de la vapeur d'eau. Mais, il n'est cependant présent dans l'atmosphère qu'à l'état de traces ; il s'agit donc de prendre en compte la consommation énergétique et la pollution générées par sa fabrication. L'hydrogène n'étant pas une source d'énergie primaire ou fossile, il est nécessaire de maîtriser les technologies capables de le produire et de le stocker afin d'apporter une réponse à deux des principaux problèmes énergétiques actuels que sont :

- l'épuisement progressif des sources d'énergie non renouvelables
- l'émission de gaz à effet de serre par les sources d'énergie utilisées actuellement.

C'est à partir des années 1970 que les chercheurs ont commencé à multiplier leurs efforts pour trouver et améliorer les moyens de produire de l'hydrogène. Ce dernier peut être produit à partir de diverses ressources comme le montre la figure I.1¹.

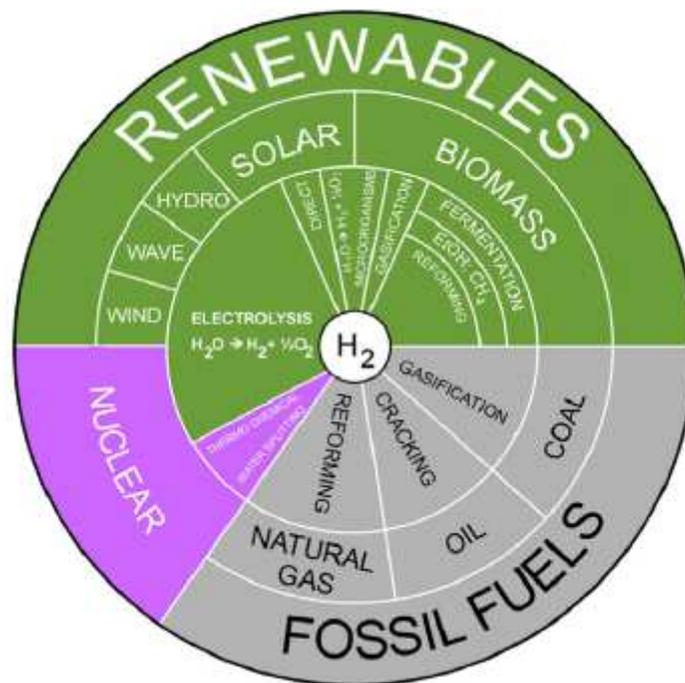


Figure I.1 : Sources potentielles d'hydrogène (P. Westermann *et al.*¹)

A l'heure actuelle, le vaporeformage des hydrocarbures (principalement du gaz naturel) est la technologie établie pour générer de l'hydrogène et fournit près de la moitié de la

demande mondiale. Même si les procédés à partir des sources d'énergie fossiles sont les plus rentables économiquement², d'autres ressources sont développées comme la biomasse, provenant de l'exploitation des produits de l'agriculture, des forêts, des algues (biophotolyse)...., et dont le procédé le plus développé (à l'échelle du pilote) est la gazéification pour la production du gaz de synthèse (CO, H₂)³. L'exploitation de l'eau de mer par le procédé d'électrolyse fournissant de l'hydrogène et de l'oxygène, est également intéressante à condition que l'électricité nécessaire à ce procédé provienne de sources d'énergie permanentes (solaire⁴, éolienne⁵, géothermique⁶).

I.1.2 Importance des membranes pour la séparation gazeuse

La demande en hydrogène de grande pureté, notamment liée au développement des piles à combustible, augmente chaque année de 7,6%⁷. Cependant, les procédés classiques de production d'hydrogène se révèlent inadaptés pour répondre pleinement à cette demande ; ceci a conduit ces dernières années au développement de techniques alternatives pour sa production et sa séparation à haute température. La séparation de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et des autres sous-produits issus du vaporeformage des hydrocarbures et de leur traitement en réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (*water gas shift*), est traitée industriellement soit par un procédé d'adsorption avec modulation de pression (*Pressure Swing Adsorption PSA*)⁸, soit par distillation cryogénique et par absorption gaz-liquide⁹. Cependant, ces procédés sont très « énergivores »¹⁰, c'est pourquoi les procédés de séparation membranaire pour la séparation et la purification d'hydrogène bénéficient d'une attention croissante en tant que procédé alternatif à ces techniques.

Les principaux domaines d'applications potentielles pour la séparation d'hydrogène sont :

- la séparation hydrogène/hydrocarbures

La récupération de l'hydrogène, valorisable notamment sur les unités d'hydrocraquage et d'hydrodésulfuration dans l'industrie du raffinage, devient compétitive lorsque le coût de fabrication de l'hydrogène est élevé.

- la séparation hydrogène/monoxyde de carbone

Le gaz de synthèse produit à partir du gaz naturel et du charbon se compose majoritairement d'hydrogène et de monoxyde de carbone avec un faible pourcentage de dioxyde de carbone et d'azote. Le procédé membranaire permet d'ajuster le rapport CO/H₂ en fonction de l'application souhaitée (synthèse Fischer-Tropsch, synthèse d'alcools, d'aldéhydes...) ou d'éliminer le monoxyde de carbone afin de valoriser l'hydrogène.

- la séparation hydrogène/dioxyde de carbone

La principale application de ce type de séparation est le traitement des produits issus de la réaction du *water gas shift* $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$.

- la séparation hydrogène et azote

Lors de la synthèse de l'ammoniac, effectuée à partir du gaz de synthèse à une température de 500°C et sous pression (300 bar), la conversion incomplète des réactifs en ammoniac amène à recycler les gaz n'ayant pas réagi en sortie de réacteur. Des gaz inertes vis-à-vis de la réaction comme l'argon et le méthane non converti nécessitent d'être dilués, constituant ainsi un gaz de purge avant d'être recyclé. Ce gaz de purge contient majoritairement de l'azote et de l'hydrogène ; ce dernier, étant valorisable, pourrait être séparé des autres gaz par des membranes organiques.

Bien que l'histoire entre le transport gazeux et la séparation membranaire se soit construite autour du développement des membranes organiques (polymères vitreux ou élastomères), les recherches de ces dernières années se focalisent à la fois sur ce type de membranes et sur les membranes inorganiques. Une troisième catégorie de membranes émerge depuis quelques années avec le développement de membranes hybrides organiques et inorganiques.

I.1.3 Membranes polymères pour la séparation gazeuse

Les membranes polymère présentent des perméabilités élevées aux molécules de petite taille, qualifiées de gaz rapides (H_2 , He...), par rapport aux molécules dont le diamètre cinétique est bien plus élevé, qualifiées de gaz lents (N_2 , CH_4 , ...) (figure I.2).

<i>Perméabilité croissante</i>																							
C_3H_8, CH_4, N_2	CO, Ar, O_2	CO_2, H_2, He																					
<i>Gaz lents</i>	<i>Gaz intermédiaires</i>	<i>Gaz rapides</i>																					
			<table border="1" style="border-collapse: collapse; width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr style="background-color: #cccccc;"> <th style="padding: 5px;">Molécule</th> <th style="padding: 5px;">Diamètre cinétique (Å)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td style="padding: 2px 5px;">He</td><td style="padding: 2px 5px;">2,6</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">H₂</td><td style="padding: 2px 5px;">2,89</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">NO</td><td style="padding: 2px 5px;">3,17</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">CO₂</td><td style="padding: 2px 5px;">3,3</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">O₂</td><td style="padding: 2px 5px;">3,46</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">N₂</td><td style="padding: 2px 5px;">3,64</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">CO</td><td style="padding: 2px 5px;">3,76</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">CH₄</td><td style="padding: 2px 5px;">3,8</td></tr> <tr><td style="padding: 2px 5px;">C₃H₈</td><td style="padding: 2px 5px;">4,3</td></tr> </tbody> </table>	Molécule	Diamètre cinétique (Å)	He	2,6	H ₂	2,89	NO	3,17	CO ₂	3,3	O ₂	3,46	N ₂	3,64	CO	3,76	CH ₄	3,8	C ₃ H ₈	4,3
Molécule	Diamètre cinétique (Å)																						
He	2,6																						
H ₂	2,89																						
NO	3,17																						
CO ₂	3,3																						
O ₂	3,46																						
N ₂	3,64																						
CO	3,76																						
CH ₄	3,8																						
C ₃ H ₈	4,3																						

Figure I.2 : Perméabilité des polymères vitreux et diamètre cinétique des espèces gazeuses

Les applications industrielles en perméation gazeuse des membranes polymères concernent donc la séparation de gaz appartenant à des groupes différents.

Schématiquement, on distingue deux familles de polymères composant les membranes : les élastomères (caoutchoucs, silicones) et les polymères vitreux ou semi-cristallins (polycarbonate, polysulfone, polyimides, polyamides...). Les membranes en élastomères, notamment utilisées pour l'extraction des composés organiques volatils de l'air, présentent des perméabilités plus élevées mais des sélectivités plus faibles que les polymères vitreux. Ces derniers constituent des filtres moléculaires dont la sélectivité a une origine diffusionnelle.

La commercialisation en 1979 par la société Monsanto du premier module membranaire « Prism » pour la séparation gazeuse marque l'affirmation de la technologie membranaire au niveau industriel. Le tableau I.1 donne un aperçu des applications de membranes polymériques en séparation gazeuse.

Société	Pays	Système	Nature des membranes	Applications
Monsanto Co.	USA	Fibres creuses Module PRISM	Poly(oxyphénylène) Polysulfone/silicone	CO ₂ /CH ₄ CO/H ₂ Hydrogène
Separex Corp. Air products	USA	Module spirale	Acétate de cellulose	Hydrogène Biogaz
Dow Chemical Co.	USA	Fibres creuses	Acétate de cellulose	O ₂ /N ₂
Union Oil Products	USA	Module spirale SPIRAGAS	Polysulfone/silicone	O ₂
Grace WR Co.	USA	Module spirale	Acétate de cellulose	Désacidification de gaz d'hydrocarbures
Envirogenics Systems Co.	USA	Membrane plane GASEP	Acétate de cellulose	Désacidification de gaz d'hydrocarbures
Bend Research	USA	Fibres creuses	Silicone, polyimide	Déshydratation de l'air
AG Technology	USA	Fibres creuses	Polysulfone	Enrichissement en oxygène
Du Pont de Nemours Inc.	USA	Fibres creuses	Polyamide Polyimide	Désacidification de gaz d'hydrocarbures
General Electric Co.	USA	Membranes planes composites	Polyphénylène Polycarbonate/polysulfone	Enrichissement de l'air (O ₂ /N ₂)
Cynara	USA	Fibres creuses	Acétate de cellulose	CO ₂
UBE Industries Ltd	Japon	Fibres creuses	Polyimide	Hydrogène

Tableau I.1 : Applications des membranes polymères en séparation gazeuse¹¹

L'utilisation des membranes nécessite leur insertion dans des modules, l'association de plusieurs modules constituant un étage générant une grande surface d'échange. Pour les dispositifs de perméation gazeuse de grande taille, deux types de modules ont été développés (figure I.3) ¹¹ :

- les modules à spirales, constitués d'empilement de membranes planes enroulées en spirales autour d'un tube central creux destiné à collecter le gaz qui a perméé au travers de la membrane
- les modules à fibres creuses, constitués d'un faisceau de fibres creuses capillaires placées à l'intérieur d'une enceinte cylindrique, le mélange gazeux à séparer étant généralement placé à l'extérieur des fibres et le perméat collecté à l'intérieur de celles-ci.

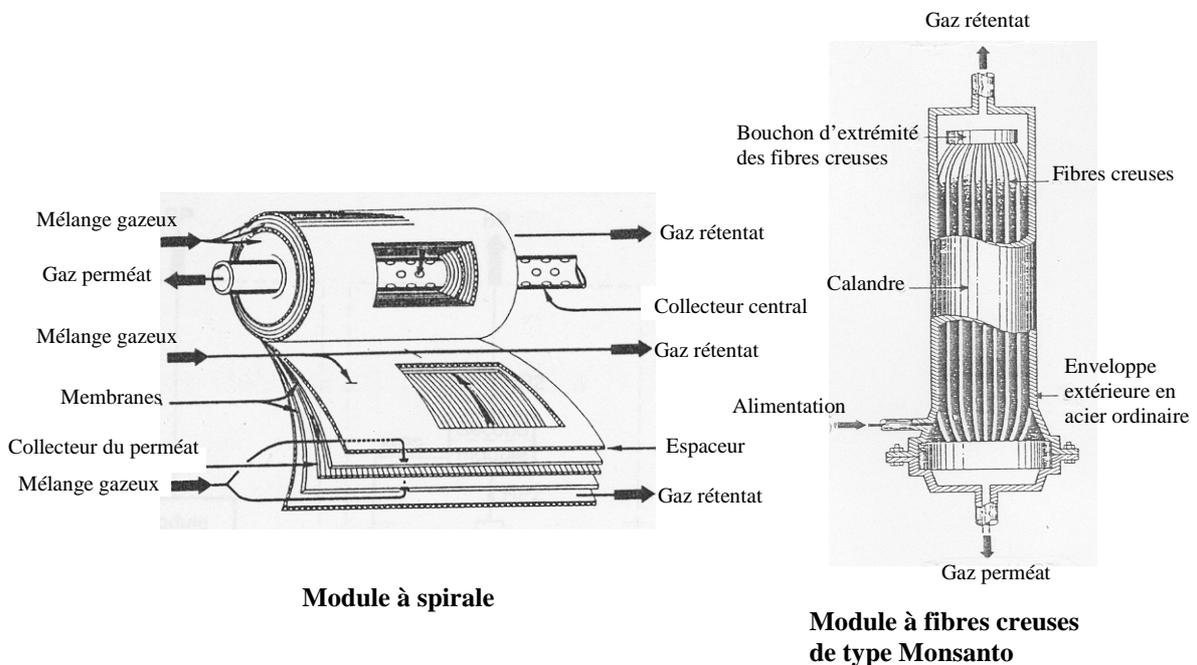


Figure I.3 : Schéma de principe des modules spirales et fibres creuses

De par leur forte compacité, les modules à fibres creuses, font l'objet des réalisations industrielles les plus importantes. Les propriétés physico-chimiques des membranes polymères rendent leur mise en œuvre plus aisée que les membranes de nature inorganique. Cependant, le principal inconvénient des membranes polymères est leur forte sensibilité aux variations de températures. En effet, les températures maximales d'utilisation des membranes en acétate de cellulose et en polyimide n'excèdent pas 40°C alors que les membranes les plus résistantes composées de chlorure de polyvinyle et polysulfone permettent de travailler jusqu'à des températures de 120-140°C, sachant que des détériorations d'ordre structural sont

fréquentes à des températures plus élevées. De plus, il a été montré que la plastification induite par le CO₂ détériore les propriétés de séparation des membranes préparées à partir de polymères vitreux comme les polyimides¹².

I.1.4 Membranes inorganiques pour la séparation gazeuse

Bien que généralement moins utilisées en séparation gazeuse que les membranes polymères, les membranes inorganiques possèdent pourtant des propriétés physico-chimiques, de résistances mécanique et thermique plus intéressantes que leurs homologues organiques. Une mise en œuvre sous des pressions supérieures à 20 bar et à des températures très largement supérieures à 200°C, est possible pour ces matériaux. De plus, ce type de membranes présente une plus forte tolérance aux solvants donnant ainsi une plus grande latitude par rapport à l'utilisation de produits pouvant intervenir dans les différents traitements chimiques de la membrane.

Les membranes inorganiques actuellement développées en séparation d'hydrogène sont des membranes mésoporeuses, des membranes microporeuses ou des membranes métalliques, céramiques ou composites denses. La figure I.4 donne les principaux types de matériaux rencontrés pour la séparation à haute température.

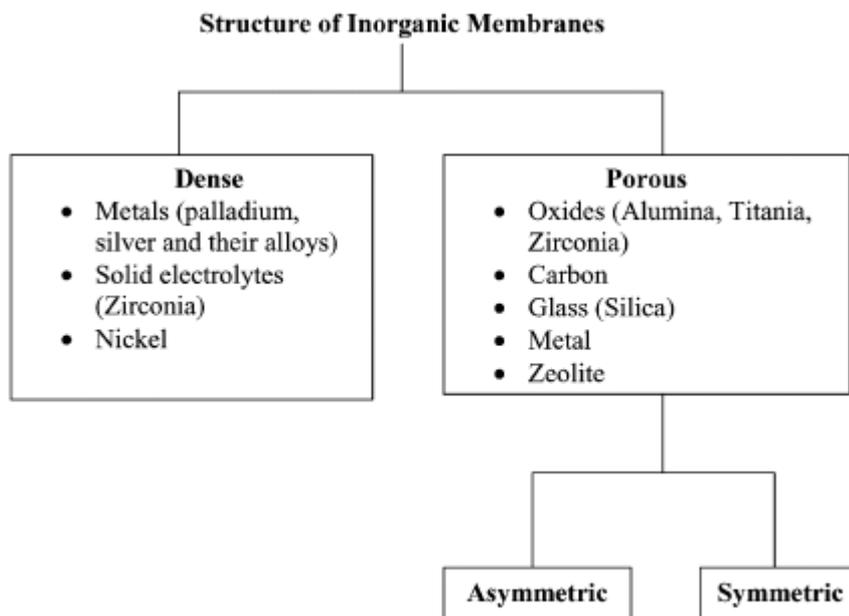


Figure I.4 : Structures des membranes inorganiques (A.F. Ismail *et al.*¹³)

Tout comme les membranes polymères, les membranes inorganiques peuvent être symétriques ou asymétriques, homogènes ou composites (composées de matériaux de nature différente). Dans le cas des membranes asymétriques, actuellement les plus développées, la

réduction de l'épaisseur de la couche séparatrice permet d'assurer un transfert de matière optimal. La couche séparatrice de faible porosité ou dense est en effet supportée par des couches présentant des diamètres de pores supérieures lui conférant une plus grande résistance mécanique.

La géométrie des membranes inorganiques développées à l'échelle industrielle est typiquement tubulaire ou monolithique (multi-canaux en nid d'abeilles) (figure I.5), l'alimentation circulant dans les canaux du monolithe et le perméat traversant le monolithe poreux étant collecté latéralement.

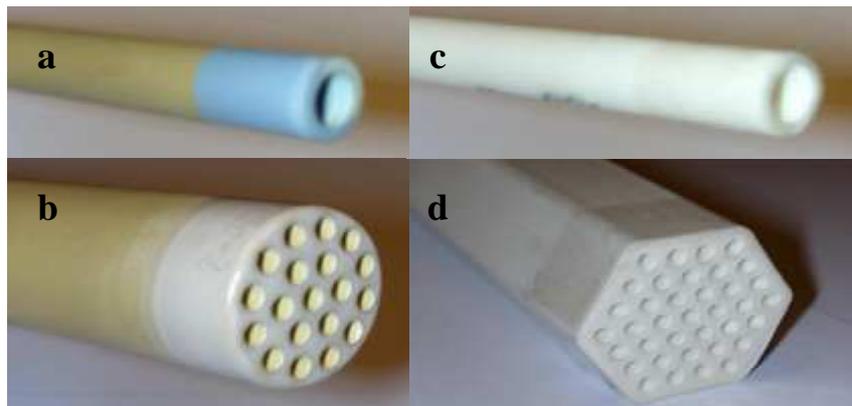


Figure I.5: Géométrie des supports tubulaires et multicanaux fabriqués par Inoceramic (a,b) et par Pall Exekia (c,d)¹⁴

I.1.5 Application des propriétés de permselectivité des membranes inorganiques : le réacteur membranaire

La réponse à une réduction de la dépense énergétique pour la production d'hydrogène mais aussi pour la synthèse de molécules assimilables à des matières premières notamment pour l'industrie pétrochimique se trouve dans l'intensification des procédés, en l'occurrence le couplage d'un procédé de séparation avec une réaction chimique. Le concept de réacteur membranaire appliqué à la catalyse hétérogène remonte à 1968 avec notamment les travaux de B.J. Wood¹⁵ sur la déshydrogénation du cyclohexane en cyclohexène en utilisant une membrane palladium-argent. Depuis, les publications sur ce concept multidisciplinaire à la frontière entre la catalyse, la science des membranes et le génie chimique est en constante augmentation avec une forte évolution depuis les années 1990 (figure I.6).

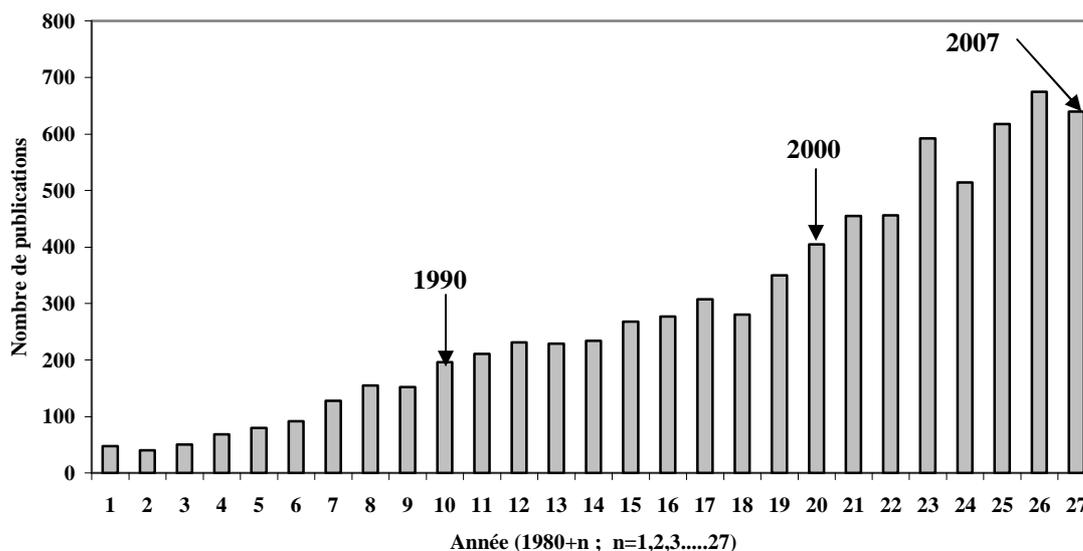


Figure I.6 : Nombre de publications sur le réacteur membranaire depuis l'année 81 (SciFinder, mots clé : membrane reactor)

En effet, l'intérêt des réacteurs membranaires a été largement démontré à l'échelle du laboratoire, spécialement pour les réactions d'hydrogénation¹⁶, de déshydrogénation^{17 18}, de décomposition^{19 20}, d'oxydation partielle²¹ et de vaporeformage du méthane^{22 23}. Le tableau I.2 montre en effet la diversité des systèmes membranaires recensés par H.P. Hsieh²⁴ et E.E. McLeary *et al.*²⁵. La membrane, élément important du réacteur membranaire, constitue encore un frein au développement commercial de celui-ci. Cependant, les exigences environnementales et énergétiques actuelles vont probablement avoir un impact sur la promotion de ce type de procédé à l'échelle industrielle dans un futur proche.

C'est donc pour ce type d'applications que le développement des membranes inorganiques trouve tout son sens car les matériaux membranaires, intégrés au réacteur, doivent avoir une bonne résistance thermique et, dans certains cas (membrane passive), une inertie vis-à-vis des réactifs et des produits formés.

Selon la configuration du réacteur membranaire, la membrane peut avoir des fonctions diverses²⁶. Elle peut agir en tant que :

- contacteur et servir de barrière entre deux réactifs,
- extracteur et augmenter le rendement d'un équilibre réactionnel limité thermodynamiquement en effectuant un soutirage continu de l'un des réactifs,
- distributeur et augmenter la sélectivité d'une réaction en contrôlant la concentration de l'un des réactifs dans le milieu réactionnel.

Réaction	Membrane	Catalyseur utilisé et conditions expérimentales	Conclusion
Water-gas shift (H ₂ et CO ₂)	Verre	RuCl ₃ . 3H ₂ O (130-165°C)	conversion supérieure à 85% à basse température
Vaporeformage de méthane en CO, CO ₂ , H ₂	Al ₂ O ₃	NiO	conversion 10% supérieure à conversion à l'équilibre
Déshydrogénation du méthanol en HCHO et H ₂	Verre	Ag (300-400°C)	conversion de méthanol de 91% à 300°C
Déshydrogénation du propane à propène	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (575°C)	augmentation de la conversion de 40 à 59%
Déshydrogénation de propane en propène	Al ₂ O ₃	Pt-Mg-Al ₂ O ₃	conversion et rendement supérieurs par rapport aux réacteurs conventionnels
Déshydrogénation du cyclohexane en benzène	Carbone	Pd imprégné dans la membrane (200-350°C)	conversion comprise entre 80 et 100% mais à l'équilibre égale à 20%
Hydrogénation de CO ₂ en méthanol	MOR/ZSM-5/chabazite	Pd (210-230°C)	conversion élevée de CO ₂ , sélectivité élevée en CH ₃ OH
Oxydation partielle du méthanol	Acier inoxydable	Fe-Mo (220-250°C)	-
Oxydation sélective du carbone monoxyde	Zéolithe Y/Al ₂ O ₃ -α poreuse	Pt-Y (200-250°C)	concentration de CO côté perméat très faible
Oxydation de benzène en phénol	Pd/Al ₂ O ₃ (CMR)	<250°C	sélectivité en phénol : 80-97% pour une conversion en benzène entre 2-16%

Tableau I.2 : Exemples d'applications de réacteurs catalytiques membranaires^{24 25}

Dans cette étude, notre choix s'est porté sur la réaction de déshydrogénation d'alcane en alcène selon :

$$C_n H_{2n+2} \leftrightarrow C_n H_{2n} + H_2 \quad (1)$$

Cette réaction a le double avantage de produire un alcène et de l'hydrogène. Les alcènes légers (C₃-C₅) sont des composés entrant dans la composition des carburants (essence et diesel) et sont considérés comme des produits de première génération dans l'industrie pétrochimique pour la fabrication de composés très variés (alcool, polymères...). Plusieurs réactions de déshydrogénation ont été étudiées, principalement la transformation du cyclohexane en benzène mais également la déshydrogénation de l'éthane^{27 28}, du propane^{29 30}, du butène³¹, de l'isobutane³², du n-butane³³ et de l'éthylbenzène³⁴.

La déshydrogénation du propane que nous avons choisi d'étudier est une réaction endothermique qui nécessite une température élevée afin d'obtenir un rendement important en propène ; l'inconvénient du fonctionnement à haute température est alors de favoriser la production d'alcane légers ou leur décomposition et d'induire la désactivation des catalyseurs. La mise en œuvre d'un réacteur membranaire dans lequel la membrane est permselective à l'hydrogène permet l'élimination en continu de l'hydrogène formé dans le milieu réactionnel et donc de déplacer l'équilibre réactionnel (1) vers la droite afin d'augmenter le rendement en alcènes. Les différents matériaux membranaires utilisés actuellement en réacteur membranaire pour la déshydrogénation de propane sont des membranes microporeuses inorganiques (silice^{35 36}) et majoritairement des membranes composées de Pd^{37 38 39} ou Pd-Ag^{40 41 42}. A l'exception des membranes molybdène/céramique et molybdène/carbone, développées par Brobov *et al.*⁴³, la fonction de la membrane dans le réacteur membranaire est uniquement séparatrice et les catalyseurs choisis sont, pour la majorité des études, à base de platine et d'alliage platine-étain, actifs en déshydrogénation du propane. Les études^{35 36 38 44} montrent un bénéfice de l'utilisation du réacteur membranaire par une augmentation du rendement en propène. Certains auteurs⁴⁰ mettent cependant en évidence une désactivation accrue du catalyseur (dépôt de carbone sur les sites actifs) liée au déficit d'hydrogène dans le milieu réactionnel induit par la membrane. J.P. Collins *et al.*⁴⁵ observent non seulement une désactivation du catalyseur composé de platine mais également une baisse des performances de leur membrane en palladium (diminution du flux d'hydrogène) attribuable au phénomène de cockage de la membrane, ayant pour conséquence une diminution de l'adsorption de l'hydrogène sur la surface de palladium.

I.1.6 Notre contribution

Notre contribution à ces domaines de recherche portera principalement sur le développement et l'étude de propriétés de permselectivité à l'hydrogène de membranes pouvant apporter une alternative aux systèmes membranaires composés de palladium. En effet, ceux-ci présentent une fragilisation à l'hydrogène à haute température due à la formation d'une phase hydrure riche en hydrogène. Un autre inconvénient est le coût très élevé et variable du palladium. Initiés au Laboratoire des Procédés de Séparation, nos travaux porteront sur des membranes composées de nickel mises en œuvre notamment en réacteur membranaire afin de tester leur résistance thermique et leur inertie chimique.

Après une description des performances des membranes en séparation d'hydrogène, nous décrirons les principaux mécanismes de diffusion de gaz selon la nature des membranes

(dense ou poreuse). Nous exposerons brièvement les différentes techniques de préparation développées actuellement pour la formation de films métalliques sur divers supports permettant de justifier notre choix.

I.2 Généralités sur les membranes permselectives à l'hydrogène.

I.2.1 Nature et performances des membranes permselectives à l'hydrogène

Au travers de la littérature, se distinguent trois catégories de membranes inorganiques pour la séparation d'hydrogène : les membranes mésoporeuses, en général commerciales, les membranes microporeuses et les membranes denses composées de films métalliques, céramiques ou composites. Les tableaux I.3 et I.4 donnent une liste non exhaustive des différents types de membranes et de leurs performances (facteur de séparation).

I.2.1.a Membranes mésoporeuses

Membranes céramiques

Les membranes céramiques, développées par les industriels, sont composées d'alumine, de zirconie ou d'oxyde de titane. En général, le mécanisme de diffusion des gaz à travers ces membranes dont le diamètre est compris entre 4 et 5 nm est associé à la diffusion de Knudsen⁴⁶. Ces matériaux servent plus de supports (bonne stabilité thermique et chimique) que de séparateurs d'hydrogène. Ainsi, l'alumine- γ est un support souvent utilisé pour les membranes microporeuses de silice⁴⁷ tout comme pour les membranes métalliques^{48 49 50}.

Verre Vycor®

Le verre Vycor® ($\Phi_{\text{pores}} = 4 \text{ nm}$) présente des sélectivités en séparation d'hydrogène proches de celles obtenues par diffusion de Knudsen comme l'a constaté Uchytel et *al.*⁵¹ pour la diffusion des gaz H_2 , He, N_2 , butane et propane. Y. Shindo *al.*⁵² trouvent également un facteur de séparation H_2/N_2 de 3,8, identique à celui obtenu pour une diffusion de Knudsen (3,74). Ainsi, par sa faible sélectivité, ce matériau sert également de support à des membranes microporeuses ou métalliques plus sélectives^{53 54 55}.

Système membranaire	T °C	Gaz à séparer	Facteur de séparation	Référence
Alumine mésoporeuse	25	H ₂ /N ₂	3,7	Y.S.Lin et A.J. Burggraaf ⁴⁶
Alumine mésoporeuse	25 250	H ₂ /C ₃ H ₈	3 3,7	H.M. van Veen <i>et al.</i> ⁵⁶
Verre vycor mésoporeux	20	H ₂ /N ₂	Knudsen	Y. Shindo <i>et al.</i> ⁵²
Carbone mésoporeux	400	H ₂ /CO ₂	3,5	A.S. Damle et S.K. Gangwal ⁵⁷
Silice microporeuse sur Al ₂ O ₃	25 200	H ₂ /C ₃ H ₆	14 156	S. Kitao <i>et al.</i> ⁵⁸
Silice sur Al ₂ O ₃ - γ	600	H ₂ /N ₂	5000 (2h)	S. Gopalakrishnan <i>et al.</i> ⁵⁹
Silice sur Verre Vycor	600	H ₂ /CH ₄	10 ⁴	D. Lee <i>et al.</i> ⁶⁰
Silice sur Al ₂ O ₃ - α et Al ₂ O ₃ - γ	600	H ₂ /N ₂	3,8-63,7	G-J. Hwang <i>et al.</i> ⁶¹
Silice sur Al ₂ O ₃	200	H ₂ /CO	103,59	J-H. Moon <i>et al.</i> ⁶²
Silice sur Al ₂ O ₃	600	H ₂ /CH ₄ H ₂ /CO H ₂ /CO ₂	940 700 590	Y. Gu <i>et al.</i> ⁶³
Silice sur un support d'alumine tubulaire	400	H ₂ /CH ₄ H ₂ /CO ₂	131 12,9	M. Pakizeh <i>et al.</i> ⁶⁴
Silice	500	H ₂ /N ₂	2300	M. Nomura <i>et al.</i> ⁶⁵
Silice sur Al ₂ O ₃ - γ	400	H ₂ /CO ₂ H ₂ /N ₂	36 57	S. Gopalakrishnan et J. C. Diniz da Costa ⁴⁷
Zéolithe silicalite sur disque céramique	20	H ₂ /N ₂	3,1	M.D. Jia <i>et al.</i> ⁶⁶
Zéolithe	450	H ₂ /CO ₂	17,5	X. Gu <i>et al.</i> ⁶⁷
Zéolithe Na-A nano-blocks	25	H ₂ /CH ₄ H ₂ /N ₂ H ₂ /CO ₂	1200 1600 660	N. Nishiyama <i>et al.</i> ⁶⁸
Zéolithe P/NaX	16	H ₂ /N ₂ H ₂ /CO ₂	5,57 6,36 6	X. Yin <i>et al.</i> ⁶⁹

Tableau I.3: Membranes mésoporeuses et microporeuse pour la séparation d'hydrogène

1.2.1.b Membranes microporeuses

Les membranes microporeuses sont généralement supportées sur des membranes mésoporeuses. Une membrane sera dite microporeuse si le diamètre de ses pores est inférieur à 2 nm⁷⁰(IUPAC). Les membranes inorganiques microporeuses utilisées en séparation d'hydrogène sont, le plus souvent, des matériaux amorphes (silice) ou cristallisés (zéolithes). Certaines membranes à base d'oxyde de titane (possédant des tailles de pores inférieures à 2 nm) peuvent présenter d'importantes sélectivités. En effet, Tsapatsis *et al.*⁷¹ trouvent un

facteur de séparation H₂/N₂ de 450 avec une perméance de 1,17.10⁻⁸ mol/(m².s.Pa) à 600°C avec une membrane TiO₂/verre Vycor. De même, Gu *et al.*⁷² obtiennent une sélectivité H₂/CO₂ de 6 avec une perméance à l'hydrogène de 3.10⁻⁶ mol/(m².s.Pa) pour une membrane zircone ($\Phi_{\text{pores}} < 2$ nm).

Le transport de gaz s'effectue à travers des défauts ou des pores du matériau dans lesquels les gaz diffusent par un mécanisme de Knudsen couplé à celui de la diffusion de surface. Les progrès liés à la synthèse de ces membranes (CVD, sol gel) ont permis de développer non seulement des matériaux ayant des propriétés de sélectivité bien plus importantes que les membranes mésoporeuses disponibles sur le marché mais aussi d'entrer en concurrence avec les membranes métalliques denses, lorsque ces membranes ont des pores de très faible diamètre ($\Phi_{\text{pores}} < 0,5$ nm) donnant lieu à un mécanisme de transport activé.

Membranes de silice

Les premières membranes de silice microporeuse ont été développées par Burggraaf *et al.*⁷³ dès 1989. Depuis, les techniques de préparation (méthode sol-gel, dépôt chimique en phase vapeur) ont été améliorées permettant d'augmenter la permsélectivité de ce type de membranes. Ainsi, D. Lee *et al.*⁷⁴ ont testé la sélectivité d'une membrane silice préparée par vaporisation chimique sur un support poreux en verre Vycor. La membrane présente une perméance moyenne ($\sim 10^{-8}$ mol/(m².s.Pa)) à l'hydrogène et une excellente sélectivité ($\sim 10^4$) par rapport au monoxyde de carbone et au dioxyde de carbone à 600°C. Comme le montre le tableau I.3, les facteurs de séparation H₂/N₂ sont très variables en fonction des travaux et se situent entre 3,8 et 5000. Ces membranes sont généralement sensibles à la vapeur d'eau ; il est possible de les modifier avec notamment du nickel afin d'améliorer leur stabilité⁷⁵.

Membranes zéolithes

La présence de cavités et de canaux de dimensions moléculaires (quelques angströms de diamètre) dans les zéolithes permet une séparation de gaz par tamisage moléculaire. La séparation membranaire est fondée sur les effets combinés des différents équilibres d'adsorption et des coefficients de diffusion des espèces gazeuses à l'intérieur de la zéolithe. Cependant, en plus des pores bien définis de la zéolithe, cette dernière contient fréquemment des défauts inter-cristallins non-zéolithiques. Les diamètres des canaux varient selon la nature de la zéolithe (exemple : 5,5 Å pour la zéolithe MFI⁷⁶). Comme la plupart des membranes inorganiques de séparation gazeuse, les zéolithes sont supportées sur des matériaux de plus gros diamètre de pores. N. Nishiyama *et al.*⁶⁵ ont développé une membrane composée de

nanoblocs de zéolithe sur verre Vycor pour la séparation d'hydrogène et ont obtenu un facteur de séparation hydrogène/azote en mélange à 25°C de 1600. Les zéolithes peuvent également servir de support pour des films métalliques de palladium afin d'en améliorer la sélectivité⁷⁷.

1.2.1.c Membranes denses métalliques

La grande majorité des études sur les membranes métalliques denses de perméation gazeuse concerne des membranes à base de palladium ou d'alliages de palladium (Pd-Ni⁷⁸, Pd-Ag^{79 50 80}, Pd-Cu⁸¹⁻⁸³). D'autres métaux nobles peuvent présenter des caractéristiques intéressantes dans le domaine de la séparation d'hydrogène à haute température. Ainsi, un certain nombre d'études relatent les propriétés séparatrices des membranes métalliques de platine⁸⁴ et (Ru, Ir et Rh)⁸⁵. Les membranes denses sont très sélectives, comme le montre le tableau I.4, mais également peu perméables. Des membranes composites couplant un métal à une membrane microporeuse font leur apparition⁸⁶. L'objectif recherché est de réduire la porosité de la membrane microporeuse (silice) par un dépôt de particules de métal (palladium). D.-W. Lee *et al.*⁸⁶ observent, en effet, une diminution de la perméance à l'hydrogène avec une augmentation substantielle de la sélectivité.

Motivées par l'offre d'une alternative aux membranes composées de palladium, plusieurs études récentes relatent la possibilité d'utiliser des films de nickel pour la séparation d'hydrogène. En effet, lorsque l'on se réfère aux études menées sur les propriétés thermodynamiques de l'hydrogène sur les surfaces métalliques⁸⁷, on remarque que les énergies de liaison et de désorption de l'hydrogène de surface sur le nickel sont très proches de celles du palladium. Les films de nickel sont obtenus par des techniques de dépôts électrochimiques^{88 89}, par pressage de poudre de nickel afin d'obtenir des pastilles⁹⁰ ou par imprégnation d'alumine⁹¹ ou de carbone⁹².

Le paragraphe suivant donne une description des modes de diffusion des gaz en fonction de la nature des membranes discutée ci-dessus.

Leurs performances en séparation d'hydrogène seront détaillées dans le chapitre III. Puis seront recensées les différentes techniques de préparation de films métalliques pouvant être appliquées à la synthèse de membranes composées de nickel.

Membrane inorganique	Type de support utilisé	Température °C	Gaz à séparer	Facteur de séparation	Référence
Pd 6 µm 10µm	Acier inoxydable macroporeux	500	H ₂ , Ar	14 108	J. Tong <i>et al.</i> ⁹³
Pd (3,2 µm) Pt (5,8 µm) Rh (17,3 µm) Ir (8,3 µm) Ru (3,3 µm)	Céramique poreuse	500	H ₂ , N ₂	240 210 80 93 120	S. Uemiyama <i>et al.</i> ⁸⁵
Pd	Alumine-α	413	H ₂ , N ₂	2000	B.K.R.Nair <i>et al.</i> ⁷⁹
Pd-Ag(12%)		550		5000	
Pd-Ag(12%)	Alumine-α	300	H ₂ , N ₂	500	
		550		2000	
Pd (4µm)	Céramique multicanaux	350-500		1000-2500	X. Hu <i>et al.</i> ⁹⁴
Pd (7,2µm)	Acier inoxydable poli	400	H ₂ , N ₂	40000	S.K. Gade <i>et al.</i> ⁹⁵
Pd (9,6µm)				30000	
Pd (1-3 µm)	Alumine-α	350	H ₂ , N ₂	700	Z. Ke <i>et al.</i> ⁹⁶
Pd-Ni	Ni-SUS	450	H ₂ , N ₂	> 400	C-S. Jun <i>et al.</i> ⁷⁸
Pd-Nb				120	
Pd (1µm)	Alumine-α/ Alumine-γ	314	H ₂ , N ₂	130	J.O'Brein <i>et al.</i> ⁴⁸
Pd (15µm)	Alumine-α/ Alumine-γ	400	H ₂ , N ₂	1000	R. Dittmeyer <i>et al.</i> ⁴⁹
Pd (5µm)	PSS			200	
Pd (13µm)	CeO ₂ /PSS	550	H ₂ , N ₂	infini	J. Tong <i>et al.</i> ⁹⁷
Pd (22µm)	PSS/oxyde de métal	450	H ₂ , N ₂	infini	K.S. Rothenberger <i>et al.</i> ⁹⁸
Pd -Ag (0,18µm)	Alumine-α/ Alumine-γ	300	H ₂ , He	3845	B. McCool <i>et al.</i> ⁵⁰
Pd (2-4µm)	Alumine-α	300	H ₂ , N ₂	5000	N. Itoh <i>et al.</i> ⁹⁹
Pd -Ag (5,5µm)	Alumine-α	350	H ₂ , N ₂	4500	D. Wang <i>et al.</i> ⁷⁶

Tableau I.4 : Membranes composées de Pd et des ses alliages sur différents supports pour la séparation d'hydrogène

1.2.1.d Membranes à base d'alliages amorphes

Depuis les travaux de Iwahara *et al.*¹⁰⁰ montrant que certains matériaux de type pérovskite composés notamment de SrCeO₃ présentait une conductivité protonique à hautes températures (500-1000°C), un grand nombre de travaux a été réalisé principalement sur les structures SrCeO₃ et BaCeO₃ dopées de cations trivalents comme Y, Yb et Gd montrant leur efficacité en tant que conducteurs protoniques pour la perméation d'hydrogène à hautes températures.

En 2005, S.-J. Song *et al.*¹⁰¹ ont trouvé que l'addition de nickel à l'oxyde SrCe_{0,8}Yb_{0,2}O_{3-d} augmentait la perméabilité à l'hydrogène de ce type de matériau. Plus récemment, Okada *et al.*¹⁰² ont mis au point des films composites perméables à l'hydrogène composés de BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-d} et de palladium utilisant respectivement les propriétés de conducteur de protons et d'électrons dans le but d'obtenir des flux de perméation élevés et une importante sélectivité à l'hydrogène.

Le processus de perméation d'hydrogène à travers les membranes denses céramiques comprend une étape d'interaction gaz-solide au cours de laquelle l'hydrogène est incorporé dans la structure du système oxyde sous forme de protons et une étape de diffusion des protons.

1.2.1.e Membranes denses céramiques et composites

Les alliages amorphes développés pour la séparation d'hydrogène associent en général des métaux (V, Nb) à un alliage à mémoire de forme Ni-Ti. Les alliages ternaires Ni-Ti-Nb¹⁰³ et V-Ti-Ni¹⁰⁴ présentent une bonne solubilité à l'hydrogène mais une diffusivité plus faible par rapport aux membranes composés de palladium et de ses alliages.

I.2.2 Diffusion d'un gaz à travers une membrane permselective

En séparation membranaire, on distingue deux modes d'écoulement : frontal ou tangentiel, définis selon l'orientation du fluide à traiter par rapport à la surface de la membrane. En séparation gazeuse, la majorité des membranes est testée en écoulement tangentiel pour lequel le flux d'alimentation circule parallèlement à la surface de la membrane. Ce mode d'écoulement permet de limiter l'accumulation des espèces gazeuses retenues par la membrane à la surface de celle-ci.

La membrane est alors dans ce système une barrière semi-perméable permettant le passage préférentiel d'une ou plusieurs molécules d'un mélange gazeux sous l'action d'une force motrice qui, en séparation gazeuse, est typiquement la différence de pression partielle. Comme le montre le schéma I.7, les espèces gazeuses ne pouvant traverser la membrane constitue le **rétenant** alors que l'espèce capable de diffuser au travers de la membrane constitue le **perméat**.

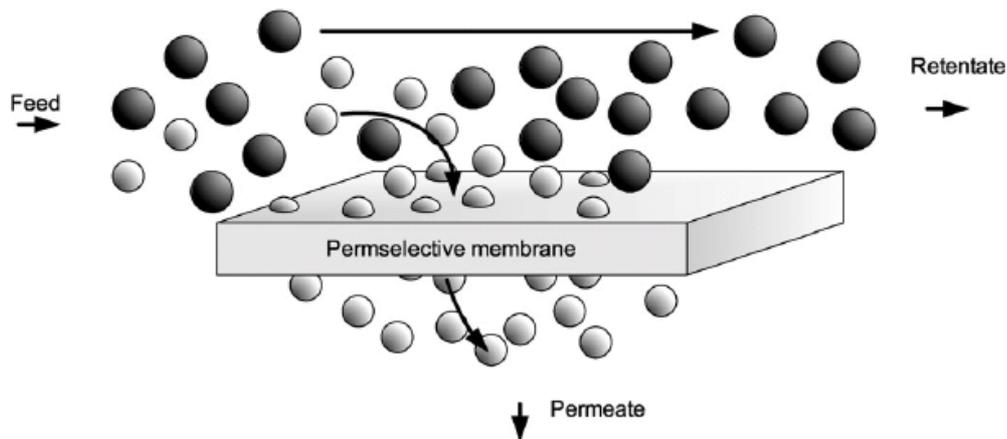


Figure I.7 : Schéma de fonctionnement d'une membrane permselective (G.Q. Lu *et al.*¹⁰⁵)

Les propriétés de séparation dépendent en grande partie de la nature de la membrane, sachant que les principales caractéristiques requises pour ces membranes sont :

- leur **sélectivité**, qui traduit le passage préférentiel d'une espèce par rapport à l'autre
- leur **perméabilité** caractérisée par le flux de gaz traversant la membrane

Dans le cas d'une séparation H_2/N_2 , l'action de la membrane perméable et sélective à l'hydrogène doit conduire à un perméat enrichi en hydrogène et à un retentat plus riche en azote.

1.2.2.a Mécanismes de transport des gaz à travers des membranes poreuses

Comme nous l'avons vu plus haut, les membranes inorganiques peuvent être divisées en deux catégories : les membranes poreuses et les membranes denses. A chaque type de membrane, poreuse ou dense, peut être associé un ou plusieurs mécanismes de diffusion en fonction de la taille des pores de celle-ci. La contribution des différents mécanismes dépend des propriétés des membranes (diamètre de pores) et des gaz aussi bien que des conditions de fonctionnement (température, pression). Ces différents mécanismes sont exposés sur la figure I.8. Pour les membranes macroporeuses, lorsque les collisions intermoléculaires sont majoritaires sous l'effet d'un gradient de pression, le flux moléculaire appelé flux visqueux est décrit par la loi de Poiseuille. Ce mode de diffusion n'est pas sélectif. Les mécanismes typiques du transport des gaz à travers des membranes mésoporeuses sont : la diffusion moléculaire ou flux visqueux, la diffusion de surface, la diffusion multicouches et la condensation capillaire^{106 84}.

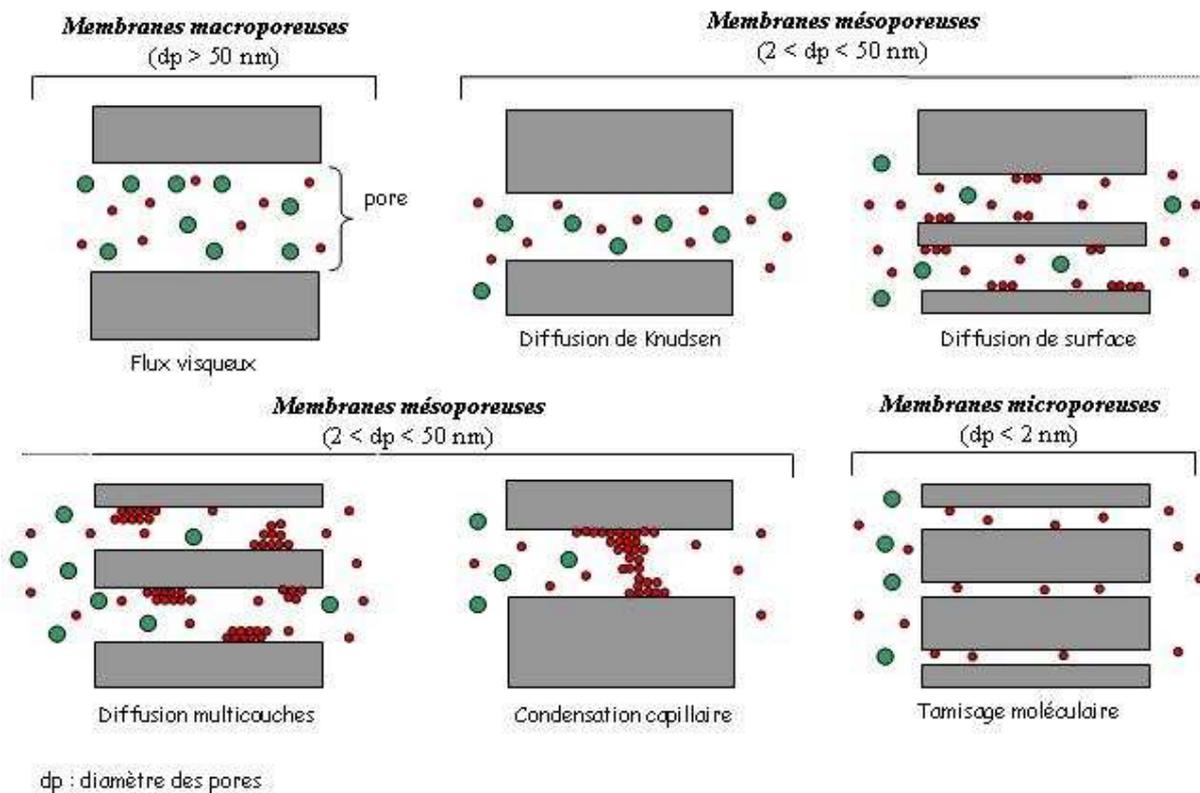
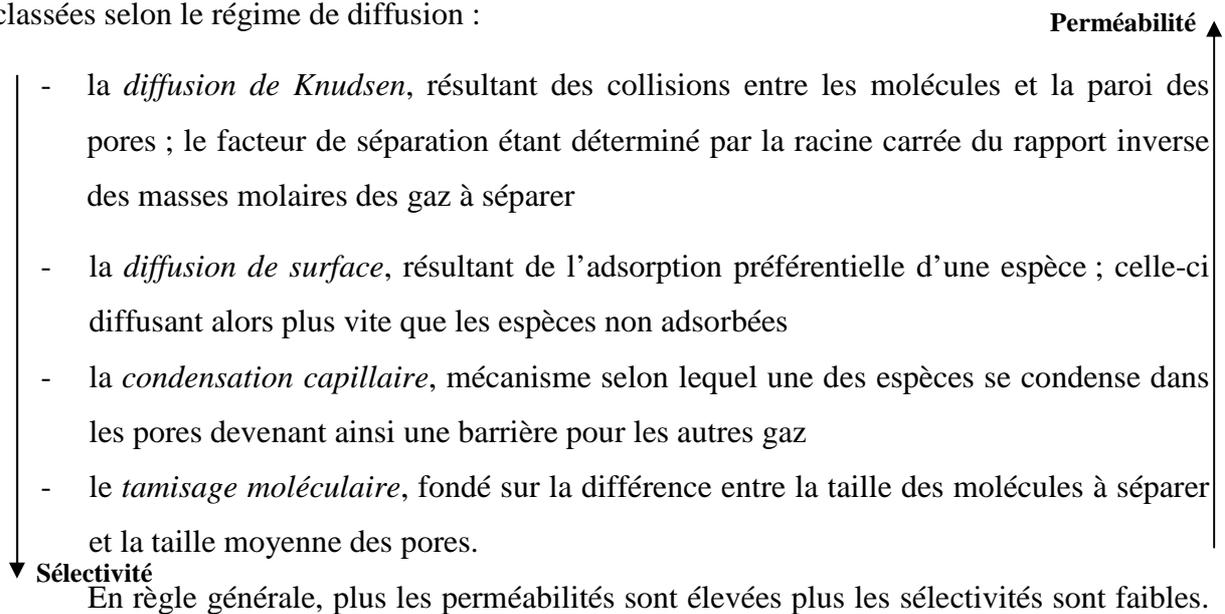


Figure I.8 : Modes de transport des gaz en fonction du diamètre des pores de la membrane

Les propriétés de séparation des membranes mésoporeuses et microporeuses peuvent être classées selon le régime de diffusion :



Les membranes permettant d'obtenir les sélectivités les plus importantes sont les membranes denses.

1.2.2.b Mécanismes de diffusion à travers des membranes denses métalliques

Le transport d'hydrogène à travers les membranes métalliques denses se produit par un mécanisme de solution-diffusion (figure I.9). Ce type de mécanisme peut être décrit par les étapes suivantes :

- chimisorption dissociative réversible de l'hydrogène sur la surface de la membrane
- dissolution réversible de l'atome d'hydrogène de surface dans le *bulk* du métal
- diffusion de l'hydrogène en hydrogène atomique dans la membrane

Les étapes 1 et 2 ont lieu sur les deux faces de la membrane.

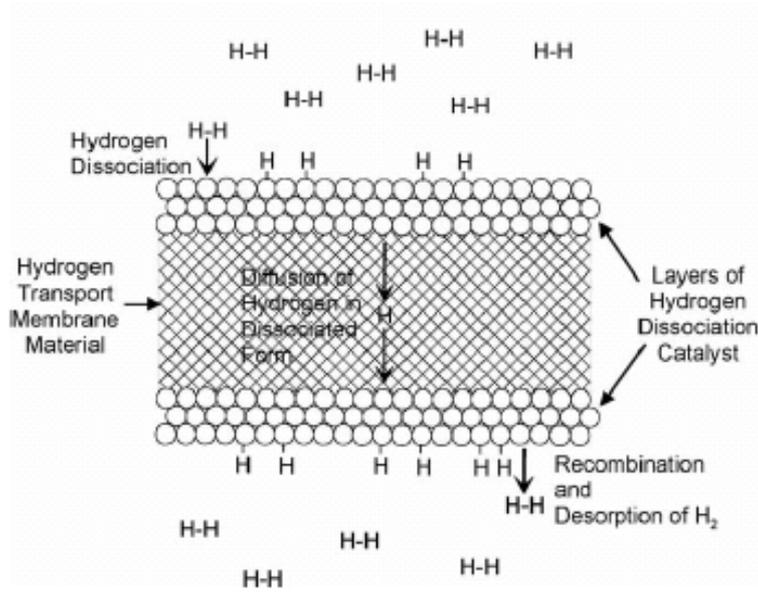


Figure I.9 : Schéma du mode de transport de l'hydrogène par solution-diffusion dans une membrane dense métallique (M.V. Mundschau *et al.*¹⁰⁷)

La figure I.10 donne le schéma du modèle proposé par Zhang *et al.*¹⁰⁸. Le flux à la surface de la membrane peut être exprimé comme la différence entre les vitesses d'adsorption et de désorption :

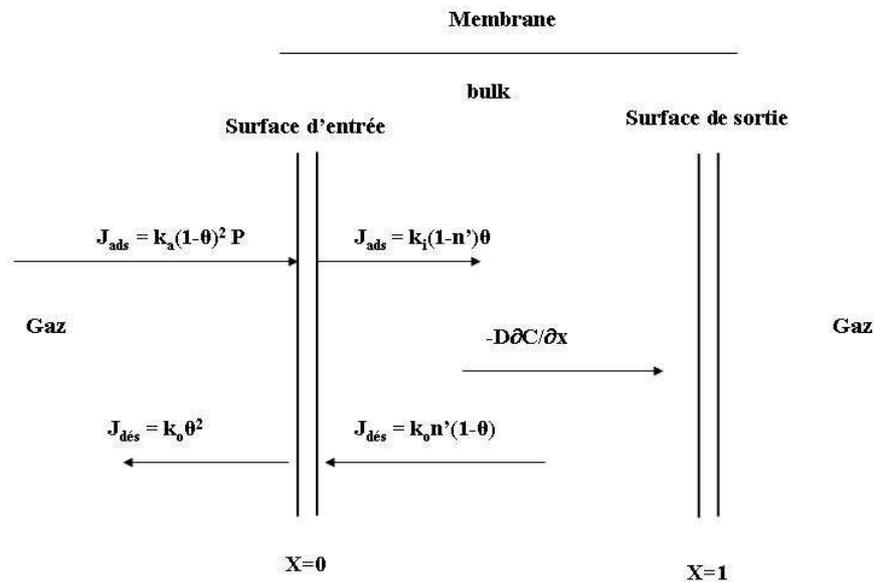


Figure I.10 : Perméation d'hydrogène à travers une membrane dense métallique d'après le modèle de Zhang *et al.*¹⁰⁸

$$J_{surf} = k_a P(1-\theta)^2 + k_d \theta^2 \quad (1)$$

avec k_a , k_d : constante de vitesse d'adsorption et de désorption

P : pression d'hydrogène
 θ : taux de recouvrement de la surface
X : épaisseur normalisée de la membrane

Le flux dans la zone de dissolution de l'hydrogène peut être exprimé par :

$$J_{dissol} = k_i(1-n')\theta - k_o n'(1-\theta) \quad (2)$$

avec k_i , k_o : constante de vitesse de dissolution de H dans la membrane et de désorption de la membrane, et n' : le rapport atomique H/Pd

A l'équilibre, les flux s'annulent, on a : $J_{surf} = J_{dissol} = 0 \quad (3)$

Lorsque l'étape limitante du processus est la diffusion dans le volume, le flux de perméation, en régime permanent, est obtenu par intégration de la loi de Fick en régime permanent :

$$J = \frac{D}{l}(C_1 - C_2) \quad (4)$$

où D est le coefficient de diffusion, l l'épaisseur de la membrane et C_1, C_2 les concentrations en hydrogène dans les couches métalliques directement adjacentes à la surface pour les interfaces 1 et 2 respectivement.

C peut être exprimé en fonction du rapport H/Pd dans le volume n' .

Si l'on fait l'hypothèse d'un rapport H/Pd est très inférieur à 1 ($n' \ll 1$), on obtient à partir des équations (1), (2), (3) et (4) l'expression du flux de transport :

$$J = \frac{D}{l} \kappa \frac{k_i}{k_o} \left(\frac{k_a}{k_d} \right)^2 (P_1^{0,5} - P_2^{0,5}) \quad (5)$$

où κ représente la concentration en hydrogène. Clairement dans cette équation, l'exposant 0,5 exprime le fait que l'hydrogène s'adsorbe de manière dissociative sur la surface.

L'équation (5) est plus connue sous le nom de loi de Sievert. Le modèle de Zhang *et al.*¹⁰⁸ met en évidence l'influence des pressions des gaz sur les flux de perméation ; il est appliqué aux membranes métalliques denses (Pd ou Pd/Ag) pour la perméation d'hydrogène.

Le caractère dense de la membrane sera évalué grâce à la concordance observée vis-à-vis de la loi de Sievert. En effet, pour une membrane dense, la perméabilité sera proportionnelle à la différence de racines carrées des pressions partielles de gaz de part et d'autre de la barrière membranaire et aura une sélectivité en hydrogène infinie.

Dans le cas des membranes poreuses, le terme de « diffusion gazeuse » est généralement utilisé pour décrire le passage du gaz à travers la membrane. Dans le cas de membranes denses, le terme approprié est « perméation gazeuse ».

I.2.3 Préparation des membranes métalliques

Plusieurs techniques de dépôt de couches métalliques ont été développées. Parmi elles, on distingue :

- le dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition (CVD))
- le dépôt physique en phase vapeur (physical vapor deposition)
- le dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)
- les méthodes électrochimiques utilisant un courant électrique
- le dépôt autocatalytique (electroless plating).

1.2.3.a Dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition (CVD))

Cette technique consiste à vaporiser des molécules précurseurs, qui sont généralement des composés organométalliques, donnant lieu à une réaction chimique de décomposition initiée généralement par de l'énergie thermique, de telle sorte que le dépôt d'un film très fin de métal ou d'oxyde puisse avoir lieu. Ce procédé permet un bon contrôle de l'épaisseur et de la pureté de la couche déposée ainsi que de son uniformité.

On distingue plusieurs procédés :

- le dépôt chimique en phase vapeur organométallique (MOCVD)
- le dépôt chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique (APCVD)
- le dépôt chimique en phase vapeur à hautes pressions (HPCVD)
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

En séparation gazeuse d'hydrogène, le procédé de vaporisation chimique a été utilisé pour synthétiser des membranes de silice par HPCVD¹⁰⁹ et par PECVD¹¹⁰, des films de TiO₂ par MOCVD sur verre Vycor¹¹¹ et des membranes métalliques composées de palladium sur de l'acier inoxydable¹¹², de l'alumine- α ¹¹³, de l'alumine- γ ¹¹⁴. La géométrie des supports est généralement tubulaire. La figure I.11 donne une illustration du dispositif mis en œuvre par V. Rouessac *et al.*¹¹⁰ pour le dépôt de SiO₂ sur des tubes d'alumine de texture macroporeuse par PECVD.

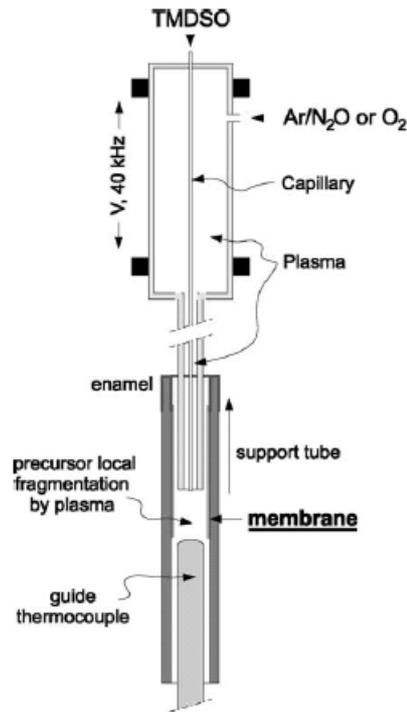


Figure I.11: Schéma d'un dispositif PECVD (V. Rouessac *et al.*¹¹⁰)

La réalisation de dépôts de nickel pur par CVD fait l'objet depuis 1993 d'études^{115 116 117 118} essentiellement axées vers des applications en électronique, optique et magnétisme. Ainsi, des dépôts de nickel de très faibles épaisseurs (quelques dizaines de nm) sont obtenus sur des substrats de silicium¹⁰⁸ et de verre¹⁰⁶ avec pour précurseur de l'acétylacétonate de nickel.

1.2.3.b Dépôt physique en phase vapeur (physical vapor deposition (PVD))

Cette technique, tout comme la méthode CVD, n'a été développée il y a 10 ans pour former spécifiquement des films de nickel^{119 120} et est restée relativement marginale. Elle est présentée en général comme pouvant offrir une alternative plus « propre » du point de vue environnemental aux méthodes électrochimiques¹²¹.

1.2.3.c Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt physique à partir de la condensation sur un substrat d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible). L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur permet la création d'un plasma froid. Sous l'effet du champ électrique appliqué, les espèces positives du plasma sont attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière, provoquant ainsi la pulvérisation d'atomes qui se condensent sur le substrat. Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci peut être équipée d'un

dispositif magnétron, on parle alors de pulvérisation cathodique magnétron. S. Tosti *et al.*¹²² ont préparé un film Pd-Ag d'une épaisseur de 0,5-5 µm sur un support de céramique et ont mis en évidence l'efficacité de cette technique pour l'obtention de films minces ayant une bonne qualité d'adhésion. J.Y. Yang *et al.*¹²³ ont également déposé un film d'une épaisseur de 200 nm d'un alliage Pd-Cu sur un support V-15Ni pour la perméation d'hydrogène. Jayaraman *et al.*¹²⁴ insistent sur le fait que les deux paramètres les plus importants pour obtenir une membrane de bonne qualité par pulvérisation sont la dureté de la surface du support et la température de dépôt. Le dépôt de nickel par pulvérisation est très récente ; la majorité des travaux ont été publiés en 2004 et n'ont pas pour finalité de produire des matériaux membranaires. La technique de préparation aboutit généralement à des dépôts ultra-fins (une centaine de nm) de nickel^{125 126 127} ou d'alliages de nickel : Ni-Cu¹²⁸, Ni-W¹²⁹, Ni-P¹³⁰ sur des supports de natures diverses (silicium¹¹⁵, YSZ¹¹⁶, verre¹¹⁸).

1.2.3.d Dépôt électrochimique utilisant un courant électrique

Les dépôts électrolytiques de nickel, développés dans les années 1970, constituent l'activité industrielle la plus importante parmi celles des revêtements électrolytiques du cuivre, du chrome et du zinc.

Le principe du dépôt électrolytique est le suivant : le substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contient des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La connaissance du temps de dépôt, de la température, de l'intensité du courant et de la composition du bain de dépôt permet de contrôler l'épaisseur des couches métalliques avec une bonne précision.

Les dépôts de nickel sont réalisés par électrolyse des solutions aqueuses de sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate) à des pH acides (compris entre 2 et 5), à des températures de l'ordre de 50°C à 75°C et avec des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm²¹³¹. La figure I.12 donne un schéma du dispositif expérimental utilisé par S.-E. Nam *et al.*¹²² pour la préparation par dépôt électrochimique sous vide d'une membrane composite faite d'un alliage de Pd-Ni sur un support mésoporeux d'acier inoxydable.

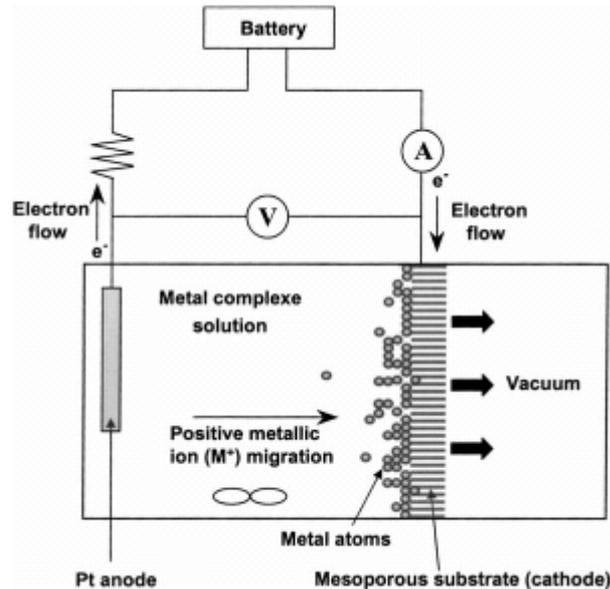


Figure I.12 Dispositif expérimental pour dépôt électrochimique sous vide (S-E. Nam *et al.*¹³²)

Ces travaux¹³² montrent que la densité de courant appliqué a un effet important sur l'épaisseur et la microstructure du film Pd-Ni ainsi que sur les propriétés de séparation. G. Meunier *et al.*⁸⁹ utilisent également la technique de dépôt électrochimique pour former des films de nickel et de palladium.

I.2.3.e Dépôt autocatalytique (electroless plating)

La méthode de dépôt « autocatalytique » est utilisée de manière intensive notamment pour la production de dépôts de nickel dans les domaines de la micro-électronique (semi-conducteurs)¹³³, de l'automobile¹³⁴ et de l'aérospatiale.

Elle consiste en la réduction auto-catalytique d'un complexe (ou d'un sel) métallique métastable simultanée à l'oxydation d'un agent réducteur sur une surface cible. Les métaux déposés par cette technique sont le palladium, développé par R.N. Rhoda dans les années 1960¹³⁵, le nickel, développé par J. W. Dini et P.R. Coronado¹³⁶, l'or^{137 138}, le platine¹³⁹, le cuivre^{140 141}, ainsi que des alliages Ni-Co, Ni-Cu¹⁴² et Ni-Co-P¹⁴³.

La difficulté de la mise en œuvre de cette technique de réduction chimique réside dans le fait de se placer en équilibre métastable, c'est-à-dire dans des conditions telles que la réduction métallique ne se produise non pas spontanément mais uniquement en présence du catalyseur déposé à la surface de l'élément à recouvrir. Ce dernier peut être un métal du 8^{ème} groupe de la classification périodique (nickel, fer, platine, palladium, rhodium). Ainsi, lorsque le métal à déposer sert lui-même de catalyseur, on parle de dépôts autocatalytiques.

Cette technique est privilégiée industriellement par rapport à la technique électrochimique car en général elle permet d'obtenir un dépôt métallique sur des supports de natures multiples (matériaux conducteurs ou non-conducteurs), selon l'application envisagée, et de former un film homogène sur des géométries complexes, comme le montrent les travaux récents de H. Lu *et al.*⁸⁸, qui relatent le dépôt d'un film de nickel sur des fibres creuses de TiO₂ en forme de ressort (figure I.13).

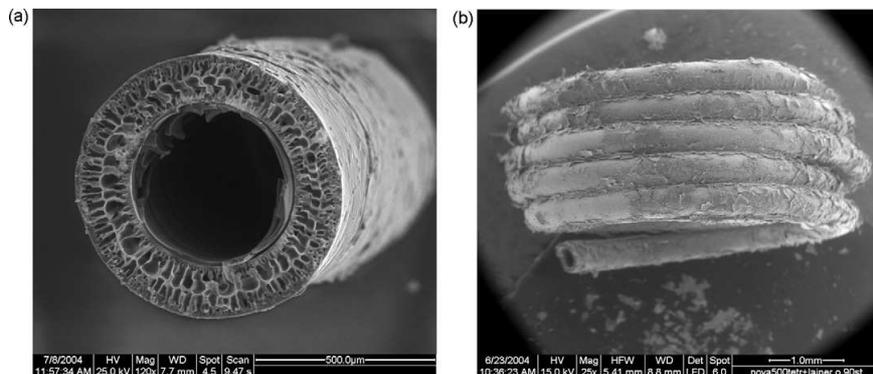


Figure I. 13 : Images de MEB d'une fibre creuse de TiO₂ (a) en forme de ressort (b) (H. Lu *et al.*⁸⁸)

Avec plus de 170 articles publiés depuis 2003 sur le dépôt du nickel par *electroless plating*, on assiste à une montée en puissance de l'utilisation de cette technique pour la formation de films de nickel. En effet, l'un des principaux avantages de cette technique, qui s'effectue à des températures relativement basses (< 100°C), est de pouvoir générer des films métalliques non seulement sur des supports inorganiques mais aussi sur des supports organiques/polymériques. En fonction des applications, le nickel est donc déposé par *electroless plating* sur des supports inorganiques tels que du silicium poreux¹⁴⁴, des nanotubes de carbone¹⁴⁵, de l'inox¹⁴⁶, des microsphères creuses de verre¹⁴⁷, des particules d'alumine¹⁴⁸, du carbure de silicium¹⁴⁹ et sur des supports organiques comme des films de fluoropolymères (PTFE)¹⁵⁰, des sphères de polyméthacrylate (PMMA)¹⁵¹, des feuilles de plastique acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)¹⁵². Des supports hybrides composites (fibre de carbone/ABS¹⁵³) sont également utilisés.

Les films de nickel les plus développés actuellement sont les dépôts d'alliages nickel-phosphore et nickel-bore obtenus respectivement à partir de sels d'hypophosphite et de borohydrures (bain alcalins) ou diméthylamine-borane (bains neutres ou peu acides) pour agents réducteurs. Les propriétés recherchées de tels dépôts sont le durcissement structural par les phosphures et les borures permettant de résister à la corrosion et de produire des couches d'une dureté élevée.

A l'heure actuelle, seules deux études (S. Haag *et al.*¹⁵⁴ et H. Lu *et al.*⁸⁸) ont utilisé la technique *electroless plating* pour synthétiser des films de nickel utilisable comme membrane permselective à l'hydrogène.

Formulation des bains d'electroless plating

La formulation des bains de dépôt catalytique est relativement complexe et comporte au minimum :

- les ions métalliques à déposer
- un agent réducteur, qui est la source d'électrons
- un agent complexant, qui peut former un complexe avec le métal afin d'augmenter la solubilité de l'ion métallique et/ou éviter la précipitation des hydroxydes.

Les paramètres importants à optimiser pour le dépôt sont la température du bain, le temps de dépôt, la concentration en ions métalliques, le pH et plus spécifiquement la concentration en agent réducteur. Il est nécessaire de trouver les conditions expérimentales adéquates pour éviter la formation d'amas de métal à la surface de la couche et/ou la décomposition du film métallique lors de l'avancement de la réaction d'*electroless plating*.

Le tableau I.5 fait un bilan bibliographique de la nature des agents réducteurs, des agents complexants (CA) et stabilisants (S) composant le bain, ainsi que des conditions expérimentales (pH et température) pour le dépôt de nickel.

Métal	Epaisseur (µm)	Support	Agent réducteur	Agent complexant et stabilisant	T (°C)	pH	Référence
Ni	1 ou (3 nm/s)	Plaque Cu	N ₂ H ₄ , H ₂ O	N ₂ H ₄ (CA)- EDTA (CA)- Acide lactique	78	11	K. Ito <i>et al.</i> ¹⁵⁵
Ni	0,75 nm/s	Plaque Cu	N ₂ H ₄ , H ₂ O	-	75-91	7-10	S. Yae <i>et al.</i> ¹⁵⁶
Ni Ni-Co, Ni-Cu (poudre)	-	-	N ₂ H ₄ , H ₂ O	Sodium dodecyl sulfate	75-95 >120	>10 >13	Y.D. Li <i>et al.</i> ^{143 157}
Ni (nano particules)	-	SiO ₂	N ₂ H ₄	-	20 20-80	10-12	A.G. Boudjahem <i>et al.</i> ^{158 159}
Ni	-	ZrO ₂ (poudre)	N ₂ H ₄	EDTA (CA)	70-95	8-11,5	G. Wen <i>et al.</i> ¹⁶⁰
Ni (poudre)	-	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Nb ₂ O ₅	N ₂ H ₄	N ₂ H ₄ (CA)- EDTA (CA)	83	-	A. Jasik <i>et al.</i> ¹⁶¹
Ni	1,5	céramique	N ₂ H ₄ , H ₂ O	Acide lactique (CA) EDTA, 2H ₂ O (CA)	75-90	9,6	S. Haag <i>et al.</i> ¹⁵⁴
Ni-Cu (poudre)	-	BME-MLCC	N ₂ H ₄ , H ₂ O, Glucose	-	70	-	W. Songping <i>et al.</i> ¹⁶²
Ni, Ni-P	20-45	SiCp/Al	H ₂ PO ₂ ⁻	-	90 45	4,5 8,5	L. Li <i>et al.</i> ^{163 164}
Ni-P (poudre)	-	Ni-Zr-Ti-Si-Sn	H ₂ PO ₂ ⁻	PbSO ₄ (S)	85	4,5	Y.B. Kim <i>et al.</i> ¹⁶⁵
Ni	6-22	TiO ₂	H ₂ PO ₂ ⁻	Citrate de sodium	80	8-9	H. Lu <i>et al.</i> ⁸⁸

				(CA)			
Ni-Co-P	(50-500 nm)	SiO ₂	H ₂ PO ₂ Na	Citrate de sodium (CA)	70	9	W.L. Liu <i>et al.</i> ¹⁶⁶
Ni-P	16-25/h	-	H ₂ PO ₂ Na	Acide lactique (CA)	65-90	4,5-10	T.S.N.Sankara <i>et al.</i> ¹⁶⁷
Ni	6,6-16,1 /h 11,4-20 /h	Carbone acier	H ₂ PO ₂ Na.H ₂ O	Nitrate de plomb (S)	86	4,8	C-K. Lin <i>et al.</i> ¹⁶⁸
Ni-P (poudre)		Particules graphite	H ₂ PO ₂ Na.H ₂ O	Citrate de sodium (CA)	85	5,5-6	M. Palaniappa <i>et al.</i> ¹⁶⁹
Ni-P	15	Alliage de Mg	H ₂ PO ₂ Na.H ₂ O	Citrate de sodium (CA)	80	6	Y.W. Song <i>et al.</i> ¹⁷⁰
Ni-P	-	Au déposé sur cristaux quartz	H ₂ PO ₂ Na.H ₂ O	Glycine-citrate (CA)	85	4,5	H. Ashassi-Sorkhabi <i>et al.</i> ¹⁷¹
Ni-P	-	SiC	H ₂ PO ₂ Na.H ₂ O	Acide maléique (S) Trisodium citrate (CA)	85	9,2	E. Rudnik <i>et al.</i> ¹⁷²
Ni-P	10-12 /h	Fer technique	H ₂ PO ₂ Na.2H ₂ O	PdCl ₂ (CA), (S)	85-90	4,6-5	M. Crobu <i>et al.</i> ¹⁷³
Ni-P Ni-B-P	2,5/h	Cu	Na ₂ HPO ₂ où Na ₂ HPO ₂ +KBH ₄	-	85	-	G. Stremsoerfer <i>et al.</i> ¹⁷⁴
Ni-B	10	-	KBH ₄	Pd ⁺² (S)	85	13	Q-L. Rao <i>et al.</i> ¹⁷⁵
Ni-P	29,66 /h	SiO ₂	-	Succinate de sodium (CA)- Lead nitrite (S)	90	5,2	W.L. Liu <i>et al.</i> ¹⁷⁶
Ni-B	-	Cu, acier inoxydable	NaBH ₄	Tartrate de disodium (CA)- Acetate de thallium (S)	45	13	I. Baskaran <i>et al.</i> ¹⁷⁷

Tableau I. 5 : Agents réducteurs, agents stabilisants et supports utilisés pour le dépôt de nickel par *electroless plating*

Agents réducteurs

Quatre principaux agents réducteurs sont utilisés pour le dépôt auto-catalytique du nickel dans l'industrie. On distingue l'hypophosphite de sodium, le borohydrure de sodium, les boranes d'amine et l'hydrazine. 90% des dépôts résultent de la réduction par l'hypophosphite de sodium produisant des alliages nickel/phosphore, la réduction par le borohydrure de sodium et les boranes d'amine donnant lieu à des alliages nickel/bore¹⁷⁸. L'usage de l'hydrazine en tant qu'agent réducteur pour la formation de couches de nickel a émergé de façon importante après 1999, suite notamment aux travaux en 1990 d'une équipe de recherche de l'Office Nationale d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA)¹⁷⁹.

Agents complexants

Les agents complexants des cations métalliques à réduire sont le Na₂EDTA, le citrate de sodium, le succinate de sodium et le tartrate de sodium. L. Lacourcelle¹⁸⁰ donne des exemples de formulation de bains de nickelage chimique en fonction de la concentration et la présence de différents complexants avec pour paramètre d'observation la vitesse de dépôt de nickel.

Additifs

La stabilité des bains *electroless plating* est assurée par l'ajout d'additifs appelés stabilisants. Les stabilisants primaires (exemple : pentoxyde d'arsenic As_2O_5) défavorisent la réduction catalytique au sein de la solution de dépôt alors que les stabilisants secondaires (sels de métaux lourds) agissent en s'adsorbant sur le dépôt en formation, permettant un contrôle de la cinétique pour la catalyse du dépôt et limitant alors la surface disponible pour la catalyse du dépôt.

Formalisme électrochimique

Cette technique peut être décrite par un ensemble de mécanismes dont le formalisme relève de l'électrochimie, mais aussi de la chimie analytique des solutions (équilibres acido-basiques, complexation, précipitation) et de la chimie des surfaces (catalyse, adsorption).

La réaction mise en œuvre, lors du dépôt, consiste en la réduction d'un complexe de nickel par un agent réducteur sur une surface cible. Elle peut s'écrire de façon globale selon :



La réaction notée ci-dessous résulte de la somme de deux demi-réactions électrochimiques, ayant lieu simultanément à la surface du support et décrites par les potentiels rédox issus de la loi de Nernst :

$$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni^0 \quad (\text{réduction du cation}) \quad E_{Ni} = E^0(Ni^{2+} / Ni) + \frac{2,3RT}{2F} \log([Ni^{2+}]_{libre})$$

$$Réd \leftrightarrow Ox + 2e^- \quad (\text{oxydation du réducteur}) \quad E_{Réd} = E^0(ox / réd) + \frac{2,3RT}{2F} \log([Ox]/[réd])$$

avec F : constante de Faraday (96485 C/mol)
R : constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mol)
T : température (K)
 $[Ni^{2+}]_{libre}$: concentration de nickel(II) libre
 $E^0(Ni^{2+} / Ni)$: potentiel standard du couple Ni^{2+}/Ni
 $E^0(ox / réd)$: potentiel standard du couple $ox/réd$

Ces potentiels dépendent donc de la concentration des espèces en solution, de l'état de complexation du cation métallique, de la température et du pH. La différence de potentiel $E_{Ni} - E_{Réd}$ doit être optimisée de façon à n'être ni trop faible ($< 20mV$), la réduction dans ce cas ne pouvant avoir lieu, ni trop élevée ($> 80 mV$), le bain pouvant devenir instable.

La technique de dépôt autocatalytique est donc relativement aisée à mettre en œuvre mais nécessite une optimisation de la formulation du bain afin de maîtriser la croissance des dépôts.

Choix de la technique de préparation pour nos matériaux membranaires

De ce paragraphe relatif aux techniques de dépôt applicables à la formation de films métalliques, nous pouvons conclure que les techniques les plus récentes (CVD, PVD) permettant d'obtenir des dépôts métalliques de quelques centaines de nanomètres ne sont que très peu développées pour le dépôt de nickel métallique et pour certaines peu adaptées à un dépôt homogène sur la face interne d'un support cylindrique. La simplicité de la mise en œuvre de la technique de dépôts autocatalytiques (ELP) en fait une technique de choix pour la synthèse des membranes composites de nickel que nous souhaitons développer.

I.2.4 Nos objectifs

Le premier objectif de cette étude est de développer des membranes composées de films de nickel déposés sur des supports d'alumine- α , d'alumine- γ ou de zircon de nature poreuse différente. Dans le chapitre II, la croissance sur ces supports de films de nickel d'une pureté élevée permettra de valider la technique de dépôt auto-catalytique et la composition du bain composé d'hydrazine. L'épaisseur, la texture, la structure et les observations sur l'ancrage des dépôts de nickel seront caractérisées par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire (EDS), et par diffraction des rayons X.

Le chapitre III comprend une étude complète des propriétés de permselectivité à l'hydrogène des membranes synthétisées en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel et de la texture poreuse de son support. Le second objectif est donc, grâce à l'analyse des résultats de perméances de l'hydrogène et de l'azote, pris en gaz simples ou en mélange, en fonction de la température et des diverses conditions opératoires, de pouvoir conclure sur les différentes contributions des modes de transport de l'hydrogène au travers des matériaux membranaires.

Enfin, le troisième objectif de ce travail est de pouvoir démontrer la stabilité de la membrane Ni/céramique lors de sa mise en œuvre dans un réacteur membranaire avec pour réaction la déshydrogénation du propane et d'éprouver sa résistance au phénomène de cokage (chapitre IV).

- ¹ P. Westermann, B. Jørgensen, L. Lange, B. K. Ahring, C. H. Christensen, **Maximizing renewable hydrogen production from biomass in a bio/catalytic refinery**, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4135.
- ² G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan, **The Hydrogen Economy**, Physics Today, December 2004.
- ³ P. Lv, Z. Yuan, L. Ma, C. Wu, Y. Chen, J. Zhu, **Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier**, Renewable Energy 32 (2007) 2173.
- ⁴ J. I. Levene, M.K. Mann, R. M. Margolis, A. Milbrandt, **An analysis of hydrogen from renewable electricity sources**, Solar Energy 18 (2007) 773.
- ⁵ M. Korpås, C.J. Greiner, **Opportunities for hydrogen production in connection with wind power in weak grids**, Renewable Energy 33 (2008) 1199.
- ⁶ J.A. Turner, **Sustainable hydrogen production**, Science 305 (2004) 972.
- ⁷ S. Olsen, B. Tripathi, H. Mill, E. Gobina, **Hybrid inorganic membrane technology shows promise in gas processing**, Membrane Technology 6 (2002) 6.
- ⁸ S. Sircar, T.C. Golden, **Purification of hydrogen by pressure swing adsorption**, Sep. Sci. Technol. 35 (2000) 667.
- ⁹ S. Peramanu, B.G. Cox, B.B. Pruden, **Economics of hydrogen recovery processes for the purification of hydroprocessor purge and off-gases**, International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 405.
- ¹⁰ A.B. Hinchliffe, K.E. Porter, **A comparison of membrane separation and distillation**, Trans. Inst. Chem. Eng. 78 (2000) 255.
- ¹¹ J. Charpin, J.P. Agostini, *Techniques de l'Ingénieur*, J-2800. (1991).
- ¹² A. Bos, I.G.M. Pünt, M. Wessling, H. Strathmann, **CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers**, J. Membr. Sci. 277 (2006) 203.
- ¹³ A.F. Ismail, L.I.B. David, **A review on the latest development of carbon membranes for gas separation**, J. Membr. Sci. 193 (2001) 1.
- ¹⁴ E. E. Iojoiu, S. Miachon, E. Landrison, J.C. Walmsley, H. Ræder, J-A. Dalmon, **Wet air oxidation in a catalytic membrane reactor : Model and industrial wastewaters in single tubes and multichannel contactors**, Applied Catalysis B: Environmental 69 (2007) 196.
- ¹⁵ B.J. Wood, **Dehydrogenation of cyclohexane on a hydrogen-porous membrane**, Journal of Catalysis 11 (1968) 30.
- ¹⁶ F. Gallucci, L. Paturzo, A. Basile, **An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor**, Chemical Engineering and Processing 43 (2004) 1029.
- ¹⁷ T. Sato, H. Yokoyama, H. Miki, N. Itoh, **Selective dehydrogenation of unsaturated alcohols and hydrogen separation with a palladium membrane reactor**, J. Membr. Sci. 289 (2007) 97.
- ¹⁸ D. Milne, D. Glasser, D. Hildebrandt, B. Hausberger, **The Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Fixed-Bed Reactor and in an Inert Porous Membrane Reactors Maximizing the Production of Butenes and Butadiene**, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 2661.
- ¹⁹ C. Zhang, X. Chang, Y. Fan, W. Jin, N. Xu, **Improving Performance of a Dense Membrane Reactor for Thermal Decomposition of CO₂ via Surface Modification**, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2000.
- ²⁰ T. Ishihara, A. Kawahara, A. Fukunaga, H. Nishiguchi, H. Shinkai, M. Miyaki, Y. Takita, , Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 3365.

- ²¹ W. Jin, C. Zhang, P. Zhang, Y. Fan, N. Xu, **Thermal Decomposition of Carbon Dioxide Coupled with POM in a Membrane Reactor**, *AICHE Journal* 52 (2006) 2545.
- ²² E. Kikuchi, Y. Nemoto, M.Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, **Steam reforming of methane in membrane reactors: comparison of electroless-plating and CVD membranes and catalyst packing modes**, *Catal. Today* 56 (2000) 75.
- ²³ J.R. Grace, X. Li, J. Lim, **Equilibrium modelling of catalytic steam reforming of methane in membrane reactors with oxygen addition**, *Catal. Today* 67 (2001) 141
- ²⁴ H.P. Hsieh, **Inorganic membranes for separation and reaction**, *Membrane Science and Technology, Series, 3* (1996) Elsevier, The Netherlands
- ²⁵ E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, **Zeolite based films, membranes and membrane reactors : Progress and prospects**, *Microporous and Mesoporous Materials* 90 (2006) 198.
- ²⁶ J.A. Dalmon, **Catalytic membrane reactors**, in ; G.Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds). *Handbook of Heterogenous Catalysis*, VCH Publishers, Weinheim, 1997 (Chapitre 11).
- ²⁷ A. Virnovskaia, S. Jørgensen, J. Hafizovic, Ø. Prytz, E. Kleimenov, M. Hävecker, H. Bluhm, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, U. Olsbye, **In situ XPS investigation of Pt(Sn)/Mg(Al)O catalysts during ethane dehydrogenation experiments**, *Surface Science* 601 (2007) 30.
- ²⁸ M.S. Pereira, M.A. Chaer Nascimento, **Theoretical study of the dehydrogenation reaction of ethane catalyzed by zeolites containing non-framework gallium species : The 3-step mechanism × the 1-step concerted mechanism**, *Chemical Physics Letters* 406 (2005) 446.
- ²⁹ Y. Feng, J-L. Luo, K.T. Chuang, **Carbon deposition during propane dehydrogenation in a fuel cell**, *Journal of Power Sources* 167 (2007) 486.
- ³⁰ C. Yu, Q. Ge, H. Xu, W. Li, **Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation to propylene**, *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 58.
- ³¹ L.A. Boot, A.J.van Dillen, J.W. Geus, and F.R. van Buren, **Iron-Based Dehydrogenation Catalysts Supported on Zirconia : II. The Behavior in the Dehydrogenation of 1-Butene**, *Journal of Catalysis* 163 (1996) 195.
- ³² M. Tasbihi, F. Feyzi, M.A. Amlashi, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, **Effect of the addition of potassium and lithium in Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts for the dehydrogenation of isobutene**, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 883.
- ³³ M. E. Harlin, L. B. Backman, A. O. I. Krause, and O. J. T. Jylhä, **Activity of Molybdenum Oxide Catalyst in the Dehydrogenation of n-Butane**, *Journal of Catalysis* 183 (1999) 300.
- ³⁴ C. Morán, E. González, J. Sánchez, R. Solano, G. Carruyo, A. Moronta, **Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using Pt, Mo, and Pt-Mo catalysts supported on clay nanocomposites**, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 164.
- ³⁵ R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, J. Caro, **Development of a H₂-selective SiO₂-membrane for the catalytic dehydrogenation of propane**, *Separation and Purification Technology* 25 (2001) 3.
- ³⁶ R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, M. Stöhr, J. Caro, **Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane**, *Catalysis Today* 82 (2003) 15.

- ³⁷ K. Hou and R. Hughes, **A comparative simulation analysis of propane dehydrogenation in composite and microporous membrane reactors**, Journal of Chemical Technology and Biotechnology (2002) 35.
- ³⁸ J-S. Chang, H-S. Roh, M. S. Park, S-E. Park, **Propane Dehydrogenation over a Hydrogen Permselective Membrane Reactor**, Bull. Korean Chem. Soc 23 (2002) 674.
- ³⁹ P. Quicker, V. Höllein, R. Dittmeyer, **Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors**, Catalysis Today 56 (2000) 21.
- ⁴⁰ O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, **Novel Membrane Reactor with Filamentous Catalytic Bed for Propane Dehydrogenation**, Ind. Eng. Chem. Res 40 (2001) 5234.
- ⁴¹ L. Kiwi-Minsker, O. Wolfrath, A. Renken, **Membrane reactor microstructured by filamentous catalyst**, Chemical Engineering Science 57 (2002) 4947.
- ⁴² H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, R. Leysen, **Membrane performance : the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor**, Catalysis Today 56 (2000) 3.
- ⁴³ V.S. Bobrov , N. G. Digurov, V.V. Skudin, **Propane dehydrogenation using catalytic membrane, Propane dehydrogenation using catalytic membrane**, J. Membr. Sci. 253 (2005) 233.
- ⁴⁴ H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, R. Leysen, **Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor**, Catalysis Today 56 (2000) 3.
- ⁴⁵ J.P. Collins, R. W. Schwartz, R. Sehgal, Timothy L. Ward, C. J. Brinker, Gary P. Hagen, Carl A. Udovich, **Catalytic dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors**, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4398.
- ⁴⁶ Y.S.Lin, A.J. Burggraaf, **Preparation and characterization of high-temperature thermally stable alumina composite membrane**, J. Amer. Ceram. Soc. 74 (1991) 219.
- ⁴⁷ S. Gopalakrishnan, J. C. Diniz da Costa, **Hydrogen Gas Mixture Separation by CVD Silica Membrane**, Journal of Membrane Science, In Press, Available online 17 June 2008
- ⁴⁸ J. O'Brien, R. Hughes, J. Hisek, **Pd/Ag membranes on porous alumina substrates by unbalanced magnetron sputtering**, Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 253.
- ⁴⁹ R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daub, **Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 173 (2001) 135.
- ⁵⁰ B. McCool, G. Xomeritakis, Y. S. Lin, **Composition control and hydrogen permeation characteristics of sputter deposited palladium-silver membranes**, J. Membr. Sci. 161 (1999) 67.
- ⁵¹ P. Uchytíl, R. Petrickovic, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, **Influence of capillary condensation effects on mass transport through porous membranes**, Separation and Purification Technology 33 (2003) 273.
- ⁵² Y. Shindo, K. Obata, T. Hakuta, H. Yoshitome, N. Todo, J.Kato, **Permeation of hydrogen through a porous vycor glass membrane**, Adv. Hydrogen Energy 2 (1981) 325.
- ⁵³ C.E. Megiris, J.H.E. Glezer, **Synthesis of hydrogen-permselective membranes by modified chemical vapor deposition. Microstructure and permselectivity of silica/carbon/Vycor membranes**, Ind. Eng. Chem. Res 31 (1992) 1293.
- ⁵⁴ M. Tsapatsis, S.J. Kim, S.W. Nam, G.R. Gavalas, **Synthesis of hydrogen permselective silicon dioxide, titanium dioxide, aluminum oxide, and boron oxide membranes from the chloride precursors**, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2152.

- ⁵⁵ D. Lee, L. Zhang, S.T. Oyama, S. Niu, R.F. Saraf, **Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina**, *J. Membr. Science* 231 (2004) 117.
- ⁵⁶ H.M. van Veen, J.P. Tol, C.W.R. Engelen, H.J. Veringa, **High temperature gas separation with alumina membranes**, in: A.J. Burggraaf, J. Charpin, L. Cot (Eds.), *Key Eng. Mat* 61-62 (1991) 593.
- ⁵⁷ A.S. Damle, S.K. Gangwal, **Proceedings of the 10th annual gasification and gas stream cleanup systems contractors review meeting**, Maogantwon (1990) 322.
- ⁵⁸ S. Kitao, H. Kameda, M. Asaeda, **Gas separation by thin porous silica membrane of ultra fine pores at high temperature**, *Membrane* 15 (1990) 222.
- ⁵⁹ S. Gopalakrishnan, Y. Yoshino, M. Nomura, B. N. Nair, S-I. Nakao, **A hybrid processing method for high performance hydrogen-selective silica membranes**, *J. Membr. Sci.* 297 (2007) 5.
- ⁶⁰ D. Lee, S.T. Oyama, **Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane**, *J. Membr. Sci.* 210 (2002) 291
- ⁶¹ G-J. Hwang, J-W. Kim, H-S. Choi, K. Onuki, **Stability of a silica membrane prepared by CVD using γ - and α -alumina tube as the support tube in the H_2 - H_2O gaseous mixture**, *J. Membr. Sci.* 215 (2003) 293.
- ⁶² J-H. Moon, J-H. Bae, Y-S. Bae, J-T. Chung, C-H. Lee, **Hydrogen separation from reforming gas using organic templating silica/alumina composite membrane**, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 45.
- ⁶³ Y. Gu, P. Hacıoğlu, S.T. Oyama, **Hydrothermally stable silica-alumina composite membranes for hydrogen separation**, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 28.
- ⁶⁴ M. Pakizeh, M.R. Omidkhan, A. Zarringhalam, **Study of mass transfer through new templated silica membranes prepared by sol-gel method**, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2032.
- ⁶⁵ M. Nomura, K. Ono, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S.-I. Nakao, **Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method**, *J. Membr. Sci.* 251 (2005) 151.
- ⁶⁶ M.D. Jia, K.V. Peinemann, R.D. Behling, **Ceramic zeolite composite membranes, preparation, characterization and gas permeation**, *J. Membr. Sci.* 82 (1993) 15.
- ⁶⁷ X. Gu, Z. Tang, J. Dong, **On-stream modification of MFI zeolite membranes for enhancing hydrogen separation at high temperature**, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 441.
- ⁶⁸ N. Nishiyama, M. Yamaguchi, T. Katayama, Y. Hirota, M. Miyamoto, Y. Egashira, K. Ueyama, K. Nakanishi, T. Ohta, A. Mizusawa, T. Satoh, **Hydrogen-permeable membranes composed of zeolite nano-blocks**, *J. Membr. Sci.* 306 (2007) 349.
- ⁶⁹ X. Yin, G. Zhu, Z. Wang, N. Yue, S. Qiu, **Zeolite P/NaX composite membrane for gas separation**, *Microporous and Mesoporous Materials* 105 (2007) 156.
- ⁷⁰ R.D. Noble, S.A. Stern, **Membrane Separations Technology Principles & Applications**, Elsevier (1995)
- ⁷¹ M. Tsapatsis, S.J. Kim, S.W. Nam, G.R. Gavalas, **Synthesis of hydrogen permselective SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , and B_2O_3 membranes from the chloride precursors**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2152.
- ⁷² Y. Gu, K. Kusakabe, S. Morooka, **Sulfuric acid-modified zirconia membrane for use in hydrogen separation**, *Separation and Purification Technology* 24 (2001) 489.
- ⁷³ R. Uhlhorn, M. Veld, K. Keizer, A.J. Burggraaf, **High permselectivities of microporous silica-modified γ -alumina membranes**, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 1135.

- ⁷⁴ D. Lee, S.T. Oyama, **Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane**, *J. Membr. Sci.* 210 (2002) 291.
- ⁷⁵ M. Kanezashi, M. Asaeda, **Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature**, *Journal of Membrane Science* 271(2006)86.
- ⁷⁶ L. Cot, A. Ayril, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, **Inorganic membranes and solid state sciences**, *Solid State Sciences* 2 (2000) 313.
- ⁷⁷ F. Moron, M.P. Pina, E. Urriolabeitia, M. Menéndez, J. Santamaria, **Preparation and characterization of Pd-zeolite composite membranes for hydrogen separation**, *Desalination* 147 (2002) 425.
- ⁷⁸ C-S. Jun, K-H. Lee, **Palladium and palladium alloy composite membranes prepared by metal-organic chemical vapor deposition method (cold-wall)**, *J. Membr. Sci.* 176 (2000) 121.
- ⁷⁹ B. K. R. Nair, J. Choi, M. P. Harold, **Electroless plating and permeation features of Pd and Pd/Ag hollow fiber composite membranes**, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 67.
- ⁸⁰ Dan Wang, Jianhua Tong, Hengyong Xu, Yasuyuki Matsumura, **Preparation of palladium membrane over porous stainless steel tube modified with zirconium oxide**, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 689.
- ⁸¹ S.E. Nam, K.H. Lee, **Hydrogen separation by Pd alloy composite membrane: introduction of diffusion barrier**, *J. Membr. Sci.* 192 (2001) 177.
- ⁸² F. Roa, J.D. Way, R.L. McCormick, S.N. Paglieri, **Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation**, *Chem. Eng. J* 93 (2003) 11
- ⁸³ F. Roa, M.J. Block, J.D. Way, **The Influence of Alloy Composition on the H₂ Flux of Pd-Cu Composite Membranes**, *Desalination* 147 (2002) 411.
- ⁸⁴ M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, **Stability and hydrogen permeation behavior of supported platinum membranes in presence of hydrogen sulfide**, *International Journal of Hydrogen Energy* 24 (1999) 839.
- ⁸⁵ S. Uemiya, W. Kato, A. Uyama, M. Kajiwara, T. Kojima, E. Kikuchi, **Separation of hydrogen from gas mixtures using supported platinum-group metal membranes**, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 309.
- ⁸⁶ D.-W. Lee, C.-Y. Yu, K.-H. Lee, **Synthesis of Pd particle-deposited microporous silica membranes via a vacuum-impregnation method and their gas permeation behavior**, *Journal of Colloid and Interface Science*, *In press*
- ⁸⁷ J. Greeley, M. Mavrikakis, **Surface and Subsurface Hydrogen: Adsorption Properties on Transition Metals and Near-Surface Alloys** *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3460.
- ⁸⁸ H. Lu, J. Yao, L. Zhang, Y. Wang, J. Tian, N. Xu, **Preparation of Ni/TiO₂ composite hollow fibers by electroless plating**, *Materials Science and Engineering A*466 (2007) 218.
- ⁸⁹ G. Meunier, J.P. Manaud, **Thin film permeation membranes for hydrogen purification**, *International Journal of Hydrogen Energy* 17 (1992) 599.
- ⁹⁰ S-K. Ryi, J-S. Park, S-H. Choi, S-H. Cho, S.-H. Kim, **Fabrication and characterization of metal porous membrane made of Ni powder for hydrogen separation**, *Separation and Purification Technology* 47 (2006) 148.
- ⁹¹ C-Y. Yu, B-K. Sea, D-W. Lee, S-J. Park, K-Y. Lee, K-H. Lee, **Effect of nickel deposition on hydrogen permeation behavior of mesoporous γ -alumina composite membranes**, *Journal of Colloid and Interface Science* 319 (2008) 470.

- ⁹² L. Zhang, X. Chen, C. Zeng, N. Xu, **Preparation and gas separation of nano-sized nickel particle-filled carbon membrane**, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 429.
- ⁹³ J. Tong, C. Su, K. Kuraoka, H. Suda, Y. Matsumura, **Preparation of thin Pd membrane on CeO₂-modified porous metal by a combined method of electroless plating and chemical vapor deposition**, *J. Membr. Sci.* 269 (2006) 101.
- ⁹⁴ X. Hu, Y. Huang, S. Shu, Y. Fan, N. Xu, **Toward effective membranes for hydrogen separation: Multichannel composite palladium membranes**, *Journal of Power Sources* 181 (2008) 135.
- ⁹⁵ S. K. Gade, P. M. Thoen, J. D. Way, **Unsupported palladium alloy foil membranes fabricated by electroless plating**, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 112.
- ⁹⁶ K. Zhang, H. Gao, Z. Rui, Y. Lin, Y. Li, **Preparation of Thin Palladium Composite Membranes and Application to Hydrogen/Nitrogen Separation**, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 15 (2007) 643.
- ⁹⁷ J. Tong, Y. Matsumura, H. Suda, K. Haraya, **Thin and dense Pd/CeO₂/MPSS composite membrane for hydrogen separation and steam reforming of methane**, *Separation and Purification Technology* 46 (2005) 1.
- ⁹⁸ K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. H. Howard, R. P. Killmeyer, M. V. Ciocco, B. D. Morreale, R. M. Enick, F. Bustamante, I. P. Mardilovich, Y. H. Ma, **High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating**, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 55.
- ⁹⁹ N. Itoh, T. Akiha, T. Sato, **Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity**, *Catalysis Today* 104 (2005) 231.
- ¹⁰⁰ H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Tanaka, **Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production**, *Solid State Ionics* 3 (1981) 359
- ¹⁰¹ S.-J. Song, T.H. Lee, E.D. Wachsman, L. Chen, S.E. Dorris, U. Balachandran, **Defect structure and transport properties of Ni-SrCeO_{3-δ} Cer hydrogen separation membrane**, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 125.
- ¹⁰² S. Okada, A. Mineshige, T. Kikuchi, M. Kobune, T. Yazawa, **Cermet-type hydrogen separation membrane obtained from fine particles of high temperature proton-conductive oxide and palladium**, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7342.
- ¹⁰³ K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda, K. Aoki, **Hydrogen permeation characteristics of multi-phase Ni-Ti-Nb alloys**, *Journal of Alloys and Compounds* 368 (2004) 215.
- ¹⁰⁴ T.M. Adams, J. Mickalonis **Hydrogen permeability of multiphase V-Ti-Ni metallic membranes**, *Mater. Lett.* 61(2007) 817.
- ¹⁰⁵ G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz, **Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective**, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 589.
- ¹⁰⁶ S. Haag, **De la synthèse d'une membrane composite nickel/céramique permselective à l'hydrogène au réacteur membranaire. Application au reformage du méthane**. PhD Thesis, Université Louis Pasteur Strasbourg 24 novembre (2003).
- ¹⁰⁷ M.V. Mundschau, X. Xie, C.R. Evenson IV, A.F. Sammells, **Dense inorganic membranes for production of hydrogen from methane and coal with carbon dioxide sequestration**, *Catalysis Today* 118 (2006) 12.
- ¹⁰⁸ T.Y. Zhang, Y.P. Zheng, **Effects of absorption and desorption on hydrogen permeation-I. Theoretical modeling and room temperature verification**, *Acta Mater.* 46 (1998) 5023.

- ¹⁰⁹ S. Araki, N. Mohri, Y. Yoshimitsu, Y. Miyake, **Synthesis, characterization and gas permeation properties of a silica membrane prepared by high-pressure chemical vapor deposition**, *J. Membr. Sci.* 290 (2007) 138.
- ¹¹⁰ V. Rouessac, P. Ferreira, J. Durand, **Preparation of silica membranes inside macroporous alumina tubes by PECVD for hydrogen selectivity**, *Separation and Purification Technology* 32 (2003) 37.
- ¹¹¹ H.Y. Ha, S.W. Nam, Tae Hoon Lim, I-H Oh, Seong-Ahn Hong, **Properties of the TiO₂ membranes prepared by CVD of titanium tetraisopropoxide**, *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 81.
- ¹¹² Y. Huang, R. Dittmeyer, **Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface** *J. Membr. Sci.* 302 (2007) 160.
- ¹¹³ L. Huang, C.S. Chert, Z.D. He, D.K. Peng, G.Y. Meng, **Palladium membranes supported on porous ceramics prepared by chemical vapor deposition**, *Thin Solid Films* 302 (1997) 98.
- ¹¹⁴ G. Y. Meng, L. Huang, M. Pan, C.S. Chen and D. K. Peng, **Preparation and characterization of Pd and Pd-Ni alloy membrane on porous substrates by MOCVD with mixed metal β-Diketone precursors**, *Materials Research Bulletin* 32 (1997) 385.
- ¹¹⁵ T. Maruyama, T. Tago, **Nickel thin films prepared by chemical vapour deposition from nickel acetylacetonate**, *J. Materials Science* 28 (1993) 5345.
- ¹¹⁶ N. Bahlawane, P.A. Premumar, K. Onwuka, G. Reiss, K. Kohse-Höinghaus, **Catalytically enhanced H₂-free CVD of transition metals using commercially available precursors**, *Surface and Coating Technology* 201 (2007) 8914.
- ¹¹⁷ M.A. Siddiqi, R.A. Siddiqi, B. Atakan, **Thermal stability, sublimation pressures and diffusion coefficients of some metal acetylacetonates**, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 9055.
- ¹¹⁸ N. Takano, N. Hosoda, T. Yamada, T. Osaka, **Effect of oxidized silicon surface on chemical deposition of nickel on n-type silicon wafer**, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3743.
- ¹¹⁹ Z. Shi, G.R.G. Craib, M.A. Player, C.C. Tang, **Texture development of evaporated nickel films on molybdenum substrates**, *Thin Solid Films* 304 (1997) 170.
- ¹²⁰ Y.G. Yang, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley, **A monte carlo simulation of the physical vapor deposition of nickel**, *Acta Mater.* 45 (1997) 1455.
- ¹²¹ B. Navinsek, P. Panjan, I. Milosev, **PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless plating**, *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 476.
- ¹²² S. Tosti, L. Bettinali, S. Castelli, F. Sarto, S. Scaglione, V. Violante, **Sputtered, electroless, and rolled palladium-ceramic membranes**, *J. Membr. Sci.* 196 (2002) 241.
- ¹²³ J.Y. Yang, C. Nishimura, M. Komaki, **Preparation and characterization of Pd-Cu/V-15Ni composite membrane for hydrogen permeation**, *Journal of Alloys and Compounds* 431 (2007) 180.
- ¹²⁴ V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala, R.Y. Lin, **Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition**, *J. Membr. Sci.* 99 (1995) 89.
- ¹²⁵ I. Jarrige, R. Delaunay, P. Jonnard, **Control of the interfacial reactivity in the Ni/Si system**, *Solid State Communications* 136 (2005) 11.
- ¹²⁶ L. Sygellou, S. Ladas, **Interfacial effects in ultra-thin nickel deposits on yttria-stabilized zirconia**, *Surface Science* 566-568 (2004) 698.
- ¹²⁷ M. Kawamura, Y. Abe, K. Sasaki, **Orientation of metal films deposited by sputtering using Ar/N₂ gas mixtures**, *Thin Solid Films* 469-470 (2004) 491.

- ¹²⁸ W. M. Posadowski, **Self-sustained magnetron co-sputtering of Cu and Ni**, Thin Solid Films 459 (2004) 258.
- ¹²⁹ M. Metikoš-Huković, Z. Grubač b, N. Radić, A. Tonejc, **Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 249 (2006) 172.
- ¹³⁰ W-Y. Chen, S-K. Tien, J-G. Duh, **Thermal stability and microstructure characterization of sputtered Ni-P and Ni-P-Cr coatings**, Surface and Coatings Technology 188 (2004) 489.
- ¹³¹ P. Benaben, F. Durut, **Nickelage électrolytique. Caractéristiques**, Techniques de l'Ingénieur, M1610
- ¹³² S-E. Nam, K-H. Lee, **A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition**, J. Membr. Sci. 170 (2000) 91.
- ¹³³ D. Baudrand, J. Bengston, **Electroless Plating Processes-Developing Technologies for Electroless Nickel, Palladium, and Gold**, Metal Finishing 93 (1995) 55.
- ¹³⁴ D. Baudrand, B. Durkin, **Automotive Applications of Electroless Plating Nickel**, Metal Finishing 96 (1998) 220.
- ¹³⁵ R.N. Rhoda, **Electroless Palladium Plating**, Transactions of the Institute of Metal Finishing 36 (1959) 85.
- ¹³⁶ J.W. Dini, P.R. Coronado, **Thick Nickel Deposits of High Purity by Electroless Methods**, Plating 54 (1967) 385.
- ¹³⁷ T.N. Vorobyova, S.K. Poznyak, A.A. Rimskaya, O.N. Vrublevskaia, **Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath**, Surface and Coatings Technology 176 (2004) 327.
- ¹³⁸ Z. Mathe, **Electroless or Autocatalytic Gold Plating**, Metal Finishing 90 (1992) 33.
- ¹³⁹ P. Steinmetz, S. Alperine, A. Friant-Costantini, P. Josso, **Electroless deposition of pure nickel, palladium and platinum**, Surface and Coatings Technology 43-44 (1990) 500.
- ¹⁴⁰ J. Li, H. Hayden, P. A. Kohl, **The influence of 2,2'-dipyridyl on non-formaldehyde electroless copper plating**, Electrochimica Acta 49 (2004) 1789.
- ¹⁴¹ X. Gan, Y. Wu, L. Liu, B. Shen, W. Hu, **Electroless copper plating on PET fabrics using hypophosphite as reducing agent**, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 7018.
- ¹⁴² Y.D. Li, L.Q. Li, H.W. Liao, H.R. Wang, **Preparation of pure nickel, cobalt, nickel-cobalt and nickel-copper alloys by hydrothermal reduction**, J. Mater. Chem. 9 (1999) 2675.
- ¹⁴³ Y. Huang, K. S, Z. Liao, Y. Wang, L. Wang, F. Zhu, **Studies of electroless Ni-Co-P ternary alloy on glass fibers**, Materials Letters 61 (2007) 1742.
- ¹⁴⁴ K. Kordás, S. Leppävuori, J. Békési, L. Nánai, J. Remes, R. Vajtai, S. Szatmári, **Nickel deposition on porous silicon utilizing lasers**, Applied Surface Science 186 (1-4) (2002) 232.
- ¹⁴⁵ F. Z. Kong, X. B. Zhang, W. Q. Xiong, F. Liu, W. Z. Huang, Y. L. Sun, J. P. Tu, X. W. Chen, **Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method**, Surface and Coatings Technology 155 (2002) 33.
- ¹⁴⁶ W.C. Luu, H.S. Kuo, J.K. Wu, **Hydrogen permeation through nickel-plated steels**, Corrosion Science 39 (1997) 1051.
- ¹⁴⁷ Q. Zhang, M. Wu1, W. Zhao, **Electroless nickel plating on hollow glass microspheres**, Surface and Coatings Technology 192 (2005) 213.
- ¹⁴⁸ R. L. Deuis, C. Subramanian, J. M. Yellup, K. N. Strafford, P. Arora, **Study of electroless nickel plating of ceramic particles**, Scripta Metallurgica et Materialia 33 (1995) 1217.

- ¹⁴⁹ C. K. Chen, H. M. Feng, H. C. Lin, M. H. Hon, **The effect of heat treatment on the microstructure of electroless Ni-P coatings containing SiC particles**, *Thin Solid Films* 416 (2002) 31.
- ¹⁵⁰ G. H. Yang, E. T. Kang, K. G. Neoh, **Electroless deposition of copper and nickel on poly(tetrafluoroethylene) films modified by single and double surface graft copolymerization**, *Applied Surface Science* 178 (2001) 165.
- ¹⁵¹ H-x. Guo, Z-p. Qin, J. Wei, C-x. Qin, **Synthesis of novel magnetic spheres by electroless nickel coating of polymer spheres**, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2531.
- ¹⁵² X. Tang, M. Cao, C. Bi, L. Yan, B. Zhang, **Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic**, *Materials Letters* 62 (2008) 1089.
- ¹⁵³ C-Y. Huang, W-W. Mo, **The effect of attached fragments on dense layer of electroless Ni/P deposition on the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fibre/acrylonitrile-butadiene-styrene composites**, *Surface and Coatings Technology* 154 (2002) 55.
- ¹⁵⁴ S. Haag, M. Burgard, B. Ernst, **Pure Nickel coating on a mesoporous alumina membrane : Preparation by electroless plating and characterization**, *Surface and Coating Technology* 201 (2006) 2166.
- ¹⁵⁵ K. Ito, S. Yae, T. Hamada, H. Nakano, N. Funkumuro, and H. Matsuda, **Autocatalytic Deposition of Pure Nickel Films Having Bright Surfaces and High Electrical Conductivity**, *Electrochemistry* 73 (2005) 123.
- ¹⁵⁶ S. Yae, K. Ito, T. Hamada, N. Fukumuro, and H. Matsuda, **Electroless Deposition of Bright/Black Pure Nickel Films from Simple Solution Consists of Nickel Acetate and Hydrazine**, *SUR/FIN Conference* (2004) 142.
- ¹⁵⁷ Y.D. Li, C.W. Li, H.R. Wang, L.Q. Li, Y.T. Qian, **Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction**, *Materials Science Communication* 59 (1999) 88.
- ¹⁵⁸ A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, and M.M. Bettahar, **Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine**, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 325.
- ¹⁵⁹ A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja and M.M. Bettahar, **Nickel nanoparticles supported on silica of low surface area. Hydrogen chemisorption and TPD and catalytic properties**, *Catalysis Letters* 84 (2002) 115.
- ¹⁶⁰ G. Wen, Z.X. Guo, and C.K.L. Davies, **Microstructural characterisation of electroless-nickel coatings on zirconia powder**, *Scripta mater.* 43 (2000) 307.
- ¹⁶¹ A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolk, M. M. Bettahar, **Study of nickel catalysts supported on Al_2O_3 , SiO_2 or Nb_2O_5 oxides**, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 242 (2005) 81.
- ¹⁶² W. Songping, **Preparation of ultra fine nickel-copper bimetallic powder for BME-MLCC**, *Microelectronics Journal* 38 (2007) 41.
- ¹⁶³ L. Li, M. An, G. Wu, **A new electroless nickel deposition technique to metallise SiCp/Al composites**, *Surface and Coating Technology* 200 (2006) 5102.
- ¹⁶⁴ L.B. Li, M.Z. An, G.H. Wu, **Electroless deposition of nickel on the surface of silicon carbide/aluminium composites in alkaline bath**, *Materials Chemistry and Physics* 94 (2005) 159.
- ¹⁶⁵ Y. B. Kim, H. M. Park, **Electroless nickel-phosphorus plating on Ni-Zr-Ti-Si-Sn amorphous powder**, *Surface and Coating Technology* 195 (2005) 176.

- ¹⁶⁶ W.L.Liu, W.J. Chen, T.K.Tsai, S.H.Hsieh, S.Y. Chang, **Effect of nickel on the initial growth behavior of electroless Ni-Co-P alloy on silicon substrate**, Applied Surface Science 253 (2007) 3843.
- ¹⁶⁷ T.S.N.Sankara Narayana, I. Baskaran, K. Krishnaveni, S. Parthiban, **Deposition of electroless Ni-P graded coating and evaluation of their corrosion resistance**, Surface and Coating Technology 200 (2006) 3438.
- ¹⁶⁸ C-K. Lin, H-T. Hsu, C-T. Chen, T-J. Yang, **The effect on the microstructures of electroless nickel coatings initiated by pulsating electric current**, Thin Solid Films 516 (2007) 355.
- ¹⁶⁹ M. Palaniappa, G. Veera Babu, K. Balasubramania, **Electroless nickel-phosphorus plating on graphite powder**, Materials Science and Engineering A 471 (2007) 165.
- ¹⁷⁰ Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, **High corrosion resistance of electroless composite plating coating on AZ91D magnesium alloys**, Electrochimica Acta 53 (2008) 2135.
- ¹⁷¹ H. Ashassi-Sorkhabi, M. Moradi-Haghighi, M.G. Hosseini, **Effects of rare earth (Ce, La) compounds in the electroless bath on the plating rate, bath stability and microstructure of the nickel-phosphorus deposits**, Surface and Coating Technology 202 (2008) 1615.
- ¹⁷² E. Rudnik, K. Kokoszka, J. Lapsa, **Comparative studies on the electroless deposition of Ni-P, Co-P and their composites with SiC particles**, Surface and Coating Technology 202 (2008) 2584.
- ¹⁷³ M. Crobu, A. Scorciapino, B. Elsener, A. Rossi, **The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys**, Electrochimica Acta 53 (2008) 3364.
- ¹⁷⁴ G. Stremmsdoerfer, H. Omidvar, O. Roux, Y. Meas, R. Ortega-Borges, **Deposition of thin films of Ni-P and Ni-B-P by dynamic chemical plating**, Journal of Alloys and Compounds (2008).
- ¹⁷⁵ Q-I. Rao, G; Bi, Q-H. Lu, H-W. Wang, X-L. Fan, **Microstructure evolution of electroless Ni-B film during its depositing process**, Applied Surface Science 240 (2005) 28.
- ¹⁷⁶ W.L. Liu, S.H. Hsieh, T.K. Tsai, W.J. Chen, Shin Shyan Wu, **Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon**, Thin Solid Films 510 (2006) 102.
- ¹⁷⁷ I. Baskaran, R. Sakthi Kumar, T.S.N. Sankara Narayana, A. Stephen, **Formation of electroless Ni-B coating using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties**, Surface and Coating Technology 200 (2006) 6888.
- ¹⁷⁸ J.K. Dennis, T.E. Such, **Nickel and Chromium Plating**, 324 3rd ed. Cambridge, U.K.: Woodhead (1993).
- ¹⁷⁹ P. Steinmetz, S. Alperine, A. Friant-Costantini, P. Josso, **Electroless deposition of pure nickel, palladium and platinum**, Surface and Coating Technology 43-44 (1990) 500.
- ¹⁸⁰ L. Lacourcelle, **Nickelage chimique**, Techniques de l'Ingénieur, M 1565 (1995).

Chapitre II

Préparation et caractérisation

des membranes composites

II.1 Introduction

Le choix de la technique de préparation et sa mise en oeuvre joue un rôle déterminant pour l'obtention de systèmes membranaires présentant les propriétés de permselectivité à l'hydrogène requises.

Les très récents travaux publiés sur les membranes composées de nickel pour la séparation gazeuse utilisent des méthodes de préparation issues de la chimie du solide comme l'imprégnation^{1 2} et la méthode sol-gel (co-dépôt)³, ainsi que des méthodes de dépôt chimique^{4 5 6 7} et électrochimique⁸. Les supports, sur lesquels est déposé le nickel, sont généralement de nature céramique composés d'alumine- γ ^{5 2 7}, d'alumine- α ^{6 8}, d'oxyde de titane⁴, de carbone¹ et de silice³. Ils sont, en général, choisis pour leur stabilité thermique et leur tenue mécanique permettant de les traiter à hautes températures et de pouvoir leur appliquer des pressions transmembranaires importantes. La structure de ces supports et donc des membranes composites formées est, dans la plupart des cas, asymétrique. Cette structure multicouche constituée d'une couche de faible porosité, adhérant à un tissu composé d'une ou plusieurs couches avec un diamètre de pores croissant, permet d'optimiser le transfert de masse lors du fonctionnement de la membrane. Notons que pour ces membranes composites asymétriques, on restreint, en général, l'appellation « membrane » à la couche séparatrice dont dépendent les propriétés de séparation

L'un des objectifs de ce chapitre est donc de synthétiser des membranes composées de nickel sur des supports poreux de nature chimique diverses (alumine- α , alumine- γ , zircon) mais aussi de textures différentes afin de déterminer leur impact sur les caractéristiques de la membrane formée. Dans notre cas, le choix de la technique de préparation des membranes métalliques, conditionné par la nature et la géométrie du support, se porte sur le dépôt auto-catalytique du nickel (*electroless plating*). Cette méthode consiste en une réduction contrôlée d'un complexe ou d'un sel métallique métastable sur une surface cible pour laquelle nous avons privilégié l'utilisation de l'hydrazine comme agent réducteur afin d'obtenir un dépôt de nickel d'une pureté élevée. L'optimisation de la formulation du bain *d'electroless plating* composé de plusieurs réactifs (source de métal, agents stabilisant, réducteur et complexant) résultant de multiples essais expérimentaux permettra d'acquérir la maîtrise de la croissance du dépôt de nickel dans le temps. Une étude physico-chimique de ce bain, grâce aux techniques de spectroscopie UV-visible et IR-TF, permettra d'établir le rôle précis de chacun des réactifs et de déterminer la nature du complexe métastable réduit en présence du catalyseur.

Ainsi, une caractérisation de la texture par microscopie électronique à balayage et de la structure par diffraction des rayons X à la fois des supports et des films de nickel à l'issue de multiples et successifs traitements de dépôt permettra de discuter des paramètres qui peuvent jouer un rôle décisif sur les performances des membranes en perméabilité d'hydrogène comme la présence ou non de défauts dans la couche de nickel, sa densité mais aussi la qualité d'adhésion de ce film avec le support.

II.2 Nature et propriétés des supports céramiques

Les supports choisis pour notre étude sont des membranes asymétriques de type Membralox^R commercialisées par la société Pall Exekia et destinées à des applications dans le domaine de la nanofiltration et de l'ultrafiltration. De géométrie tubulaire, leur longueur est de 250 mm pour un diamètre interne et externe respectif de 7 et 10 mm (figure II.1). Les extrémités de chaque tube sont emmaillées sur une longueur de 15 mm afin de permettre leur mise en œuvre.



Figure II.1 : Photographie d'un support céramique (Pall Exekia)

Dans cette étude, cinq supports, qui diffèrent par la nature de la couche supérieure interne (alumine- α , alumine- γ et zircone), par le diamètre moyen des pores de cette couche (5 nm, 50 nm, 0,1 μm et 0,8 μm) sur laquelle est effectué le dépôt du métal, et par le nombre de couches d'alumine qui constituent le support céramique, ont été utilisés. La dénomination de chaque support sera choisie en fonction de la nature de la couche supérieure pour laquelle le diamètre des pores est le plus faible.

Le support noté 5nm- Al_2O_3 - γ est constitué de quatre couches concentriques d'alumine avec une épaisseur et un diamètre moyen de pores (ϕ_p) décroissant en allant vers la lumière du tube (figure II.2a). Les trois couches externes, composées d'alumine- α , ont des épaisseurs (e) approximatives de 1470 μm , 40 μm et 15 μm de l'extérieur vers l'intérieur du tube ; leur diamètre de pores moyen étant de 12 μm , 0,8 μm et 0,2 μm . Les couches d'alumine- α de 0,8 μm et 0,2 μm ont été déposées, successivement, par coulée en barbotine (*slip casting*) sur le tube d'alumine de 12 μm en utilisant des dispersions de cristallites de tailles différentes. La

dernière couche déposée est un film mésoporeux d'alumine- γ préparé par méthode sol-gel d'une épaisseur évaluée à 3-4 μm et dont le diamètre de pores moyen est de 4,7 nm (évalué par perméamétrie d'azote (Pall Exekia)).

Pour le support noté 0,1 μm - Al_2O_3 - α (figure II.2a), la dernière couche est un film d'alumine- α d'une épaisseur de 5 μm et avec un diamètre de pores moyen de 0,1 μm .

Le support noté 0,8 μm - Al_2O_3 - α est constitué uniquement de deux couches concentriques (figure II.2b) décrites dans le paragraphe précédent.

Les supports céramiques notés 0,1 μm - ZrO_2 et 50nm- ZrO_2 , sont chacun constitués de deux couches d'alumine- α , dont le diamètre moyen des pores est de 12 μm et 0,8 μm (figure II.2c) avec respectivement sur la couche de plus faible diamètre de pores, située sur la face interne du tube, une couche de zircone d'un diamètre de pores moyen de 0,1 μm et 50 nm, déposée par méthode sol-gel.

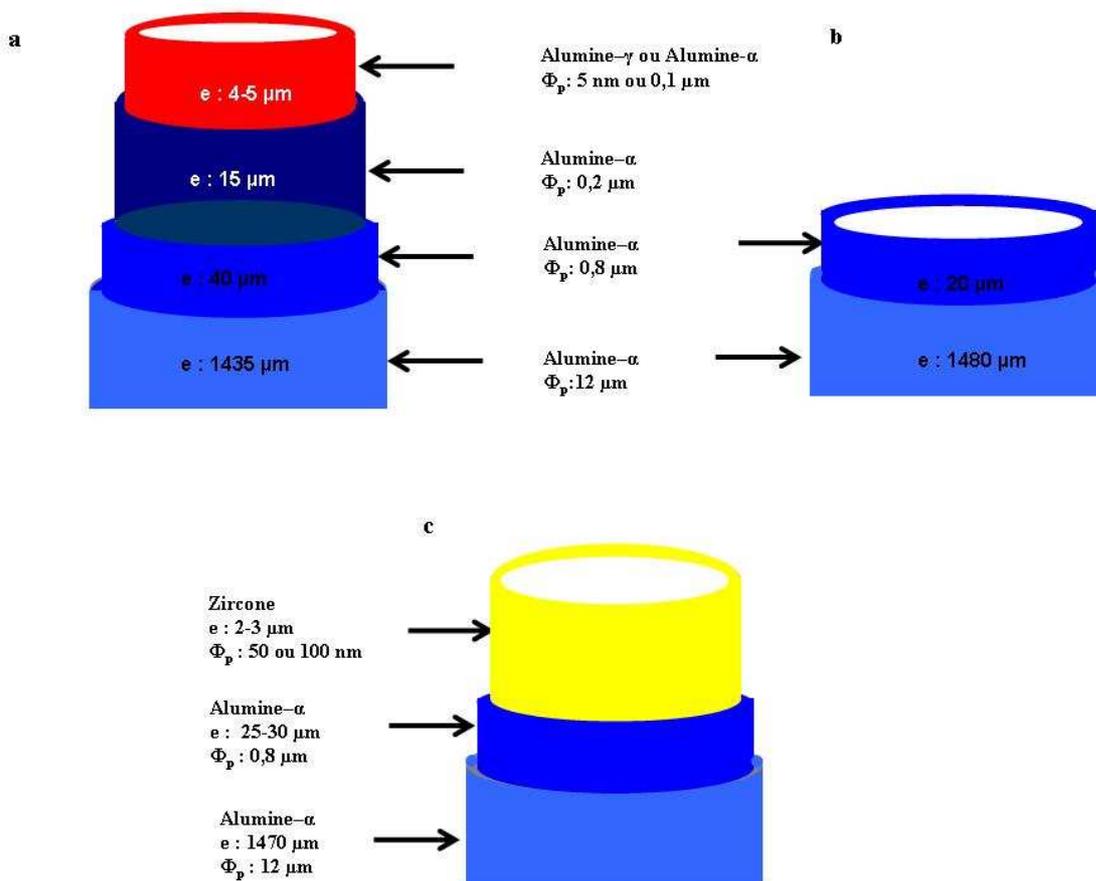


Figure II.2 : Représentation schématique de la structure multicouche des supports : 5nm- Al_2O_3 - γ , 0,1 μm - Al_2O_3 - α (a), 0,8 μm - Al_2O_3 - α (b) et 50 nm- ZrO_2 , 0,1 μm - ZrO_2 (c)

II.2.1 Spécification des supports

La perméabilité des supports est déterminée en mesurant le flux d'un gaz pur, non adsorbant et non condensable, qui passe au travers de la membrane en fonction de la différence de pression transmembranaire. La perméance moyenne à l'azote des supports 5nm-Al₂O₃- γ , 0,1 μ m-Al₂O₃- α , 0,8 μ m-Al₂O₃- α , 50nm-ZrO₂ et 0,1 μ m-ZrO₂, est respectivement de 70, 500, 2000-2500, 720 et 950 N.m³/h.m².bar. L'absence de défauts (fissures ou trous) est évaluée par bulloscopie. Cette technique est utilisée pour détecter la taille des pores les plus grands pouvant alors correspondre à des défauts et permet d'établir la différence de pression de gaz (en général l'azote) nécessaire à appliquer sur un pore de manière à enlever un liquide contenu dans un pore. En milieu éthanol, la spécification de Pall Exekia garantit une différence de pression minimale de 800 mbar pour les supports 5nm-Al₂O₃- γ , 0,1 μ m-ZrO₂ et 50nm-ZrO₂, de 400 mbar pour 0,1 μ m-Al₂O₃- α et de 150 mbar pour 0,8 μ m-Al₂O₃- α .

II.2.2 Stabilité thermique et chimique

La couche d'alumine- γ du support 5nm-Al₂O₃- γ est stable thermiquement jusqu'à 500°C. Comme cela a été observé par Leenaars *et al.*⁹, au-delà de cette température la porosité s'ouvre et l'on obtient des pores d'environ 6-7 nm à 800°C. Les couches d'alumine- α pour les supports 0,1 μ m-Al₂O₃- α et 0,8 μ m-Al₂O₃- α conservent leur morphologie jusqu'à des températures de 1250°C et 1500°C, respectivement. Pour les supports dont la couche de plus faible porosité est composée de zircone la température limite de stabilité est évaluée à 750°C pour les supports 50nm-ZrO₂ et 1250°C pour les supports 0,1 μ m-ZrO₂. Les températures citées plus haut correspondent approximativement aux températures de frittage. Il est à noter, qu'en général, plus la couche a une épaisseur importante, plus la température de frittage qu'il va falloir appliquer est élevée.

Les supports céramiques présentent une bonne tenue aux pH acide et basique avec une sensibilité aux solutions ayant un pH supérieur à 10 pour la couche d'alumine- γ du support 5nm-Al₂O₃- γ .

II.3 Caractérisation des supports céramiques

La structure et la morphologie du support ont été caractérisées respectivement par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.3.1 Etude structurale des supports céramiques par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a permis l'identification des phases cristallines en présence. Les échantillons sont soumis au faisceau de rayons X (figure II.3) (raie $K\alpha$ du cuivre, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) avec un angle de balayage (2θ) de $10-80^\circ$, un pas (2θ) de $0,05^\circ$ et un temps de pose de 2,0 s.

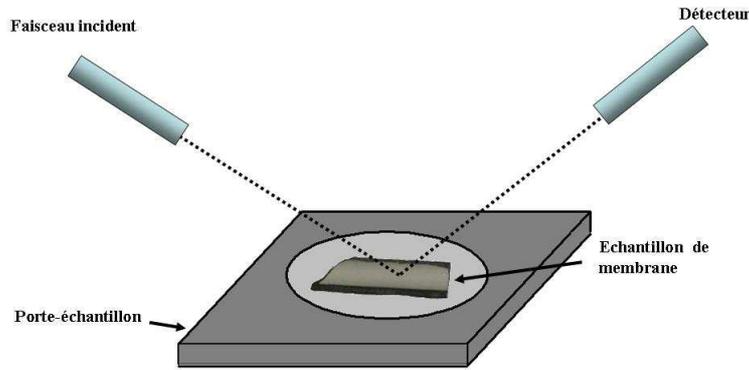


Figure II.3 : Disposition de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X

Les supports $5\text{nm-Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, $0,1\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ et $0,8\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ présentent une structure similaire bien que l'intensité relative des pics de diffraction soit variable selon les échantillons. On distingue, sur chacun des diffractogrammes (figure II.4), sept raies principales (distances réticulaires : $3,46$; $5,54$; $2,38$; $2,08$; $1,74$; $1,60$ et $1,37 \text{ \AA}$) correspondant à la seule phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (corindon) (fiche JCPDS 46-1212).

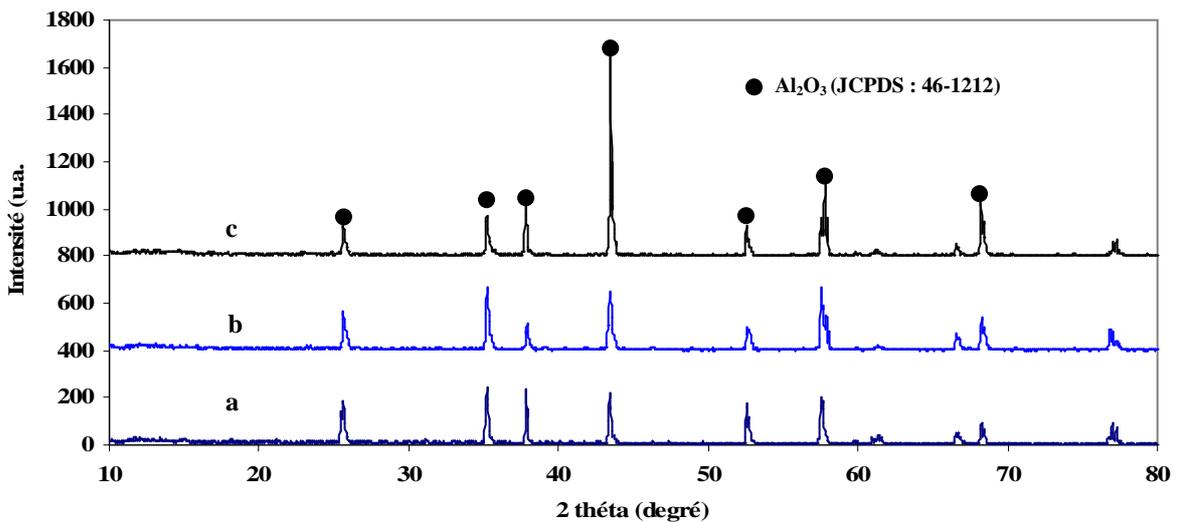


Figure II.4 : Diffractogrammes des rayons X des supports $5\text{nm-Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ (a), $0,1\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (b), $0,8\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (c)

Sachant que les positions angulaires des pics de diffraction révèlent la taille et la géométrie de la maille élémentaire alors que l'arrangement des atomes au sein de la maille élémentaire est associé à l'intensité relative des pics¹⁰, on peut en conclure que seule la structure du support 0,1 μ m-Al₂O₃- α correspond à l'arrangement atomique de la maille de l'alumine- α de la fiche JCPDS 46-1212. Notons que, pour le support 5nm-Al₂O₃- γ (figure II.4a), la phase d'alumine- γ , qui compose le film mésoporeux et qui cristallise dans le système cubique face centrée, n'a pas été détectée. Ceci peut être attribué notamment à la faible épaisseur de la couche d'alumine- γ .

Les diffractogrammes des supports 50nm-ZrO₂ et 0,1 μ m-ZrO₂ (figure II.5) présentent en plus des raies correspondant à l'alumine- α , trois raies de diffraction, situées par ordre d'intensité aux distances réticulaires de 2,95 Å ($2\theta = 30,27^\circ$), 1,81 Å ($2\theta = 50,40^\circ$) et 1,53(5) Å ($2\theta = 60,25^\circ$), indicées respectivement (011), (112) et (121) et correspondant à la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium (fiche JDPDS : 50-1089).

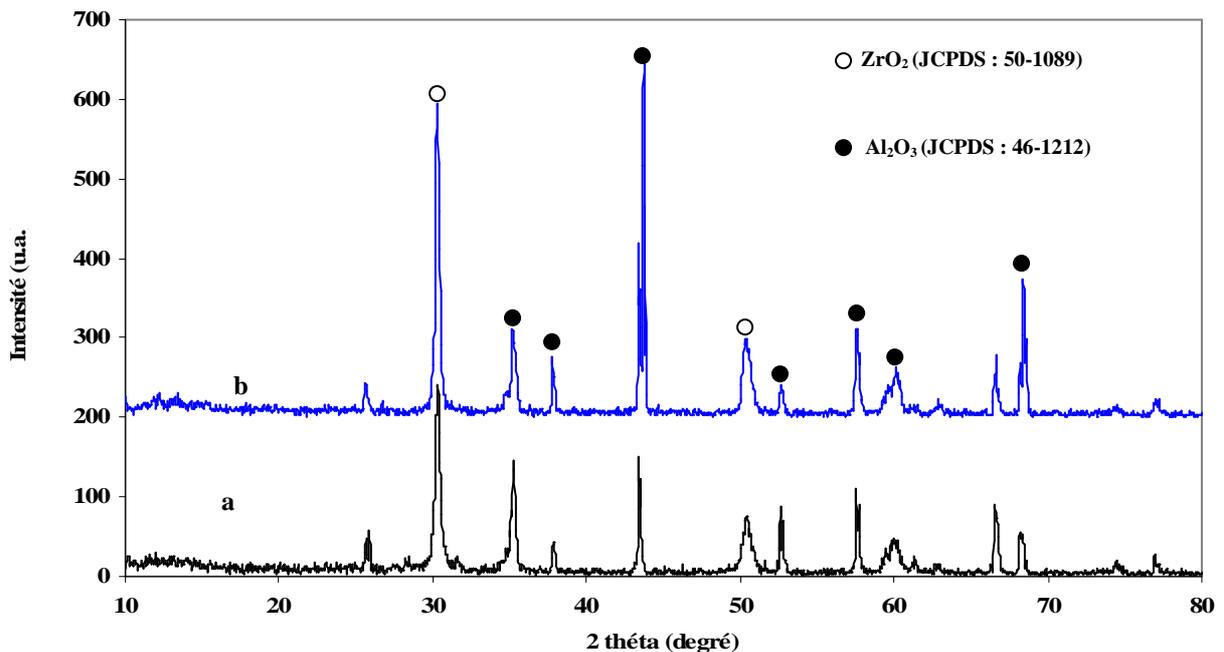


Figure II.5 : Diffractogrammes des rayons X des supports 50nm-ZrO₂ (a), 0,1 μ m-ZrO₂ (b)

II.3.2 Morphologie et texture des supports par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet une étude morphologique des supports comprenant l'observation de la texture des surfaces des couches les plus externes des supports ainsi que l'évaluation des épaisseurs de ses différentes couches. Pour les études en microscopie électronique à balayage décrites dans ce manuscrit, les trois modes de

fonctionnement du microscope électronique à balayage seront utilisés : imagerie produite par les électrons secondaires majoritaires par rapport aux électrons rétrodiffusés (Secondary Electron Image (mode SEI)), imagerie produite par les électrons rétrodiffusés avec détecteur à semi-conducteur (Lower Secondary Electron Image (mode LEI)) et détecteur à scintillation (mode COMPO (composition)) (cf. Chapitre annexe). Le microscope JEOL JSM-6700F est également équipé d'un dispositif de micro-analyse élémentaire par spectroscopie d'émission des rayons X (noté EDX : Energy Dispersive X-ray Emission ou EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

Afin d'éviter les phénomènes de charges, une fine couche conductrice de carbone a été déposée sous vide à la surface des échantillons afin d'augmenter leur conductivité et permettre l'écoulement des charges.

II.3.2.a Morphologie et texture des surfaces des différents supports

La figure II.6. rend compte de la disparité des textures des surfaces des différents supports composés d'alumine. La couche d'alumine- γ du support 5nm- Al_2O_3 - γ (figure II.6a et II.6a') présente une surface d'aspect lisse avec une texture très fine. Les cristallites de taille micrométrique, qui jonchent la surface, proviennent de l'opération préalable de casse de l'échantillon. La texture de la couche d'alumine- α ayant un diamètre de pores moyen de 0,1 μm (support 0,1 μm - Al_2O_3 - α) est très particulière (figure II.6b et II.6b'). La surface est composée d'un maillage avec des fibres continues ou discontinues, d'une longueur comprise entre 1,5 μm et 2,5 μm et d'une largeur de 0,1 μm , assemblées en moyenne par groupes de 8, qui s'enchevêtrent. Cet arrangement de grains résulte probablement d'une mise en forme lors du compactage ou du frittage.

Les images de la surface du support 0,8 μm - Al_2O_3 - α (figure II.6c et II.6c') mettent en évidence une texture typique des membranes céramiques utilisées en microfiltration avec l'observation de cristallites d'alumine d'un diamètre moyen d'environ 1 μm . La présence de zones sombres est directement liée au mode d'acquisition de l'image choisi (LEI : électrons rétrodiffusés). En effet, le mode SEI (électrons secondaires) offre une profondeur de champ plus importante et permet de visualiser les cristallites qui sont topographiquement en retrait (figure II.6c'').

Les supports composés de zircone présentent tous deux des surfaces de texture fine à moyen agrandissement (x 10000) (figure II.7a et II.7b) avec la présence de quelques zones en relief et en vallée pouvant s'apparenter à des fissures. A plus fort agrandissement (x 50000), on observe pour le support 50nm- ZrO_2 , des cristallites d'un diamètre approximatif de 100 nm

(figure II.7a') dont la répartition est homogène alors que pour le support $0,1\mu\text{m-ZrO}_2$, la taille des cristallites de zirconium est difficilement estimable (figure II.7b') car ces derniers ont coalescé lors du processus de frittage (température : 1250°C).

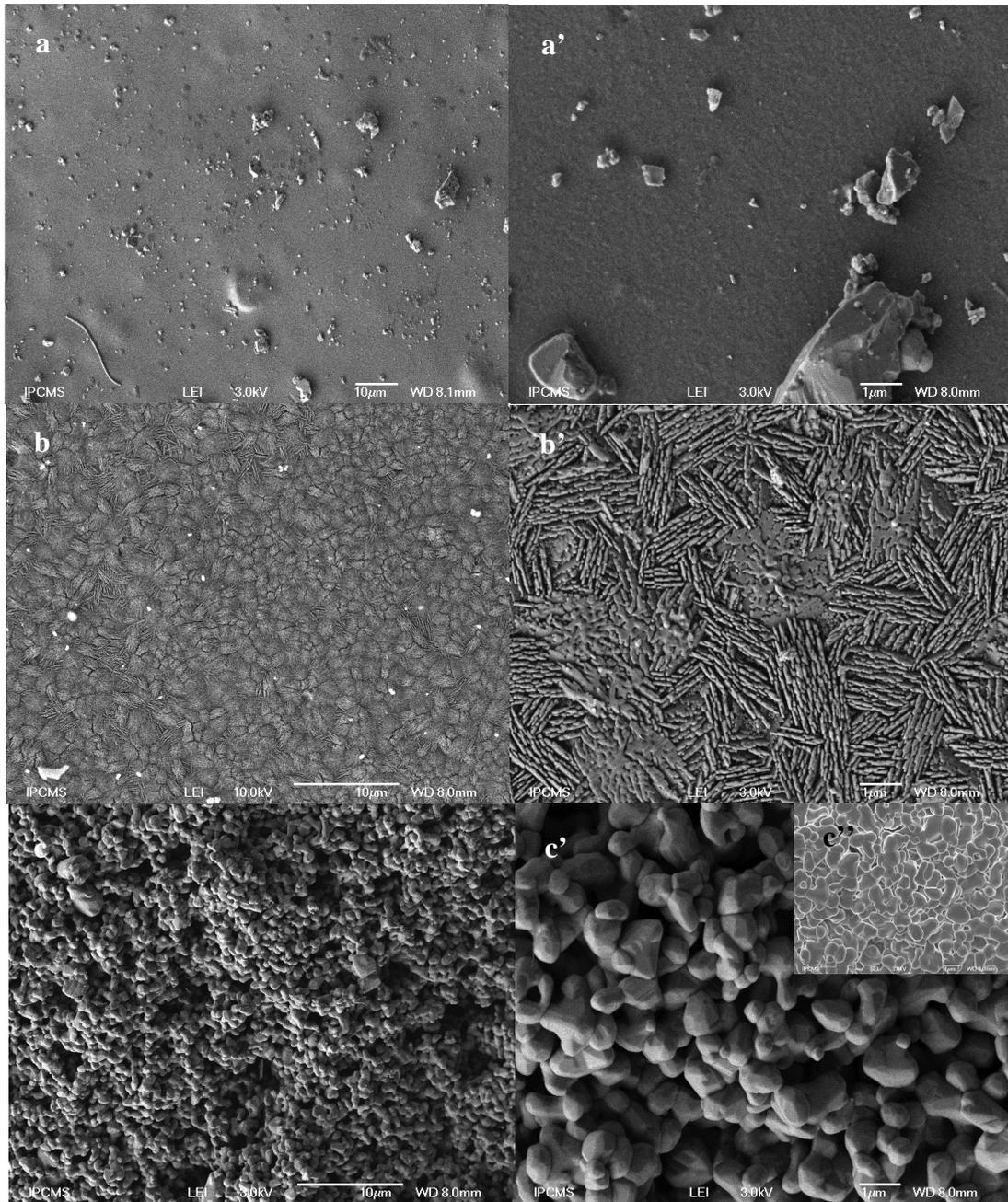


Figure II.6 : Images de MEB de la surface des supports $5\text{nm-Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ (a, a'), $0,1\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (b, b'), $0,8\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (c, c', c'')

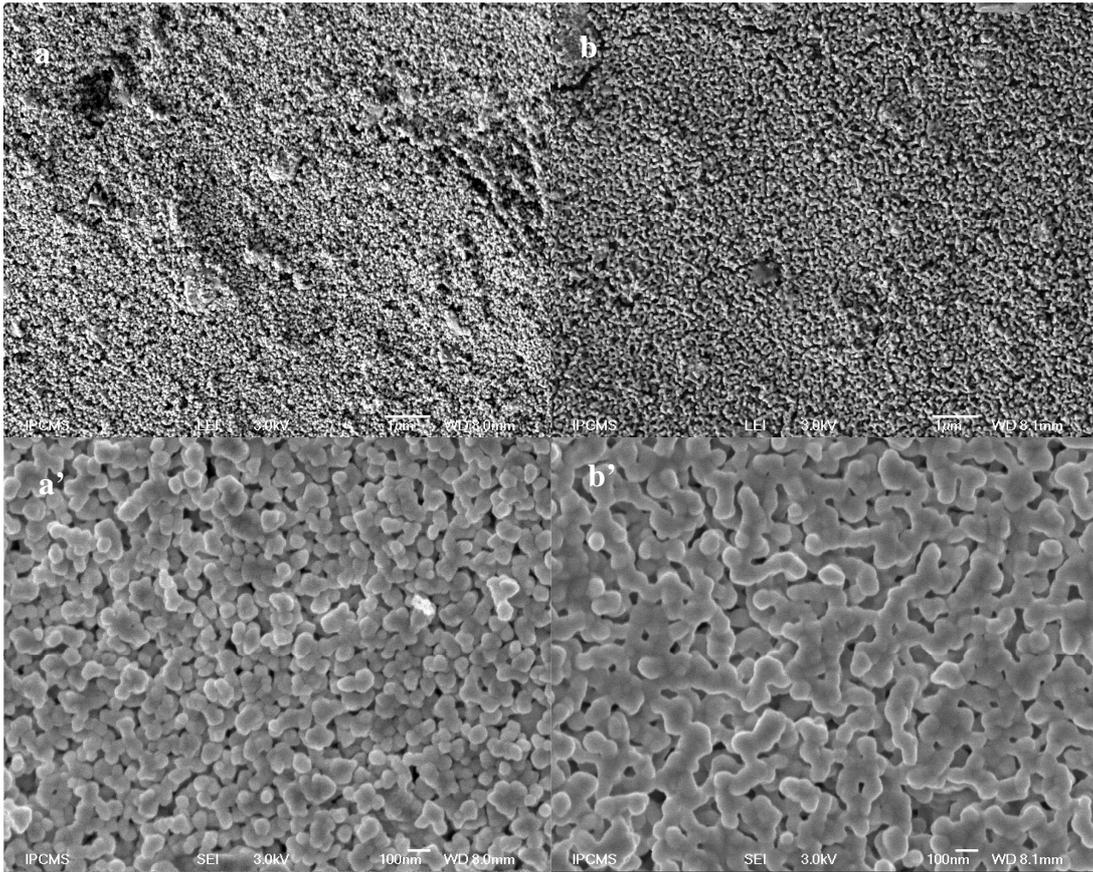


Figure II.7 : Images de MEB de la surface des supports 50nm-ZrO₂ (a,a'), 0,1µm-ZrO₂ (b,b')

II.3.2.b Morphologie et texture des tranches des différents supports

Les vues en coupe transversale du support 5nm-Al₂O₃-γ à différents grossissements (figure II.8a, II.8a' et II.8a'') mettent clairement en évidence les quatre couches concentriques de diamètre de pores moyen 12 µm, 0,8 µm et 0,2 µm et 5 nm. L'interface entre les différentes couches adjacentes est relativement nette ; ceci est significatif de l'absence d'obstruction notable des pores par les cristallites adjacentes lors de la synthèse. Les épaisseurs de chacune des couches sont estimées en prenant des mesures sur différentes zones de l'échantillon et se trouvent dans le tableau II.1. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les spécifications données par Pall Exekia. La couche superficielle, dont le diamètre des pores est de 5 nm, sur laquelle aura lieu le dépôt de nickel, a une épaisseur de 2-2,5 µm.

Pour le support 0,1µm-Al₂O₃-α (figure II.8b), à fort agrandissement, trois couches se distinguent clairement, l'une correspondant au support d'un diamètre de pores de 12 µm, l'autre correspondant au diamètre de pores de 0,8 µm. Par déduction par rapport à la figure II.8a', la couche la plus superficielle, comme le laisse deviner la figure II.8b', est composée de deux couches l'une d'une épaisseur d'environ 12 µm ($\phi_p = 0,2 \mu\text{m}$), l'autre d'une épaisseur

approximative de $5 \mu\text{m}$ ($\phi_p = 0,1 \mu\text{m}$). Le diamètre des cristallites sur cette dernière couche est évalué à $0,6 \mu\text{m}$.

L'échantillon $0,8\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3-\alpha$, servant lui-même de support aux deux supports décrits ci-dessus, présente une couche de $15-25 \mu\text{m}$ ($\phi_p = 0,8 \mu\text{m}$) avec un diamètre de grain moyen équivalent à celui observé sur la surface de l'échantillon ($1 \mu\text{m}$) bien que la répartition en taille de cristallites soit moins uniforme (figure II.9).

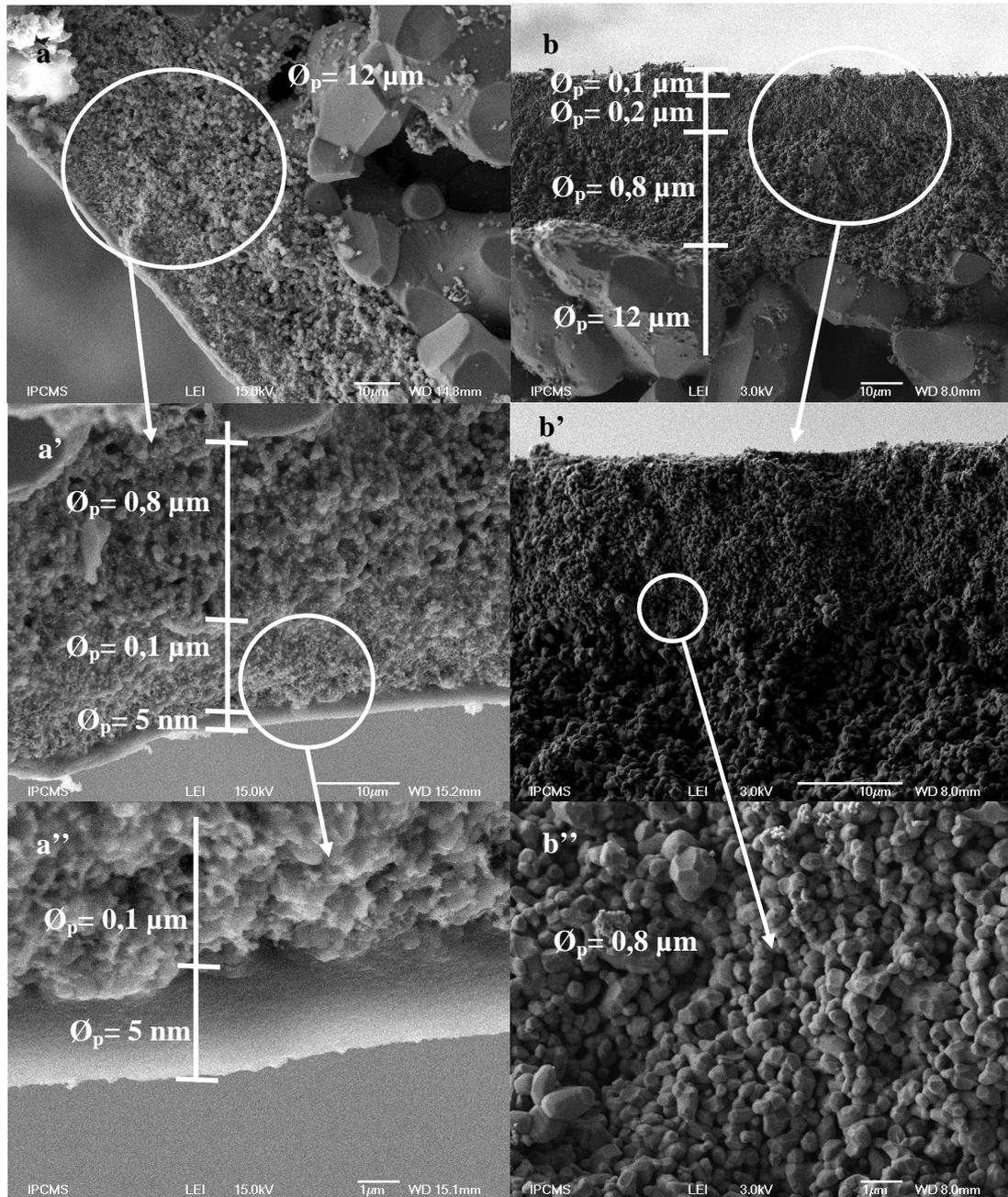


Figure II.8 : Images de MEB en coupe transversale des supports : $5\text{nm-Al}_2\text{O}_3-\gamma$ (a, a', a'') et $0,1\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3-\alpha$ (b, b', b'')

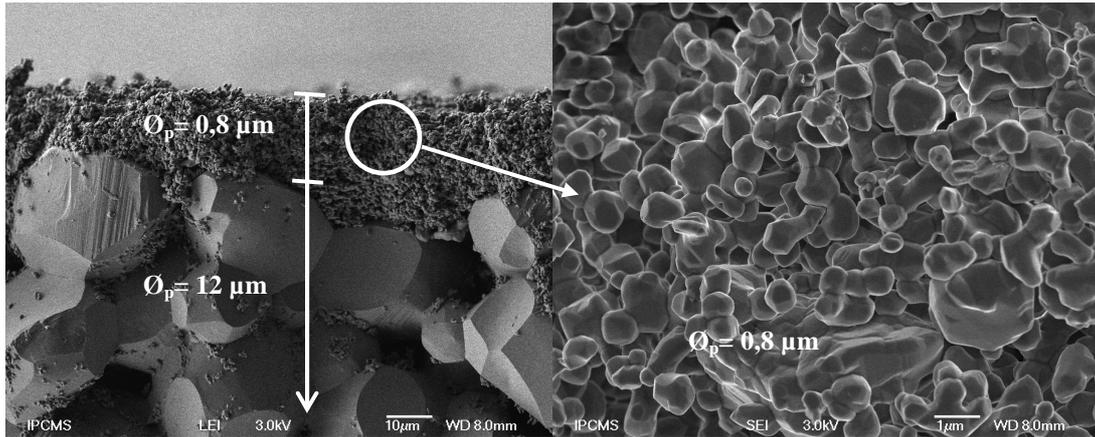


Figure II.9 : Images de MEB de la coupe transversale du support 0,8µm-Al₂O₃-α

Les vues en coupe transversale des supports 50nm-ZrO₂ et 0,1µm-ZrO₂ (figure II.10) permettent de visualiser la couche de zircone déposée sur celle d'alumine-α ayant un diamètre de pores moyen de 0,8 µm (figure II.10a et II.10b). On observe une hétérogénéité au niveau de l'épaisseur des couches de zircone ($e = 2-2,5 \mu\text{m}$) rendant la surface moins uniforme que pour le support 0,1µm-Al₂O₃-α. Ceci peut notamment s'expliquer par la pénétration des cristallites de ZrO₂ dans le support d'alumine-α dont la porosité est plus importante : 0,8 µm de diamètre de pores moyen pour les échantillons 50nm-ZrO₂ et 0,1µm-ZrO₂ et uniquement 0,2 µm de diamètre de pores moyen pour 0,1µm-Al₂O₃-α. La micrographie II.10a' met en évidence pour le support 50nm-ZrO₂ (calciné à 750°C) des cristallites de zircone d'un diamètre évalué à 90 nm alors que pour le support 0,1 µm-ZrO₂, fritté à plus haute température (1250°C), les cristallites se touchent correspondant à un début de coalescence initié par le traitement thermique (figure II.10b').

Cette étude détaillée des supports a permis de dresser un tableau II.1 donnant l'épaisseur des différentes couches observées par MEB ; ces résultats étant mis en regard avec les spécifications données par Pall Exekia. Les paragraphes suivants permettront de déterminer si la nature ou la texture de la couche la plus superficielle joue un rôle prépondérant sur le dépôt du film de nickel (quantité de métal déposé, qualité d'adhésion de la couche métallique avec le support céramique).

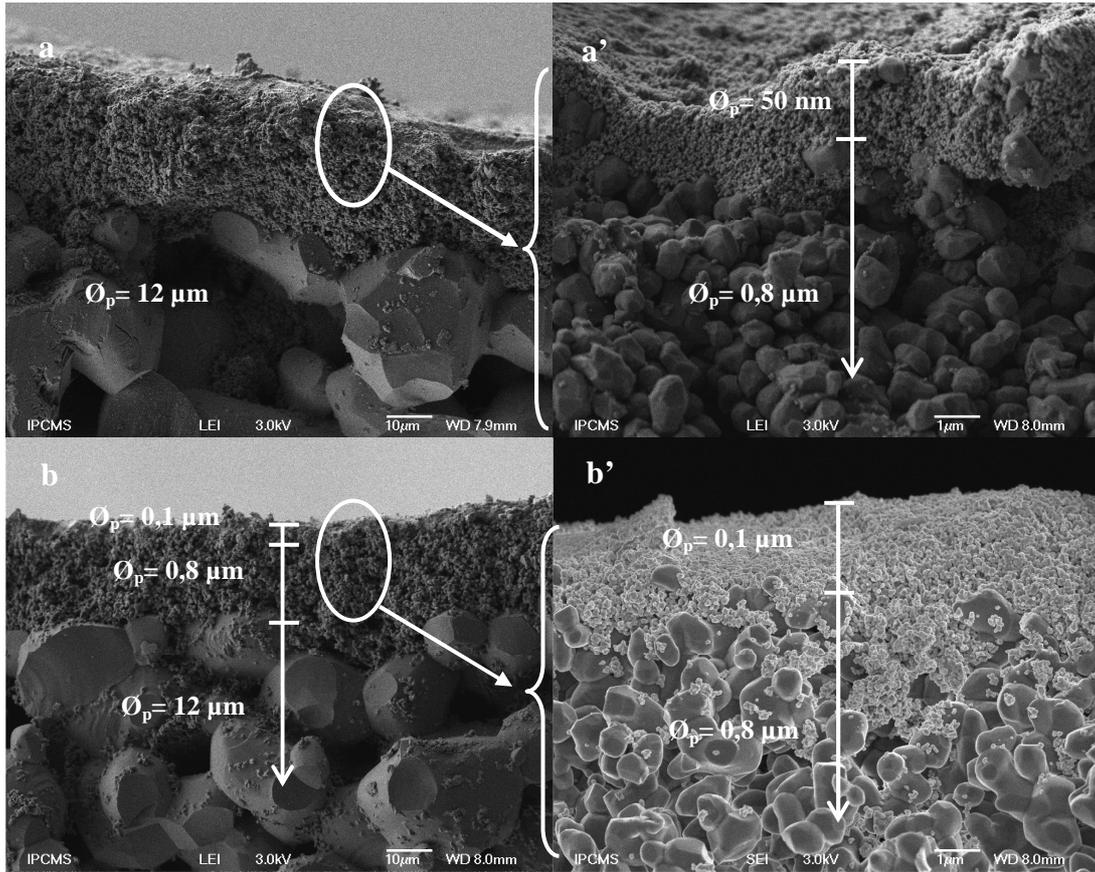


Figure II.10 : Images de MEB de la coupe transversale des supports 50 nm-ZrO₂ (a,a') et 0,1μm-ZrO₂ (b,b')

Support	Nombre de couches	Nature de la couche	Diamètre moyen de pores Φ_p μm	Epaisseur μm
5nm-Al ₂ O ₃ - γ	4	Al ₂ O ₃ - γ	0,005	2-2,5 (4-5)
		Al ₂ O ₃ - α	0,2	13 (15)
		Al ₂ O ₃ - α	0,8	23 (40)
		Al ₂ O ₃ - α	12	(1470)
0,1μm-Al ₂ O ₃ - α	4	Al ₂ O ₃ - α	0,1	4-5
		Al ₂ O ₃ - α	0,2	12 (15)
		Al ₂ O ₃ - α	0,8	23 (20)
		Al ₂ O ₃ - α	12	(1470)
0,8μm-Al ₂ O ₃ - α	2	Al ₂ O ₃ - α	0,8	15-25
		Al ₂ O ₃ - α	12	(1470)
50nm-ZrO ₂	3	ZrO ₂	0,05	2 (2-3)
		Al ₂ O ₃ - α	0,8	30 (25-30)
		Al ₂ O ₃ - α	12	(1470)
0,1μm-ZrO ₂	3	ZrO ₂	0,1	2 (2-3)
		Al ₂ O ₃ - α	0,8	30 (25-30)
		Al ₂ O ₃ - α	12	(1470)

() : données Pall Exekia

Tableau II.1 : Epaisseur des différentes couches observées par MEB pour chaque support

III.4 Dépôt du film métallique de nickel par *electroless plating*

Les trois grandes étapes qui conduiront au dépôt d'une couche métallique de nickel sur les différents supports sont le lavage du support céramique, l'activation de la surface par dépôts de germes de palladium, qui initieront, par la suite, la réaction de dépôt autocatalytique.

II.4.1 Lavage et séchage du support céramique

L'étape de lavage du support est primordiale. En effet, il est impératif d'enlever toutes poussières, cristallites de céramiques issues de la préparation des multicouches ou d'impuretés présentes à la surface et dans les pores du support, susceptibles de causer des irrégularités dans le film métallique et une faible adhésion de celui-ci à la surface du support.

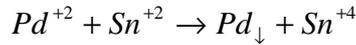
Le traitement que nous avons adopté consiste à plonger le support céramique dans une solution d'éthanol (25% d'alcool en volume) et le placer dans un bain à ultrasons à température ambiante pendant 45 minutes. Le support est alors séché pendant 12 heures à 120°C dans une étuve, puis pesé avant l'étape d'activation par le palladium.

II.4.2 Activation des supports

A l'instar de l'acier inoxydable et du cuivre qui sont en général traités par un nickelage de Wood^{11 12}, les substrats non conducteurs, comme les verres poreux et les céramiques, nécessitent une étape d'activation afin que le dépôt catalytique puisse avoir lieu car ils ne possèdent pas de surface assez active. Ainsi, dans la littérature, plusieurs méthodes ont été mises au point pour activer la surface avant dépôt de nickel. Le choix des méthodes est en général dicté par la nature chimique du support et par la nature du catalyseur à déposer, en général un métal du huitième groupe de la classification périodique (Pd, Ni, Co, Fe, Pt, Rh). Par exemple, des travaux mettent en œuvre la décomposition thermique d'un « vernis » composé de palladium (PdCl₂ dans de l'acide chlorhydrique mélangés à du diéthylène glycol diéthyl ether) sur de l'alumine- γ ¹³ afin de disperser du palladium sur la surface cible. L.B. Li *et al.*¹⁴ proposent de mettre en contact un support de carbure de silicium sur aluminium avec une solution contenant des composés du bain d'*electroless plating* (acétate de nickel et hypophosphite de sodium en milieu alcoolique) suivi d'un séchage à 165°C afin de pré-déposer du nickel.

La technique d'activation que nous avons choisie est une méthode détaillée par N. Feldstein *et al.*¹⁵ très couramment employée en électrodépôt catalytique du palladium mais aussi du nickel et adaptée à un nombre varié de supports : poudre de zircone¹⁶, plaque de

silicium¹⁷, tube d'alumine- γ ¹⁸, fibres creuses de TiO₂¹⁹. Elle consiste en une étape de sensibilisation par une solution de chlorure d'étain II, suivie d'une étape d'activation par un complexe de palladium II. Ainsi, les ions Pd²⁺ de la solution d'activation sont réduits en palladium métallique par les ions Sn²⁺ adsorbés ou absorbés à la surface selon la réaction redox :



Les germes de palladium ainsi obtenus, dispersés sur la surface constituent les sites catalytiques.

Expérimentalement, avant de commencer l'étape d'activation, la face externe du support céramique est enrobée de téflon afin que le dépôt de palladium ne s'effectue que sur la surface interne du support. Lors de l'étape de sensibilisation, le support reste plongé 5 minutes dans la solution de chlorure d'étain (tableau II.2) puis est rincé à l'eau déminéralisée pendant 30 secondes avant d'être immergé 5 minutes dans la solution d'activation composée de nitrate de tétrammine de palladium puis rincé à nouveau. Cet enchaînement d'étapes est renouvelé 10 fois. Puis, le support est séché à 120°C pendant 12 heures à l'étuve et pesé. La figure II.11. donne la prise en masse en fonction de la nature du support.

Solution de sensibilisation par Sn ⁺²	Solution d'activation par Pd ⁺²
SnCl ₂ , 2H ₂ O (6 g/L)	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (7,3 g/L)
HCl (37%) (1 mL/L)	HCl (37%) (1 mL/L)

Tableau II.2: Composition des solutions de sensibilisation et d'activation du support

On remarque dans un premier temps que le gain en masse de Pd est du même ordre de grandeur pour tous les supports et est compris entre 0,4 et 0,6 mg/cm². On observe cependant, à la fois pour les supports composés d'alumine et de zircone, que la quantité de Pd déposé augmente lorsque le diamètre des pores de la couche la plus superficielle est croissant. Ceci s'explique sans doute par un volume poreux accessible plus important. Nous verrons dans le paragraphe « II.4.3.b » si cet effet a un impact sur la quantité de nickel déposé par *electroless plating*.

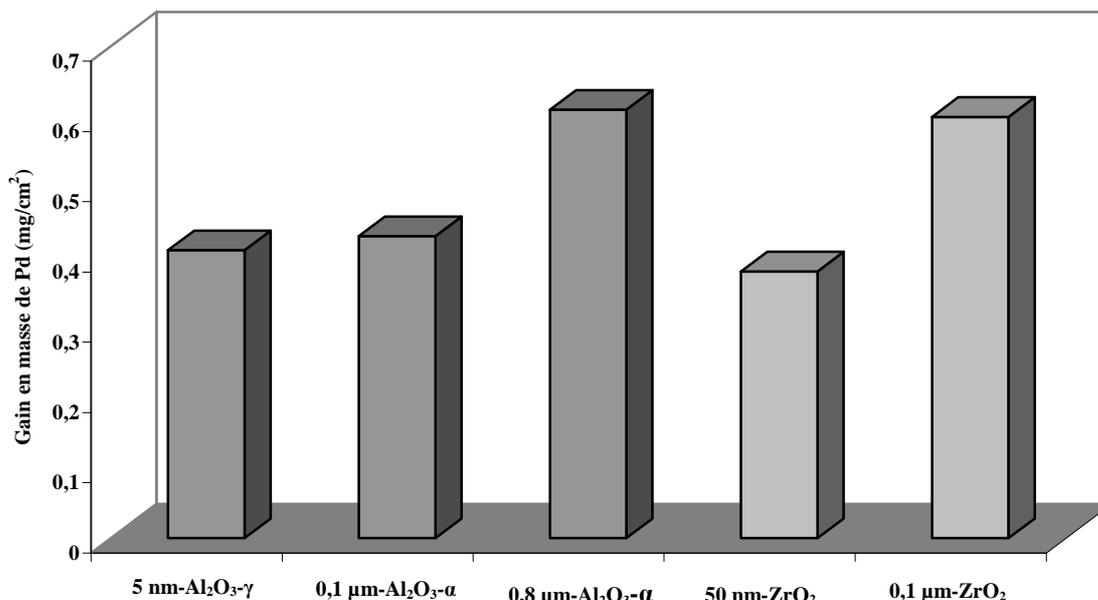


Figure II.11 : Comparaison des prises en masse de Pd après pré-traitement pour divers types de support

II.4.3 Dépôt autocatalytique du nickel

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les bains de dépôt autocatalytique (*electroless plating*) de nickel sont composés d'ions métalliques, d'un agent réducteur et de complexants des cations métalliques à réduire. En général, ces derniers sont généralement plus stables que les hydroxydes correspondants et permettent de diminuer de plusieurs ordres de grandeur la concentration de Ni²⁺ libre, ce qui permet un contrôle de la vitesse de dépôt.

Il existe une étroite relation entre la composition chimique des constituants du bain d'*electroless plating* et celle du dépôt lui-même. En effet, les espèces chimiques présentes dans l'agent réducteur et dans les stabilisants peuvent être présentes en quantité notable dans le dépôt.

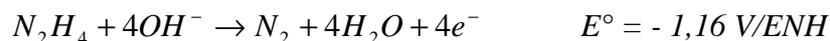
II.4.3.a Formulation du bain de dépôt chimique

L'examen de la littérature a permis de développer un bain pour le dépôt de nickel par *electroless plating*, dont les principaux composants sont décrits ci-après.

Agent réducteur

Pour le dépôt autocatalytique de nickel, les 4 principaux agents réducteurs sont par ordre d'usage ; l'hypophosphite de sodium (NaH₂PO₂) dans des bains alcalin ou acide, produisant un alliage nickel-phosphore (1 à 14% massique de phosphore)^{14, 20 21 22 23 24 25 26}, le borohydrure de sodium (NaBH₄)^{12, 27} ou potassium²⁸ dans des bains alcalins et les boranes d'amine dans des bains neutres ou peu acides, produisant des alliages nickel-bore (2 à 15% massique de bore) et plus récemment l'hydrazine^{18, 29, 30}. Notre choix s'est porté sur

l'hydrazine, qui comme le montre les potentiels redox standards suivants, est un excellent agent réducteur notamment en milieu alcalin³¹:



L'hydrazine présente l'avantage de ne pas conduire à l'obtention de sous-produits polluants. Ainsi de façon systématique, pour les produits qui composent notre bain, les molécules organiques seront privilégiées.

Agent complexant

Les principaux agents complexants présents dans les bains d'*electroless plating* pour le dépôt de nickel sont le citrate de sodium^{19, 25, 26, 32 33 34 35}; le tartrate de sodium¹², le succinate de sodium¹⁷, l'éthylènediamine-tétracétate (EDTA) de sodium^{16, 29}; ce dernier étant souvent associé à l'utilisation d'acide lactique.

Source de nickel

Le précurseur métallique de nickel est le plus souvent soit un sulfate de nickel ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)^{14, 17, 19, 20, 36} soit un chlorure de nickel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)^{12, 28}. Notre choix s'est porté sur l'acétate de nickel ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) toujours dans l'optique de réduire au maximum la présence d'éléments autres que C, O et H.

Agent stabilisant

Les stabilisants sont en général composés de sels de plomb^{17, 20, 24}, de palladium^{28, 37} ou de thallium¹². Nous avons décidé de ne pas utiliser ce type d'additifs afin d'obtenir une couche de nickel sans impureté liée à l'ajout de sels métalliques.

Ainsi, le dépôt de nickel s'effectue sur les différents supports avec la même formulation du bain *electroless plating*, constitué d'hydroxyde de sodium, d'éthylènediamine-tétracétate disodique (Na_2EDTA), d'acide lactique, d'acétate de nickel et d'hydrazine selon les concentrations notées dans le tableau II.3. La durée de dépôt est fixée à 4 heures. Le pH du bain *electroless plating* est maintenu en milieu basique (pH = 9,5). Le rapport molaire hydrazine/acétate de nickel est de 12,5.

Réactif n°	Produit	Concentration (mol/L)
1	NaOH	0,45
2	Na ₂ EDTA, 2H ₂ O	0,053
3	CH ₃ CHOHCOOH	0,597
4	Ni(Ac) ₂ , 4H ₂ O	0,2
5	N ₂ H ₄ , H ₂ O	2,5

Tableau II.3 : Formulation du bain d'*electroless plating* de nickel

La température joue un rôle essentiel sur la cinétique de dépôt chimique auto-catalytique et dans une moindre mesure sur la thermodynamique de ce type de réaction (modification des potentiels de Nernst). D'après la littérature, la température du bain d'*electroless plating* du nickel est comprise entre 45°C^{12, 14} et 90°C^{16, 36 37}. Au-dessous de 40°C, la vitesse de dépôt est trop faible et au-delà de 95°C, les bains de dépôt sont instables et se décomposent spontanément. Comme le montrent les travaux de W.L. Liu *et al.*¹⁷, la vitesse de dépôt varie de façon exponentielle en fonction de la température. Dans ce travail, la température du bain est fixée à 75°C grâce à une enceinte thermostatée.

L'agitation du bain permet en général une meilleure homogénéisation de la température et un apport constant d'espèces chimiques à la surface du support à recouvrir. Dans notre cas, elle est difficilement réalisable dans la mesure où la face du tube céramique à recouvrir est la face interne.

Expérimentalement, le support céramique activé, entouré préalablement de téflon, est plongé en position verticale dans un tube en verre qui contient la solution du bain, lui-même placé dans une étuve (voir la figure II.12).

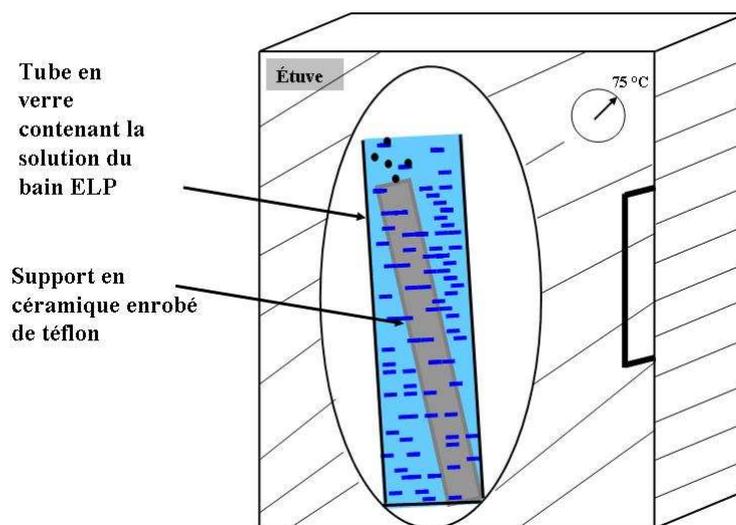


Figure II.12 : Dispositif expérimental pour le dépôt de nickel par *electroless plating*

II.4.3.b Prise en masse de nickel en fonction de la nature du support et du nombre de traitements *electroless plating*

L'évolution de la prise en masse à l'issue des traitements *electroless plating* est le premier critère d'efficacité de la technique de dépôt. Des études antérieures réalisées au laboratoire¹⁸ ont montré que la prise en masse est la plus importante lors des deux premières heures ; la durée du traitement *electroless plating* étant de 4 heures. La figure II.13 représente la prise en masse pour 6 traitements *electroless plating* consécutifs pour les supports composés d'alumine.

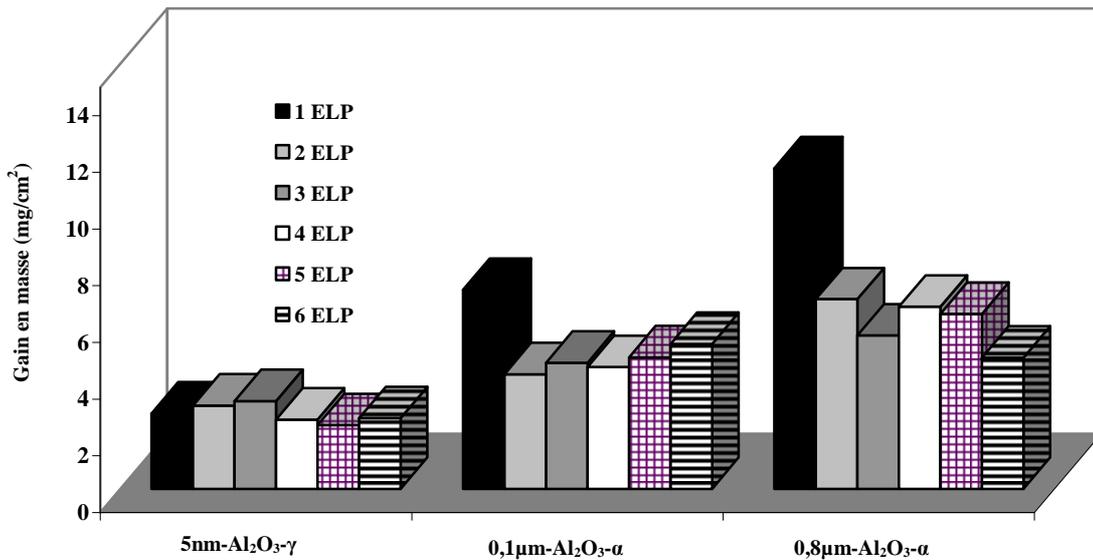


Figure II.13 : Gain en masse de nickel en fonction du nombre de traitements *electroless plating* sur les différents supports d'alumine

On remarque que la prise en masse lors du premier traitement est croissante avec le diamètre de pores de la couche superficielle du support même si cette corrélation n'est pas linéaire. Pour la membrane Ni/5nm-Al₂O₃-γ, la prise en masse est régulière avec en moyenne 4 mg/cm² alors que pour les supports ayant un diamètre de pores plus élevé, la masse du premier traitement représente 24 et 28 % de la prise en masse totale avec ensuite une moyenne de 4,5 mg/cm et 5,9 mg/cm² respectivement pour les supports 0,1μm-Al₂O₃-α et 0,8μm-Al₂O₃-α. En examinant d'une part les valeurs de la quantité de Pd déposé lors de l'activation des supports d'alumine (0,41 mg/cm² pour 5nm-Al₂O₃-γ, 0,43 mg/cm² pour 0,1μm-Al₂O₃-α et 0,61 mg/cm² pour 0,8μm-Al₂O₃-α), et d'autre part les quantités totales de nickel déposé (15,9 mg/cm² pour 5 nm-Al₂O₃-γ, 29,5 mg/cm² pour 0,1μm-Al₂O₃-α et 40,6 mg/cm² pour 0,8μm-Al₂O₃-α), il est clair que le palladium pré-déposé joue un rôle uniquement sur l'initiation de la réaction de dépôt par le palladium car sans activation le

nickel ne se dépose pas alors que la croissance du film de nickel est catalysée par le nickel lui-même présent dans les pores du support.

Les deux membranes composées de zircon (figure II.14) ont une prise en masse totale de nickel similaire, évaluée à $26,6 \text{ mg/cm}^2$ et $29,1 \text{ mg/cm}^2$ respectivement pour les échantillons Ni/50nm-ZrO₂ et Ni/0,1µm-ZrO₂ avec une moyenne de $4,4 \text{ mg/cm}^2$ et $4,85 \text{ mg/cm}^2$ proche de celle obtenue pour Ni/0,1µmAl₂O₃-α. La prise en masse lors du premier traitement *electroless plating* est visiblement sans corrélation avec la quantité de métal (Pd) déposé lors de l'activation ($0,38 \text{ mg/cm}^2$ pour 50nm-ZrO₂ et $0,60 \text{ mg/cm}^2$ pour 0,1µm-ZrO₂).

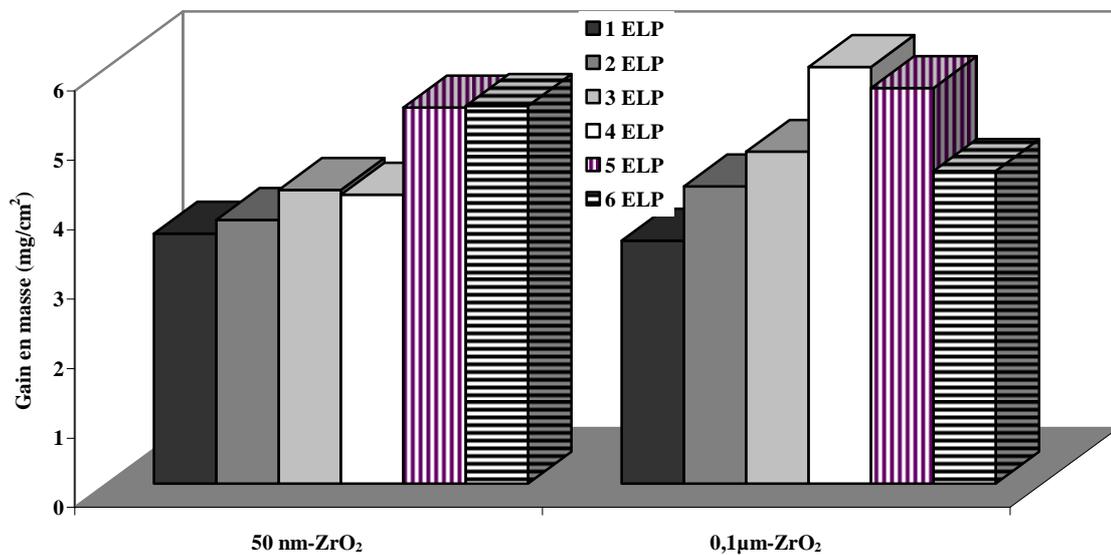


Figure II.14 : Gain en masse de nickel en fonction du nombre de traitements *electroless plating* sur les différents supports de zircon

Tous ces résultats permettent de conclure que bien plus que la quantité de catalyseur (Pd) déposé initialement sur le support lors du traitement d'activation, la microstructure du support a un effet important sur la croissance du dépôt de nickel. Ceci rejoint les conclusions faites par Z. Liu *et al.*³⁸ indiquant que la rugosité mécanique d'un support composé d'un alliage de magnésium commercial (AZ91) favorise la nucléation et la coalescence des cristallites de nickel lors du dépôt de Ni-P par *electroless plating*.

N.B. : Dans la suite du manuscrit, la notation adoptée pour décrire les membranes sera la suivante : Ni(nombre de traitements par electroless plating)/support.

Par exemple, la membrane Ni(4)/5nm-Al₂O₃-γ correspondra à un film de nickel déposé par 4 traitements electroless plating successifs sur le support d'alumine-γ dont la diamètre des pores moyen est de 5 nm.

II.5 Etude réalisée sur le bain d'*electroless plating*

Afin de bien comprendre le rôle de chacun des constituants du bain *electroless plating*, il s'est avéré nécessaire de procéder par étape. Les outils que nous avons utilisés sont d'une part la spectroscopie UV-visible permettant de déterminer de quelle nature sont les complexes majoritairement présents dans le bain *electroless plating* et d'autre part la diffraction des rayons X (raie $K\alpha$ du cuivre, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), angle de balayage (2θ) de $10-80^\circ$, pas (2θ) de $0,05^\circ$, temps de pose de 2,0 s afin de pouvoir identifier les précipités formés lorsque l'un des constituants était absent du bain ainsi que pour le bain complet. La spectroscopie IR-TF a permis de confirmer les résultats obtenus par les deux autres techniques et d'identifier la nature du complexe qui se réduit lors du dépôt.

La figure II.15 donne les spectres UV-visible dans un domaine de longueur d'onde compris entre 320 et 480 nm pour les différentes solutions préparées, le suivi du pH des différentes solutions en fonction des réactifs présents dans le tableau II.3. est résumé sur la figure II.16.

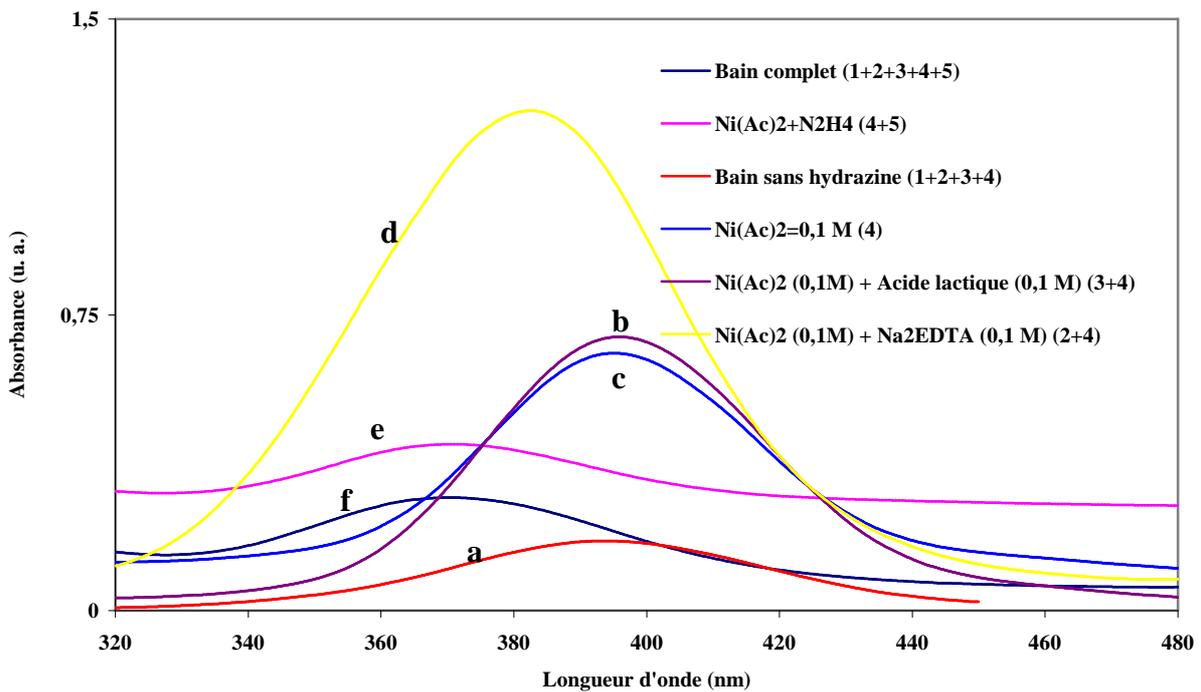


Figure II.15 : Spectres UV-visible montrant la variation de position du maximum d'absorbance en fonction des différents réactifs présents en solution

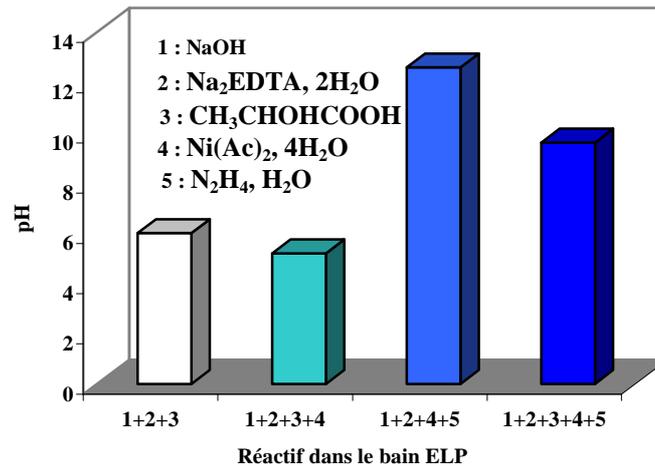


Figure II.16 : Variation de pH et couleur des solutions en fonction des réactifs présents

II.5.1 Bain d'*electroless plating* sans hydrazine (pH = 5,3)

La solution aqueuse contenant initialement uniquement la soude NaOH (réactif 1) et Na₂EDTA (réactif 2) a un pH de 12,8. Comme attendu, l'ajout d'acide lactique (réactif 3) à cette solution a pour effet de réduire le pH à une valeur de 5,8. Une coloration bleu-vert de la solution est constatée après addition de l'acétate de nickel (réactif 4) ; le pH étant équivalent à 5,3. Dans ces conditions de pH, le bain exempt d'hydrazine (réactif 5) présente une absorbance maximale à une longueur d'onde de 394 nm (figure II.15a). Un mélange équimolaire d'acétate de nickel et d'acide lactique a été préparé et présente un pic dont le maximum d'absorbance est également positionné à cette longueur d'onde (395 nm) (figure II.15b) correspondant donc majoritairement au lactate de nickel (figure II.15c) ou à de l'acétate de nickel, ce dernier ayant un maximum également à 395 nm. On notera cependant que le précipité issu du bain sans hydrazine a la couleur caractéristique du lactate de nickel (vert pomme). Nous avons également préparé une solution équimolaire d'acétate de nickel et de Na₂EDTA et avons mis en évidence l'existence du complexe 1:1 entre l'EDTA et le nickel dont le maximum d'absorbance est situé à une longueur d'onde de 380 nm (figure II.15d) conformément à ce qui est trouvé dans la littérature³⁹ et bien distinct du maximum d'absorbance obtenu pour le bain sans hydrazine. Ainsi, dans le bain sans hydrazine et ayant une concentration élevée en acide lactique, le nickel est probablement majoritairement sous forme de lactate ; la constante d'équilibre du complexe Ni²⁺-lactate (log K = 2,216) étant sensiblement supérieure à celle du complexe Ni²⁺-acétate (log K = 1,8)⁴⁰.

II.5.2 Bain *electroless plating* sans Na₂EDTA

Pour le bain contenant les réactifs 1, 3, 4 et 5, le pH de la solution de couleur bleue est de 9,85. Nous constatons la formation d'agglomérats significatifs d'une dégradation rapide du bain en l'absence de Na₂EDTA. Ceci confirme le rôle de stabilisant pour Na₂EDTA.

II.5.3 Bain *electroless plating* sans acide lactique (pH = 12,6)

Lorsque seuls les réactifs 1, 2, 4 et 5 constituent le bain *electroless plating*, au bout de 90 minutes, un précipité apparaît dans le fond du flacon de dépôt. Ce précipité vert a été extrait du bain, lavé et séché à 120°C. Sans ambiguïté, l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ a été identifié par diffraction de rayons X (fiche JCPDS : 14-117) (figure II.17a).

II.5.4 Bain complet (pH = 9,6)

Lorsque tous les réactifs sont présents, on obtient une solution de couleur bleu foncé ayant un pH de 9,6. Ce changement de pH (de 5,3 sans hydrazine à 9,6) est attribuable au caractère basique de l'hydrazine. Le pic d'absorbance (solution diluée 10 fois) présente un maximum à 370 nm (figure II.15e). Sur la base de travaux relatant le dépôt de nickel sur des plaques de cuivre⁴¹ avec un bain contenant uniquement l'acétate de nickel et l'hydrazine, nous avons préparé une solution uniquement composée de ces réactifs. Après mesure du pH à 9,8, la solution étant de couleur bleu foncé, le maximum d'absorbance obtenu en UV-visible correspond également à une longueur d'onde de 370 nm (figure II.15f). Ces résultats mettent en évidence l'existence d'un complexe entre l'acétate de nickel et l'hydrazine, celui-ci est plus stable que le lactate de nickel dans nos conditions expérimentales (pH=9,6) en accord avec la littérature⁴⁰, la constante de stabilité du complexe Ni²⁺-hydrazine (log K=2,76) étant supérieure à celle des complexes Ni²⁺-lactate (log K =2,216) et Ni²⁺-acétate (log K = 1,8).

L'identification du complexe présent dans le bain *electroless plating* a été réalisée par l'étude du précipité du bain complet de couleur gris-violet par diffraction de rayons X et spectroscopie IR-TF.

Le diffractogramme du précipité correspondant au bain complet (figure II.17b) est quasi-identique à celui du précipité issu du bain contenant uniquement de l'hydrazine et de l'acétate de nickel (figure II.17c). Il diffère cependant totalement du diffractogramme du précipité issu du bain sans acide lactique identifié comme de l'hydroxyde de nickel (figure II.17a) et celui de l'acétate de nickel (figure II.17d)

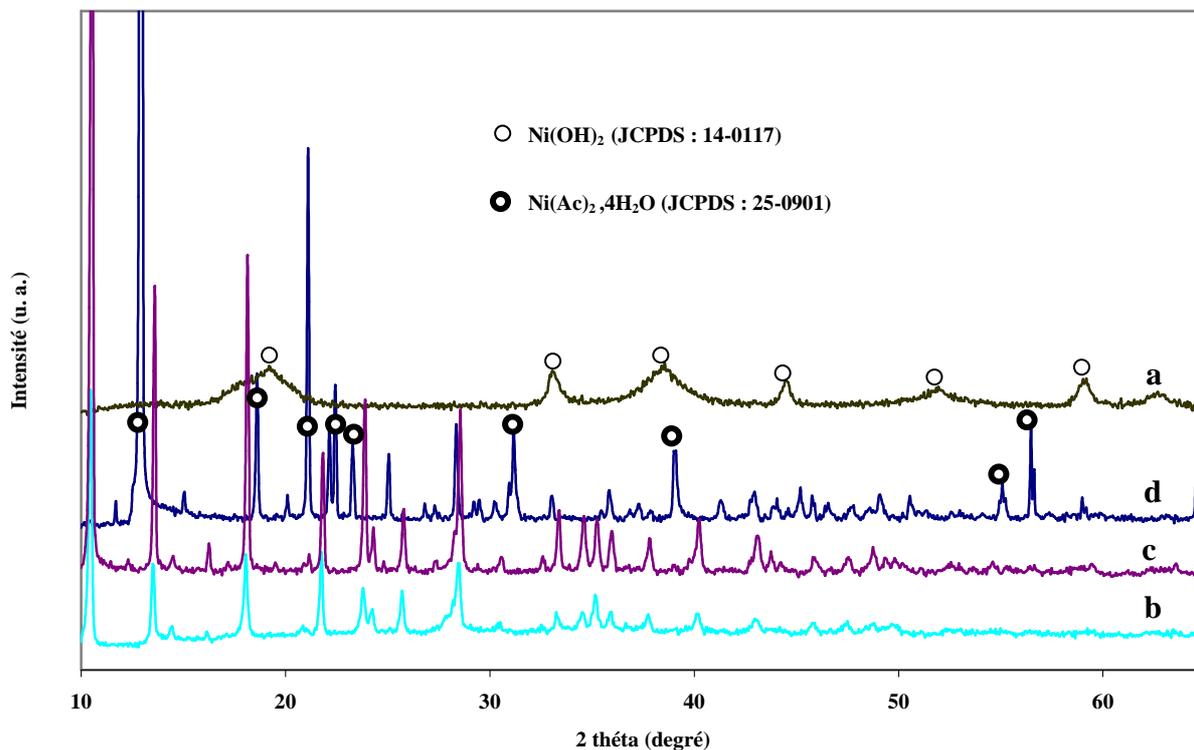


Figure II.17 : Diffractogrammes des rayons X pour : le précipité formé au fond du bain *electroless plating* en l'absence d'acide lactique (a), le précipité formé au fond du bain complet après une semaine à température ambiante (b), le précipité formé entre les réactifs 4 et 5 du tableau II.3 (c) et Ni(Ac)₂. 4H₂O (d)

L'acquisition des spectres infrarouge dans le domaine 380-4000 cm⁻¹ (en nombres d'onde) a été assurée par un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 210. Les échantillons dispersés dans du bromure de potassium (KBr) pur et sec ont été mis en forme par pressage uniaxial.

On remarque sur la figure II.18. que le spectre IR-TF du précipité correspondant au bain complet (figure II.18a) est identique à celui du précipité contenant uniquement l'hydrazine et l'acétate de nickel (figure II.18b). On place également en référence sur cette figure le spectre de l'acétate de nickel (figure II.18c), de l'hydroxyde de nickel (figure II.18d) et celui du précipité en l'absence d'hydrazine (figure II.18e).

L'examen des nombres d'onde pour les différentes bandes (tableau II.4) du spectre du précipité correspondant au bain complet mis en regard avec la littérature^{42 43 44}, a permis d'identifier la nature du mode vibrationnel pour chaque bande. La bande correspondant à $\nu(\text{Ni-N})$ à 412 cm⁻¹ ainsi qu'entre autres le mode vibrationnel $\nu(\text{N-N})$ à 980 cm⁻¹ sont caractéristiques du complexe Ni(N₂H₄)₂(CH₃COO)₂. Etant donné le rapport de concentration N₂H₄/Ni²⁺ très élevé, nous pouvons également envisager la présence de Ni(N₂H₄)₃(CH₃COO)₂ comme cela a été montré sur des complexes Ni(N₂H₄)₃Cl₂ et Ni(N₂H₄)₂Cl₂⁴². Une étude plus

approfondie couplant la RMN et la spectrométrie de masse permettrait d'établir la composition exacte du complexe nickel-hydrazine.

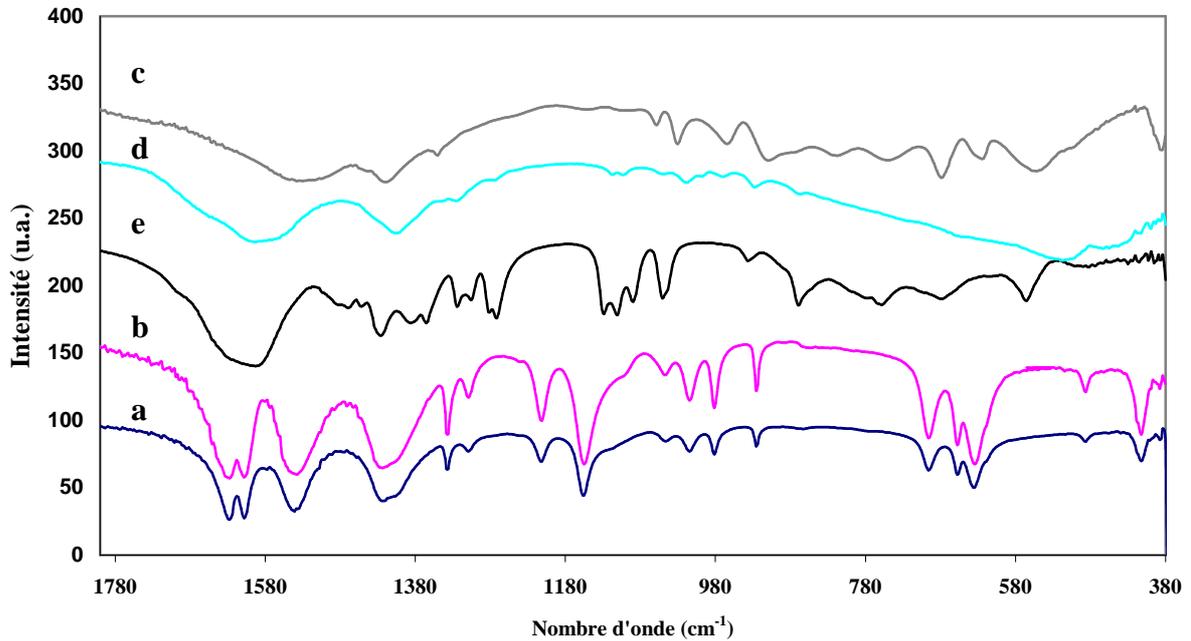


Figure II.18 : Spectres IR des différents précipités issus du bain d'*electroless plating* après une semaine à température ambiante (a), à partir des réactifs 4 et 5 (b), $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pur) (c), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (d), et le précipité formé au fond du bain en absence d'hydrazine (e)

Le dépôt de nickel sur le support 5 nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ a été suivi par spectroscopie UV-visible en analysant des prélèvements du bain complet *electroless plating* (1 mL dilué 10 fois) toutes les 30 minutes. Nous observons sur la figure II.19a que l'absorbance du pic correspondant au complexe $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_n(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\lambda=370$ nm) diminue en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur stable au bout de 2 heures. Le report des maxima d'absorbance en fonction du temps confirme cette tendance (figure II.19b).

Bande	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Ni-N	412
Ni-O	490
N-N; C-C	925
	981
	1014
	1046
C-O	1155
	1212
	1309
	1337
v _s (COO)	1422
N _{as} (COO)	1539
δ(N-H)	1607
C=O	1627
N-H	3258
v(N-H)	3302
v _s (O-H)	3354

Tableau II.4 : Position (en cm⁻¹) des bandes d'absorption IR pour le complexe formé dans le bain d'*electroless plating*. Attributions proposées sur la base des références 42, 43 et 44

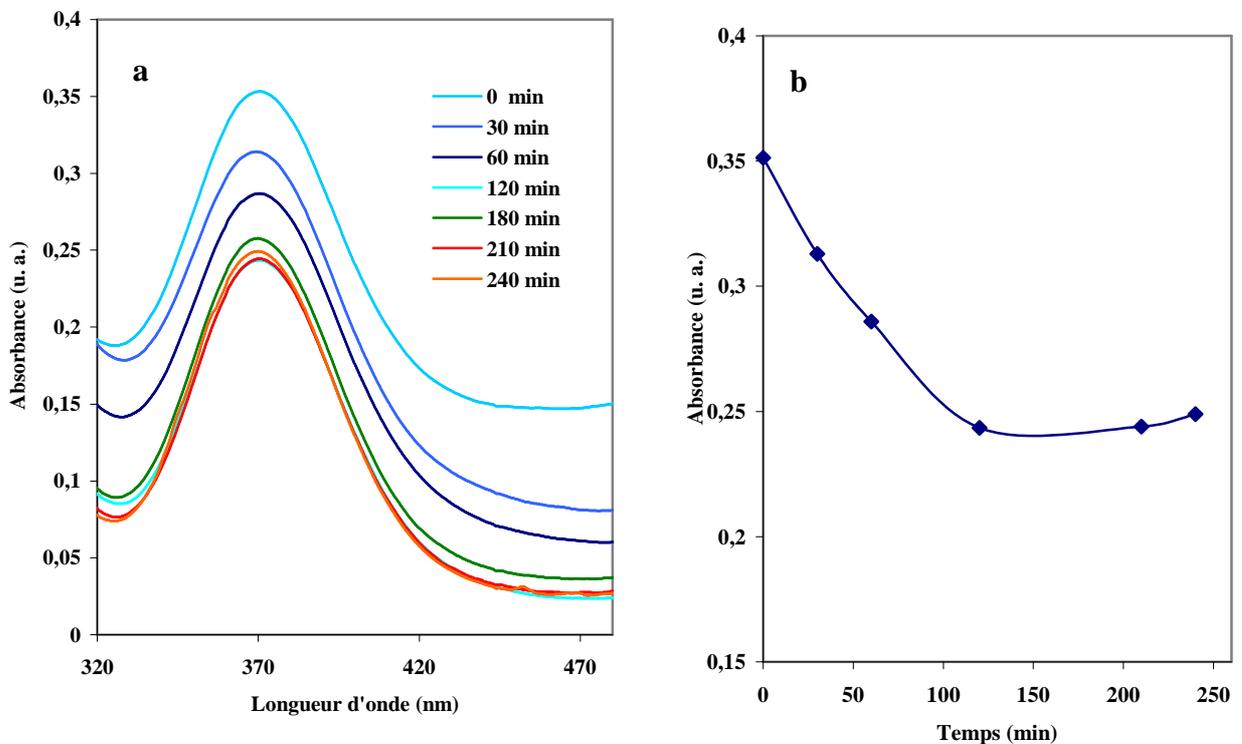


Figure II.19 : Evolution en UV-vis de l'absorbance du pic correspondant au complexe Ni(N₂H₄)_n(CH₃COO)₂ en fonction du temps lors du dépôt de nickel sur le support 5nm-Al₂O₃-γ

Nous pouvons donc attribuer cette diminution de l'absorbance à la seule réduction du complexe $Ni(N_2H_4)_n(CH_3COO)_2$ ($\lambda=370$ nm) en nickel métallique sur la surface de l'alumine- γ . Ces résultats confirment aussi que le nickel complexé n'est pas totalement consommé lors du dépôt comme l'ont montré les prises en masse des supports à l'issue du traitement.

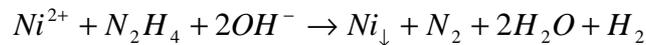
L'étude menée sur le bain *electroless plating* de nickel nous amène aux conclusions suivantes :

- l'hydrazine, présent à une concentration élevée dans le bain, a non seulement une fonction d'agent réducteur mais aussi une activité complexante vis-à-vis de l'acétate de nickel en milieu alcalin. Le complexe $Ni(N_2H_4)_n(CH_3COO)_2$ avec $2 \leq n \leq 3$ a pu être identifié par spectroscopie IR-TF et présente une absorbance maximale en UV-visible à une longueur d'onde de 370 nm

- la présence de Na_2EDTA joue plus le rôle d'un stabilisant que d'un complexant dans nos conditions expérimentales avec une dégradation rapide du bain en son absence

- l'acide lactique a pour effet de réguler le pH de la solution afin d'éviter la formation d'hydroxyde de nickel.

Par cette étude, nous pouvons statuer sur le phénomène de dépôt. En effet, certains auteurs (K. Ito *et al.*²⁹) évoquent la réduction du nickel « libre » dans le bain selon la réaction :



Dans notre cas, en accord avec les travaux de Y.D. Li *et al.*^{45 46} et C.F. Goh *et al.*⁴⁷, la réaction de dépôt s'apparente à la décomposition d'un complexe Ni-hydrazine que nous avons identifié selon la réaction de réduction suivante :



Dans les paragraphes suivants, la texture et la structure des dépôts sont caractérisées respectivement par microscopie électronique à balayage et par diffraction de rayons X.

II.6 Etude texturale des membranes par microscopie électronique à balayage

II.6.1 Effet du traitement thermique

Au travers de la littérature, la caractéristique recherchée des films de Ni-P ou de Ni-B déposés par *electroless plating* est une dureté élevée. Cette dureté est en général améliorée par un durcissement structural par les phosphures et les borures lors d'un traitement thermique à des températures comprises entre 250°C et 400°C³⁸. Par notre choix de l'agent réducteur, nos dépôts ne contiennent pas de phases durcissantes, leur dureté selon P. Josso *et al.*⁴⁸ pouvant

être principalement limitée par la présence de gaz occlus dans le dépôt de nickel. Ainsi ce dernier type de film résistera mieux à la fissuration à température élevée.

L'étude préliminaire sur l'effet d'un traitement thermique a été réalisée sur les échantillons Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α et Ni(4)/5nm-Al₂O₃- γ .

De façon systématique, à l'issue du traitement *electroless plating*, la couleur du dépôt de nickel visible en surface est noire quelque soit la nature de nos supports comme montré sur la figure II.20a pour l'échantillon Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α . P. Josso et S. Alperine⁴⁸ obtiennent, avec des bains d'*electroless plating* contenant de l'hydrazine, également des dépôts de Ni de couleur noire décrits par ces auteurs comme fortement poreux. J.W. Dini *et al.*⁴⁹ montrent également que pour obtenir une surface de couleur grise métallique, il est nécessaire d'effectuer un polissage du revêtement de nickel de couleur noire.

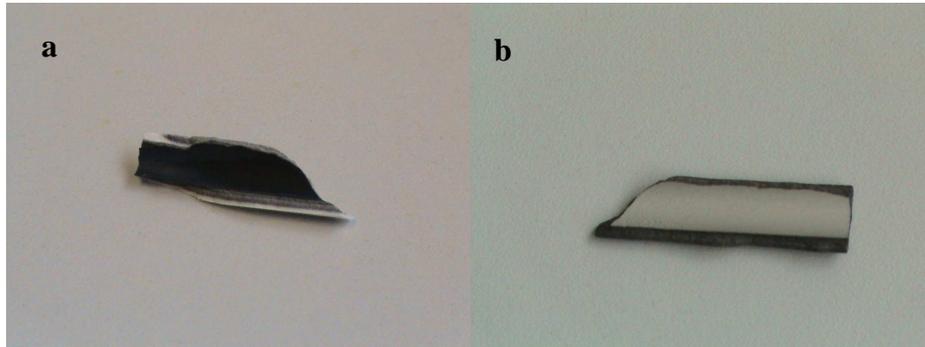


Figure II.20: Photographies de la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α ; avant (a) et après (b) traitement thermique à 900°C sous hydrogène dilué dans l'hélium

A l'issue du traitement d'*electroless plating* et après séchage à 120°C pendant 18 heures, le film de nickel de l'échantillon Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α présente en microscopie électronique à balayage une surface rugueuse constituée de cristallites en forme d'aiguilles visibles à faible et fort agrandissement (figure II.21a).

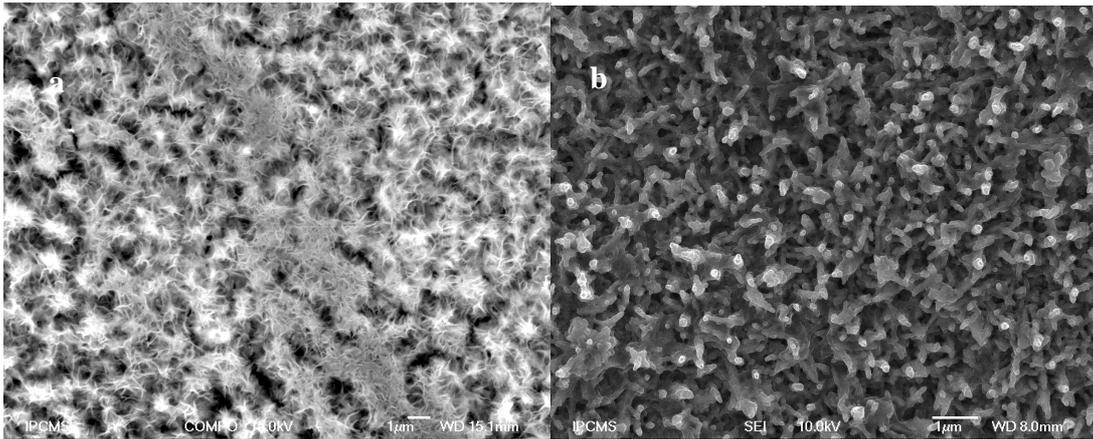


Figure II.21: Images de MEB de la surface de la membrane Ni(6)/0,8 $\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ à l'issue du traitement d'*electroless plating* et après séchage à 120°C pendant 18 heures, en mode COMPO (a) et en mode SEI (b)

Cette morphologie particulière a été également observée par K. Ito *et al.*²⁹ pour un bain *electroless plating* avec une concentration élevée en hydrazine (2 M) et un rapport de concentrations molaires hydrazine/acétate de nickel de 28,2 ; la valeur de ce rapport étant dans notre cas de 12,5. La micrographie de la surface de l'échantillon Ni(6)/0,8 $\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (figure II.21b), réalisée en mode COMPO (image produite par les électrons rétrodiffusés avec détecteur à scintillation), met en évidence l'existence d'une microstructure aérée (îlots en forme d'étoiles) composée de nickel apparaissant en blanc-gris clair. X. Changrong *et al.*⁵⁰ observent également ce type de texture en déposant par *electroless plating* (bain à base d'hypophosphite) du nickel sur un substrat poreux Pd- Al_2O_3 . L'observation en coupe de la membrane Ni(6)/0,8 $\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en mode COMPO (figure II.22), permet de bien observer le contraste de composition entre le nickel et l'aluminium qui ont respectivement un numéro atomique de 28 et 13. En effet, il apparaît très clairement que le nickel a pénétré dans la porosité de la couche d'alumine- α d'un diamètre de pores moyen de 0,8 μm dont l'épaisseur est d'environ 25 μm jusqu'à atteindre la couche d'alumine- α dont le diamètre de pores est le plus élevé (12 μm). La frontière entre les deux couches d'alumine semble être tapissée par le nickel. Malgré cette pénétration, on observe la croissance d'un film de nickel compact d'une épaisseur approximative de 30 μm .

Les études préliminaires en test de perméation sur ce matériau ont mis en évidence un transport d'hydrogène non sélectif conforme avec la texture poreuse de la surface de l'échantillon observée en MEB (figure II.21). Un traitement thermique à haute température sous flux H_2/He avec un rapport molaire 1/14 (débit total de 150 mL/min) a été alors entrepris dans un premier temps à 700°C (rampe de montée en température 2°C/min, palier 1 heure) sur l'échantillon Ni(4)/5nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$.

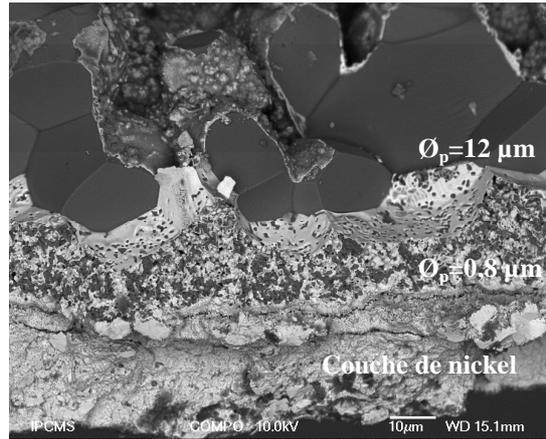


Figure II.22 : Image de MEB de la coupe transversale de la membrane Ni(6)/0.8µm-Al₂O₃-α avant traitement thermique

On observe en microscopie électronique à balayage (figure II.23a) à nouveau des cristallites en forme d'aiguille en surface, laissant présager une texture poreuse dans l'épaisseur de la membrane. L'épaisseur de la couche de nickel est évaluée à 10 µm (figure II.23b). Dini *et al.*⁴⁹ observent qu'un traitement thermique supérieur à 760 °C produit une structure recristallisée. Ainsi, nous avons entrepris dans un deuxième temps de soumettre l'échantillon Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α à un traitement sous flux réducteur à 900 °C (conditions expérimentales identiques au traitement à 700 °C).

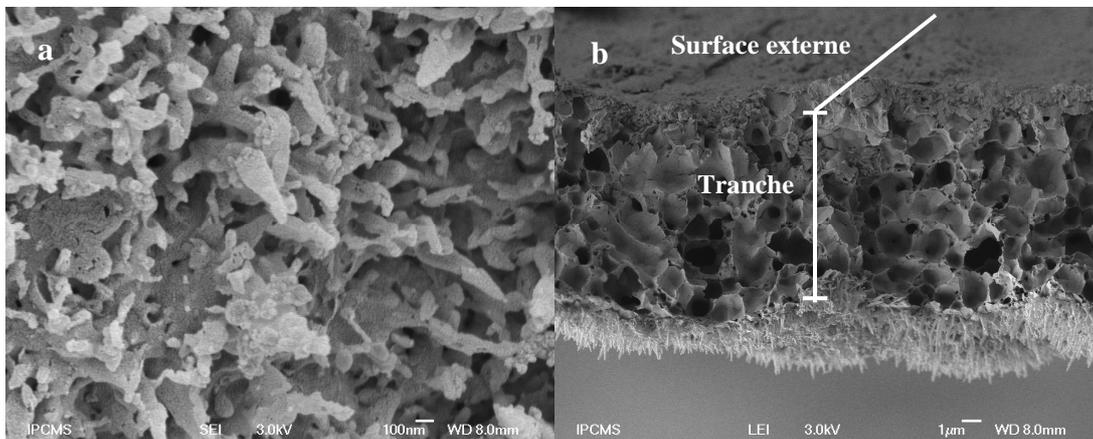


Figure II.23 : Images de MEB de la surface (a) et de la tranche (b) de la membrane Ni(4)/ 5nm-Al₂O₃-γ après traitement thermique à 700 °C

L'observation macroscopique de la couche montre que le traitement thermique conduit à un dépôt gris-clair satiné (Figure II.20b). Il semble que les « aiguilles de nickel » ait coalescé lors du traitement à haute température ; les figures II.24a et II.24b montrent une réorganisation de la surface attribuable au frittage du nickel avec une texture de type nodulaire mais aussi avec la présence de multiples cavités d'un diamètre compris entre 0,1

μm et $0,7 \mu\text{m}$. Une texture de surface tout à fait similaire a été observée par R.V. Siriwardane *et al.*⁵¹ sur une membrane céramique $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_3$ dopée par du nickel (40% en volume) et traitée à 575°C mettant en évidence une migration du nickel à la surface affectant de façon significative la morphologie et la rugosité de celle-ci ainsi que par D.-W. Kim *et al.*⁵² sur un système Pd-Cu-Ni obtenu par pulvérisation cathodique de Pd et Cu sur un support de nickel et traité jusqu'à 650°C .

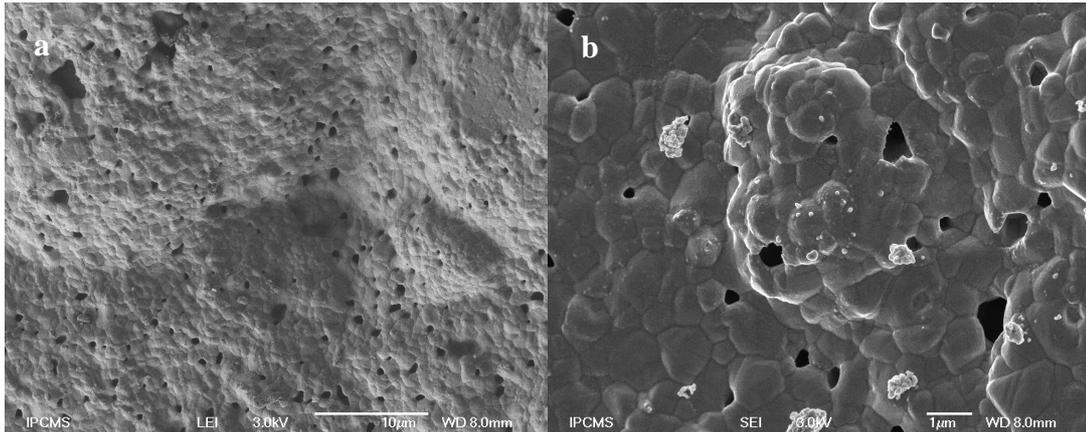


Figure II.24 : Images de MEB de la surface de la membrane Ni(6)/0,8 μm - Al_2O_3 - α après traitement thermique à 900°C

Dans notre cas, la couche formée, assimilable à un film, est uniquement constituée de nickel (mode COMPO) (figure II.25) et l'on remarquera sur la coupe transversale que dans l'épaisseur au niveau de la couche d'alumine- α ($\phi_p = 0,8 \mu\text{m}$), l'alumine est moins visible, probablement recouverte en partie par le nickel.

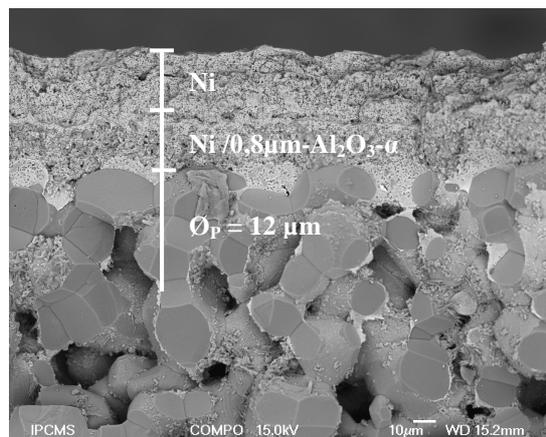


Figure II.25 : Image de MEB de la coupe transversale de la membrane Ni(6)/0,8 μm - Al_2O_3 - α après traitement thermique à 900°C

Ces résultats montrent que le traitement thermique à 900°C a clairement pour effet d'obtenir un matériau plus dense et est donc adopté pour l'ensemble des membranes préparées qui seront caractérisées dans les paragraphes suivants. L'intérêt de prétraiter les membranes à haute température sous flux d'hydrogène dilué permettra également de s'assurer de la stabilité thermique de ces matériaux composites lors des tests de permselectivité à l'hydrogène.

Dans les paragraphes suivants, nous décrirons pour chacune des membranes synthétisées la morphologie de la surface et de l'épaisseur de la couche de nickel observée en microscopie électronique à balayage.

II.6.2 Membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ avec x = 1, 4 et 8 traitements *electroless plating*

Après un traitement *electroless plating* et traitement thermique à 900 °C, la membrane Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ présente une couche dont la surface est uniforme. La photographie (figure II.26), après casse de l'échantillon, permet de visualiser la couche métallique avec ce que nous appellerons la face interne et la face externe (côté céramique). On note que le nickel n'a quasiment pas diffusé dans l'épaisseur du support céramique qui garde sa couleur blanche.

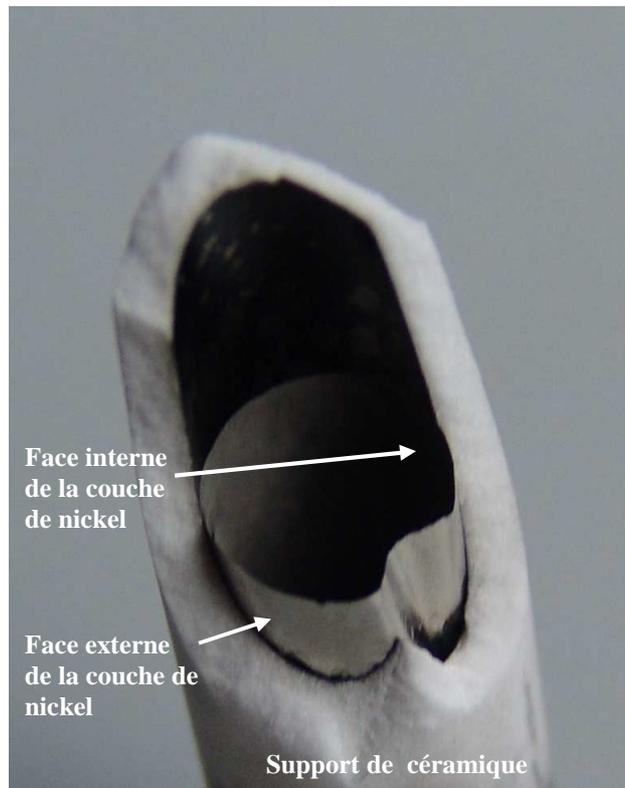


Figure II.26 : Photographie de la membrane Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ après un seul traitement *electroless plating* et traitement thermique à 900 °C

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent que la surface de la couche de Ni (face interne) est de moins en moins uniforme au fur et à mesure que le nombre de traitements augmente (figure II.27) et que la texture de la face externe est la plus accidentée à l'issue des 8 traitements *electroless plating* (figure II.28) mettant en évidence un désagrégement de la surface. La qualité d'adhésion du film de nickel sera discutée dans le paragraphe II.8.

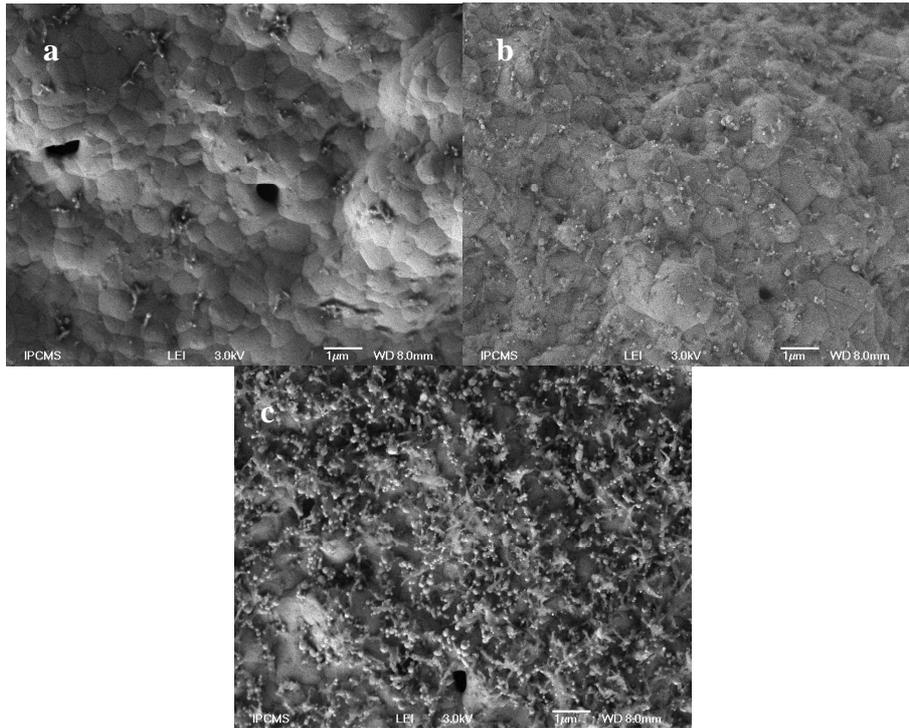


Figure II.27 : Images de MEB de la face interne de la couche de nickel pour Ni(1)/5nm-Al₂O₃- γ (a), Ni(4)/5nm-Al₂O₃- γ (b) et Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ (c)- traitées à 900°C (1h)

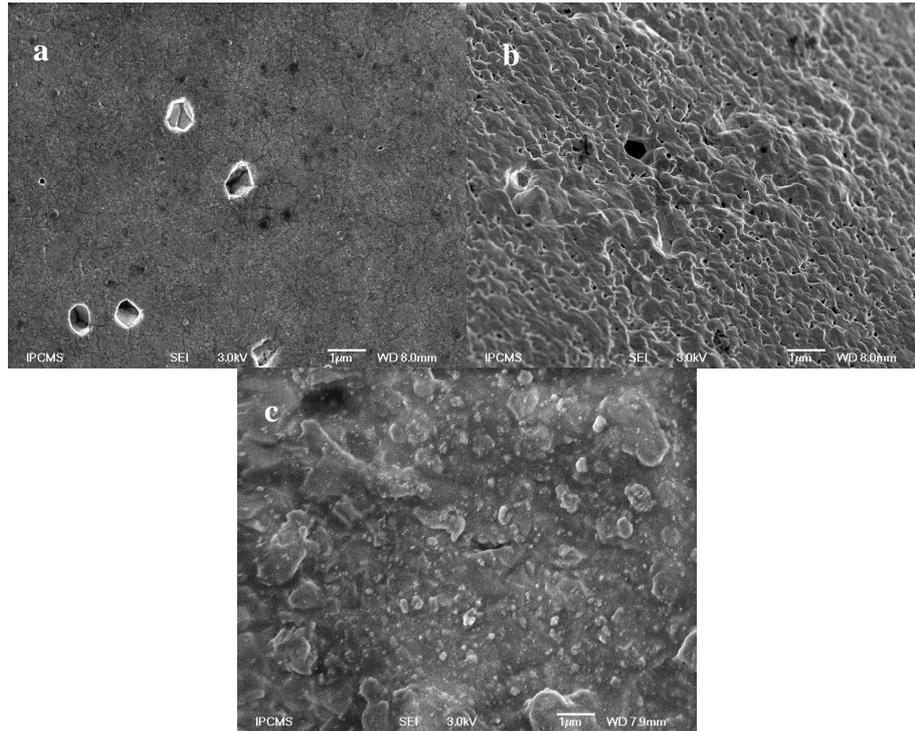


Figure II.28 : Images de MEB de la face externe de la couche de nickel pour Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ (a), Ni(4)/5nm-Al₂O₃-γ (b) et Ni(8)/5nm-Al₂O₃-γ (c)- traitées à 900°C (1h)

On observe cependant sur les micrographies prises en coupe transversale (mode SEI et COMPO) (figure II.29) une importante croissance du dépôt de métal ce qui, d'une part, valide la formulation du bain d'*electroless plating* choisie et d'autre part, démontre l'effet catalytique du nickel. En effet, après le dépôt d'une couche nickel d'une épaisseur évaluée à 1,2-2,3 µm à l'issue du premier traitement (figure II.29a,a'), l'épaisseur continue à croître dans le temps jusqu'à atteindre 8-12 µm au bout de 4 *electroless plating* (figure II.29b,b') et 37-43 µm à l'issue de 8 *electroless plating* (figure II.29c,c'). Ainsi, le dépôt de nickel peut être dite autocatalytique. Nous observons également la présence de fractures longitudinales à la surface du support pour ce dernier échantillon. La morphologie dans l'épaisseur de la couche de nickel est très aérée et de type granulaire. En effet, nous n'observons pas de croissance colonnaire comme cela est parfois décrit dans la littérature lors de dépôts par *electroless plating*, notamment par Q.l. Rao *et al.*²⁸ pour un film Ni-B sur de l'acier. Remarquons que pour la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃-γ, l'échantillon a été coupé avec une lame métallique, ne faisant plus apparaître l'aspect poreux de la couche.

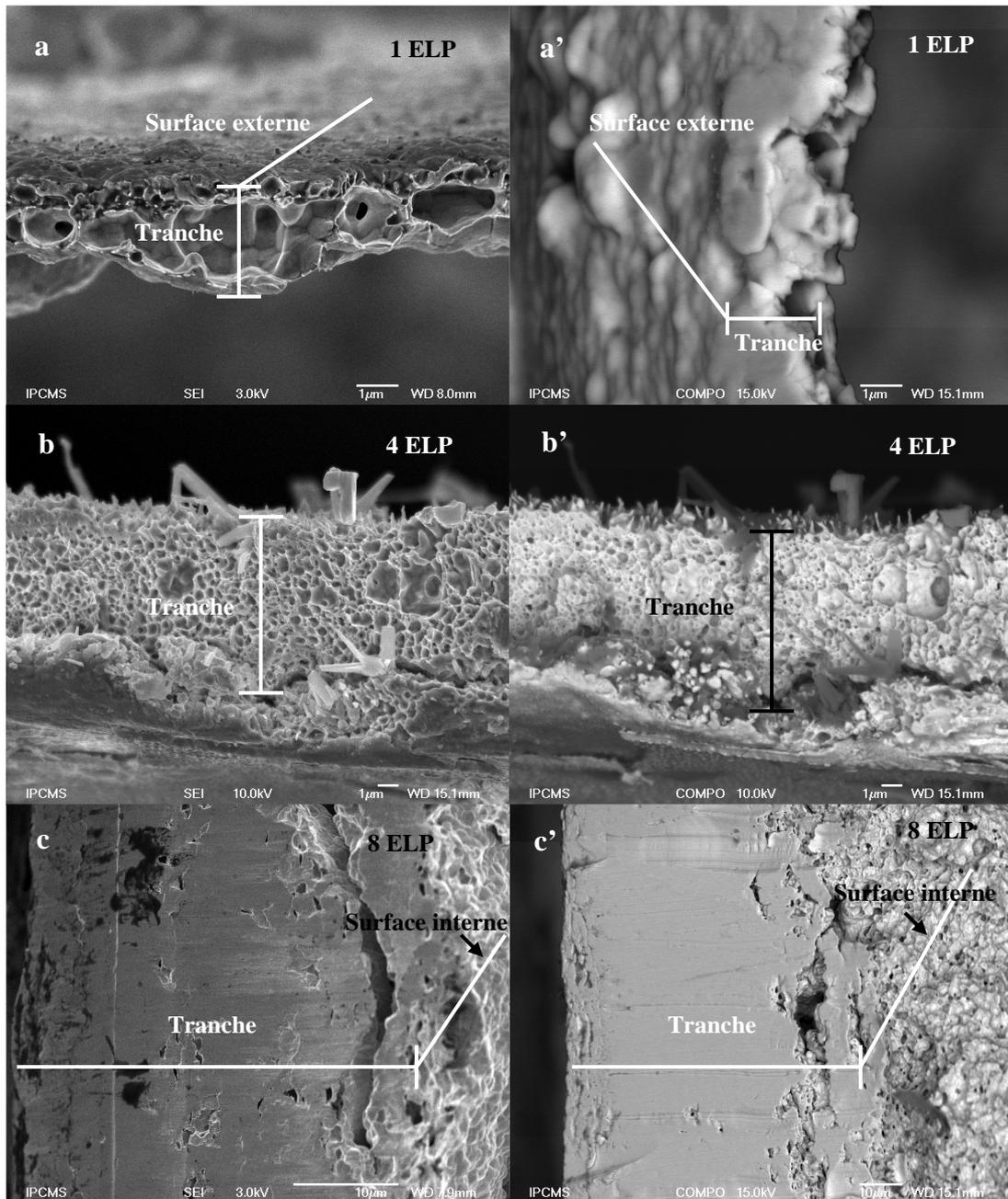


Figure II.29 : Images de MEB des coupes transversales des couches de nickel préparées par 1 (a,a'), 4 (b,b') et 8 (c,c') traitements *electroless plating* sur le support $5\text{nm-Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ en mode SEI (a,b,c) et COMPO (a',b',c') et traitées à $900^\circ\text{C}(1\text{h})$

II.6.3 Membrane Ni(6)/ $0,1\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$

Pour cette membrane, le choix du nombre de traitements *electroless plating* (6 *electroless plating*) a été conditionné par le fait que nous voulions obtenir une couche de nickel suffisamment épaisse et du même ordre de grandeur que celles décrites par la suite.

La micrographie de la face interne (figure II.30a) présente une microstructure en îlots, comparable à celle obtenue par C.K. Lin *et al.*²⁴ sur la surface de disques préparés par

electroless plating de nickel (agent réducteur : hypophosphite de sodium) sur des substrats d'acier. Cette morphologique est comparable à celle observée sur la membrane Ni/5nm-Al₂O₃- γ attribuable au même mode de croissance du nickel pendant le processus de dépôt autocatalytique. La face externe (figure II.30b) présente une texture en forme de maillage présentant quelques similitudes avec la texture particulière du support. L'épaisseur de la couche à l'issue des 6 traitements *electroless plating* est évaluée à 26 μ m (figure II.30c).

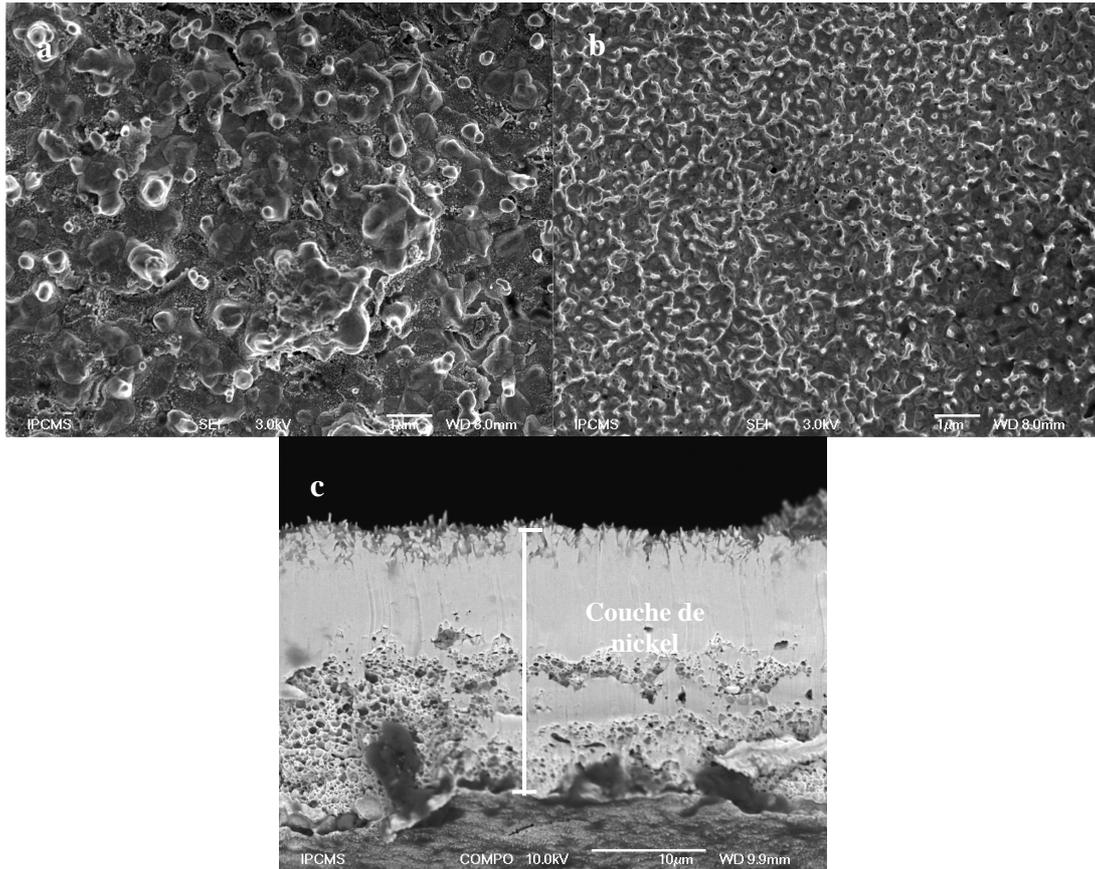


Figure II.30 : Images de MEB de la face interne (a) de la face externe (b) et coupe transversale (c) de la couche de nickel pour la membrane Ni(6)/0,1 μ m-Al₂O₃- α traitée à 900°C (1h)

II.6.4 Membranes Ni(x)/0,8 μ m-Al₂O₃- α avec x = 4 et 6

La membrane Ni(4)/0,8 μ m-Al₂O₃- α présente en surface une texture plutôt compacte (figure II.31a et a') similaire à celle commentée plus haut sur l'échantillon Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α avec la présence de quelques cavités dont le diamètre maximal est de 0,5 μ m, et composée uniquement de nickel (figure II.31a''). Sur la tranche de la couche de nickel dont l'épaisseur est évaluée à 25 μ m pour Ni(4)/0,8 μ m-Al₂O₃- α (figure II.31b) et 31-37 μ m pour Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α , on note également une morphologie très aérée avec des cavités de différentes tailles (figure II.31b' et b'') résultant du traitement thermique à 900°C car avant ce traitement, la texture paraissait nettement plus compacte.

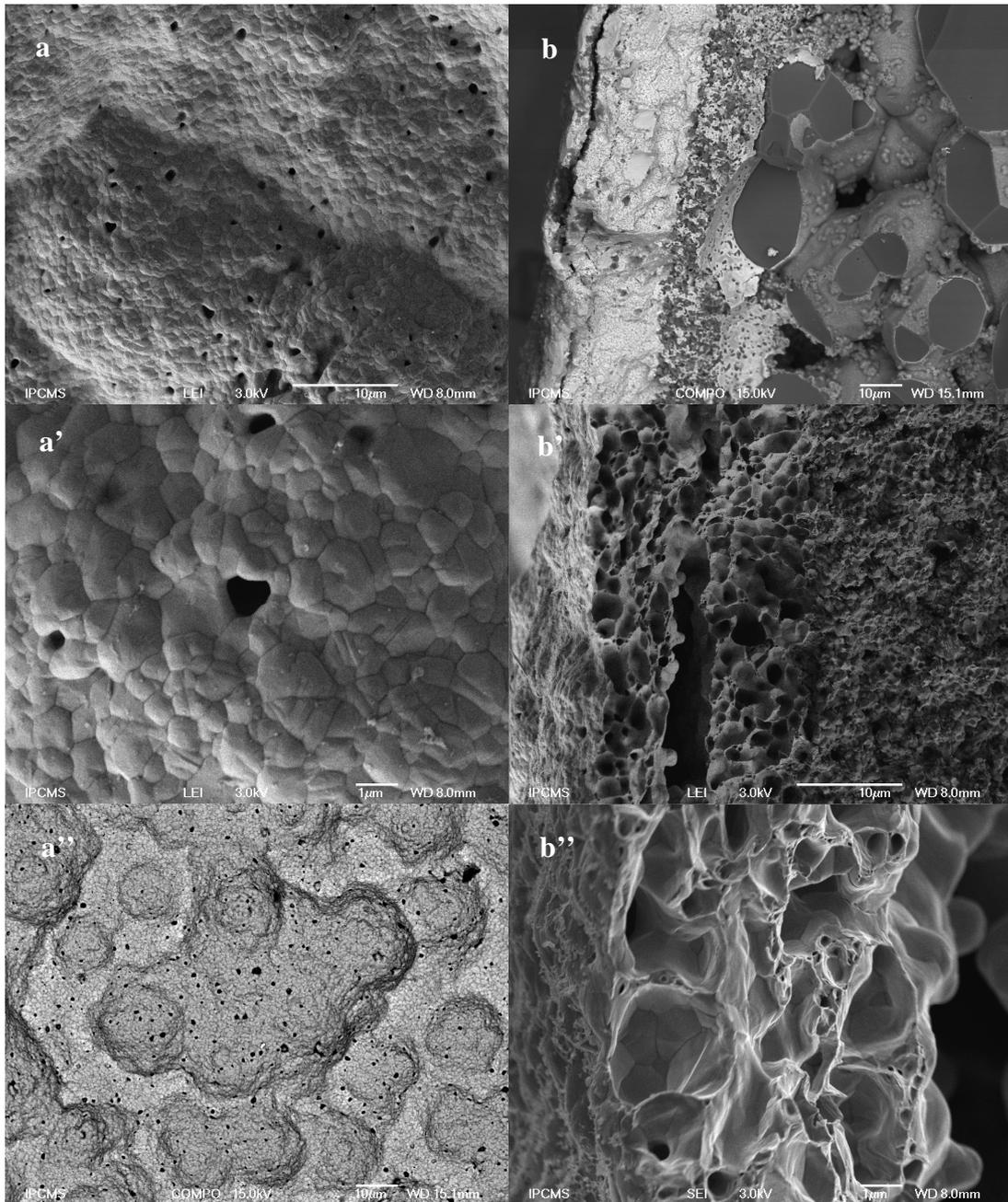


Figure II.31 : Images de MEB de la face interne (a,a',a'') et de la tranche (b,b',b'') de la membrane Ni(4)/0,8µm-Al₂O₃-α traitée à 900°C (1h)

II.6.5 Membranes Ni(6)/50nm-ZrO₂ et Ni(6)/0,1µm-ZrO₂

Sur la face interne de la membrane Ni(6)/50nm-ZrO₂, on observe de façon très distincte des fissures (*cracks*) qui sont perpendiculaires à la surface de la membrane composée de nickel (voir figure II.32a). Q. Chang *et al.*⁵³ observent ce même type de fissures transverses à la surface d'une membrane zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium (YSZ) déposée sur de l'alumine-α ($\phi_p = 2,89 \mu\text{m}$). Dans ce type de structures multicouches, les fissures peuvent être générées par des contraintes liées à l'écart important des coefficients d'expansion entre la couche déposée et le support ou à la différence de vitesse de frittage lors du traitement

thermique. Dans notre cas, la seconde hypothèse peut être retenue car, d'une part, le coefficient d'expansion thermique linéaire du nickel ($13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est relativement proche de celui de la zircone ($10,3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et d'autre part, rappelons que la température de traitement initial de la couche de zircone d'un diamètre de pores moyen de 50 nm n'était que de 750°C . Ainsi, le traitement thermique auquel est soumise la membrane à 900°C a probablement pour effet un frittage de la couche de zircone avec une vitesse de retrait suffisamment importante pour générer des fissures dans cette couche mais aussi dans celle du nickel déposé. Cet argument peut être conforté par le fait que la membrane Ni(6)/ $0,1\mu\text{m-ZrO}_2$, dont le support ZrO_2 est fritté à plus hautes températures (1250°C) ne présente en surface aucune fissure de cette nature (figure II.32b). Cependant, l'observation par MEB de la face externe (figure II.33) pour les deux échantillons de membranes montre que ce type de fissures n'apparaît pas. Les micrographies en coupe transversale (figure II.34) font apparaître clairement les 6 étapes de dépôt. L'épaisseur de la couche de nickel est équivalente pour chacun des deux supports et évaluée à $38 \mu\text{m}$ et $32 \mu\text{m}$ respectivement pour Ni(6)/ 50nm-ZrO_2 et Ni(6)/ $0,1\mu\text{m-ZrO}_2$.

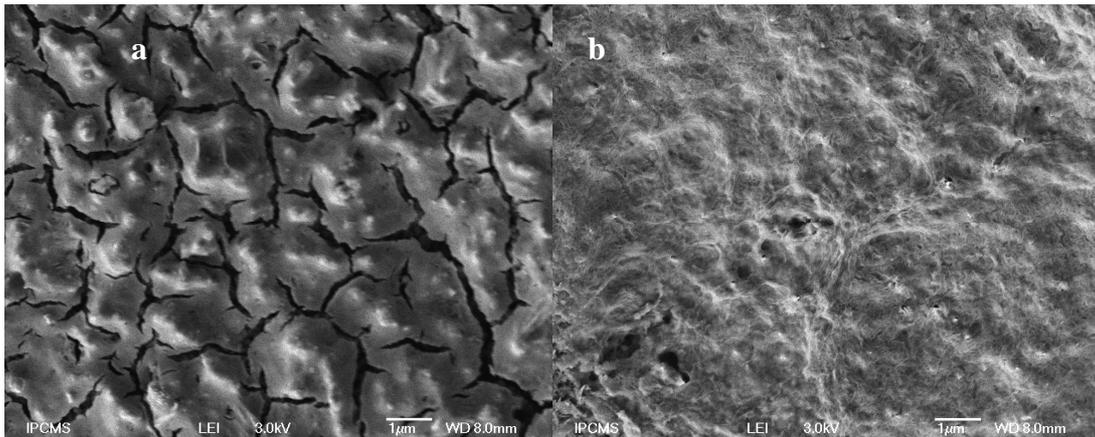


Figure II.32 : Images de MEB de la face interne de la couche de nickel pour Ni(6)/ 50nm-ZrO_2 (a) et Ni(6)/ $0,1\mu\text{m-ZrO}_2$ (b)

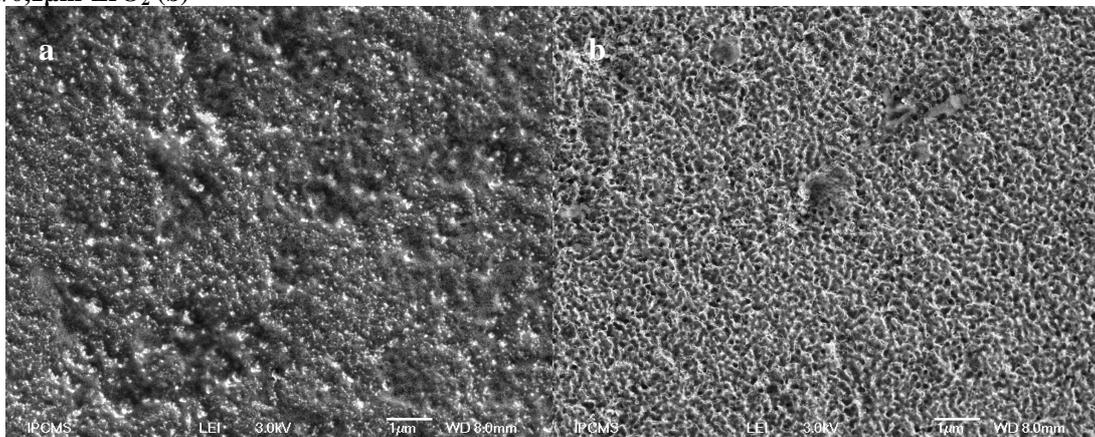


Figure II.33 : Images de MEB de la face externe de la couche de nickel pour Ni(6)/ 50 nm-ZrO_2 (a) et Ni(6)/ $0,1\mu\text{m-ZrO}_2$ (b)

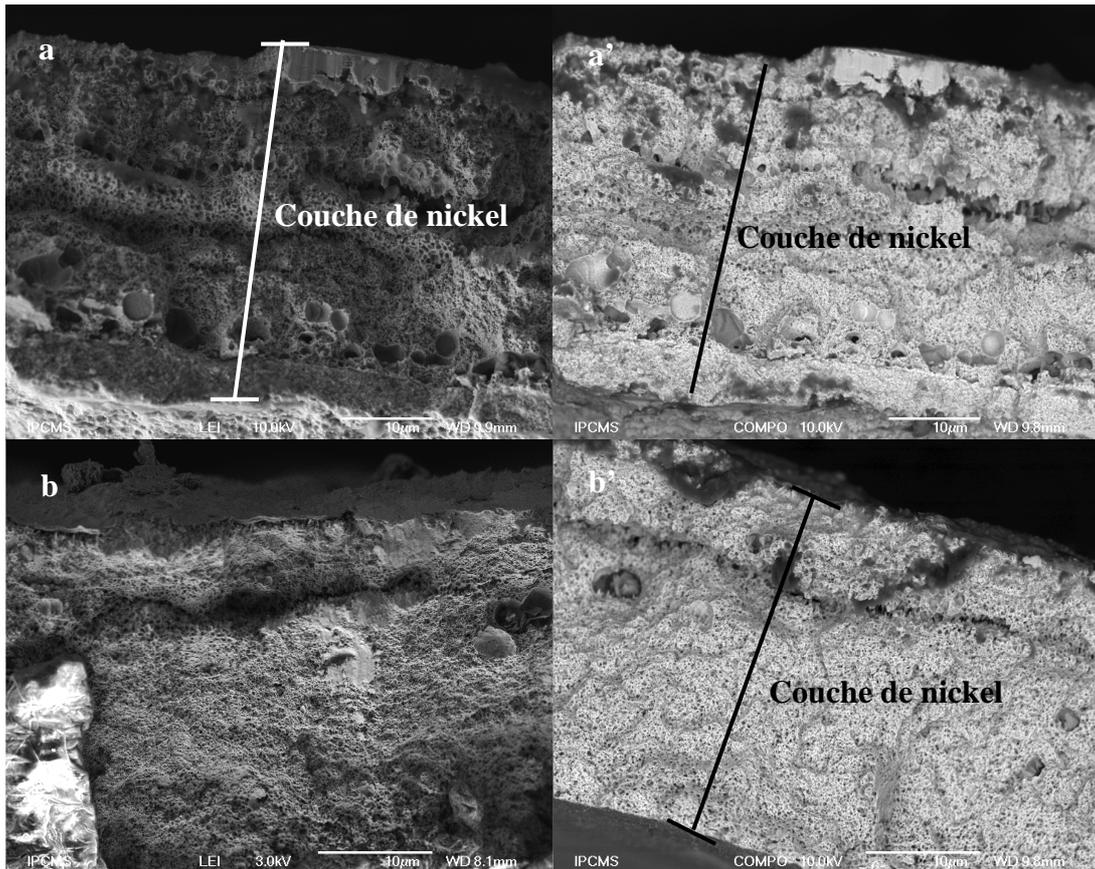


Figure II.34 : Images de MEB en vue transversale de la couche de nickel pour Ni(6)/50nm-ZrO₂ (a,a') et Ni(6)/0,1µm-ZrO₂ (b,b') en mode LEI et COMPO

II.6.6 Epaisseur de dépôts de nickel

Le tableau II.5. donne en résumé les épaisseurs de la couche de nickel estimées par MEB et calculées à partir de la prise en masse pour l'ensemble des membranes synthétisées. On note pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ une bonne adéquation entre l'épaisseur de la couche de nickel estimée par MEB et celle estimée par la prise en masse, compatible avec une faible pénétration du nickel dans le support. Pour les membranes Ni(x)/0,8µm-Al₂O₃-α dont le support est le plus poreux, on observe une différence d'environ 8,7 µm, représentant une masse importante de nickel, quelque soit le nombre de traitements *electroless plating* montrant que la pénétration du nickel s'effectue dès le premier traitement. A l'issue des 6 traitements *electroless plating*, les membranes, dont le support est composé de zircone, présentent une couche de nickel dont l'épaisseur est tout à fait comparable à celle de la membrane Ni(6)/0,1µm-Al₂O₃-α, c'est-à-dire de l'ordre de 32-38 µm ; ce qui correspond, compte tenu du fait que la consommation du complexe Ni-hydrazine est la plus importante lors des 120 premières minutes du traitement *electroless plating*, à une vitesse de dépôt de 2,7-3,2 µm/h (0,74-0,88 nm/s). Cette valeur est tout à fait conforme aux données de la

littérature, qui lorsque l'hydrazine est l'agent réducteur, donne des vitesses de croissance de dépôt de nickel allant de 0,75 nm/s³⁰ à 3 nm/s²⁹.

Membrane	Nombre de traitements <i>Electroless plating</i>	Epaisseur de la couche de nickel (µm)	Epaisseur estimée (*) (µm)
Ni/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	1	1,2-2,3	3,2
	4	8-12	12,2
	8	37-43	36
Ni/0,1µm-Al ₂ O ₃ -α	6	26	33,1
Ni/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	1	-	5,9
	4	25	33,7
	6	31-37	45,7
	6(**)	25-27	-
Ni/50nm-ZrO ₂	6	38	29,9
Ni/0,1µm-ZrO ₂	6	32	33

(*) calculée à partir de la prise en masse (masse volumique du nickel : 8,9 g/cm³), (**) Sans traitement thermique

Tableau II.5 : Epaisseur de la couche de nickel estimée par MEB et calculée à partir de la prise en masse pour les différentes membranes (après traitement à 900°C sauf pour **)

II.6.7 Pureté des couches déposées sur les supports

La pureté des couches de nickel a été évaluée sur la totalité de l'épaisseur des films déposés grâce à l'analyse EDX, couplé au MEB. Selon les échantillons, les éléments détectés sont le carbone, l'oxygène (ces deux éléments n'entrant pas dans la quantification), le nickel, l'étain, le palladium et l'aluminium.

L'analyse élémentaire de l'épaisseur de la couche déposée en fonction du nombre de traitements *electroless plating* (figure II.35) pour l'échantillon Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ montre que le film de plus faible épaisseur correspondant à un traitement *electroless plating* est majoritairement composé de nickel mais aussi que le palladium et l'étain, provenant de l'étape d'activation de la surface d'alumine, sont présents. Ceci est typiquement lié au fait que l'épaisseur de la couche est très fine d'une part (1,5-2,5 µm) et que celle-ci, d'autre part, recouvre l'alumine-γ. De la même façon, lorsque des stabilisants secondaires sont ajoutés au bain d'*electroless plating*, la présence d'autres éléments (Pb, Cu par exemple) est détectée à des concentrations significatives dans les couches métalliques.

Nombre de traitement(s) <i>Electroless plating</i> (x)	Pourcentage atomique (%)		Éléments détectés
	Ni	Sn	
1	97,01	2,99	C, O, Ni, Sn, Al, Pd
4	99,08	0,92	C, O, Ni, Sn
8	99,72	0,28	C, O, Ni, Sn

Tableau II.6 : Analyse EDX dans l'épaisseur de la couche de nickel pour les échantillons Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ après traitement à 900°C

Lorsque le nombre de traitements *electroless plating* augmente, le nickel et l'étain sont les seuls métaux détectés. On peut donc supposer une diffusion plus aisée de l'étain dans le nickel, ayant lieu probablement lors du traitement thermique, alors que le palladium reste ancré dans l'alumine.

Les données du tableau II.7, donnant les pourcentages atomiques en Ni et Sn pour l'échantillon Ni(4)/5nm-Al₂O₃-γ en fonction de la zone d'analyse c'est-à-dire sur la surface interne, dans l'épaisseur et sur la surface externe (côté céramique) du film de nickel, confirment cette hypothèse.

Lieu d'analyse	Pourcentage atomique (%)		Eléments détectés
	Ni	Sn	
Surface interne	98,94	1,06	C, O, Ni, Sn
Tranche	99,08	0,92	C, O, Ni, Sn
Surface externe	99,15	0,85	C, O, Ni, Sn

Tableau II.7 : Analyse EDX de la couche de nickel pour l'échantillon Ni(4)/5 nm-Al₂O₃-γ

En effet, bien que les teneurs en étain soient équivalentes, on observe que le pourcentage atomique d'étain est plus important en surface interne que dans l'épaisseur du film et que sur la surface externe. Ceci montre que l'étain a probablement diffusé vers la surface à travers le film de nickel. La non-détection du palladium dans la surface externe (côté céramique) montre que le palladium est bien resté dans le support d'alumine-γ. Les multicouches (6 et 8 traitements) de nickel préparés sur les différents supports ont toutes une pureté en nickel en pourcentage atomique comprise entre 99,6% et 99,7% avec pour principale impureté l'étain, soit en pourcentage massique une pureté de 99,2%-99,3%. Cette pureté est très élevée comparativement aux systèmes Ni-P et Ni-B préparés respectivement à partir d'hypophosphite de sodium (NaH₂PO₂) et de borohydrure de sodium (NaBH₄) ayant une teneur en phosphore et en bore en général comprise entre 6 et 9% et de 4 à 6%. Les travaux de K. Ito *et al.*²⁹ montrent également que pour des films de nickel préparés par *electroless plating* avec pour agent réducteur l'hydrazine et déposé sur des plaques de cuivre, le pourcentage en masse totale d'impuretés est faible et n'excède pas 0,4% avec des teneurs en carbone et azote, déterminées par analyse de gaz, de 0,04% et 0,25%. En effet, la littérature relate la présence de gaz occlus (N₂, H₂) dans les films de nickel non traités thermiquement provenant de l'oxydation de l'hydrazine expliquant la présence d'azote et de la réduction de l'eau par l'hydrazine réducteur formant l'hydrogène. Des teneurs massiques de 0,054% pour N₂, 0,001 pour H₂⁴⁹ et de 10 et 300 ppm en hydrogène et azote⁵⁴ sont observées. Dans notre cas, le traitement thermique a probablement extrait de la couche déposée les gaz occlus présents à l'issue de la préparation bien que l'atmosphère contrôlée dans laquelle a lieu ce traitement contienne de l'hydrogène. Ce point sera rediscuté dans le chapitre III.

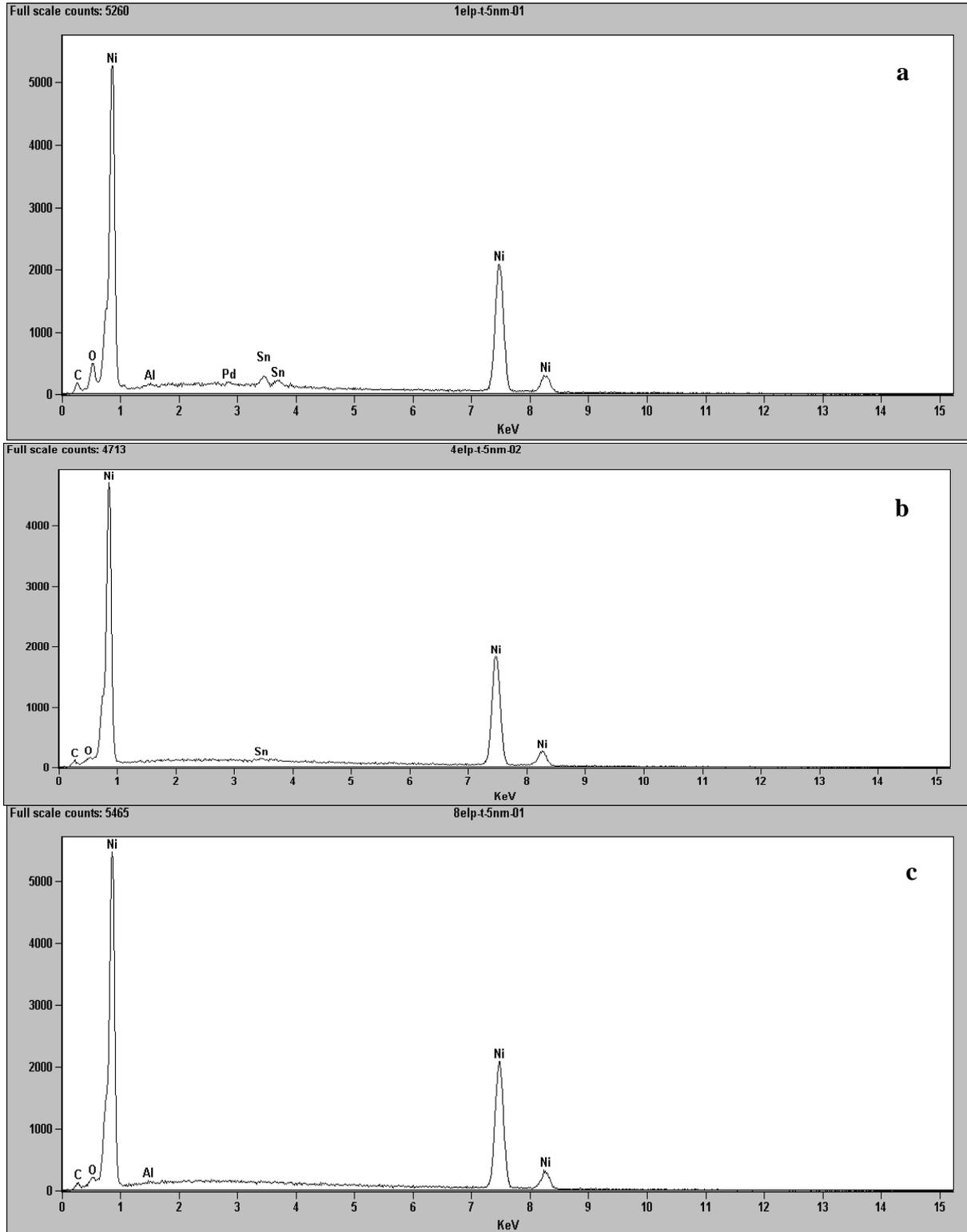


Figure II.35 : Analyses EDS réalisées sur la tranche des couches de nickel déposées sur le support 5nm- Al_2O_3 par 1 traitement *electroless plating* (a), 4 traitements *electroless plating* (b) ou 8 traitements *electroless plating* (c)

II.7 Etude structurale des membranes par diffraction des rayons X

Tout comme les supports, les échantillons de membranes composites de nickel ont été soumis au faisceau de rayons X (raie $K\alpha$ du cuivre, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) avec un angle de balayage (2θ) de $10-80^\circ$, un pas (2θ) de $0,05^\circ$ et un temps de pose de 2,0 s.

Les figures II.36 et II.37 donnent respectivement les diffractogrammes de rayons X des échantillons de membranes supportées $Ni(x)/5nm-Al_2O_3-\gamma$ ($x = 1, 4, 8$) et $Ni(x)/0,8\mu m-Al_2O_3-\alpha$ ($x = 1, 4, 6, 6^*(\text{sans traitement})$). On remarque pour l'ensemble des échantillons, que 3 raies principales de diffraction ont été détectées correspondant à la phase nickel cubique à faces centrées (Fm3m) (fiche JCPDS : 4-850, paramètre de maille $a = 3,5238 \text{ \AA}$) et attestant donc de la seule présence de nickel métallique après dépôt par *electroless plating* et après traitement thermique à haute température ($900^\circ C$) sous atmosphère contrôlée. A l'exception de l'échantillon de membrane $Ni(8)/5nm-Al_2O_3-\gamma$, on note que plus l'épaisseur de dépôt du nickel est importante (x élevé) plus l'intensité du signal du diffractogramme est grande mais aussi plus les pics de diffraction sont déplacés vers la droite (2θ élevé) correspondant à un paramètre de maille décroissant (exemple pour $Ni(x)/5 \text{ nm}-Al_2O_3-\gamma$, $a = 3,542 \text{ \AA}$ pour $x = 1$, $a = 3,539 \text{ \AA}$ pour $x = 4$ et $a = 3,516 \text{ \AA}$ pour $x = 8$). Le diffractogramme de l'échantillon $Ni(6)/0,8 \mu m-Al_2O_3-\alpha$ (Figure II.37d) sans traitement thermique, confirme que la phase métallique de nickel (paramètre de maille $a = 3,509 \text{ \AA}$) est obtenue dès l'issue du traitement *electroless plating*.

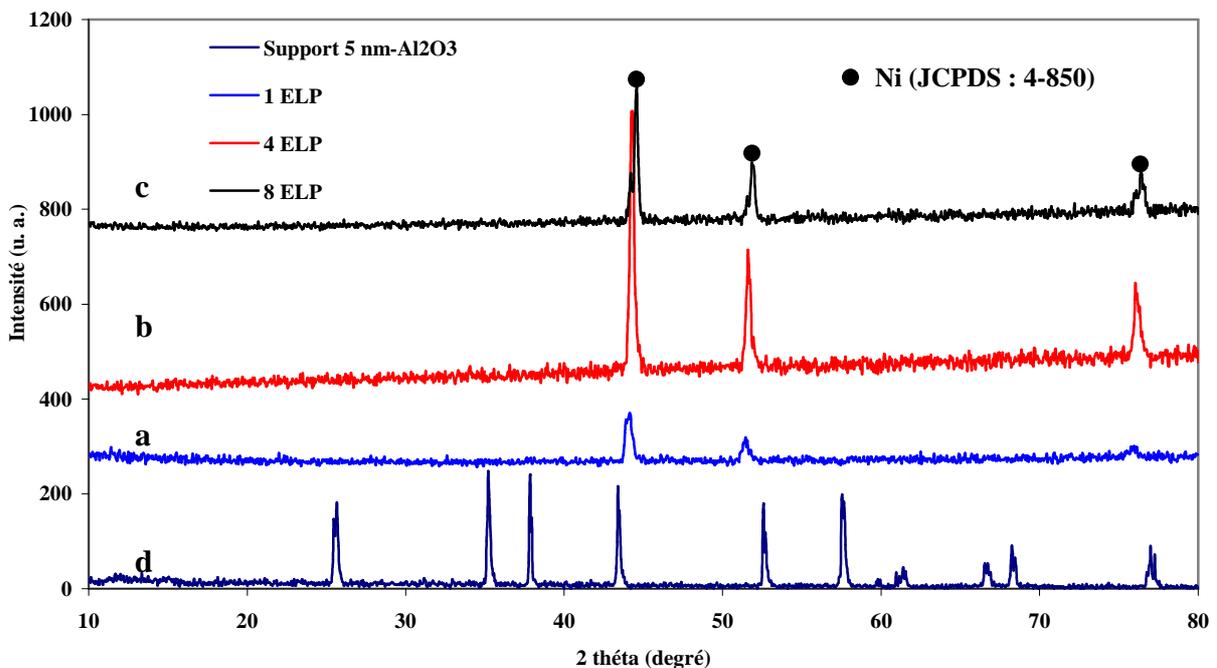


Figure II.36 : Diffractogrammes des rayons X pour les membranes $Ni(x)/5nm-Al_2O_3-\gamma$ ($x = 1, 4$ et 8) et le support $5nm-Al_2O_3-\gamma$

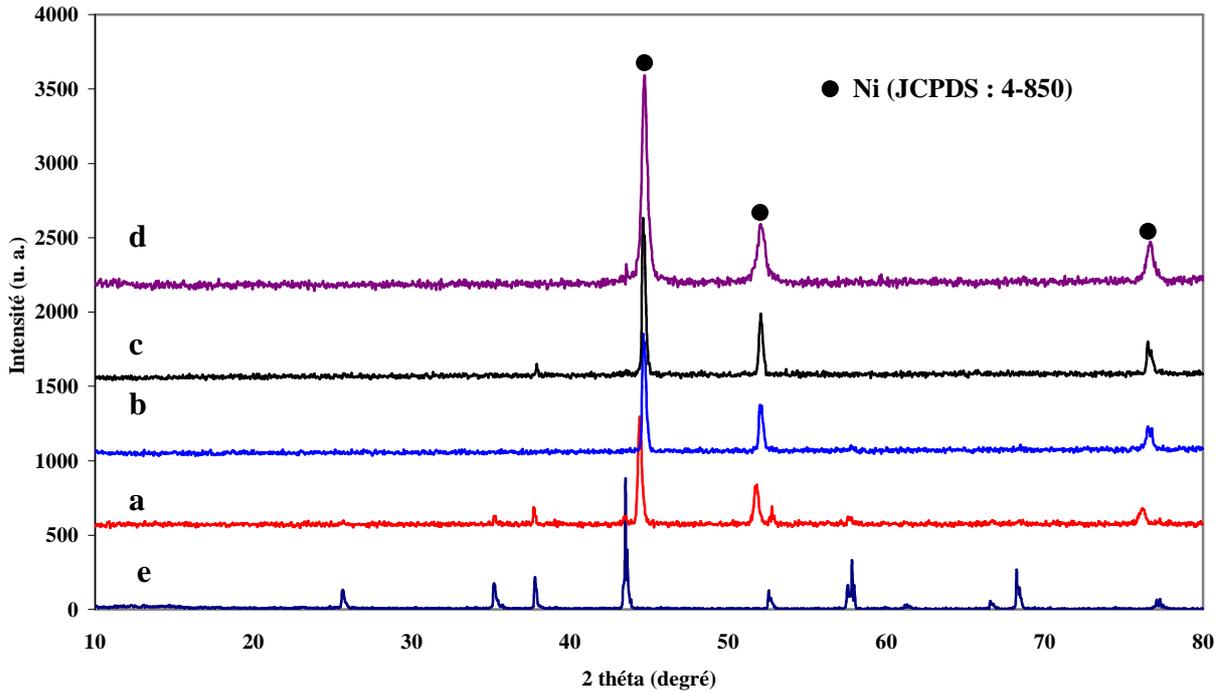


Figure II.37: Diffractogrammes des rayons X pour les membranes Ni(1)/0,8 μ m-Al₂O₃- α (a), Ni(4)/0,8 μ m-Al₂O₃- α (b), Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α (c), Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α sans traitement thermique (d) et le support 0,8 μ m-Al₂O₃- α (e)

La figure II.38 donne les diffractogrammes des échantillons des membranes Ni(6)/0,1 μ m-Al₂O₃- α , Ni(6)/0,1 μ m-ZrO₂ et Ni(6)/50nm-ZrO₂ ainsi que leur support. Tout comme pour les précédents échantillons, l'unique phase détectée est le nickel métallique avec un paramètre de maille de 3,539 Å pour Ni(6)/0,1 μ m-Al₂O₃- α , 3,546 Å pour Ni(6)/50nm-ZrO₂ et 3,550 Å pour Ni(6)/0,1 μ m-ZrO₂. La très faible intensité des pics de diffraction de l'échantillon de membrane Ni(6)/50nm-ZrO₂, confirmée par l'acquisition de plusieurs diffractogrammes, peut être éventuellement corrélée à la texture particulière de cet échantillon (présence de nombreuses fissures en surface).

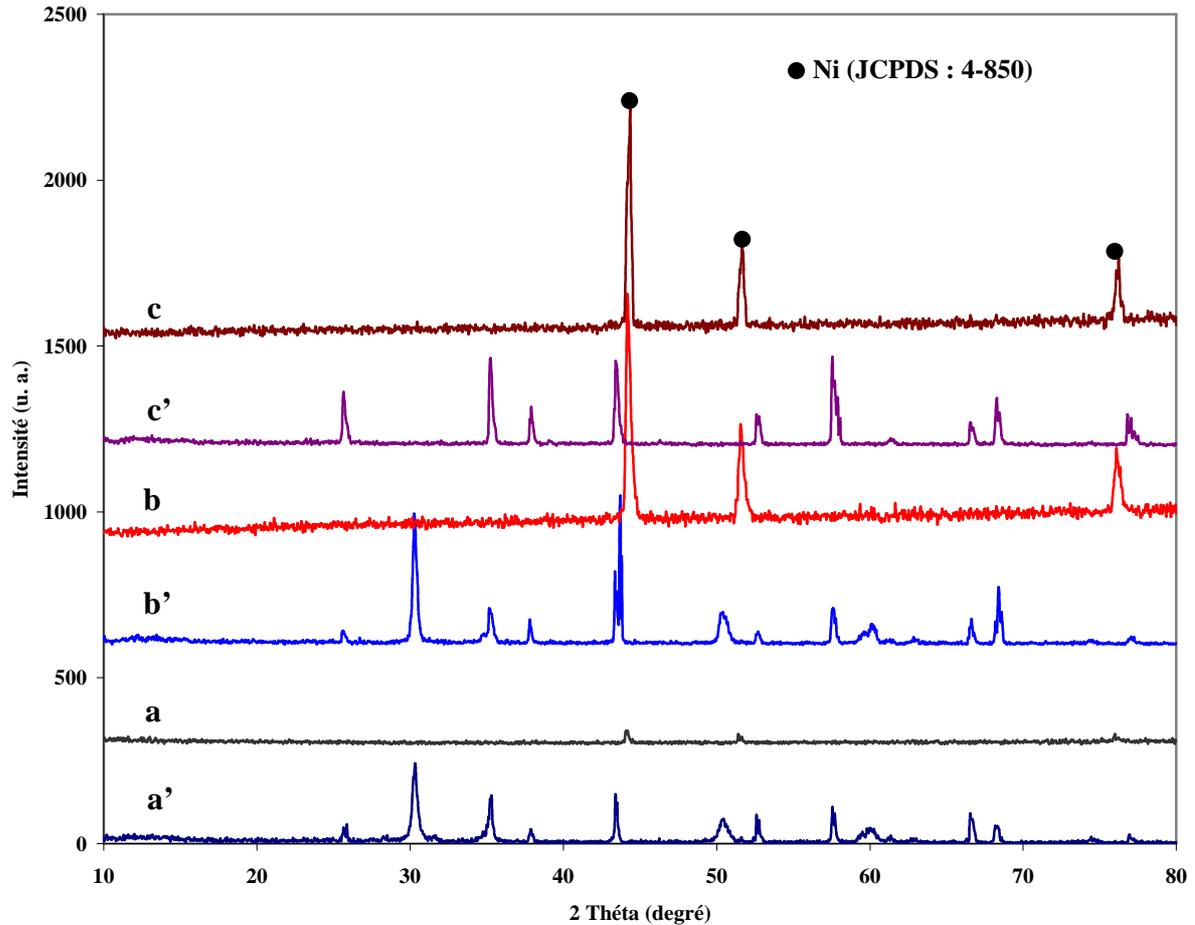


Figure II.38 : Diffractogrammes des rayons X pour les membranes Ni(6)/0,1µm-Al₂O₃-a (a), Ni(6)/50nm-ZrO₂ (b), Ni(6)/0,1µm-ZrO₂ (c) et leurs supports respectifs (a', b', c')

Détermination de la taille des cristallites de nickel par diffraction de rayons X

Pour évaluer la taille moyenne des cristallites des films de nickel, l'analyse de l'élargissement des raies de diffraction, inversement proportionnelle à la dimension des cristallites, par la formule de Debye Scherrer, est utile (voir Chapitre IV). Cette méthode s'applique dans notre cas ; les tailles de cristallites de nickel rentrant dans la gamme de validité d'utilisation de la formule de Debye-Scherrer (10 nm -100 nm)^{55 56}. La taille moyenne des cristallites est calculée sur l'élargissement des raies (111) et (200) du nickel aux distances réticulaires respectives de 2,034 Å et 1,762 Å. Les résultats pour l'ensemble des membranes sont reportés dans le tableau II.8 en distinguant, bien que la DRX soit une technique de bulk, la taille des cristallites de nickel sur la face interne du film de nickel et sur la face en contact avec le support céramique (externe).

Membrane	Nombre de traitements <i>electroless plating</i>	Face	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic
			Taille de cristallite (nm)	Taille de cristallite (nm)
Ni /5nm-Al ₂ O ₃ -γ	1	Interne	17	18
		Externe	19	17
	4	Interne	29	27
		Externe	27	27
	8	Interne	34	29,5
		Externe	25	25
Ni /0,1μm-Al ₂ O ₃ -α	6	Interne	26	27,5
		Externe	20	20
Ni /0,8μm- Al ₂ O ₃ -α	1	Interne	31	23,5
	4	Interne	33	29,5
	6	Interne	34	33
	6	Interne (*)	23	17,5
Ni /50nm-ZrO ₂	6	Interne	32	32,5
		Externe	35	27,5
Ni /0,1μm-ZrO ₂	6	Interne	27	23
		Externe	29	26

Tableau II.8 : Evaluation de la taille moyenne des cristallites de nickel par diffraction de rayons X (formule de Debye Scherrer) pour les différentes membranes préparées (* : sans traitement thermique)

Rappelons que la taille de cristallites issues de la diffraction des rayons X correspond à la longueur de cohérence pour un cristal parfait. On peut donc dire que la taille des cristallites donnée dans le tableau II.8. est au moins égale à la taille effective du grain.

On remarque :

- que la taille des cristallites de nickel croît avec le nombre de traitements *electroless plating* appliqués aux supports 5nm-Al₂O₃-γ et 0,8μm-Al₂O₃-α et de façon beaucoup plus significative pour le support 5nm-Al₂O₃-γ avec une taille de cristallites de nickel doublée de 1 *electroless plating* (17 nm) à 8 *electroless plating* (34 nm)

- que le traitement thermique, comme le suggérait les observations en MEB, a pour effet une augmentation de la taille des cristallites de nickel de 23 nm à 34 nm.

- que sur les deux supports de nature chimique différente (Al₂O₃-α et ZrO₂) avec cependant un diamètre de pores moyen identique (0,1 μm), la taille des cristallites de la couche de nickel est équivalente (environ 26 nm) et inférieure à celles obtenues sur tous les autres supports qui ont une valeur quasi-commune de 34 nm.

II.8 Adhérence des films de nickel sur les différents supports

L'observation macroscopique des membranes nous renseigne de façon visuelle sur la pénétration du nickel dans le support céramique mais aussi sur l'adhérence du film de nickel

sur les divers supports céramiques. Pour la membrane Ni/5nm-Al₂O₃- γ , on constate qu'à l'issue du premier traitement *electroless plating*, le film de nickel déposé est très uniforme (figure II.39a). Au fur et à mesure des traitements et donc de l'augmentation de l'épaisseur du dépôt, les films formés sont moins uniformes (figure II.39b et II. 39c).

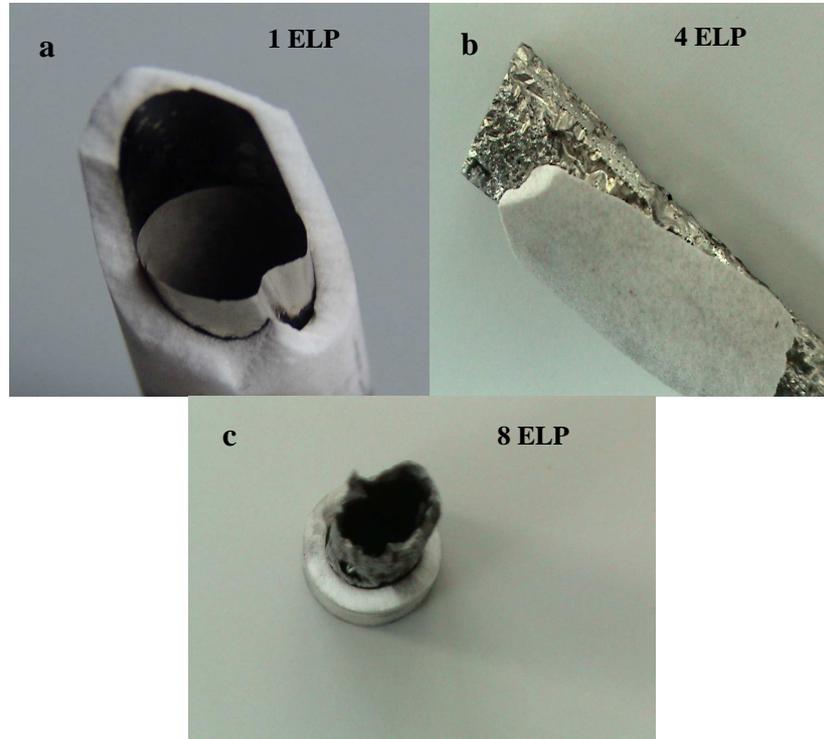


Figure II.39 : Photographies des membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃- γ après 1 (a), 4 (b) et 8 (c) traitement(s) *electroless plating* et traitement thermique

D'autre part, on remarque visuellement pour ce type de membrane que, quelque soit le nombre de traitements *electroless plating* appliqués, le nickel a visiblement très peu pénétré dans le support d'alumine- γ , celui-ci ayant un diamètre de pores moyen de 5 nm. Les travaux de V. Jayaraman et al.⁵⁷ font la même constatation en montrant qu'un film ultrafin de palladium, composé de cristallites d'une taille supérieure à 20 nm, déposé sur de l'alumine- γ par pulvérisation, reste à la surface du support. On note cependant, pour nos échantillons, qu'une partie du nickel est ancrée dans la première couche du support (coloration noire de l'alumine après avoir retiré le film de nickel) et que la quantité de nickel occlus dans la couche d'alumine est d'autant plus importante que le nombre de dépôts par *electroless plating* est important comme le montrent les diffractogrammes (figure II.40) ; bien que la diffraction des rayons X ne puisse être une technique quantitative précise dans ce cas. La quasi-non pénétration du nickel dans l'épaisseur de l'alumine et la non uniformité des films après traitement thermique et après plusieurs traitements *electroless plating*, permettent de conclure

que le nickel ne diffuse que très peu dans le support (5nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$) et que la couche d'alumine- γ mésoporeuse est une barrière à la diffusion du nickel dans les couches concentriques les plus externes. Ceci peut s'expliquer par le fait que les cristallites de nickel ont une taille moyenne bien supérieure au diamètre moyen des pores de l'alumine- γ ($\phi_p = 5$ nm) et ce dès le premier traitement *electroless plating* (17 nm) et donc ne peuvent diffuser au travers du support. De ceci résulte une relativement faible adhésion de la couche de nickel. En effet, la pénétration dans les pores du support étant limitée, tout effet de dilatation ne peut s'effectuer que dans le sens de l'expansion de la couche de Ni lors du traitement thermique.

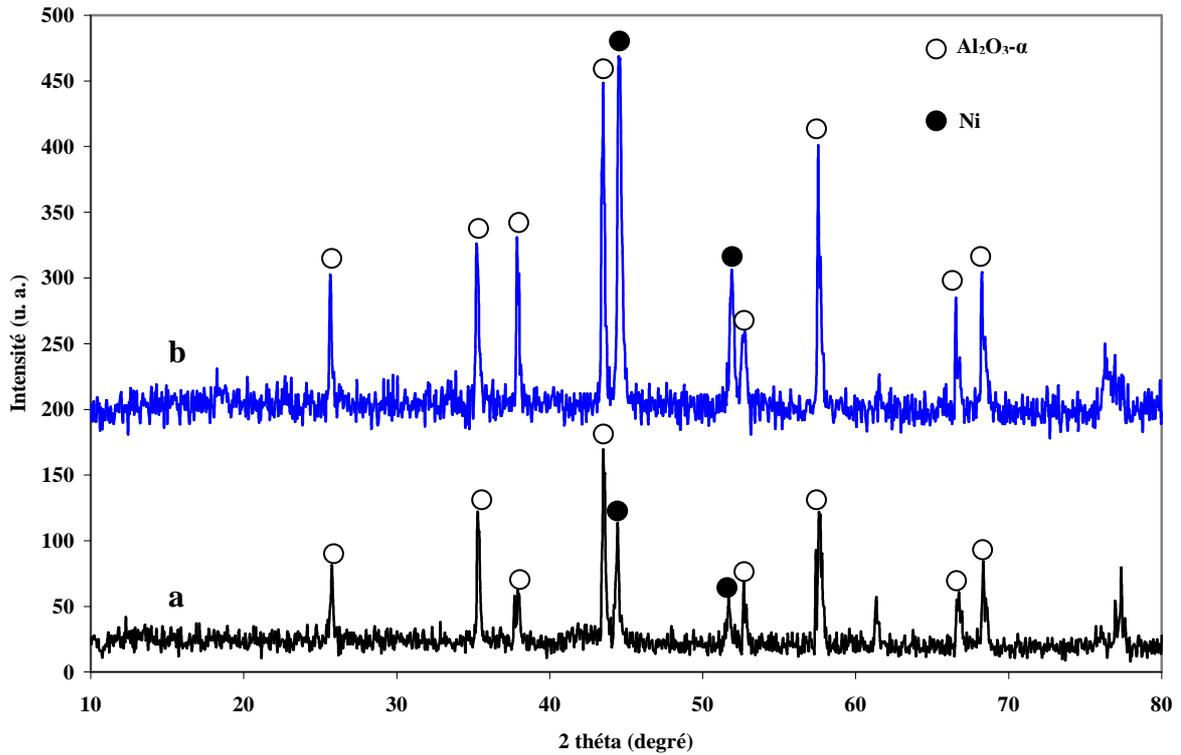


Figure II.40 : Diffractogrammes des rayons X du support 5nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ séparé des couches de nickel après 1 (a) et 4(b) traitement(s) *electroless plating*

Pour la membrane Ni(6)/0,8 $\mu\text{mAl}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ sans traitement thermique (figure II.41a), on note la présence de nickel dans l'épaisseur du support ; la face externe de l'alumine ($\Phi_p = 12$ μm) restant blanche, c'est-à-dire exempte de nickel métallique. A l'issue du traitement thermique pour les membranes Ni(x)/0,8 $\mu\text{mAl}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, la couche de nickel apparaît de couleur grise et dans toute l'épaisseur du support, le métal est présent (coloration gris foncé de l'alumine) quelque soit le nombre de traitements *electroless plating* (figure II.41). La cartographie élémentaire de Ni-K (Figure II.42a) et de Al-K (Figure II.42b) ainsi que le profil d'analyse EDX du nickel en fonction de la profondeur effectués sur la membrane

Ni(6)/0,8 μ mAl₂O₃- α (figure II.43) confirment la pureté du film de nickel ; notons que dans l'épaisseur de la couche de nickel (épaisseur d'environ 30 μ m) la présence de zone noire sur la carte du Ni-K correspond à des fractures de l'échantillon provoquées par l'échantillonnage.

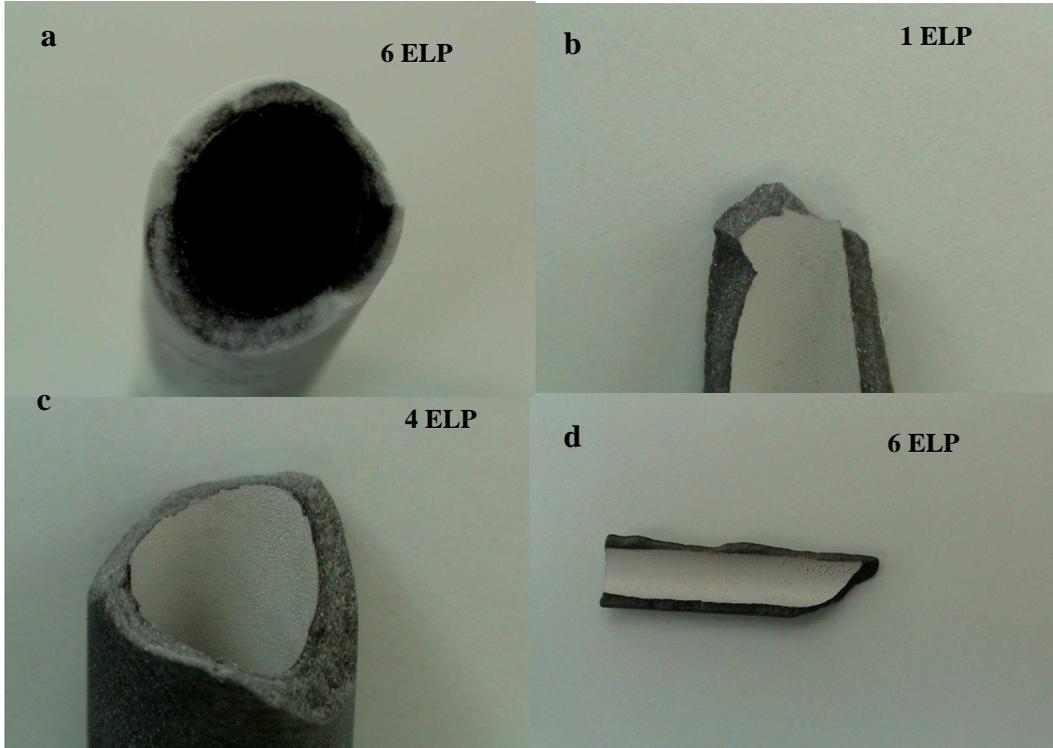


Figure II.41 : Photographies des membranes Ni/0,8 μ m-Al₂O₃, brute (sans traitement thermique) (a), après 1 (b), 4 (c) et 6 (d) traitement(s) *electroless plating* et traitement thermique à 900°C

Ces analyses mettent en évidence une pénétration du nickel jusqu'à plus de 40 μ m dans le support. En effet, la quantité de nickel, bien que décroissante en fonction de la profondeur, est importante non seulement dans la couche ayant un diamètre de pores de 0,8 μ m (épaisseur de 15 à 25 μ m) mais aussi dans la partie la plus externe de la couche d'alumine- α ayant un diamètre de pores moyen de 12 μ m. Dans cette dernière couche, il semble que le nickel se loge entre les cristallites et les tapisse. Tout comme L.B. Lin *et al.*¹⁴ qui, récemment, concluait à une bonne adhésion entre un film Ni-P, déposé par *electroless plating* sur une matrice d'aluminium renforcée par des cristallites de carbure de silicium, sur la base de l'observation en MEB/EDX d'une quantité non négligeable de nickel présent dans la matrice, nous pouvons dire que le mode d'imbrication progressif du nickel dans les couches successives d'alumine- α offre une adhérence de très bonne qualité du film de nickel sur le support.

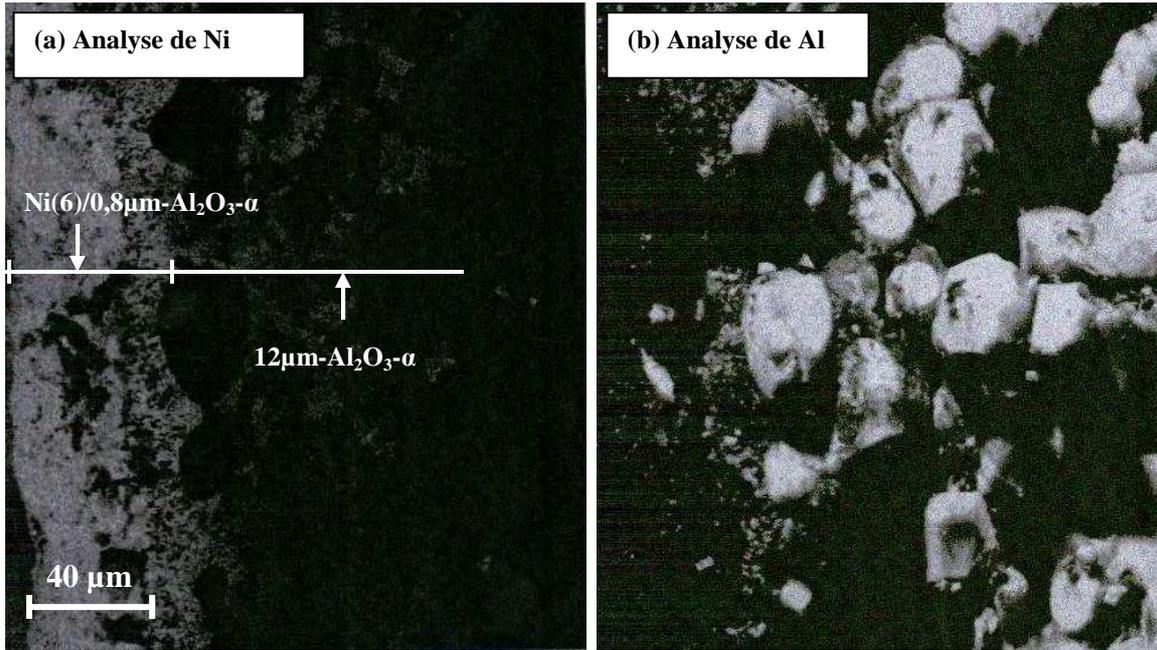


Figure II.42 : Cartographie élémentaire Ni-K (a) et Al-K (b) pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α

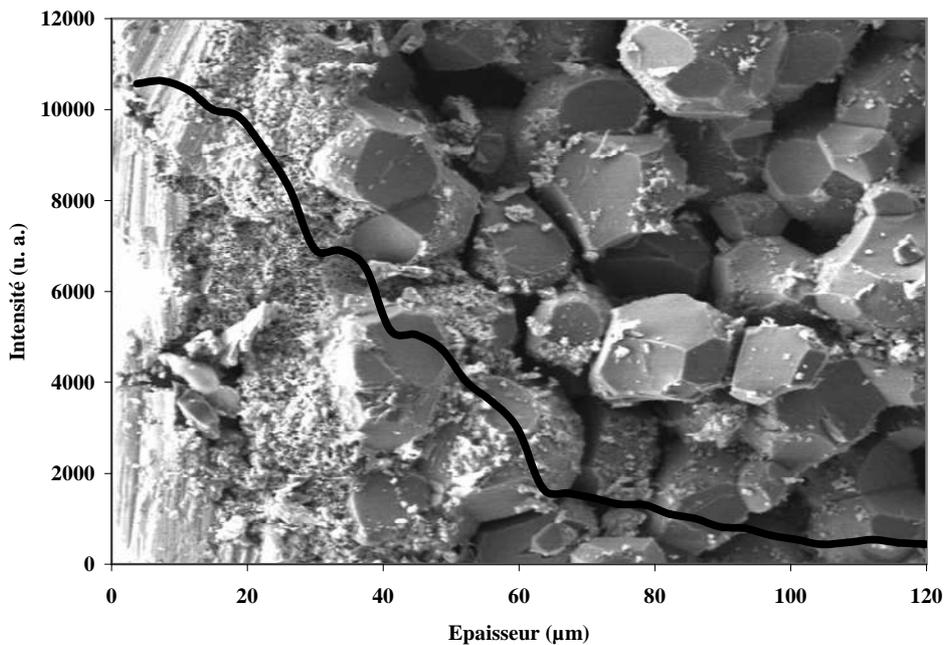


Figure II.43 : Profil d'analyse EDX du nickel en fonction de la profondeur pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α

Ainsi, la texture poreuse du support avec un diamètre moyen de pores de 0,8 µm permet la diffusion du nickel, composé de cristallites d'environ 30-35 nm, dès le premier traitement *electroless plating*; ce phénomène est amplifié lors du traitement thermique. J.W. Severin *et al.*⁵⁸ montrent, en effet grâce à différents tests (*pull-off*, *peel*) que la force d'adhésion d'un film de Ni-P déposé sur de l'alumine, peut être triplée lors d'un recuit à 400°C par rapport à l'échantillon non traité thermiquement.

L'examen macroscopique des membranes Ni(6)/0,1 μ m-Al₂O₃- α , Ni(6)/50nm-ZrO₂ et Ni(6)/0,1 μ m-ZrO₂ (Figure II.44) montre que pour un même nombre de traitements *electroless plating*, la surface externe de l'alumine ($\Phi_p = 12 \mu\text{m}$) est plus foncée pour les échantillons dont le support est composé de zircone malgré le fait que ce support contienne une couche intermédiaire supplémentaire d'un diamètre de pores de 0,2 μm d'alumine- α . On observe cependant que contrairement à la membrane Ni/5nm-Al₂O₃- γ , pour laquelle le film n'était plus uniforme à l'issue des 6 traitements *electroless plating*, les films de nickel conservent une surface externe « lisse » même si leur adhérence au support est moindre par rapport au film déposé sur le support 0,8 μ m-Al₂O₃- α .

Il ressort des travaux expérimentaux non décrits dans ce manuscrit que plus le diamètre de pores de la couche d'alumine est faible, plus le nombre de traitements *electroless plating* à partir duquel la couche devient non uniforme est restreint. Ces observations, rencontrées également avec d'autres modes de dépôt (exemple : technique de pulvérisation de Pd⁵⁷), soulèvent la question de l'épaisseur limite de nickel qu'il est possible de déposer avant la perte d'adhérence.

Ces observations nous conduisent à conclure à une adhérence du film de nickel au support plus liée à une imbrication mécanique de celui-ci dans le support qu'à des interactions interfaciales de nature chimique.

En résumé, ces travaux montrent clairement que l'adhésion du film de nickel sur la face interne des différents supports à géométrie tubulaire est la plus forte pour le support poreux ayant un diamètre de pores moyen élevé et donc une plus forte rugosité de surface; l'adhésion du film de nickel étant lié au fait que les cristallites de nickel puissent se former et pénétrer dans l'épaisseur du support. Cette conclusion est en accord avec les travaux réalisés sur des films de Pd par Huang *et al*^{59 60} et Pd-Cu par F. Rao *et al*⁶¹. Cependant, ces travaux mettent en évidence une faible étanchéité à l'azote de ce type de membrane indiquant l'existence de défauts.

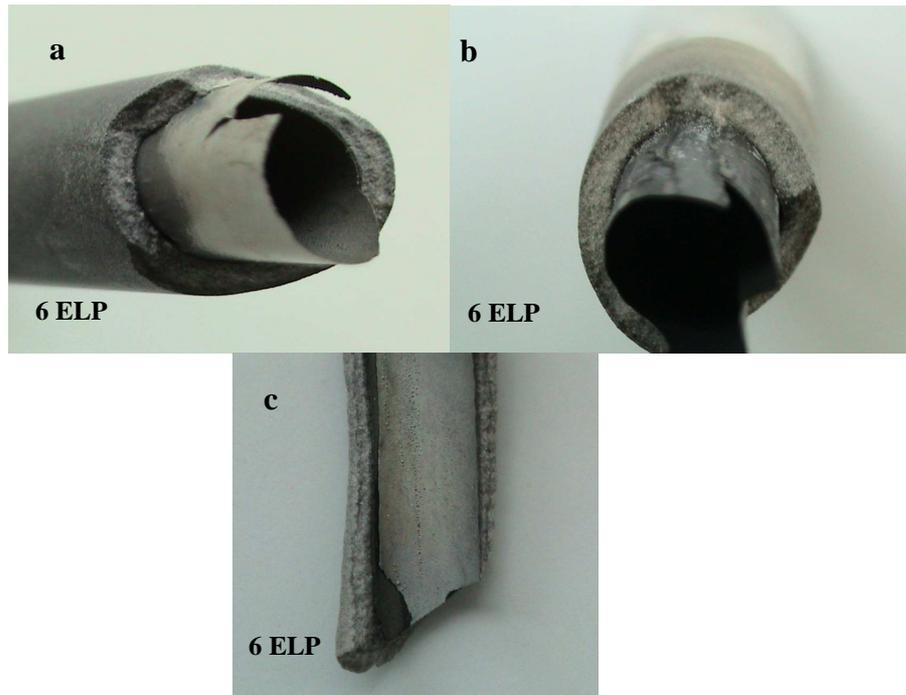


Figure II.44 : Photographies des membrane Ni(6)/0,1µm-Al₂O₃-α (a), Ni(6)/50nm-ZrO₂ (b) et Ni(6)/0,1µm-ZrO₂ (c)

Il s'avère, en effet, au travers de la littérature récente qu'un ancrage optimal peut être réalisé via la pénétration du métal dans le support poreux mais également que cet ancrage doit être continu sur la surface interne du support. Cela peut se faire notamment via le dépôt d'une couche intermédiaire comme le développe R. Checchetto *et al.*⁶² qui pré-déposent un film de polycarbonate sur de l'acier inoxydable avant le dépôt de palladium.

II.9 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence que, bien que la technique de dépôt autocatalytique soit relativement simple à mettre en œuvre, elle n'en est pas moins complexe avec la nécessité de prendre en compte les équilibres acido-basiques, de complexation et de précipitation pour une formulation optimale du bain *electroless plating*.

Le choix de la composition du bain ainsi que les paramètres influençant le dépôt ont permis d'acquérir une maîtrise du processus de réduction chimique consistant à se placer en équilibre métastable dans des conditions telles que la réduction se produise uniquement en présence d'un agent catalytique. Ainsi, il a été montré que l'étape de sensibilisation/activation avec dépôts de germes de palladium sur les supports céramiques sert exclusivement à initier le processus de dépôt et que le nickel à déposer a servi lui-même de catalyseur (dépôt autocatalytique) et a généré une cinétique de croissance du dépôt importante (0,8 nm/s).

L'étude des bains de dépôt par spectrophotométrie UV-visible, couplée à l'IR-TF, a permis de montrer clairement que la forme métastable à 75°C réduite lors du traitement d'*electroless plating* est un complexe Ni-hydrazine $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_n](\text{CH}_3\text{COO})_2$ (avec $n = 2, 3$) mettant en évidence le rôle double de l'hydrazine : complexant et réducteur.

L'obtention de films métalliques de nickel, de façon reproductible, d'une grande pureté (99,3% massique) résultant notamment du choix de l'hydrazine, d'une épaisseur variant de 2 μm à 40 μm selon le nombre de traitements et déposés de façon uniforme sur la face interne des supports de nature et texture différentes, à géométrie tubulaire, constitue un résultat important de ce chapitre. La brillance des dépôts métalliques serait selon P. Josso *et al.*⁴⁰ significative d'un matériau dense.

L'analyse détaillée de la composition, de la morphologie et de la texture ainsi que de la structure des films de nickel par microscopie électronique à balayage, analyse EDX, diffraction des rayons X nous permet de montrer que plus que sa nature, la texture (diamètre des pores moyen) de la couche superficielle du support est un paramètre déterminant pour la qualité d'adhésion de la couche métallique de nickel sur le support. Les effets observés notamment sur les membranes Ni/5nm- Al_2O_3 - γ et Ni/0,8 μm - Al_2O_3 - α peuvent être résumés schématiquement de la façon suivante (figure II.45). Pour la membrane Ni/5nm- Al_2O_3 - γ , la croissance du dépôt de nickel s'effectue principalement sur la surface du support dont le diamètre de pores est de 5 nm car les cristallites de nickel formées lors du traitement *electroless plating* ont un diamètre largement plus élevé alors que pour la membrane Ni/0,8 μm - Al_2O_3 - α , le dépôt de nickel s'effectue non seulement sur la surface mais remplit très largement les pores d'un diamètre moyen de 0,8 μm avec une prise en masse lors du premier traitement *electroless plating* près de 4 fois supérieure. Ainsi le nickel occlus dans les pores, ayant une action catalytique, permet de doubler l'épaisseur du film de nickel à l'issue des 4 traitements *electroless plating*.

La taille des pores du support joue donc un rôle prépondérant sur l'épaisseur du film de nickel mais aussi sur la qualité de son adhésion sur le support. Lors du traitement thermique, la dilatation du métal ne peut s'effectuer sur le support 5nm- Al_2O_3 - γ que dans le sens de la croissance du dépôt pouvant limiter la surface d'ancrage et induire une réduction de l'adhérence (figure II.46) alors que pour l'échantillon Ni/0,8 μm - Al_2O_3 - α , le traitement thermique favorise la diffusion du nickel en profondeur (jusqu'à 40 μm) favorisant l'ancrage du film de nickel dans le support jusqu'au support mécanique (diamètre des pores moyen de 12 μm).

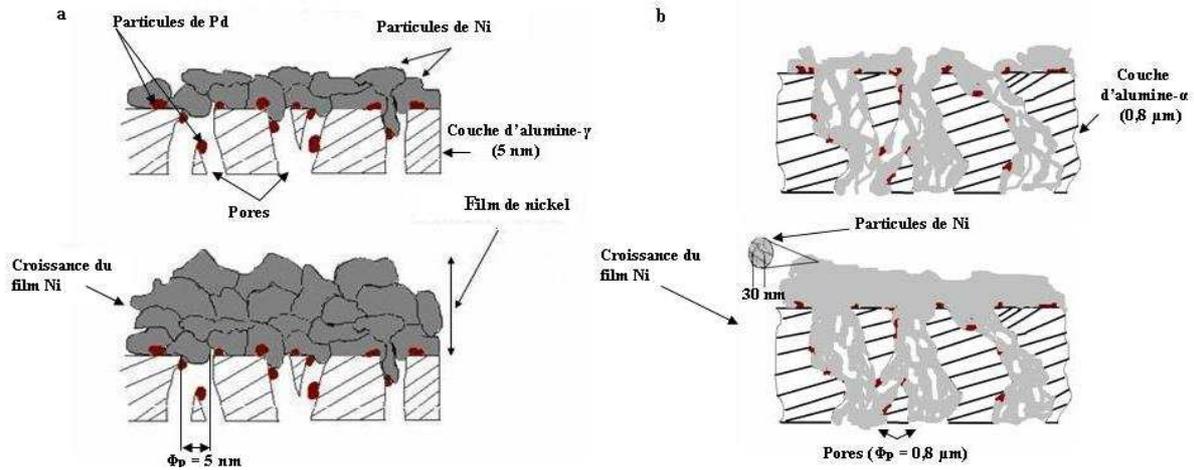


Figure II.45 : Schémas comparant la croissance du dépôt de nickel sur les supports 5nm- Al_2O_3 - γ (a) et 0,8 μm - Al_2O_3 - α (b)

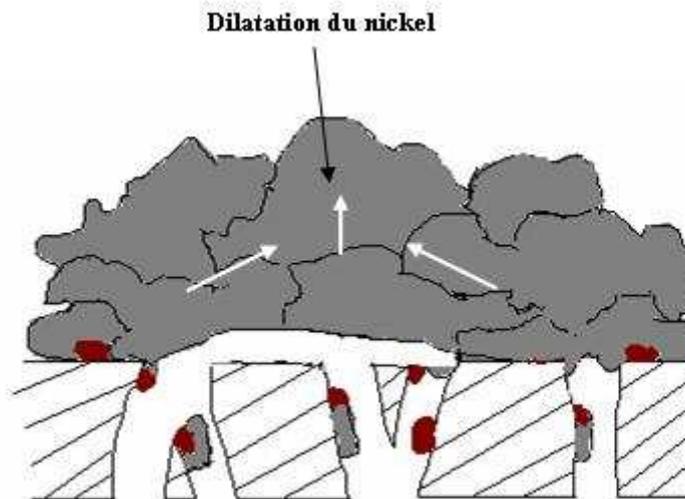


Figure II.46 : Membrane $\text{Ni}(x)/5\text{nm-}\text{Al}_2\text{O}_3$ - γ avec ($x = 4$ ou 8) après traitement thermique à 900 °C

Connaissant à présent la texture, la pureté et l'épaisseur des membranes synthétisées composées de nickel, nous traiterons dans le chapitre suivant l'efficacité de ces matériaux par des mesures de perméabilité gazeuse qui permettront d'évaluer le caractère dense ou poreux des films métalliques obtenus.

-
- ¹ L. Zhang, X. Chen, C. Zeng, N. Xu, **Preparation and gas separation of nano-sized nickel particle-filled carbon membrane**, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 429.
- ² C-Y. Yu, B-K. Sea, D-W. Lee, S-J. Park, K-Y. Lee, K-H. Lee, **Effect of nickel deposition on hydrogen permeation behaviour of mesoporous γ -alumina composite membranes**, *Journal of Colloid and Interface Science* 319 (2008) 470.
- ³ M. Kanezashi, M. Asaeda, **Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature**, *J. Membr. Sci.* 271 (2006) 86.
- ⁴ H. Lu, J. Yao, L. Zhang, Y. Wang, J. Tian, N. Xu, **Preparation of Ni/TiO₂ composite hollow fibers by electroless plating**, *Materials Science and Engineering A466* (2007) 218.
- ⁵ B. Ernst, S. Haag, M. Burgard, **Permselectivity of a nickel/ceramic composite membrane at elevated temperature : A new prospect in hydrogen separation?**, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 208.
- ⁶ D. Xue, H. Chen, G-H. Wu, J.-F. Deng, **Amorphous Ni-B alloy membrane: preparation and application in ethanol dehydrogenation**, *Applied Catalysis A: General* 214 (2001) 87.
- ⁷ B.S. Liu, H. Li, Y. Cao, J-F. Deng, C. Sheng, S. Zhou, **Preparation and characterization of Ni-P amorphous alloy/ceramic composite membrane**, *J. Membr. Sci.* 135 (1997) 33.
- ⁸ G. Meunier and J.P. Manaud, **Thin film permeation membranes for hydrogen purification**, *Int. J. Hydrogen Energy* 17 (1992) 599.
- ⁹ A.F.M. Leenaars, K. Keizer, A.J. Burggraaf, **The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores Part 1 Microstructural investigations on non-supported membranes**, *J. Mat. Sci.* 19 (1984) 1077.
- ¹⁰ W.D. Callister, Jr., **Science et génie des matériaux**, Modulo Editeur, 2001, chap. 3, p. 50.
- ¹¹ L. Lacourcelle, **Nickelage chimique (M1565)**. *Techniques de l'ingénieur*.
- ¹² I. Baskaran, R. Sakthi Kumar, T.S.N. Sankara Narayana, A. Stephen, **Formation of electroless Ni-B coating using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties**, *Surface and Coating Technology* 200 (2006) 6888. .
- ¹³ B. Liu, H. Li, Y. Cao, J.-F. Deng, C. Sheng, S. Zhou, **Preparation and characterization of Ni-P amorphous alloy/ceramic composite membrane**, *J. Membr. Sci.* 135 (1997) 33.
- ¹⁴ L.B. Li, M.Z. An, G.H. Wu, **Electroless deposition of nickel on the surface of silicon carbide/aluminium composites in alkaline bath**, *Materials Chemistry and Physics* 94 (2005) 159.
- ¹⁵ N. Feldstein, J.A. Weiner, **Effectiveness of Sn sensitizer solutions**, *Plating* 59 (1972) 140.
- ¹⁶ G. Wen, Z.X. Guo, C.K.L. Davies, **Microstructural characterisation of electroless-nickel coatings on zirconia powder**, *Scripta mater.* 43 (2000) 307.
- ¹⁷ W.L. Liu, S.H. Hsieh, T.K. Tsai, W.J. Chen, Shin Shyan Wu, **Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon**, *Thin Solid Films* 510 (2006) 102.
- ¹⁸ S. Haag, M. Burgard, B. Ernst, **Pure Nickel coating on a mesoporous alumina membrane : Preparation by electroless plating and characterization**, *Surface and Coating Technology* 201 (2006) 2166.
- ¹⁹ H. Lu, J. Yao, L. Zhang, Y. Wang, J. Tian, N. Xu, **Preparation of Ni/TiO₂ composite hollow fibers by electroless plating**, *Materials Science and Engineering A 466* (2007) 218.
- ²⁰ Y. B. Kim, H. M. Park, **Electroless nickel-phosphorus plating on Ni-Zr-Ti-Si-Sn amorphous powder**, *Surface and Coating Technology* 195 (2005) 176.

-
- ²¹ Z. Liu, W. Gao, **The effect of substrate on the electroless nickel plating of Mg and Mg alloys**, Surface and Coating Technology, 200 (2006) 3553.
- ²² A. Malecki, A. Miecik-Ilnicka, **Electroless nickel plating from acid bath**, Surface and Coating Technology 123 (2000) 72.
- ²³ T.S.N. S. Narayana, I. Baskaran, K. Krishnaveni, S. Parthiban, **Deposition of electroless Ni-P graded coating and evaluation of their corrosion resistance**, Surface and Coating Technology 200 (2006) 3438.
- ²⁴ C-K Lin, H-T. Hsu, C-T. Chen, T-J. Yang, **The effect on the microstructures of electroless nickel coatings initiated by pulsating electric current**, Thin Solid Films 516 (2007) 355.
- ²⁵ M. Palaniappa, G. V. Babu, K. Balasubramania, **Electroless nickel-phosphorus plating on graphite powder**, Materials Science and Engineering A 471 (2007) 165.
- ²⁶ Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, **High corrosion resistance of electroless composite plating coating on AZ91D magnesium alloys**, Electrochimica Acta 53 (2008) 2135.
- ²⁷ Z-J. Wu, S-H. Ge, M-H. Zhang, W. Li, K-Y, K-Y. Tao, **Synthesis of a supported nickel boride catalyst under microwave irradiation**, Catalysis Communications 9 (2008) 1432.
- ²⁸ Q-l. Rao, G. Bi, Q-H. Lu, H-W. Wang, X-L. Fan, **Microstructure evolution of electroless Ni-B film during its depositing process**, Applied Surface Science 240 (2005) 28.
- ²⁹ K. Ito, S. Yae, T. Hamada, H. Nakano, N. Fukumuro, and H. Matsuda, **Autocatalytic Deposition of Pure Nickel Films Having Bright Surfaces and High Electrical Conductivity**, Electrochemistry 73 (2005) 123.
- ³⁰ S. Yae, K. Ito, T. Hamada, N. Fukumuro, and H. Matsuda, **Electroless Deposition of Bright/Black Pure Nickel Films from Simple Solution Consists of Nickel Acetate and Hydrazine**, SUR/FIN Conference (2004) 142.
- ³¹ A.Bensalem, G.Shafeev, F. Bozon-Verduraz, **Application of electroless procedures to the preparation of palladium catalysts**, Catal. Lett. 18 (1993) 165.
- ³² W.L. Liu, W.J. Chen, T.K.Tsai, S.H.Hsieh, S.Y. Chang, **Effect of nickel on the initial growth behavior of electroless Ni-Co-P alloy on silicon substrate**, Applied Surface Science 253 (2007) 3843.
- ³³ X. Tang, M. Cao, C. Bi, L. Yan, B. Zhang, **Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic**, Materials Letters 62 (2008) 1089.
- ³⁴ E. Rudnik, K. Kokoszka, J. Lapsa, **Comparative studies on the electroless deposition of Ni-P, Co-P and their composites with SiC particles**, Surface and Coating Technology 202 (2008) 2584.
- ³⁵ M. Manna, N. Bandyopadhyay, D. Bhattacharjee, **Effect of plating time for electroless nickel coating on rebar surface : An option for application in concrete structure**, Surface and Coating Technology 202 (2008) 3227.
- ³⁶ L. Li, M. An, G. Wu, **A new electroless nickel deposition technique to metallise SiCp/Al composites**, Surface and Coating Technology 200 (2006) 5102.
- ³⁷ M. Crobu, A. Scorciapino, B. Elsener, A. Rossi, **The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys**, Electrochimica Acta 53 (2008) 3364.
- ³⁸ Z. Liu, W. Gao, **Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate**, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 5087.
- ³⁹ I. Carpani, E. Scavetta, D. Tonelli, **Spectrophotometric Determination of Aluminium and Nickel**, Annali di Chimica 94 (2004) 365.

-
- ⁴⁰ L.G. Sillen, A.E. Martell, **Stability constants of metal-ion complexes**, Ed. London : The Chemical Society, Burlington House (1964)
- ⁴¹ S. Yae, K. Ito, N. Fukumuro, H. Matsuda, **Electroless Deposition of Pure Nickel Films from a Simple Solution Consisting of Nickel Acetate and Hydrazine**, *Plating and Surface Finishing* 92(4) (2005) 58.
- ⁴² J.W. Park, E.H. Chae, S.H. Kim, J.H. Lee, J.W. Kim, S.M. Yoon, J.-Y. Choi, **Preparation of fine Ni powders from nickel hydrazine complex**, *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 371.
- ⁴³ Z.N. Prozorovskaya, E.K. Chernova, **Complex compounds of nickel acetate with hydrazine**, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 32 (2005) 58.
- ⁴⁴ C. Battistoni, G. Maltogro, A. Morace, F. Tarli, **Hydrazine complexes of nickel (II) carboxylates and halides**, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2313.
- ⁴⁵ Y. D. Li, L. Q. Li, H. W. Liao and H. R. Wang, **Preparation of pure nickel, cobalt, nickel-cobalt and nickel-copper alloys by hydrothermal reduction**, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 2675.
- ⁴⁶ Y.D. Li, C.W. Li, H.R. Wang, L.Q. Li, Y.T. Qian, **Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction**, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 88.
- ⁴⁷ C.F. Goh, H. Yu, S.S. Yong, S.G. Mhaisalkar, F.Y.C. Boey, P.S. Teo, **The effect of annealing on the morphologies and conductivities of sub-micrometer sized nickel particles used for electrically conductive adhesive**, *Thin Solid Films* 504 (2006) 416.
- ⁴⁸ P. Josso, S. Alperine, *Techniques de l'Ingénieur*, M1566 (1990).
- ⁴⁹ J.W. Dini and P.R. Coronado, **Thick Nickel Deposits of High Purity by Electroless Methods**, *Electronics Symposium* 54 (1967) 385.
- ⁵⁰ X. Changrong, G. Xiaoxia, L. Fanqing, P. Dingkun, M. Guangyao, **Preparation of asymmetric Ni/ceramic composite membrane by electroless plating**, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 179 (2001) 229.
- ⁵¹ R.V. Siriwardane, J.A. Poston Jr., E.P. Fisher, T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran, **Characterization of ceramic hydrogen separation membranes with varying nickel concentrations**, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 34.
- ⁵² D-W. Kim, Y.J. Park, J.-W. Moon, S-K. Ryi, J-S. Park, **The effect of Cu reflow on the Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane fabrication for infinite hydrogen separation**, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3036.
- ⁵³ Q. Chang, L. Zhang, X. Liu, D. Peng, G. Meng, **Preparation of crack-free ZrO₂ membrane on Al₂O₃ support with ZrO₂-Al₂O₃ composite intermediate layers**, *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 105.
- ⁵⁴ P. Steinmetz, S. Alperine, A. Friant-Constantini, P. Josso, **Electroless deposition of pure nickel, palladium and platinum**, *Surface and Coatings Technology*, 43/44 (1990) 500.
- ⁵⁵ J.C. Ro, I.J. Chung, **Structures and properties of silica gels prepared by the sol-gel method**, *J. Non-Cryst. Solids* 130 (1991) 8.
- ⁵⁶ J.P. Eberhardt, **Méthodes d'Etudes des Minéraux et des Matériaux Solides** (Doin eds, Paris) (1976) 252.
- ⁵⁷ V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala, R.Y. Lin, **Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition**, *J. Membr. Sci.* 99 (1995) 89
- ⁵⁸ J.W. Severin, R. Hooke, H. van der Wel, G. de With, **The Influence of Thermal Treatments on the Adhesion of Electrolessly Deposited Ni (P) Layers on Alumina Ceramic**, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 816.

⁵⁹ Y. Huang, S. Shu, Z. Lu, Y. Fan, **Characterization of the adhesion of thin palladium membranes supported on tubular porous ceramics**, Thin Solid Films 515 (2007) 5233.

⁶⁰ Y. Huang, R. Dittmeyer, **Preparation of thin palladium membranes on a porous support with rough surface**, J. Membr. Sci. 302 (2007) 160.

⁶¹ F. Roa, J.D. Way, R.L. McCormick, S.N. Paglieri, **Preparation and characterization of Pd–Cu composite membranes for hydrogen separation**, Chemical Engineering Journal 93 (2003) 11.

⁶² R. Checchetto, N. Bazzanella, B. Patton, A. Miotello, **Palladium membranes prepared by r.f. magnetron sputtering for hydrogen purification**, Surface and Coatings Technology 177-178 (2004) 73.

Chapitre III

Propriétés de permselectivité à l'hydrogène des membranes

III.1 Introduction

Historiquement, les tous premiers travaux sur la diffusion d'hydrogène à travers des métaux ont été menés en France en 1863 par H. Sainte-Claire Deville et L. Troost^{1 2} à travers des plaques de fer et de platine. Trois ans plus tard, T. Graham³ publia les premiers travaux sur des feuilles de palladium puis sur des tubes. Le succès du palladium comme membrane est lié à sa capacité d'absorber de l'hydrogène allant jusqu'à la formation d'hydrures de palladium. La possibilité d'utiliser un tel système pour la perméabilité sélective d'hydrogène à visée industrielle n'a émergé qu'il y a environ une trentaine d'années ; le palladium sous atmosphère d'hydrogène étant soumis à des distorsions importantes. Le fort intérêt porté sur les systèmes composés de palladium et leur développement peut être également corrélé à son activité catalytique pour la dissociation de l'hydrogène sur sa surface ; propriété que les métaux du groupe V du tableau périodique (tantale, vanadium et niobium), connus pour leur capacité à faire diffuser l'hydrogène, n'ont pas⁴.

D'après le diagramme de phase du système Pd-H^{5 6 7 8} pour des températures inférieures à 295°C et des pressions inférieures à 20 atmosphères, l'augmentation de la concentration en hydrogène mène à la formation d'une phase hydrure β qui coexiste avec la phase α , existante à faible concentration d'hydrogène. La nucléation et la croissance de la phase β dans la phase α a pour conséquence une expansion du réseau du Pd-H, induisant des distorsions et des dislocations et donc une fragilisation de la membrane^{9 10 11}. Une façon de s'affranchir de cet effet observé pour les membranes composées de palladium simple, est de supprimer la transition (phase $\alpha \rightarrow$ phase β) en ajoutant au palladium d'autres éléments métalliques afin de former des alliages. Actuellement, l'alliage Pd-Ag déposé sur des supports céramiques^{12 13 14 15} est le plus efficace en perméabilité d'hydrogène. Notons que le principal inconvénient lié à l'utilisation du palladium est son coût élevé, sa sensibilité au (CO, S) et l'instabilité de son cours avec une augmentation entre décembre 2007 et mars 2008 de plus de 65%. L'autre métal capable d'absorber de l'hydrogène et de former une phase hydrure est le nickel. Malgré une littérature moins dense que pour le palladium, les données thermodynamiques^{16 17}, mettent en évidence que la phase β de l'hydrure de nickel apparaît lorsque le rapport H/Ni est supérieur à 0,04 à une pression d'équilibre de 3400 atm. Ainsi, la quantité d'hydrogène dissous dans le nickel est nettement inférieure à celle dissoute dans le palladium et de plus, B. Baranowski¹⁸ souligne que la formation d'hydrure de nickel à 25°C nécessite une pression d'hydrogène de 6000 atm, cette pression est 300 000 fois plus élevée

que celle nécessaire pour la formation d'hydrure de palladium (0,02 atm). Il paraît alors clair que la solution-diffusion d'hydrogène via la formation d'hydrures de nickel dans un film de nickel exempt de défauts serait inefficace par rapport au système Pd-H et surtout résolument inopérante dans les conditions expérimentales que nous allons appliquer à nos systèmes.

Cependant, de nombreuses études ont montré notamment en catalyse hétérogène¹⁹, l'existence de fortes interactions de surface entre le nickel et l'hydrogène, ce qui peut justifier dans un premier temps la volonté de développer des membranes composées de ce métal. D'après nos recherches, les premiers résultats mettant en évidence la possibilité d'utiliser le nickel en tant que membrane pour la diffusion d'hydrogène ont été publiés en 1981 par G. Meunier *et al*²⁰. Cette étude comparative avec une membrane Pd-Ag montre que, bien que le coefficient de diffusion à 367°C soit 900 fois plus important pour l'alliage Pd-Ag que pour le nickel, l'augmentation de température favorise très nettement la diffusion d'hydrogène au travers du nickel. A 700°C, le rapport des coefficients de diffusion D_{Pd-Ag}/D_{Ni} extrapolé est égal à 50, ce qui fait conclure à ces mêmes auteurs que « l'idée d'utiliser le nickel comme matériau permettant de réaliser des simplificateurs d'hydrogène ne doit pas être écartée ». Cette publication ne donne cependant aucun détail sur la nature des tubes employés qui sont visiblement massifs en alliage Pd-Ag d'une part, et en nickel d'autre part, et ne détaille pas le mécanisme de diffusion d'hydrogène au travers du nickel.

Ce n'est que récemment, que l'intérêt pour les membranes composées de nickel pour la perméation d'hydrogène s'est accru avec le développement d'une part, d'alliages Pd-Ni^{21 22} et Ni-Pd-Cu²³ et d'autre part de membranes composites asymétriques de type Ni-P²⁴ et Ni-B²⁵.

Ainsi, les objectifs de ce chapitre sont d'étudier les propriétés de permselectivité à l'hydrogène des différentes membranes Ni/céramique synthétisées, de placer ces résultats en regard avec ceux de la littérature et enfin d'identifier la nature des modes de transport de l'hydrogène mis en jeu pour les différentes couches séparatrices considérées. La perméabilité et la sélectivité à l'hydrogène des membranes seront des paramètres de choix pour évaluer la qualité des matériaux synthétisés en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel, de sa texture et de son adhérence avec le support. La résistance mécanique aux gradients de pressions appliquées et la stabilité thermique de la couche séparatrice seront également des critères importants.

III.2 Concepts généraux

Dans ce paragraphe, seront exposés les différents modes de diffusion de gaz au travers des membranes en fonction du caractère dense et poreux des matériaux membranaires puis seront établis les critères de performances des membranes.

III.2.1 Régime de diffusion à travers des membranes denses

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, les membranes à caractère dense, en séparation d'hydrogène, peuvent être des membranes composées de palladium ou d'alliages de palladium. Le mode de diffusion des espèces gazeuses à travers ce type de membrane est appelé solution-diffusion.

En théorie, seule l'espèce gazeuse susceptible de se dissoudre dans la membrane dense peut diffuser. Les propriétés de séparation sont alors fonction des différences de solubilité et de diffusivité du gaz dans le volume du matériau membranaire. Comme l'illustre la figure III.1, la perméation d'hydrogène à travers un film métallique dense comprend quatre étapes :

- 1 - l'adsorption et la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique à la surface du film métallique
- 2 - la dissolution de l'hydrogène atomique de surface
- 3 - la diffusion de l'hydrogène atomique à travers la membrane
- 4 - la désorption et l'association des atomes d'hydrogène en hydrogène moléculaire de l'autre côté de la barrière membranaire.

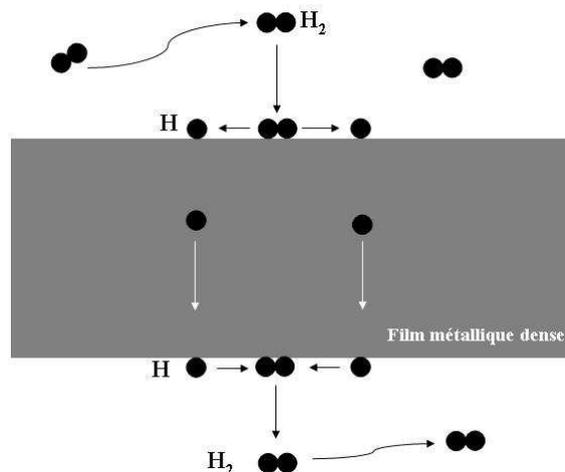


Figure III.1 : Perméation d'hydrogène à travers un film métallique dense

Lorsque la membrane est parfaitement dense, l'étape limitante est la diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur du film métallique²⁶. Le flux de perméation en régime

permanent est obtenu par intégration de la loi de Fick, on obtient alors pour le flux d'hydrogène J_{H_2} l'expression suivante :

$$J_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{L} (P_{H_2,amont}^{0,5} - P_{H_2,aval}^{0,5}) \quad (1)$$

avec Q_{H_2} : perméabilité caractéristique de la membrane pour le gaz H_2 (mol/m.s.Pa)

L : épaisseur de la membrane

$P_{H_2,amont} - P_{H_2,aval}$: pression partielle d'hydrogène amont et aval à la membrane (Pa)

Dans cette équation, plus connue sous le nom de loi de Sievert, le coefficient 0,5 exprime clairement le fait que l'hydrogène s'adsorbe de manière dissociative sur la surface.

Plus généralement, le flux d'hydrogène à travers une membrane métallique pourra être décrit par l'équation :

$$J_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{L} (P_{H_2,amont}^n - P_{H_2,aval}^n) \quad (2)$$

avec n : exposant lié au mode de diffusion de l'hydrogène à travers la membrane

Le caractère dense de la membrane pourra être évalué grâce à la concordance observée vis-à-vis de la loi de Sievert ; l'exposant n pouvant varier entre 0,5 et 1²⁷. En effet, pour une membrane parfaitement dense, la perméabilité sera proportionnelle à la différence des racines carrées des pressions partielles de gaz de part et d'autre de la barrière membranaire car le transport de l'hydrogène sera l'étape limitante. Dans ce cas, les autres gaz ne pouvant diffuser à travers une telle barrière, la sélectivité en hydrogène sera infinie. Cependant, dans la pratique, les autres gaz peuvent généralement traverser la membrane en diffusant dans les défauts de la couche métallique ; la sélectivité en hydrogène étant alors limitée. Si n est proche de 1, l'étape limitante du transport est la réaction entre l'hydrogène et le métal à la surface de la membrane.

III.2.2 Régime de diffusion à travers des membranes poreuses²⁸

Les propriétés d'écoulement gazeux dans un milieu poreux dépendent du rapport entre le nombre de collisions molécule-molécule et celui des collisions molécule-paroi. Le nombre de Knudsen K_n est un paramètre indicatif des différentes zones de ce rapport. Sa valeur est définie par $K_n = \lambda/d_p$ avec λ le libre parcours moyen des molécules de gaz considérées et d_p le diamètre de pores (le plus souvent le diamètre hydraulique). Le tableau III.1. donne les valeurs de libre parcours moyen ainsi que celles du diamètre cinétique de différents gaz.

L'ordre de grandeur de K_n permet de distinguer deux principaux régimes d'écoulement en diffusion gazeuse :

- écoulement visqueux : $K_n \ll 1, \lambda \ll d_p$
- diffusion de Knudsen : $K_n \gg 1, \lambda \gg d_p$

Molécule (atome)	Masse moléculaire	Libre parcours moyen (nm)	Diamètre cinétique (tamisage) (nm)
He	4	180	0,260
H ₂	2	112	0,289
O ₂	32	64,7	0,346
Ar	40	63,5	0,340
N ₂	28	60,0	0,364
CO	28	58,4	0,376
CO ₂	44	39,7	0,330

Tableau III.1 : Libre parcours moyen λ et diamètre cinétique de différents gaz

Lorsque les parois des pores adsorbent les molécules gazeuses, la diffusion de surface et/ou la condensation capillaire accompagnée par un écoulement de surface ont lieu. La diffusion configurationnelle (tamisage moléculaire) est à part et a lieu lorsque le diamètre du pore est de 1 à 5 fois plus grand que le diamètre de la molécule qui diffuse. D'une façon générale, le seuil entre les matériaux jouant le rôle de tamis moléculaire et ceux opérant par diffusion de Knudsen et/ou par adsorption de surface est fixé à 0,5-2 nm (diamètre de pores)²⁹.

III.2.2.a Flux visqueux

Lorsque le nombre de collisions intermoléculaires est fortement dominant ($K_n \ll 1$), le flux dans un capillaire sous l'effet d'un gradient de pression peut être décrit par la loi de Darcy. Dans des capillaires d'un faible diamètre (pore cylindrique), l'écoulement est laminaire et si la vitesse du gaz près de la paroi du pore est nulle, le flux molaire J_v (mol/m².s) peut être décrit par la loi de Hagen-Poiseuille :

$$J_v = -\frac{r^2}{8\eta} \frac{P}{RT} \frac{dP}{dz} \quad (3)$$

avec r : rayon du pore (m)

R : constante des gaz parfait (J/mol.K)

P : pression (Pa)

z : variable d'épaisseur de la membrane

T : température absolue (K)

η : viscosité du gaz (N.s/m²)

Dans un matériau poreux, l'équation peut être modifiée en tenant compte du nombre de capillaires par unité de volume (porosité) (ϵ) et de la complexité de la structure décrite par le paramètre de tortuosité (τ), on a alors :

$$J_v = -\frac{\epsilon r^2}{\tau} \frac{P}{8\eta RT} \frac{dP}{dz} \quad (4)$$

En régime permanent, comme les flux entrant et sortant des pores sont égaux, le facteur $P\left(\frac{dP}{dz}\right)$ est constant et l'intégration de l'équation (4) avec une épaisseur de membrane L (m) donne une expression de la perméance F_v (mol/m².s.Pa) en fonction de la pression moyenne $P_m = 0,5(P_1 + P_2)$ (Pa), P_1 et P_2 étant respectivement la pression d'entrée et de sortie assimilable respectivement à $P_{i,amont}$ et $P_{i,aval}$, selon :

$$F_v = -\frac{J_v}{\Delta P} = \frac{\epsilon}{8\eta\tau} \frac{r^2}{RTL} P_m \quad (5)$$

L'équation ci-dessus montre que la perméance est dans le cas d'un flux visqueux proportionnelle à la pression moyenne et au carré du rayon hydraulique.

III.2.2.b Diffusion de Knudsen

Lorsque les collisions molécule-paroi sont fortement dominantes ($K_n \gg 1$), le flux d'un gaz simple dans un capillaire sous l'action d'un gradient de pression peut être décrit par l'équation de Knudsen :

$$J_k = -\frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0,5} r \frac{1}{RT} \frac{dP}{dz} \quad (6)$$

avec M : masse molaire de la molécule considérée (g/mol)

Après intégration sur la longueur de la membrane L, et en tenant compte de la géométrie du milieu poreux, la perméance F_k (mol/m².s.Pa) devient :

$$F_k = -\frac{J_k}{\Delta P} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon \cdot r}{\tau \cdot \theta_k \cdot L} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{0,5} = \frac{\epsilon \cdot d_p}{3\tau \cdot \theta_k \cdot L} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{0,5} \quad (7)$$

avec θ_k : facteur de réflexion (après collision avec la paroi du pore, la molécule peut être partiellement réfléchie selon la rugosité de la paroi)

d_p : diamètre de pores

Cette équation montre que la perméance d'un gaz simple en régime de diffusion de Knudsen est :

- proportionnelle au rayon de pore moyen
- indépendante de la pression à la différence de l'écoulement visqueux
- proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{M}}$ pour une température donnée

III.2.2.c Diffusion de surface

Lorsque la température du gaz est telle que l'adsorption sur les parois des pores est importante, les résultats expérimentaux montrent que les lois précédentes pour les écoulements gazeux ne sont plus valables. Le mécanisme de diffusion de surface est relativement complexe et fait partie des mécanismes de diffusion activée. Une relation de type Arrhenius décrit l'effet de la température sur le coefficient de diffusion avec une énergie d'activation de diffusion $E_{a,surf}$. Deux types de mécanismes se distinguent³⁰:

- **le modèle hydrodynamique** : pour ce modèle, la phase de molécules gazeuses adsorbées est considérée comme un film (écoulement laminaire) qui peut « glisser » comme un liquide visqueux le long de la surface solide sous l'effet du gradient de pression³¹
- **le modèle « random hopping »** : ce modèle fait l'hypothèse que les molécules adsorbées peuvent se déplacer sur la surface en « sautant » de façon aléatoire et en migrant de site en site avec une vitesse déterminée³². Ce modèle est fondé sur la forme bidimensionnelle de la loi de Fick et est le plus fréquemment utilisé dans la littérature

Dans le cas de membranes appliquées à la séparation gazeuse, l'adsorption n'est généralement pas considérée comme un processus multicouche mais généralement monocouche décrit par le modèle d'adsorption de Langmuir³³ selon :

$$\theta = \frac{q}{q_S} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (8)$$

avec θ : taux de recouvrement des sites d'adsorption

q : quantité de molécules de gaz adsorbés par unité de masse d'adsorbant (mol/g)

q_s : quantité de molécules adsorbées à saturation

P : pression

b : constante d'équilibre d'adsorption

La constante d'équilibre d'adsorption est fonction de la température selon :

$$b = b_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (9)$$

où ΔH_{ads} est l'enthalpie d'adsorption.

A faible pression et haute température (valeurs faibles de b), l'équation de Langmuir peut être simplifiée en :

$$q = q_S bP = KP = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right)P \quad (10)$$

où K est la constante de Henry (mol/g.Pa).

Ainsi pour un régime suivant la loi de Henry, la quantité de molécules adsorbées sur la membrane croît linéairement avec la pression partielle. En conséquence, la perméance est obtenue grâce à l'expression suivante :

$$F_{surf} = \frac{\rho \varepsilon}{L} D_0(q) K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-E_{a,surf}}{RT}\right) = F_0(T) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads} - E_{a,surf}}{RT}\right) \quad (11)$$

avec ρ : densité de la membrane (g/m³)

En diffusion de surface activée, la valeur de $\Delta H_{ads} - E_{a,surf}$ peut être négative ou positive selon que l'énergie d'activation du transport excède ou non l'enthalpie d'adsorption. Si $E_{a,surf} < \Delta H_{ads}$, le transport lié à la diffusion de surface décroît lorsque la température augmente alors que si $E_{a,surf} > \Delta H_{ads}$, la perméance augmente avec une température croissante. Notons cependant, dans ce modèle, que les molécules diffusantes liées à la surface peuvent échapper à leur état d'adsorption et passer en phase gazeuse si leur énergie cinétique est plus importante que leur énergie de sorption. Ainsi, la diffusion de surface s'applique en général à des températures relativement faibles.

Dans le cas où l'hydrogène est l'espèce susceptible de s'adsorber, on notera qu'augmenter la pression en hydrogène diminue la contribution de la diffusion de surface. Ceci s'explique par la saturation de l'adsorption (θ proche de l'unité) lorsque la pression augmente, ayant pour conséquence un flux de surface constant alors que le flux de type Knudsen continue à augmenter.

III.2.2.d Diffusion par translation de gaz (diffusion de Knudsen activée)

Ce mécanisme proposé très récemment est généralement appliqué à des matériaux microporeux comme les zéolithes^{34 35} mais aussi à des membranes microporeuses composées de silice (Nanosil)³⁶. Dans ce modèle, les molécules de gaz se déplacent entre des sites d'adsorption par translation en essayant de franchir la barrière énergétique imposée par la structure et la dimension des pores. Dans cet état gazeux, les molécules se déplacent librement avec un libre parcours moyen de l'ordre du diamètre des pores comme pour la diffusion de Knudsen d'où le nom de diffusion par translation ou diffusion de Knudsen activée. L'équation suivante de la perméance exprime donc un transport de gaz ayant un régime de diffusion de Knudsen à travers une série de constriction (étranglement) de pores²⁹ avec un facteur relatif à l'énergie d'activation de translation $E_{a,GT}$ selon :

$$F_{GT} = \frac{J_k}{\Delta P} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \cdot r}{\tau \cdot \theta_k \cdot L} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{-E_{a,GT}}{RT} \right) \quad (12)$$

On remarquera que lorsque l'on se trouve dans le cas limite où l'énergie d'activation est très faible, l'équation ci-dessus se réduit à l'équation (7) correspondant au régime de Knudsen.

En résumé de ce paragraphe, nous pouvons dire que les phénomènes de transport dans les membranes notamment microporeuses sont complexes et que la plupart du temps, les différents modèles de transport sont associées (par exemple diffusion de Knudsen + diffusion de surface). La variation de la perméance en fonction de la température pour chacun des modes de transport envisagé et résumée comme suit permettra de statuer sur la nature du mode de transport au travers de la membrane et d'émettre des hypothèses sur la nature poreuse des différents matériaux membranaires.

Diffusion de Poiseuille $F_v \propto \frac{1}{RTL} P$

Diffusion de Knudsen $F_k \propto \left(\frac{1}{RTM} \right)^{0.5}$

Diffusion de surface $F_{surf} = F_0(T) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads} - E_{a,surf}}{RT} \right)$

Diffusion par translation de gaz $F_{GT} \propto \left(\frac{1}{RTM} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{-E_{a,GT}}{RT} \right)$

III.3 Critères de performance des membranes

Les critères de performances d'une membrane pour la séparation de gaz sont généralement déterminés par la perméabilité et la sélectivité. La perméabilité est typiquement à relier à la notion de productivité et sert à exprimer la capacité d'une membrane à laisser diffuser une molécule. La sélectivité traduit l'aptitude d'une membrane à pouvoir séparer certaines espèces gazeuses à d'autre. Une membrane sera dite perméable si elle est à la fois perméable et sélective. La stabilité de la membrane est également un critère de performance et comprend l'inertie chimique de la membrane vis-à-vis du flux réactionnel, une résistance mécanique au gradient de pression transmembranaire et une bonne résistance thermique.

III.3.1 Flux, perméance et perméabilité

Le transport d'un gaz i au travers de membranes peut être exprimé en terme de **flux** J_i (quantité de matière passant au travers de la membrane par unité de surface de membrane et par unité de temps ($\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$)). Expérimentalement, le flux est calculé à partir du débit molaire de gaz i (mol/s) dans le compartiment correspondant au perméat.

Le flux normalisé par unité de pression ($\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s.Pa})$) est appelé **perméance** F_i ou perméation selon la relation (13) et s'utilise s'il existe une relation linéaire entre le flux molaire et la pression. Pour faciliter la comparaison des données, la perméance peut être elle-même normalisée par unité d'épaisseur de la membrane (m) et correspondra à la **perméabilité** Q_i ($\text{mol}/(\text{m}.\text{s.Pa})$). Cette dernière ne pourra être calculée que si l'épaisseur de la couche séparatrice est connue. Dans de nombreux cas, seule une partie de cette couche est active (épaisseur effective inconnue); ceci ayant pour conséquence de surestimer la perméabilité de la membrane.

$$J_i = F_i(P_{i,\text{amont}} - P_{i,\text{aval}}) = \frac{Q_i}{L}(P_{i,\text{amont}} - P_{i,\text{aval}}) \quad (13)$$

J_i : flux du gaz i ($\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$)

F_i : perméance du gaz i ($\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s.Pa})$)

Q_i : perméabilité caractéristique de la membrane pour le gaz i ($\text{mol}/(\text{m}.\text{s.Pa})$)

L : épaisseur de la membrane (m)

$P_{i,\text{amont}}, P_{i,\text{aval}}$: pression partielle de gaz i amont et aval à la membrane (Pa)

Ainsi, les valeurs de flux seront toujours accompagnées des valeurs des pressions partielles du composé i dans le compartiment haute pression (alimentation) et le compartiment basse pression (perméat). Notons également qu'il est nécessaire de distinguer les mesures de perméation pour lesquelles le flux est mesuré sous l'effet d'un gradient de pression connu et constant et celles pour lesquelles le flux d'un composé i est induit par une différence de concentration entre les deux compartiments de la membrane, sous une pression totale quasi égale de part et d'autre de la membrane.

III.3.2 Sélectivité de la membrane

La sélectivité de la membrane au composé i par rapport à j peut être déterminée par deux critères selon que l'on teste des gaz en mode simple (gaz purs) ou en mélanges. En mode gaz simples, la sélectivité est représentée par la sélectivité idéale ($\beta_{i/j}$) ou permselectivité correspondant au rapport des perméances F_i et F_j :

$$\beta_{i/j} = \frac{F_i}{F_j} \quad (14)$$

Pour les mélanges gazeux, la sélectivité sera estimée par le facteur de séparation ($\alpha_{i/j}$) utilisé conventionnellement pour un mélange gazeux correspond au rapport des fractions molaires des deux gaz i et j dans le perméat et dans l'alimentation selon :

$$\alpha_{i/j} = \frac{\left(\frac{x_i}{x_j} \right)_{\text{perméat}}}{\left(\frac{x_i}{x_j} \right)_{\text{alimentation}}} \quad (15)$$

Dans le cas d'un mélange d'alimentation équiolaire ($x_i = x_j = 0,5$), le facteur de séparation ($\alpha_{i/j}$) correspondra par simplification au rapport des flux molaires.

III.4 Dispositif et conditions expérimentales

III.4.1 Description du dispositif expérimental

Les mesures de flux molaires d'hydrogène et d'azote pour les différentes membranes ont été réalisées dans un module membranaire de géométrie tubulaire placé dans le dispositif décrit figure III.2. Ce module, en acier inoxydable, est alimenté par de l'hydrogène, de l'azote et de l'argon dont le débit est régulé par des débitmètres massiques BROOKS 5850TR. Les

gaz d'alimentation c'est-à-dire l'hydrogène et l'azote en gaz simples ou en mélange sont homogénéisés sur un mélangeur en acier inoxydable et circulent à l'intérieur du tube membranaire, la couche sélective étant déposée sur la face interne de la membrane composite. Les gaz ayant diffusé au travers de la membrane sont collectés dans le compartiment externe (perméat). De l'argon est utilisé comme gaz de balayage circulant dans le compartiment externe. Le retentat est collecté dans le compartiment externe. Selon cette configuration, on prendra pour notation dans la suite du texte $P_{i,amont} = P_{i,int}$, $P_{i,int}$ correspondant à la pression partielle du gaz i dans le compartiment interne et $P_{i,aval} = P_{i,ext}$, $P_{i,ext}$ correspondant à la pression partielle du gaz i dans le compartiment externe.

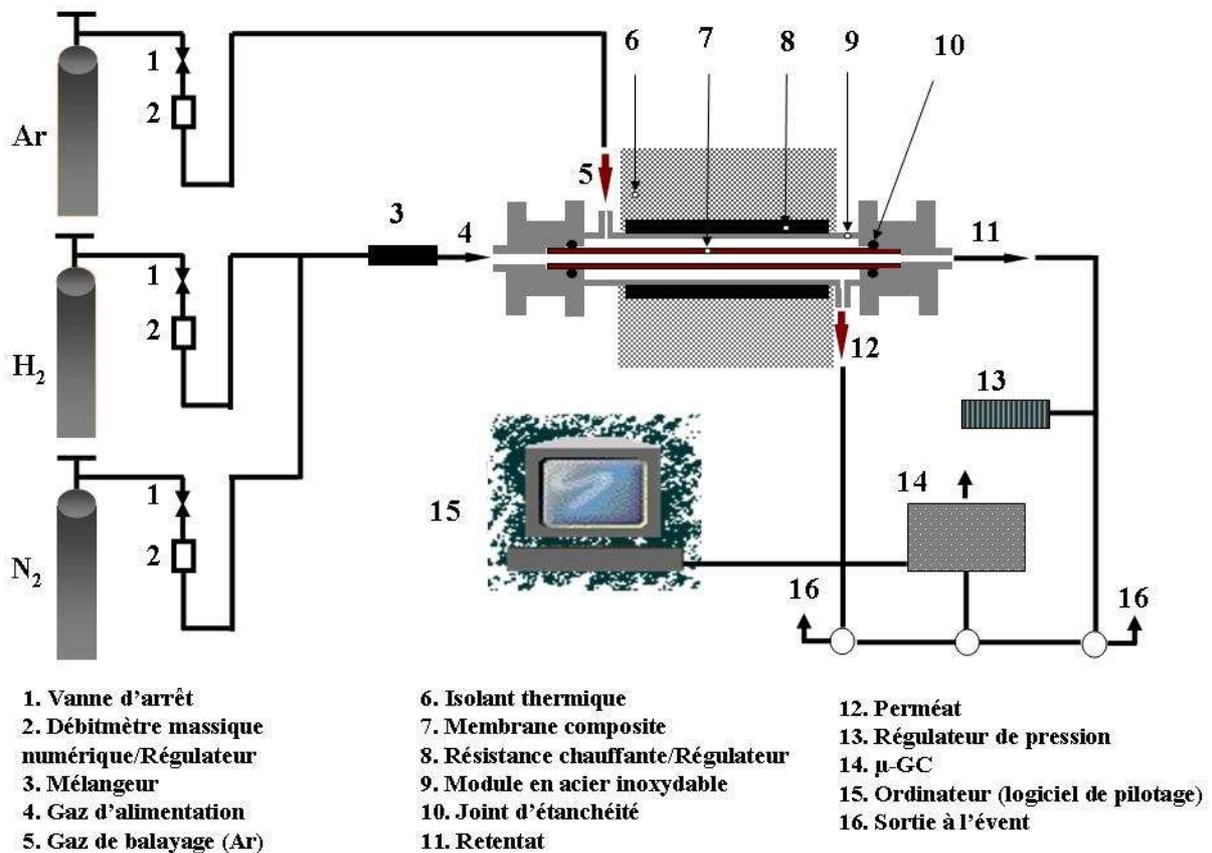


Figure III.2 : Dispositif expérimental pour les tests de permsélectivité

Le débit des gaz de sortie (perméat et retentat) est mesuré à l'aide d'un débitmètre numérique à bulle ; leur composition est déterminée par micro-chromatographie (détection catharométrique) (μ -GC Agilent-M200). La pression dans le compartiment interne est mesurée et fixée grâce à une jauge de contrainte EDWARDS ASG 2000 et une vanne de réglage fin NUPRO ; le compartiment externe étant à pression atmosphérique. L'étanchéité entre les deux compartiments est réalisée grâce à des joints en viton.

Le module membranaire est également équipé d'un four composé d'un élément chauffant monofilaire THERMOCOAX, couplé à un régulateur de température WEST 8200. La mesure de température s'effectue à l'aide d'un thermocouple de type K, placé entre le module et l'élément chauffant

III.4.2 Conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées d'une part pour les gaz en mode simple (hydrogène et azote pris séparément, sans mélange) et d'autre part, pour le mélange hydrogène-azote. Le mélange d'alimentation H₂/N₂ de référence est un mélange équimolaire avec un débit total de 100 mL/min (50 mL/min pour H₂ et 50 mL/min pour N₂) ; l'argon dans le compartiment externe étant de 100 mL/min. Les paramètres expérimentaux que nous ferons varier sont :

- la température dans une gamme de 25°C à 700°C
- le débit d'alimentation de 20 à 100 mL/min en gaz simples et en mélange
- le débit de gaz de balayage (argon) dans une gamme de 50 à 200 mL/min
- la différence de pression transmembranaire de 0,1 à 2 bar (uniquement pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α).

Nous examinerons donc l'effet de ces différents paramètres sur le flux, la perméance et la perméabilité d'hydrogène et d'azote ainsi que sur le facteur de séparation.

III.5 Résultats expérimentaux

La présentation des résultats expérimentaux comportera une étude sur l'effet du nombre (x) de traitements electroless plating et donc de l'épaisseur de la couche de nickel pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ avec x = 1, 4, 8 et Ni(x)/0,8µm-Al₂O₃-α avec x = 1, 4, 6. Suivra ensuite une étude comparative détaillée des performances des différentes membranes synthétisées dont les résultats seront comparés avec les membranes composées de nickel décrites dans la littérature. Enfin, l'examen de l'ensemble des résultats permettra de donner les caractéristiques du mode de transport de l'hydrogène en fonction de la nature des membranes.

La figure III.3 représente schématiquement la circulation des gaz dans le module membranaire dans la configuration adoptée.

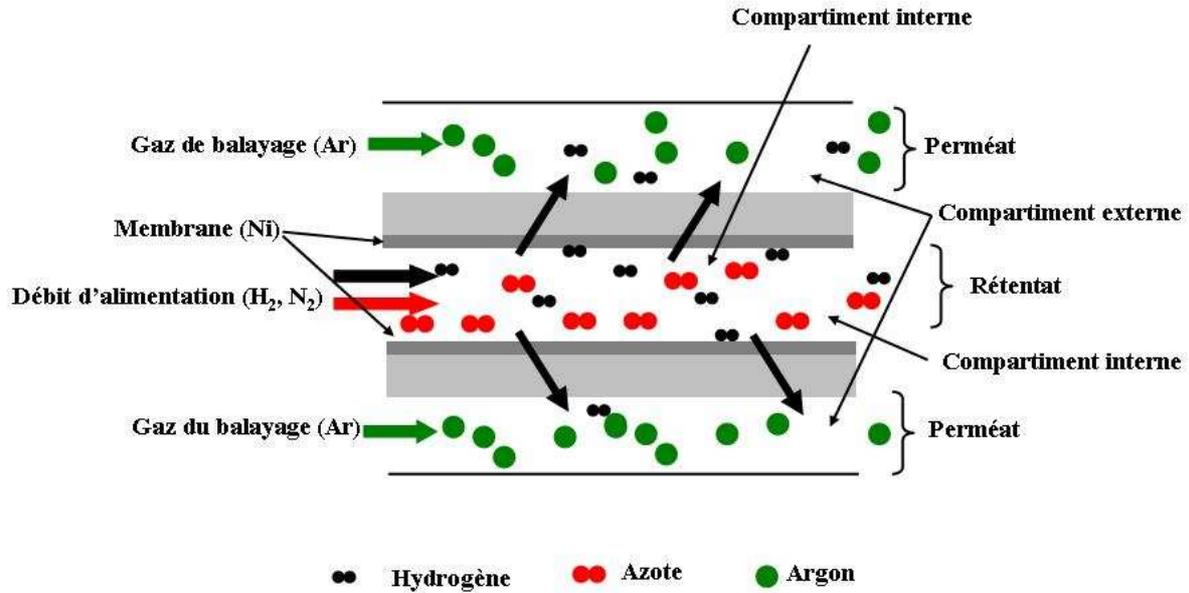


Figure III.3 : Circulation des gaz dans le module membranaire (écoulement co-courant des gaz d'alimentation et de balayage)

III.5.1 Influence du nombre de traitements d'*electroless plating* pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃- γ et Ni(x)/0,8 μ m-Al₂O₃- α

III.5.1.a Gaz simples (H₂, N₂)

Les figures III.4. et III.5 représentent les variations des flux molaires pour les gaz simples hydrogène et azote en fonction de la température pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃- γ (x = 1, 4, 8) ainsi que pour les membranes Ni(x)/0,8 μ m-Al₂O₃- α (x = 1, 4, 6) dans le cas où la différence de pression membranaire totale est faible (15 mbar).

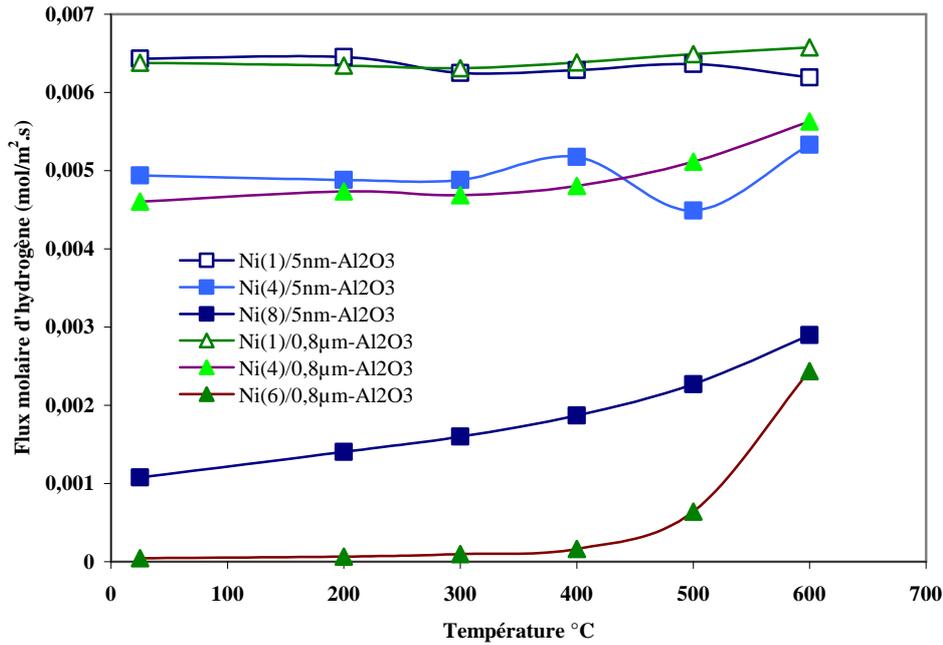


Figure III.4 : Flux molaire d'hydrogène en mode gaz simple pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ avec x = 1, 4 et 8 et Ni(x)/0,8μm-Al₂O₃-α avec x = 1, 4 et 6, [H₂/N₂=50/50 et Ar = 100 mL/min]

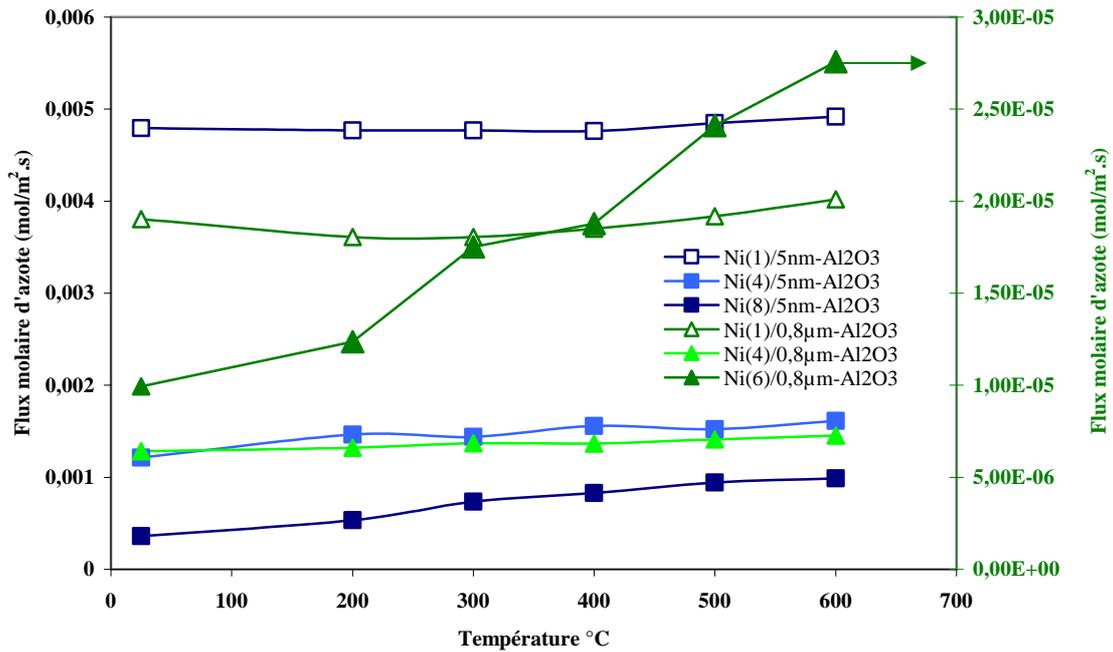


Figure III.5 : Flux molaire d'azote en mode gaz simple pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ avec x = 1, 4 et 8 et Ni(x)/0,8μm-Al₂O₃-α avec x = 1, 4 et 6, [H₂/N₂=50/50 et Ar = 100 mL/min]

Membranes Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ et Ni(1)/0,8μm-Al₂O₃-α

On constate que pour des dépôts de nickel de faible épaisseur (3,2 μm pour Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ et 5,9 μm pour Ni(1)/0,8μm-Al₂O₃-α, les flux molaires en hydrogène et en azote sont constants en fonction de la température et sont les plus élevés par rapport aux

membranes préparées à partir de traitements *electroless plating* multiples. Alors que le flux molaire d'hydrogène est très semblable pour les deux membranes, on observe de façon systématique un flux molaire d'azote inférieur pour la membrane Ni(1)/0,8µm-Al₂O₃-α par rapport à celui de l'échantillon Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ. Ainsi, le facteur de séparation idéal β_{i/j}, correspondant au rapport des perméances d'hydrogène et d'azote (figure III.6) est également constant bien qu'inférieur au facteur de séparation de Knudsen (3,74) : environ 1,3 pour Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ et 1,9 pour Ni(1)/0,8µm-Al₂O₃-α.

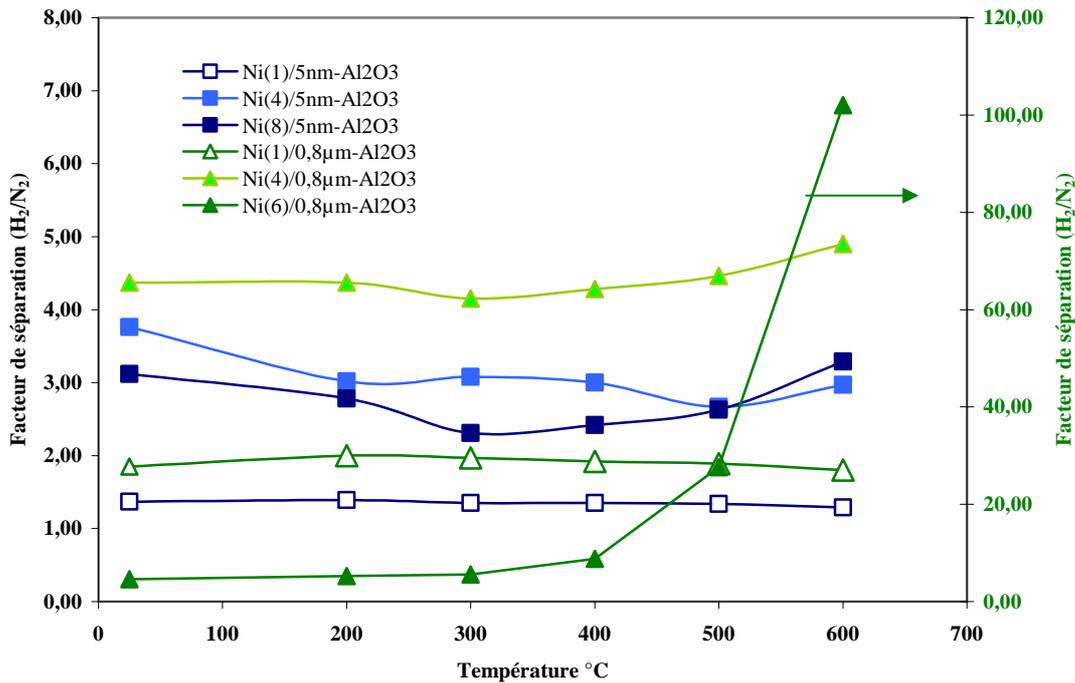


Figure III.6 : Sélectivité idéale (H₂/N₂) en mode gaz simple pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ avec x = 1, 4 et 8 et Ni(x)/0,8µm-Al₂O₃-α avec x = 1, 4 et 6, [H₂/N₂=50/50 et Ar = 100 mL/min]

Ces résultats mettent donc en évidence la présence de défauts ou pores de grandes tailles sur les deux membranes synthétisées. En effet, les observations en MEB montraient non seulement une texture très aérée pour la couche de nickel mais aussi notamment pour la membrane Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ des discontinuités dans le film de nickel (figure III.7). Malgré une prise en masse pour l'échantillon Ni(1)/0,8µm-Al₂O₃-α plus de trois fois supérieure à celle de Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ, il semble donc que ce gain en quantité de métal ait servi à combler la porosité du support 0,8µm-Al₂O₃-α mais de manière très efficace sachant que les performances observées pour ces deux membranes sont très proches de celle du support 5nm-Al₂O₃-γ sans dépôt de nickel³⁷.

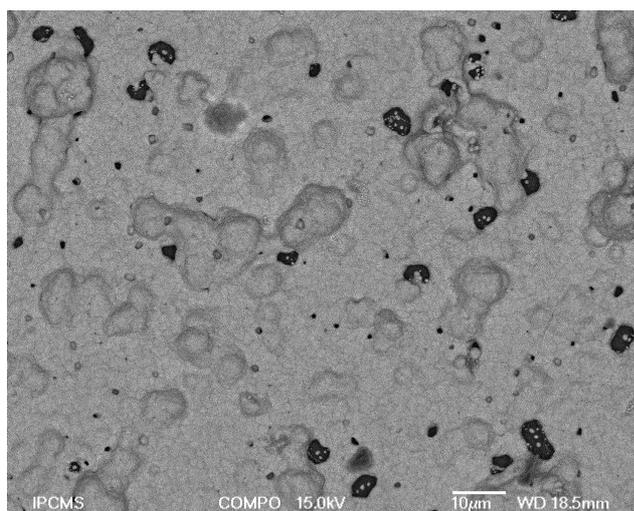


Figure III. 7 : Image de MEB de la surface de la membrane Ni(1)/5nm-Al₂O₃- γ

Ces résultats montrent que pour l'échantillon Ni(1)/5nm-Al₂O₃- γ , la couche de nickel ne recouvre pas suffisamment le support céramique d'une part et d'autre part pour l'échantillon Ni(1)/0,8 μ m-Al₂O₃- α que le diamètre des pores initial a pu être réduit très fortement (environ 160 fois) et ceci de façon homogène sur toute la surface du tube céramique (longueur 25 cm, diamètre interne 0,7 cm). Nous concluons donc pour ces deux membranes à un mode de diffusion très peu sélectif justifiant le choix de poursuivre la croissance du dépôt de nickel par traitements d'*electroless plating* successifs et multiples.

Lorsque l'on fait varier le débit du gaz de balayage (argon) de 50 mL/min à 200 mL/min dans le compartiment externe, on remarque que le débit a très peu d'influence sur le flux d'hydrogène en gaz simple (tableau en annexe II.1.1.a et II.2.1.b) alors que le flux d'azote augmente de façon significative (tableau en annexe II.1.1.a) et ceci spécifiquement pour la membrane Ni(1)/5nm-Al₂O₃- γ (+33% pour un débit de 50 à 100 mL/min, +50% pour un débit de 50 à 200 mL/min). L'augmentation du débit du gaz de balayage induisant une diminution de la pression partielle d'azote côté perméat conduit à une augmentation de la force motrice de perméation (ΔP) expliquant l'augmentation du flux d'azote.

La perméance d'hydrogène et d'azote des deux membranes (figures III.8 et III.9) évoluent de façon identique aux flux, c'est-à-dire que la perméance d'hydrogène est quasi-identique pour Ni(1)/5nm-Al₂O₃- γ et Ni(1)/0,8 μ m-Al₂O₃- α et constante en fonction de la température alors que la perméance en azote est plus faible pour la membrane Ni(1)/0,8 μ m-Al₂O₃- α . Lorsque le gaz de balayage augmente (différence de pression partielle en hydrogène

croissante), pour les deux membranes, la perméance en hydrogène diminue quelque soit la température (figure III.10) ; ceci peut être significatif d'une contribution du flux visqueux.

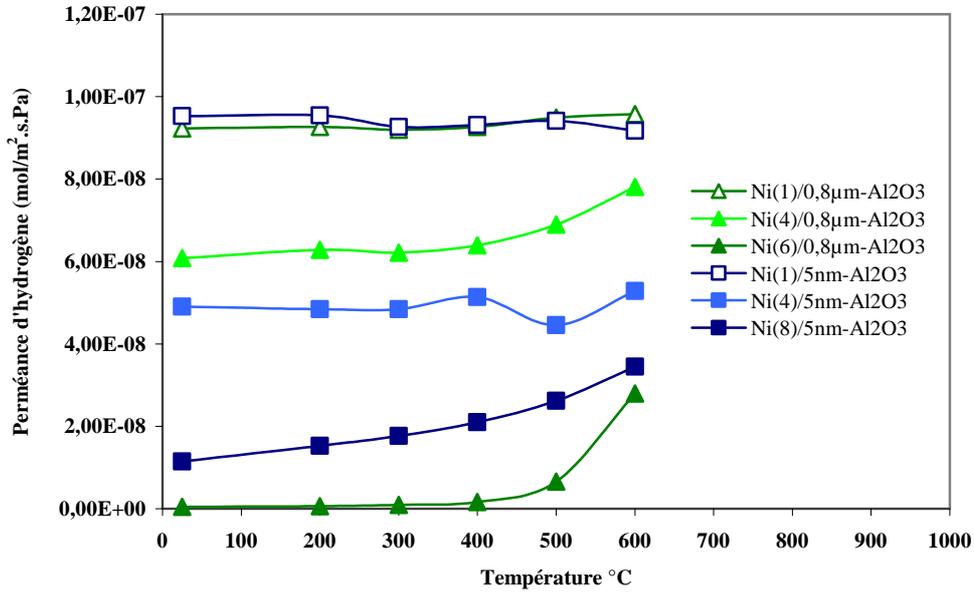


Figure III.8 : Perméance d'hydrogène en mode gaz simple pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ avec x = 1, 4 et 8 et Ni(x)/0,8μm-Al₂O₃-α avec x = 1, 4 et 6, [H₂/N₂=50/50 et Ar = 100 mL/min]

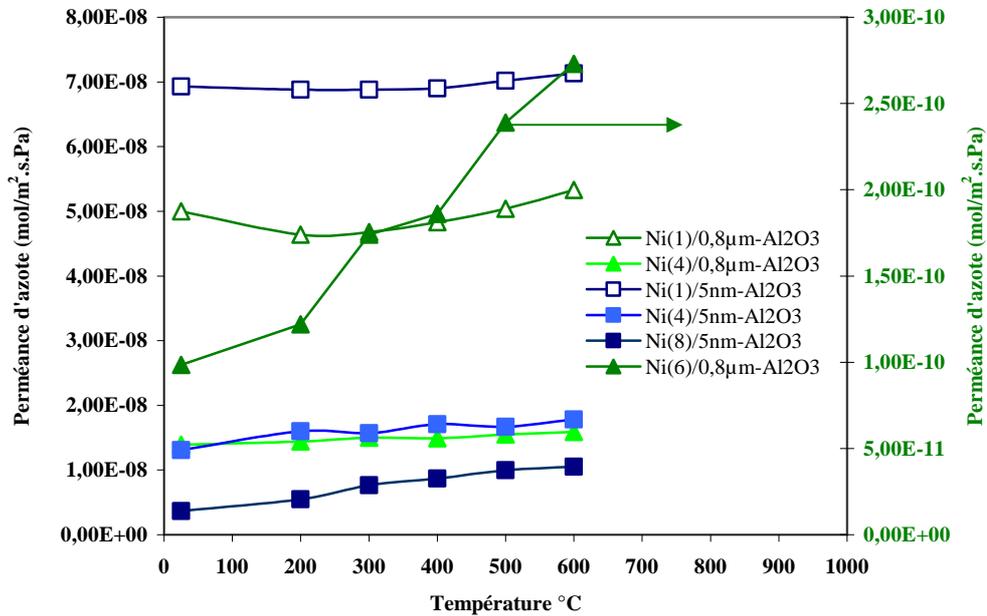


Figure III.9 : Perméance d'azote en mode gaz simple pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ avec x = 1, 4 et 8 et Ni(x)/0,8μm-Al₂O₃-α avec x = 1, 4 et 6, [H₂/N₂=50/50 et Ar = 100 mL/min]

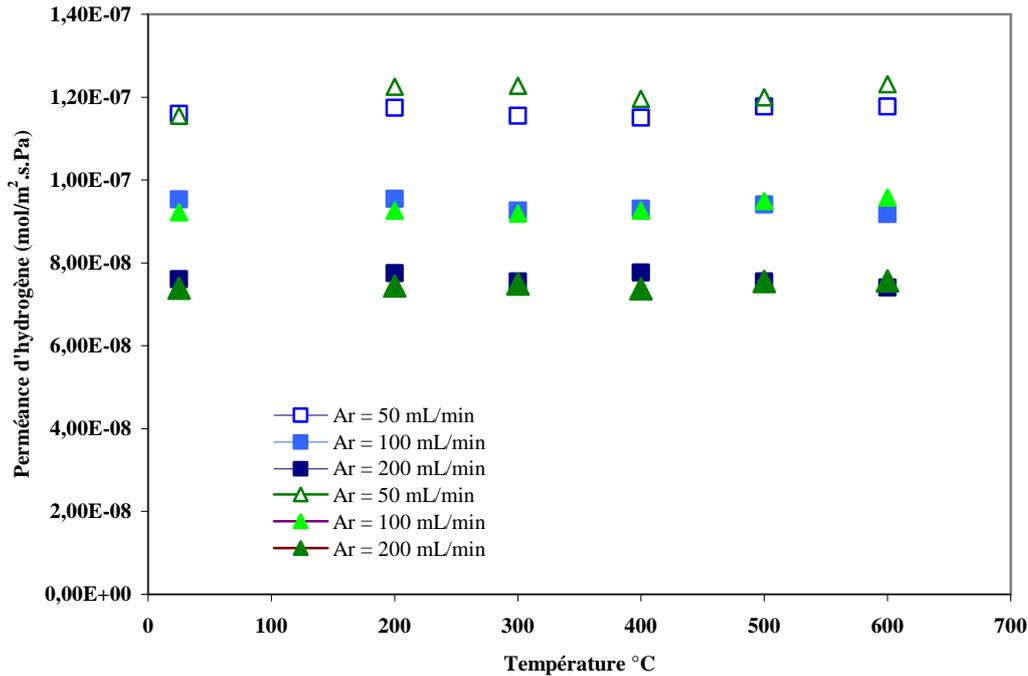


Figure III.10 : Perméance d'hydrogène en gaz simple (50 mL/min) pour la membrane Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ (□) et la membrane Ni(1)/0,8μm-Al₂O₃-α (△) en fonction de la température et du gaz de balayage (Ar)

Membranes Ni(4)/5nm-Al₂O₃-γ et Ni(4)/0,8μm-Al₂O₃-α

Nous constatons que les multiples traitements de déposition mènent tout comme pour les membranes obtenues à l'issue d'un seul traitement à des flux molaires d'hydrogène (figure III.4) et d'azote (figure III.5) très similaires et constants en fonction de la température avec une baisse significative à la fois du flux molaire d'hydrogène lorsque l'on passe de 1 à 4 *electroless plating* (de 6,2.10⁻³ mol/m².s à 5,02.10⁻³ mol/m².s) et du flux molaire d'azote (de 4,8.10⁻³ mol/m².s à 1,5.10⁻³ mol/m².s). Ces résultats sont facilement interprétables par l'augmentation de l'épaisseur de la couche de nickel (8-12 μm pour Ni(4)/5nm-Al₂O₃-γ et 25 μm pour Ni(4)/0,8μm-Al₂O₃-α) et une meilleure couverture à la fois du support céramique et des défauts présents sur le film de nickel. Ceci a donc un effet bénéfique sur le facteur de séparation idéal (figure III.6) avec une valeur de 4,9 à 600°C pour la membrane Ni(4)/0,8μm-Al₂O₃-α supérieure au facteur de séparation de Knudsen (3,74), alors que pour la membrane Ni(4)/5nm-Al₂O₃-γ, β_{ij} diminue en fonction de la température et est de l'ordre de 3. Cet effet peut être attribué pour la membrane Ni(4)/5nm-Al₂O₃-γ à une qualité d'adhésion faible de la couche nickel avec le support.

On constate (tableau annexe II.1.1.b et II.2.1.b) que l'augmentation du débit de gaz de balayage a un effet bénéfique essentiellement sur le flux molaire d'hydrogène pour la

membrane Ni(4)/0,8 μ m-Al₂O₃- α alors que pour la membrane Ni(4)/5nm-Al₂O₃- γ , cette augmentation défavorise à la fois le flux molaire d'hydrogène et d'azote. Le rapport des perméances d'hydrogène et d'azote (facteur de sélectivité idéale) (figure III.6) pour Ni(4)/5nm-Al₂O₃- γ varie peu avec la température et est plutôt décroissant, ceci étant significatif d'une contribution majoritaire de la diffusion de Knudsen. En effet, la perméance d'hydrogène ne varie quasiment pas avec l'augmentation du débit de gaz de balayage. Par contre, pour la membrane Ni(4)/0,8 μ m-Al₂O₃- α , on observe une augmentation sensible de la perméance d'hydrogène à partir de 400°C, laissant supposer que le mécanisme de diffusion de l'hydrogène à ces températures est activé ; mais on observe aussi une diminution de la perméance lorsque l'on augmente la différence de pression transmembranaire en hydrogène (variation du débit de gaz de balayage) (figure III.11).

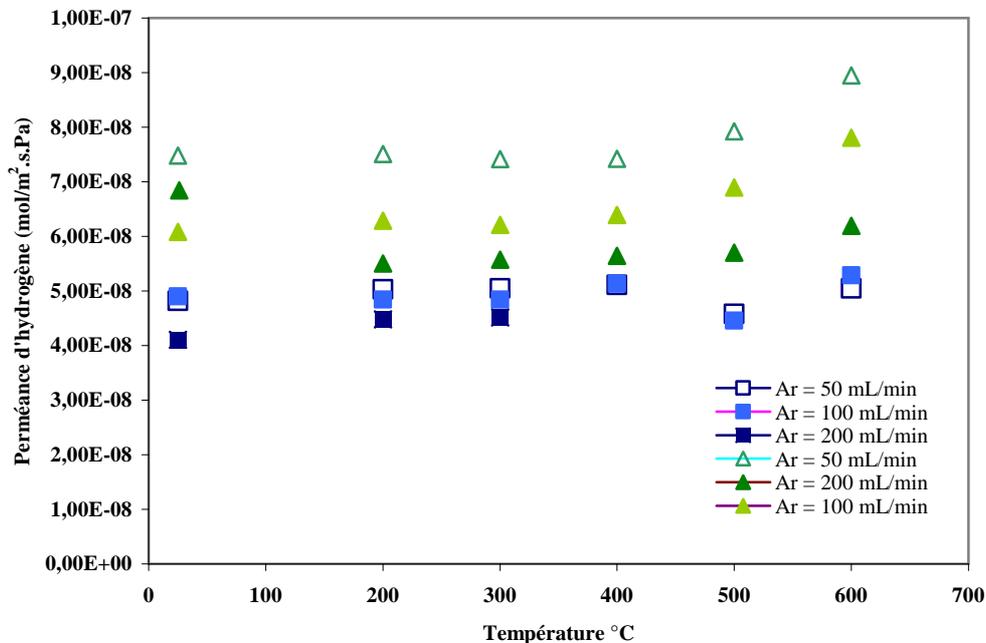


Figure III.11 : Perméance d'hydrogène en mode gaz simple (50 mL/min) pour la membrane Ni(4)/5nm-Al₂O₃- γ (\square) et la membrane Ni(4)/0,8 μ m-Al₂O₃- α (Δ) en fonction de la température et du gaz de balayage (Ar)

Membranes Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ et Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α

Suivant la même logique, à l'issue des 8 traitements *electroless plating* sur le support 5nm-Al₂O₃- γ , le flux molaire d'hydrogène a très sensiblement baissé par rapport aux membranes Ni(1,4)/5nm-Al₂O₃- γ mais avec cette fois une augmentation progressive de ce paramètre en fonction de la température (figure III.4); une variation nettement moindre a été

observée pour le flux molaire d'azote (figure III.5). En conséquence, le facteur de séparation idéal croissant avec la température (figure III.6) n'a que peu augmenté par rapport au 4 traitements *electroless plating* et n'excède pas 3,3 et est donc inférieur au facteur de séparation de Knudsen. Par ce résultat, nous pouvons conclure que bien que l'épaisseur de la couche soit très importante (37-43 μm), le léger gain en sélectivité associé à une baisse du flux molaire d'hydrogène par rapport à la membrane Ni(4)/5nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ rend cette membrane peu attractive. Nous observons cependant pour cette membrane, tout comme nous l'avons mis en évidence pour la membrane Ni(4)/0,8 μm - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, une perméance en hydrogène croissante en fonction de la température (figures III.8) mais aussi, cette fois-ci, une perméance en azote croissante (figure III.9) ; le rapport des perméances diminue jusqu'à 300°C puis augmente à plus hautes températures pour la membrane Ni(8)/5nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ (figure III.6) ; ceci étant significatif de l'augmentation de la contribution d'un processus de diffusion activé bien que ce mode de diffusion reste très minoritaire au vu de la valeur du facteur de séparation.

Les résultats les plus remarquables concernent la membrane Ni(6)/0,8 μm - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, ayant une épaisseur de 31-37 μm . En effet, nous observons que le flux molaire d'hydrogène à travers la membrane augmente de façon exponentielle à partir de 300°C arrivant à un flux égal à $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ à 700°C. Parallèlement, nous observons un flux molaire d'azote très faible mais croissant avec la température allant de $9,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ à température ambiante à $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ à 600°C. Pour cet échantillon, le facteur de séparation est de l'ordre de 4,6-5,6 jusqu'à 300°C puis augmente jusqu'à des valeurs de 102 à 600°C et 199 à 700°C. La perméance en hydrogène et en azote croît également en fonction de la température, ce qui montre qu'un mécanisme de transport activé est majoritaire. On notera que l'augmentation du débit de gaz de balayage (figure III.12, III.13) n'a qu'un impact très réduit sur la perméance d'hydrogène et sur celle de l'azote. On note cependant que la perméance d'hydrogène peut être optimisée en augmentant le débit d'alimentation en hydrogène. On observe sur la courbe (figure III.14) à 700°C que la perméance ne varie pas de façon linéaire avec le débit d'alimentation mais tend vers une asymptote ; le débit d'alimentation de 100 mL/min d'hydrogène correspond à une valeur quasi-optimale de la perméance $6,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ avec un facteur de séparation de 212.

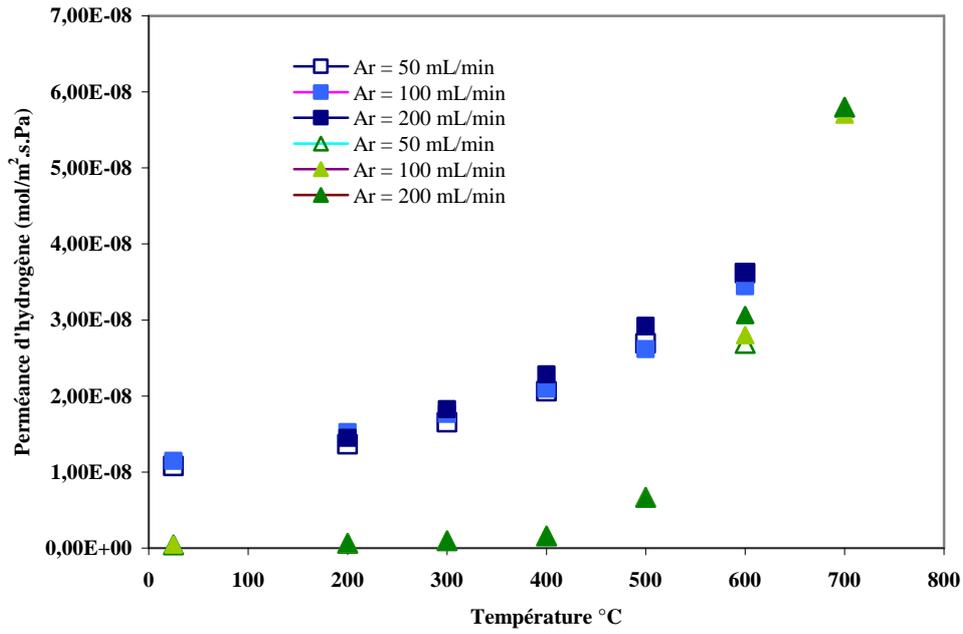


Figure III.12 : Perméance d'hydrogène en mode gaz simple (50 mL/min) pour la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃-γ (□) et la membrane Ni(6)/0,8μm-Al₂O₃-α (Δ) en fonction de la température et du gaz de balayage (Ar)

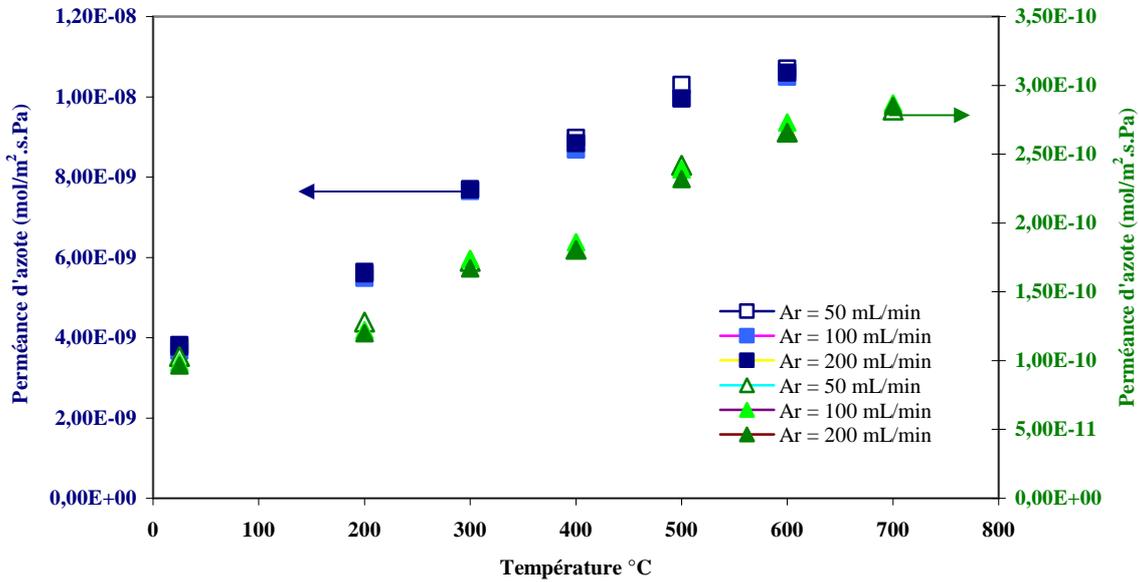


Figure III.13 : Perméance d'azote en mode gaz simple (50 mL/min) pour la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃-γ (□) et la membrane Ni(6)/0,8μm-Al₂O₃-α (Δ) en fonction de la température et du gaz de balayage (Ar)

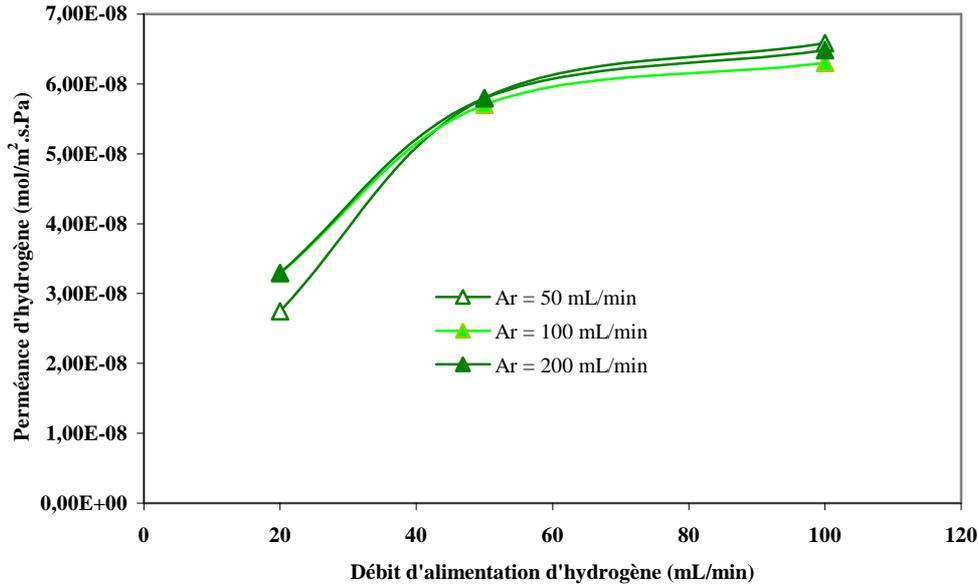


Figure III.14 : Perméance d'hydrogène en fonction du débit d'alimentation en hydrogène (gaz simple) à 700 °C pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α pour différents débits de gaz de balayage

L'analyse de ces premiers résultats met en évidence que le mode de transport de l'hydrogène au travers des membranes synthétisées résulte en général de la contribution de plusieurs mécanismes de diffusion. Quelques commentaires peuvent d'ores et déjà être effectués :

1. les membranes Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ et Ni(1)/0,8µm-Al₂O₃-α présentent des facteurs de séparation très faibles (1,3 et 1,9) et des perméances d'hydrogène similaires mettant en évidence pour la membrane Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ des défauts dans la couche de nickel et pour la membrane Ni(1)/0,8µm-Al₂O₃-α une réduction de diamètre moyen de pore initial du support par le remplissage efficace des pores par le nickel. Le mode de transport de l'hydrogène ayant pour contributions le flux visqueux et la diffusion de Knudsen bien que les perméances ne diminuent pas lorsque la température augmente.
2. l'augmentation de l'épaisseur de la couche de nickel a pour effet pour la membrane Ni(4)/5nm-Al₂O₃-γ de réduire la contribution du flux visqueux au profit de la diffusion de Knudsen et pour la membrane Ni(4)/0,8µm-Al₂O₃-α d'augmenter la contribution d'un processus de diffusion activé au-dessus de 400°C.
3. les faibles performances de la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃-γ attestent de la faible adhérence de la couche de nickel sur le support, alors que pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α, on obtient à 600°C une perméance en hydrogène du même ordre de grandeur mais avec un facteur de séparation 30 fois plus élevé.

III.5.1.b Mélange gazeux (H_2, N_2)

Les figures III.15 et III.16 représentent les variations des flux molaires d'hydrogène et d'azote respectivement pour le mélange gazeux (H_2, N_2) équimolaire en fonction de la température pour les membranes $Ni(x)/5nm-Al_2O_3-\gamma$ ($x = 1, 4$ et 8) ainsi que pour les membranes $Ni(x)/0,8\mu m-Al_2O_3-\alpha$ ($x = 1, 4$ et 6) avec toujours une différence de pression membranaire totale faible (15 mbar).

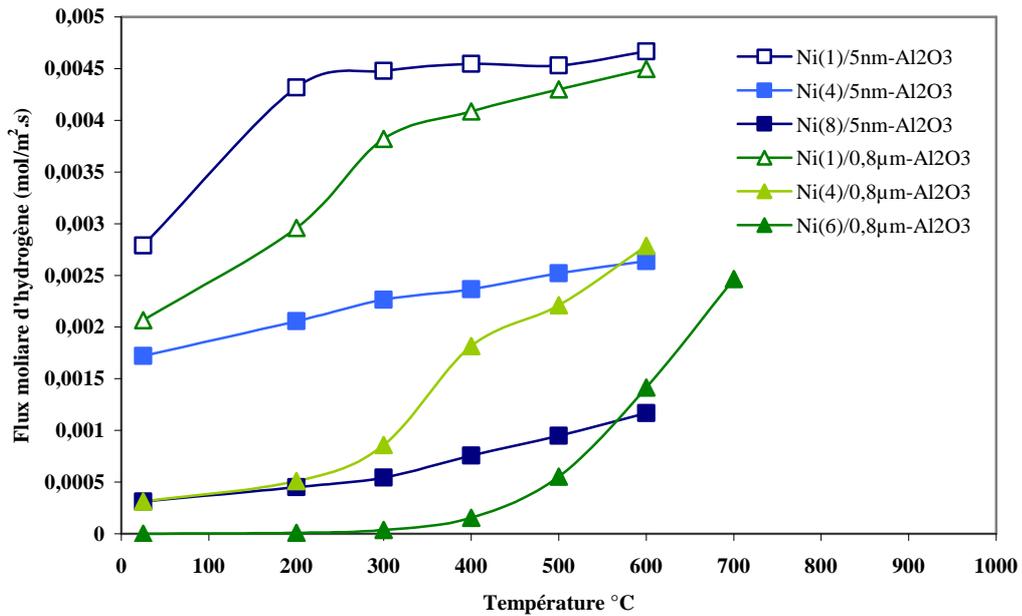


Figure III.15 : Flux molaire d'hydrogène en mélange pour les membranes $Ni(x)/5nm-Al_2O_3-\gamma$ avec $x = 1, 4$ et 8 et $Ni(x)/0,8\mu m-Al_2O_3-\alpha$ avec $x = 1, 4$ et 6 , [$H_2/N_2=50/50$ et $Ar = 100$ mL/min]

La première remarque générale qui s'applique à l'ensemble des membranes est que les flux d'hydrogène et d'azote pour le mélange gazeux diminuent de façon sensible par rapport à celui des gaz en mode gaz simple et ce d'autant plus que le nombre de traitements *electroless plating* est grand. Ceci peut s'expliquer en première approximation par une différence de pression transmembranaire plus faible lorsque l'on est en mélange ; la pression partielle d'hydrogène ou d'azote dans le mélange d'alimentation étant de 0,5 dans le compartiment interne alors qu'elle est de 1 en mode gaz simple. Une autre explication possible est que la réduction de flux d'hydrogène et d'azote observée en mélange résulte du phénomène de polarisation de concentration ; celui-ci ayant un impact à la fois sur le flux et sur la sélectivité de membrane.

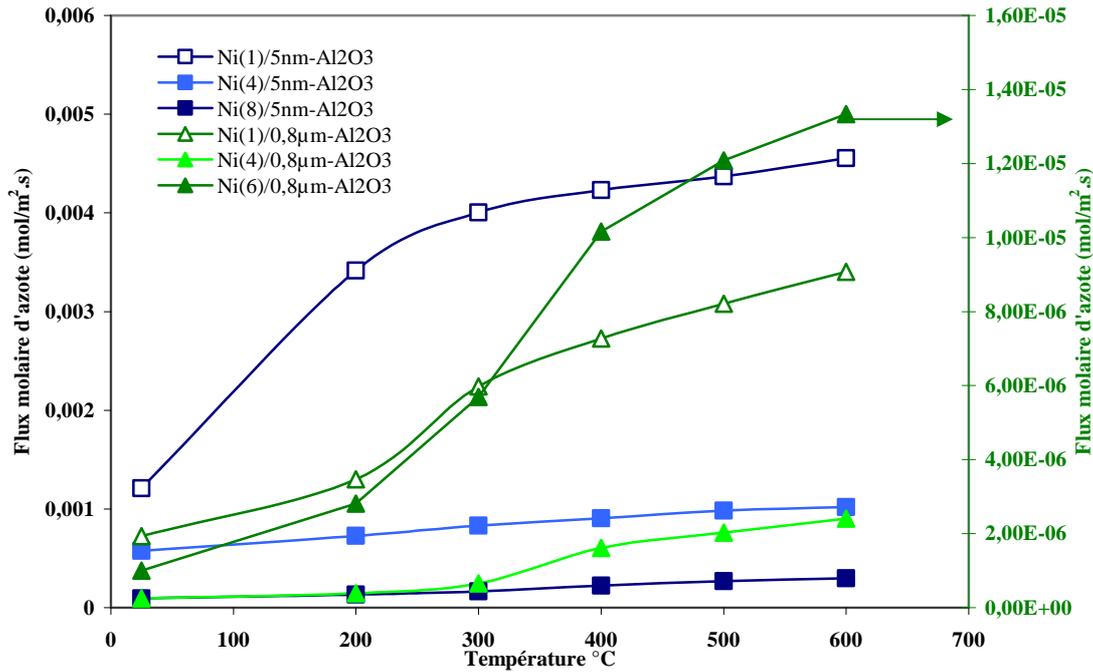


Figure III.16 : Flux molaire d'azote en mélange pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃- γ avec x = 1, 4 et 8 et Ni(x)/0,8µm-Al₂O₃- α avec x = 1, 4 et 6, [H₂/N₂=50/50 et Ar = 100 mL/min]

La deuxième remarque est (comme nous l'avons observée pour les gaz simples) que plus la membrane est épaisse (nombre de traitements *electroless plating* croissant), plus les flux molaires en hydrogène et azote sont faibles.

La troisième remarque concerne l'augmentation importante des flux d'hydrogène et d'azote en fonction de la température entre 25°C et 300°C observée pour les membranes Ni(1,4)/5nm-Al₂O₃- γ et Ni(1)/0,8µm-Al₂O₃- α mais aussi des perméances d'hydrogène (figure III.17) et d'azote (figure III.18) alors qu'en mode gaz simples, ces valeurs étaient quasiment constantes en fonction de la température. Ainsi à faibles températures, l'augmentation de la perméance avec la température est significative d'un processus de diffusion activé.

L'hypothèse d'une contribution de diffusion de surface peut être avancée. En effet, à faibles températures, le phénomène d'adsorption est privilégié et le degré de recouvrement des espèces adsorbées peut être élevé. L'augmentation de la température, pour ce type de diffusion active la mobilité des molécules adsorbées mais fait diminuer la quantité d'espèces physisorbées ; ceci induit une sélectivité en faveur de l'espèce dont l'énergie d'activation de surface est la plus élevée (ici l'hydrogène) est décroissante en fonction de la température.

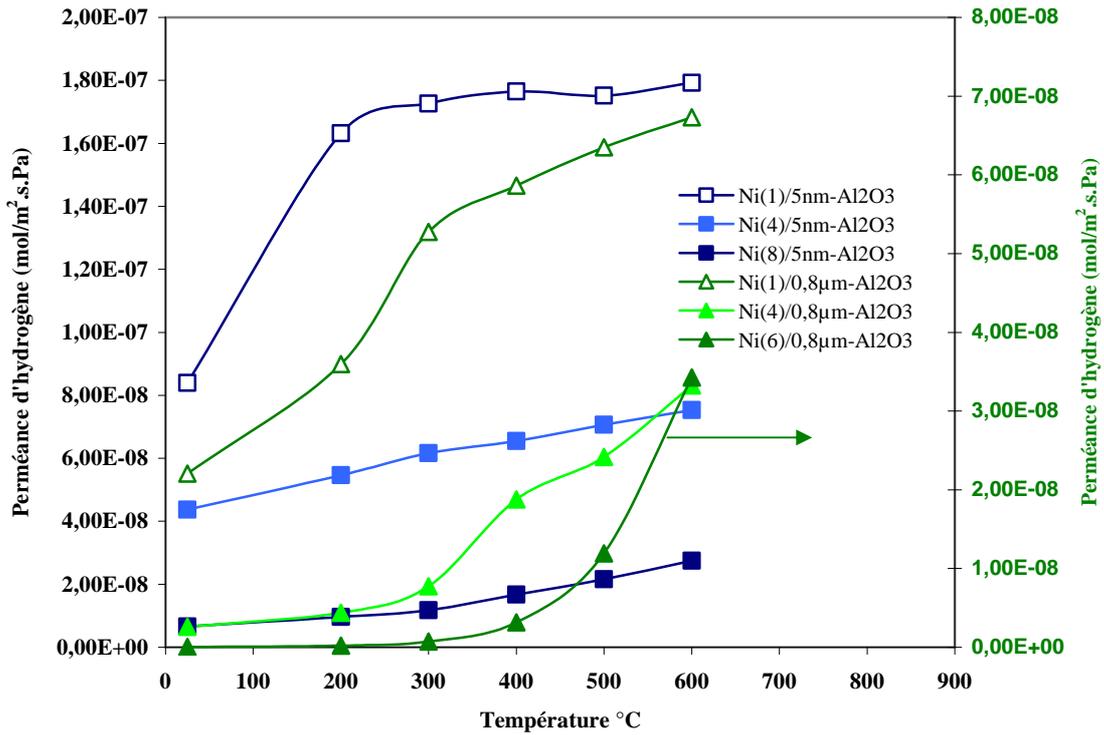


Figure III.17 : Perméance d'hydrogène en mélange (50 : 50) pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃- γ (□) et les membranes Ni(x)/0,8µm-Al₂O₃- α (△) en fonction de la température et pour un débit de gaz de balayage égal à 100 mL/min

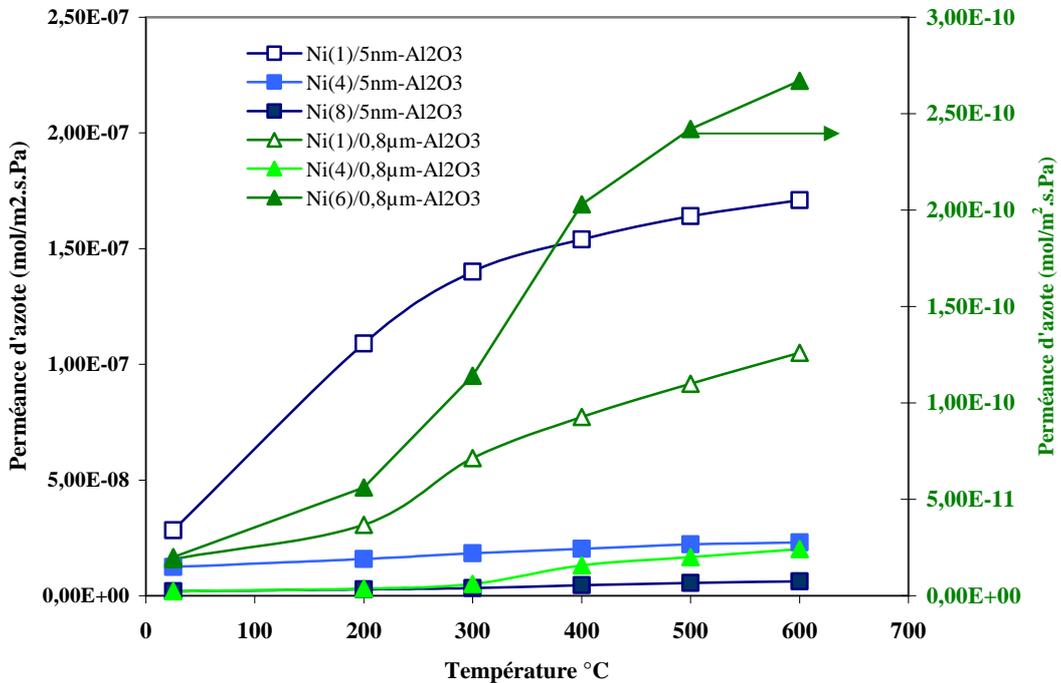


Figure III.18 : Perméance d'azote en mélange (50 : 50) pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃- γ (□) et les membranes Ni(x)/0,8µm-Al₂O₃- α (△) en fonction de la température et pour un débit de gaz de balayage égal à 100 mL/min

On note en effet, un facteur de séparation $\alpha_{(H_2/N_2)}$ pour ces membranes (figure III.19) bien qu'inférieur à 3,74 (facteur de Knudsen) décroissant jusqu'à 300°C.

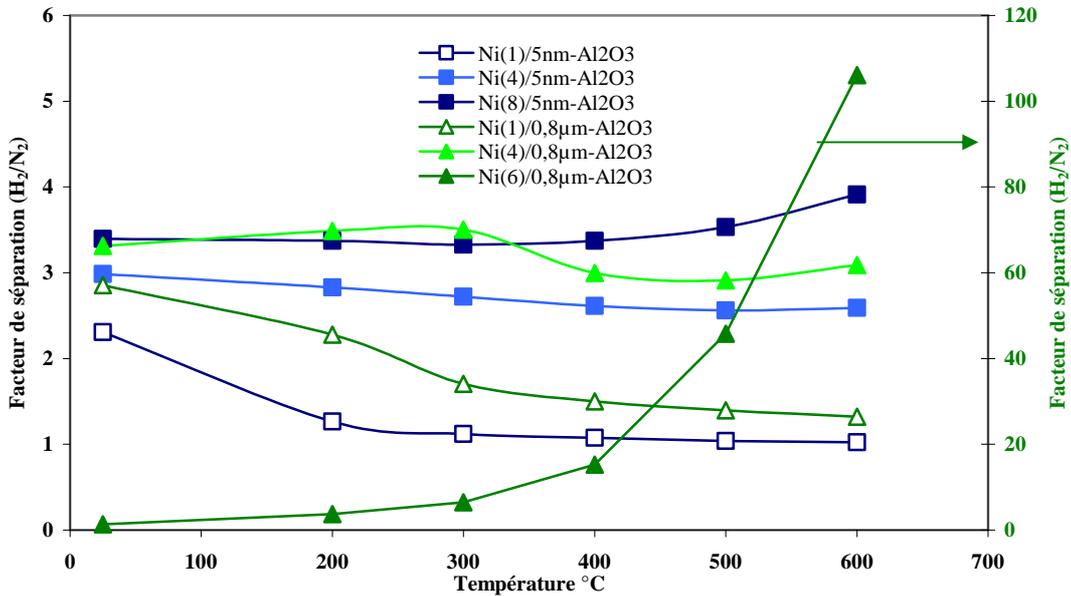


Figure III.19 : Facteur de séparation (H_2/N_2) en mélange pour les membranes $Ni(x)/5nm-Al_2O_3-\gamma$ avec $x = 1, 4$ et 8 (□) et $Ni(x)/0,8\mu m-Al_2O_3-\alpha$ avec $x = 1, 4$ et 6 (△), [$H_2/N_2=50/50$ et $Ar = 100 mL/min$]

Il semble donc pour ces membranes qu'à basses températures ($< 300^\circ C$), le mode de transport de l'hydrogène comporte une contribution de diffusion de surface mais aussi probablement de Knudsen et Poiseuille car, lorsque l'on augmente le débit du gaz de balayage, la perméance pour ces membranes diminue lorsque la température augmente (tableau en annexe II). On remarquera également que les perméances sont plus élevées en mélange qu'en gaz simples pour les membranes ayant visiblement un caractère plus poreux alors que pour les membranes $Ni(8)/5nm-Al_2O_3-\gamma$ et $Ni(4,6)/0,8\mu m-Al_2O_3-\alpha$, les perméances en hydrogène et en azote sont plus faibles. Au-delà de $300^\circ C$ ($400^\circ C$ pour la membrane $Ni(4)/0,8\mu m-Al_2O_3-\alpha$), on observe un changement de pente sur les courbes de perméance en fonction de la température mais également une augmentation du facteur de séparation $\alpha_{(H_2/N_2)}$ pour les membranes les plus chargées en nickel avec une valeur jusqu'à 111 pour $Ni(6)/0,8\mu m-Al_2O_3-\alpha$ et 3,9 pour $Ni(8)/5nm-Al_2O_3-\gamma$ à $600^\circ C$. Ce type de comportement est caractéristique d'un transport par diffusion activé. L'analyse de l'évolution des perméances en fonction de la température permettra de déterminer si ces premières conclusions sont recevables.

III.5.2 Analyse du mode de diffusion des membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ et Ni(x)/0,8μm-Al₂O₃-α

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.2, lorsque le transport à travers la membrane est un processus activé, il est possible de calculer l'énergie d'activation associée à la diffusion du gaz considéré à partir de la relation entre la perméance et la température, décrite par la loi d'Arrhenius :

$$F = F_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

avec E_a : énergie d'activation de transport (J/mol)

F_0 : facteur préexponentiel (mol/m².s.Paⁿ)

R : constante des gaz parfaits (J/K.mol)

T : température absolue (K)

Ainsi, le facteur préexponentiel (F_0) et l'énergie d'activation (E_a) seront calculés à partir de l'équation des droites obtenues à partir des courbes de $\ln F = f(1/T)$.

Les résultats obtenus pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ et Ni(x)/0,8μm-Al₂O₃-α pour l'hydrogène en gaz simple et en mélange sont consignés dans le tableau III.2 et III.3.

Pour les deux supports traités avec un seul traitement et 4 traitements *electroless plating*, le logarithme de la perméance constant ou faiblement décroissant en fonction de $1/T$ montre que le transport d'hydrogène en mode gaz simple ne résulte pas d'un processus activé ; l'énergie apparente effective étant quasi-nulle hormis pour Ni(4)/0,8μm-Al₂O₃-α (4,82 kJ/mol pour la gamme de températures 400-600°C en mode gaz simple). Si la diffusion de Knudsen et le flux de Poiseuille étaient les seules contributions, le logarithme de la perméance serait décroissant. Il semble donc qu'il existe comme nous l'avons suggéré une contribution minoritaire du phénomène de diffusion de surface à basses températures et de diffusion de Knudsen activé à plus hautes températures. En effet, lorsque l'on teste le mélange équimolaire hydrogène-azote (diminution de la différence de pression transmembranaire), on observe une augmentation de la contribution de la diffusion de surface. On trouve pour la membrane Ni(1)/0,8μm-Al₂O₃-α, une énergie d'activation pour la diffusion d'hydrogène de 3,3-3,4 kJ/mol et de 4,45 kJ/mol (à basses températures) pour le système Ni(1)/5nm-Al₂O₃-γ.

Membrane	Gamme de températures °C	Facteur préexponentiel (mol/m ² .s.Pa)		Energie d'activation (kJ/mol)	R ²
Gaz simple, basses températures					
Ni(1)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	Pas d'activation			/
Ni(4)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	Pas d'activation			/
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	1,16.10 ⁻⁷		2,36	1
Ni(1)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	Pas d'activation			/
Ni(4)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	Pas d'activation			/
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	2,47.10 ⁻⁸		1,9	1
Gaz simple, hautes températures					
Ni(1)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	300-600	1,07.10 ⁻⁷		0,83	0,967
Ni(4)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	400-600	1,49.10 ⁻⁷		4,82	0,956
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	400-600	3,48.10 ⁻⁴		68,99	0,993
Ni(1)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	400-600	Pas d'activation			/
Ni(4)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	400-600				
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	400-600	1,74.10 ⁻⁷		12	0,981
Mélange, basses températures					
Ni(1)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	2,06.10 ⁻⁷		3,27	1
Ni(4)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	2,63.10 ⁻⁸		3,46	1
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	7,00.10 ⁻⁹		13,81	1
Ni(1)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	5,07.10 ⁻⁷		4,45	1
Ni(4)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	7,98.10 ⁻⁸		1,49	1
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	1,85.10 ⁻⁸		2,57	1
Mélange, hautes températures					
Ni(1)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	300-600	2,69.10 ⁻⁷		3,39	0,999
Ni(4)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	300-600	5,44.10 ⁻⁷		13,83	0,980
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	300-700	4,87.10 ⁻⁵		53,23	0,998
Ni(1)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	Pas d'activation			/
Ni(4)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	1,09.10 ⁻⁷		2,77	0,978
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	1,35.10 ⁻⁷		11,65	0,9987

Tableau III.2 : Energie d'activation et facteur préexponentiel calculés à partir de la courbe d'Arrhenius pour l'hydrogène

On obtient de façon systématique pour les membranes les plus chargées en nickel testées sur le mélange, une courbe d'Arrhénius composée de deux droites avec des pentes différentes pour l'hydrogène, significatives de deux modes de diffusion différents (figure III.20). Pour les systèmes Ni(x)/0,8µm-Al₂O₃-α, on observe spécifiquement à hautes températures (300-600°C) une énergie d'activation croissante pour le transport d'hydrogène en fonction du nombre de traitements *electroless plating* à la fois en gaz simple et pour le mélange ; l'augmentation du traitement correspondant très certainement non seulement à une augmentation de l'épaisseur de la couche de nickel mais aussi à une densification du film. Ainsi, le processus activé qui pourrait être la diffusion de translation de gaz est favorisé à ces températures par rapport à la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface.

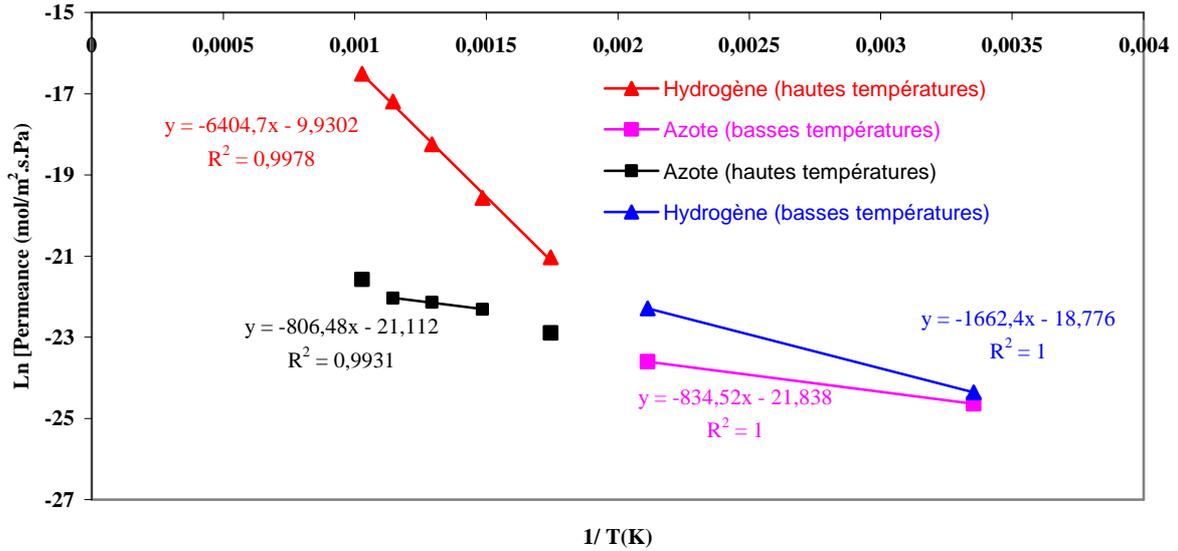


Figure III.20 : Courbe d'Arrhenius de la perméance de la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α pour l'hydrogène et l'azote en mélange

Membrane	Gamme de températures °C	Facteur préexponentiel (mol/m ² .s.Pa)	Energie d'activation (kJ/mol)	R ²
Gaz simple, basses températures				
Ni(1)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	/	Pas d'activation		/
Ni(4)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	/	Pas d'activation		/
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	200-300	1,75.10 ⁻¹⁰	0,60	1
Ni(1)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	/	Pas d'activation		/
Ni(4)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	2,25.10 ⁻⁸	1,34	1
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	1,09.10 ⁻⁸	2,70	1
Gaz simple, hautes températures				
Ni(1)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	400-600	7,36.10 ⁻⁸	2,38	0,977
Ni(4)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	400-600	1,98.10 ⁻⁸	1,59	0,998
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	400-600	1,01.10 ⁻⁹	9,44	0,990
Ni(1)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	400-600	7,95.10 ⁻⁸	0,80	0,998
Ni(4)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	2,18.10 ⁻⁸	1,60	0,916
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	1,98.10 ⁻⁸	4,55	0,990
Mélange, basses températures				
Ni(1)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	9,33.10 ⁻⁸	3,48	1
Ni(4)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	6,30.10 ⁻⁹	2,96	1
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	25-200	3,26.10 ⁻¹⁰	6,92	1
Ni(1)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	1,08.10 ⁻⁶	9,03	1
Ni(4)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	2,43.10 ⁻⁸	1,66	1
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	5,20.10 ⁻⁹	2,53	1
Mélange, hautes températures				
Ni(1)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	300-600	3,11.10 ⁻⁷	8,10	0,999
Ni(4)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	400-600	8,67.10 ⁻⁷	10,57	1
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	400-600	6,81.10 ⁻¹⁰	6,74	0,9924
Ni(1)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	2,52.10 ⁻⁷	2,79	0,997
Ni(4)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	3,60.10 ⁻⁸	3,19	0,992
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	2,10.10 ⁻⁸	8,66	0,989

Tableau III.3 : Energie d'activation et facteur préexponentiel calculés à partir de la courbe d'Arrhenius pour l'azote

On remarque également que l'énergie d'activation de l'hydrogène est sensiblement supérieure à celle de l'azote ; le mécanisme de diffusion de Knudsen activé pouvant également avoir lieu pour cette dernière espèce gazeuse. Cette différence permet d'obtenir à hautes températures des facteurs de séparation élevés. Alors qu'à basses températures, le phénomène de diffusion de surface est favorisé à la fois pour l'hydrogène et l'azote lorsque l'on se place en mélange, ce qui induit une sélectivité moins favorable à l'hydrogène. L'examen de l'évolution des facteurs de séparation en fonction de la température, du débit de gaz de balayage et du débit d'alimentation pour la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α (tableau III.4) confirment ces résultats avec un facteur de séparation plus élevé en gaz simples qu'en mélange jusqu'à 200°C ; l'inverse étant observé à des températures supérieures (300-700°C).

T °C	Gaz		Sélectivité idéale (H ₂ /N ₂) en mode gaz simple ($\beta_{i/j}$)			Facteur de séparation (H ₂ /N ₂) en mélange ($\alpha_{i/j}$)		
	H ₂ (mL/min)	N ₂ (mL/min)	Gaz de balayage (mL/min)			Gaz de balayage (mL/min)		
			50	100	200	50	100	200
	25	20	20	4,5	5,25	4,68	1,26	1,02
50		50	4,17	4,56	4,45	1,53	1,33	1,4
100		100	4,8	4,27	4,74	1,62	1,66	1,55
200	20	20	3,81	4,64	4,96	2,01	2,71	2,95
	50	50	4,77	5,22	5,25	3,33	3,71	3,68
	100	100	5,28	5,27	5,28	3,45	3,87	3,93
300	20	20	5,09	5,45	5,69	4,73	6,24	6,97
	50	50	5,52	5,56	5,67	5,63	6,46	6,82
	100	100	5,61	5,55	5,57	6,05	6,56	6,86
400	20	20	9,16	9,05	9,06	17,36	18,89	19,84
	50	50	8,86	8,76	9,03	15,35	15,27	16,2
	100	100	9,06	9,33	9,84	16,12	16,9	16,94
500	20	20	17,5	20,8	25,2	42,71	44,61	44,92
	50	50	27,6	27,6	28,2	44,24	45,8	46,54
	100	100	30,4	29,8	30,1	44,93	47,12	48,65
600	20	20	70,6	87,8	101	74,85	82,71	92,98
	50	50	101	102	115	88,44	106,04	111,23
	100	100	101	104	115	91,9	107,82	118,18
700	20	20	99,1	118	120	63,42	75,13	86,21
	50	50	199	203	206	87,03	115,9	147,9
	100	100	223	204	212	116,25	149,38	187,15

Tableau III.4 : Facteur de séparation (H₂/N₂) pour les gaz simples et mélange de la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α en fonction de la température, du débit d'alimentation et du débit de gaz de balayage

Pour les systèmes Ni(4,8)/5nm-Al₂O₃- γ testés en mélange gazeux, on observe également une augmentation de l'énergie d'activation en fonction du nombre de traitements *electroless plating* croissant mais également en fonction de la gamme de températures.

L'ensemble des résultats montrent clairement que les membranes, dont la couche de nickel est la plus épaisse (Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ avec 37-43 μ m et Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α avec 31-37 μ m), présentent les facteurs de séparation à hautes températures les plus élevées mais aussi les perméances d'hydrogène les plus faibles. Comparativement cependant, la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α est nettement plus sélective en hydrogène à hautes températures ; ceci peut être expliqué d'une part par le fort ancrage de la couche de nickel avec une pénétration importante de celui-ci dans la couche de 0,8 μ m jusqu'au support dont le diamètre des pores est de 12 μ m et d'autre part, par l'adhérence limitée de la couche de nickel sur le support 5nm-Al₂O₃- γ .

A la suite de cette étude, nous avons pu mettre en évidence, la probable existence de contributions multiples pour le transport d'hydrogène et d'azote corrélables avec les propriétés des différentes membranes et pouvant être résumées de façon très schématique dans le tableau III.5 ; le mode de transport majoritaire étant souligné :

Membrane		Mode de transport			
		Hydrogène		Azote	
		T < 300°C	T > 300°C	T < 300°C	T > 300°C
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ - γ	Gaz simple	DK+DS (1,90)	DK + DA (12,00)	DK+DS (2,70)	DK + DA (4,55)
	Mélange	DK+DS (2,57)	DK + DA (11,65)	DK+DS (2,53)	DK + DA (8,66)
Ni(6)/0,8 μ m-Al ₂ O ₃ - α	Gaz simple	DK+DS (2,36)	DK + <u>DA</u> (68,99)	<u>DK</u> + DS (0,60)	DK + <u>DA</u> (9,44)
	Mélange	DK+DS (13,81)	DK + <u>DA</u> (53,23)	DK + DS (6,92)	DK + DA (6,74)

DM : diffusion moléculaire (flux visqueux)

DK : diffusion de Knudsen

DS : diffusion de surface

DA : diffusion activé (diffusion par translation de gaz)

(énergie d'activation apparente en kJ/mol)

Tableau III.5 : Contributions des différents modes de transport pour l'hydrogène et l'azote en fonction de la température

III.6 Comparaison entre toutes les membranes synthétisées

La figure III.21 et III.22 représentent flux molaire et la perméance en hydrogène en mélange pour les quatre membranes Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ , Ni(6)/50nm-ZrO₂, Ni(6)/0,1 μ m-Al₂O₃- α et Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α .

N.B. : *Pour des raisons pratiques, la membrane Ni(6)/0,1 μ mZrO₂ n'a pas pu être testée (mal façon sur la zone émaillée).*

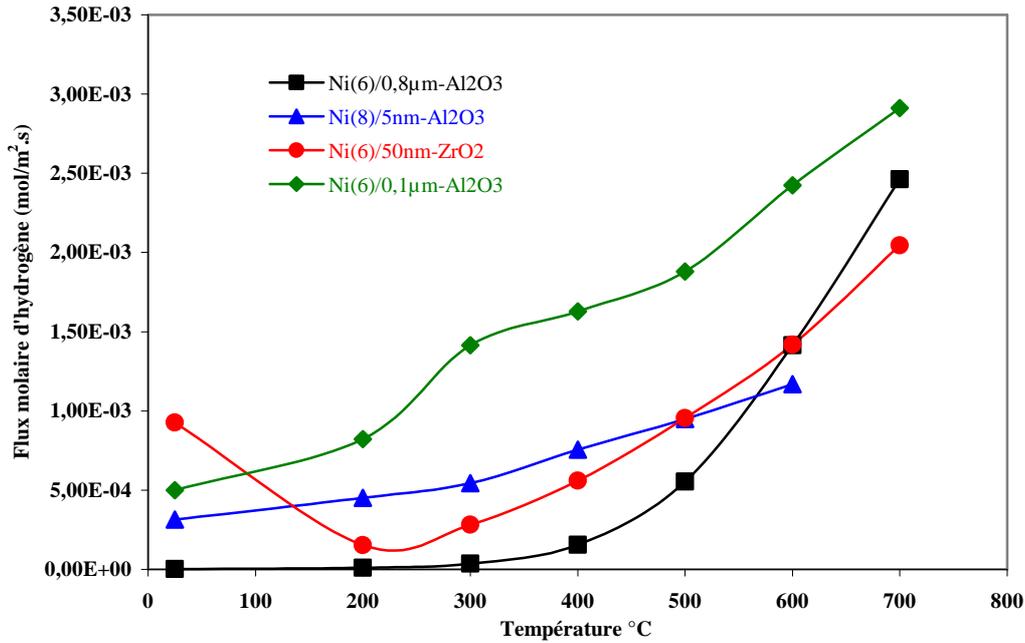


Figure III.21 : Flux molaire d'hydrogène en mélange (50 : 50) pour les quatre membranes en fonction de la température et pour un débit de gaz de balayage égal à 100 mL/min

Globalement, il apparaît que la membrane Ni(6)/0,1 μ m-Al₂O₃- α a le flux molaire et la perméance en hydrogène les plus élevés sur la gamme de températures 200°C-700°C alors que les membranes Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ et Ni(6)/50nm-ZrO₂ ont des perméances relativement similaires à des températures inférieures à 500°C ; la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α ayant la perméance la plus faible à basses températures. Rapporté à leur épaisseur respective (figure III.23), on s'aperçoit que l'ordre des perméabilités à l'hydrogène est le même que celui des perméances. On remarque qu'à 700°C, les quatre membranes présentent la même perméabilité à l'hydrogène.

Bien qu'étant la plus perméable à l'hydrogène, la membrane Ni(6)/0,1 μ m-Al₂O₃- α a un facteur de séparation décroissant lorsque la température augmente et proche du facteur de Knudsen alors que la membrane Ni(6)/50nm-ZrO₂ a un facteur de séparation supérieur à 3,74 quelque soit la température qui diminue jusqu'à 300°C puis augmente à nouveau jusqu'à une

valeur de 7 à 600°C (figure III.24). Il semble donc que sur cette membrane la contribution de la diffusion de surface soit particulièrement importante par rapport aux autres membranes.

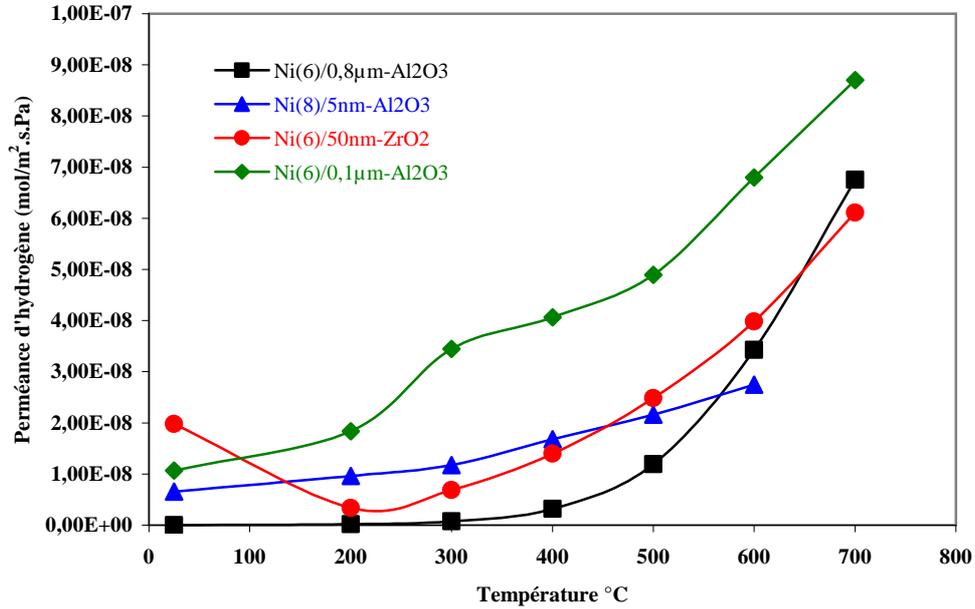


Figure III.22 : Perméance d'hydrogène en mélange (50 : 50) pour les quatre membranes en fonction de la température et pour un débit de gaz de balayage égal à 100 mL/min

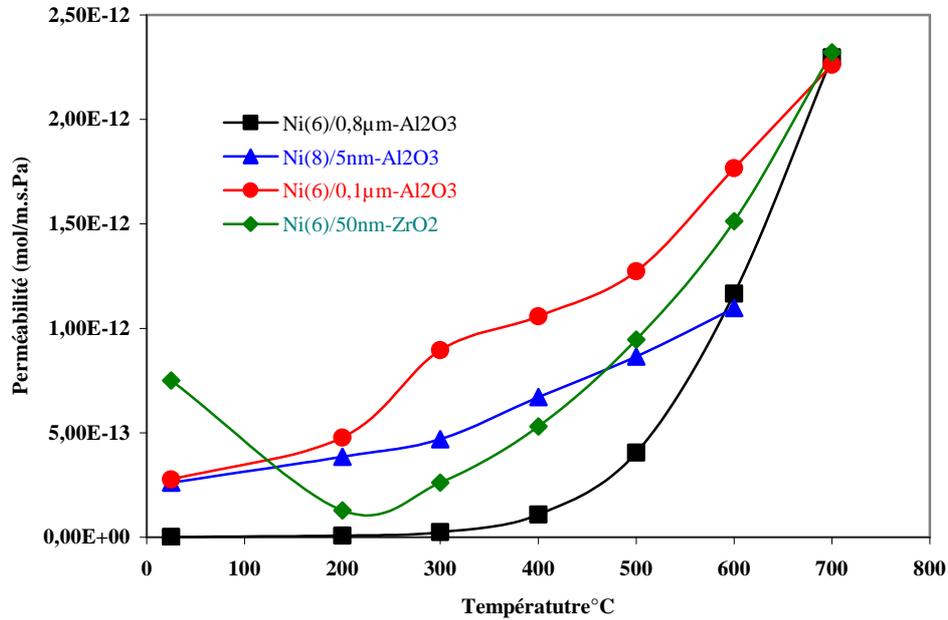


Figure III.23 : Perméabilité d'hydrogène en mélange (50 : 50) des quatre membranes en fonction de la température et pour un débit de gaz de balayage égal à 100 mL/min

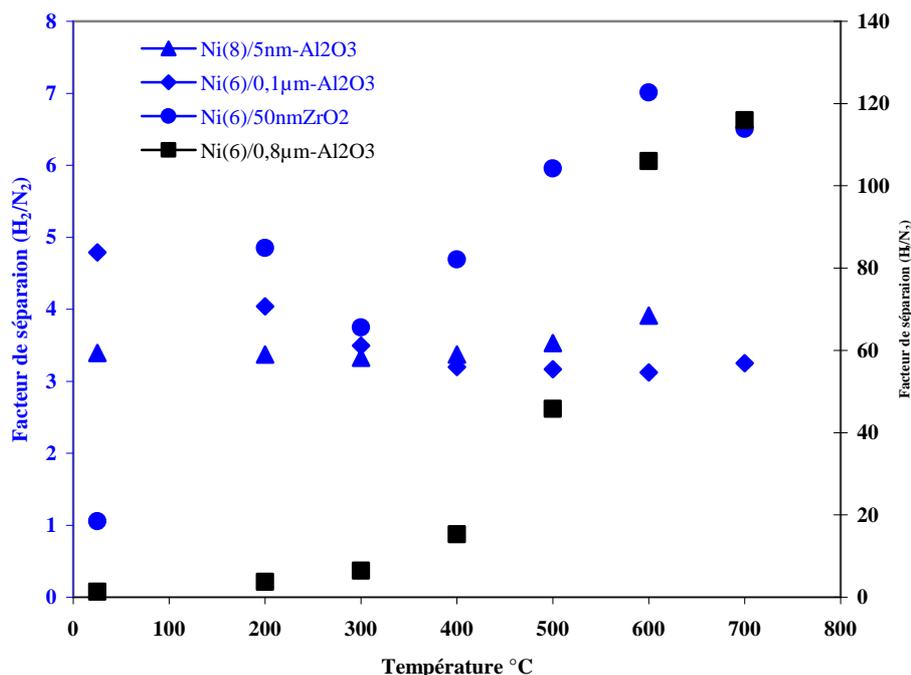


Figure III.24 : Facteur de séparation (H₂/N₂) en mélange (50 : 50) pour les quatre membranes en fonction de la température et pour un débit de gaz de balayage égal à 100 mL/min

A partir de 300°C, pour les quatre membranes mais de façon moins marquée pour la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃-γ à partir de 300°C, la perméance en hydrogène mais aussi d'azote suit clairement une loi exponentielle significative d'un processus activé.

Le facteur préexponentiel (F₀) et l'énergie d'activation sont calculés à partir de l'équation $\ln F = \ln F_0 - (E_a/RT)$. Les résultats sont consignés dans le tableau III.6 et III.7.

Membrane	Gamme de température (°C)	Facteur préexponentiel (mol/m ² .s.Pa)	Energie d'activation (kJ/mol)	R ²
Basses températures				
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	25-200	1,85.10 ⁻⁸	2,57	1
Ni(6)/50nm-ZrO ₂	200-300	1,96.10 ⁻⁷	15,96	1
Ni(6)/0,1µm- Al ₂ O ₃ -α	25-200	4,63.10 ⁻⁸	3,65	0,999
Ni(6)/0,8µm- Al ₂ O ₃ -α	25-200	7.10 ⁻⁵	13,81	1
Hautes températures				
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ -γ	300-600	1,36.10 ⁻⁷	11,65	0,999
Ni(6)/50nm-ZrO ₂	300-700	1,29.10 ⁻⁶	25,14	0,997
Ni(6)/0,1µm- Al ₂ O ₃ -α	500-700	8,05.10 ⁻⁷	17,96	0,999
Ni(6)/0,8µm- Al ₂ O ₃ -α	300-700	4,87.10 ⁻⁵	53,25	0,998

Tableau III. 6 : Valeurs d'énergie d'activation en mélange pour les quatre membranes et facteur préexponentiel pour l'hydrogène

Pour l'hydrogène, on observe à nouveau l'existence de deux zones : à basses températures, hormis pour la membrane Ni(6)/50nm-ZrO₂, l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur (2,9-6,1 kJ/mol). La valeur particulièrement élevée pour la membrane Ni(6)-50nm-ZrO₂ à 20,13 kJ/mol confirme l'existence d'une contribution plus importante de la diffusion de surface ; il avait été remarqué en effet que le facteur de séparation était supérieur à 3,74 pour cette membrane et que celui-ci était décroissant jusqu'à 300°C.

A hautes températures, on remarquera que pour les 3 échantillons dont le support est composé d'alumine (Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ , Ni(6)/0,1 μ m-Al₂O₃- α et Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α) que l'énergie d'activation est d'autant plus importante que le diamètre des pores du support sur lequel a été déposé le nickel est élevé, pour des épaisseurs de couche de nickel équivalentes. Si l'on fait l'hypothèse que la texture de la couche de nickel est la même quelque soit la nature du support, la pénétration du nickel dans les pores et leur remplissage lors du traitement d'*electroless plating* et du traitement thermique est donc un facteur déterminant.

Membrane	Gamme de températures °C	Facteur préexponentiel (mol/m ² .s.Pa)	Energie d'activation (kJ/mol)	R ²
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ - γ	25-200	5,2.10 ⁻⁹	2,53	1
	300-600	2,10.10 ⁻⁸	8,66	0,989
Ni(6)/50nm-ZrO ₂	200-300	1,14.10 ⁻⁷	20,36	1
	300-600	2,59.10 ⁻⁸	13,15	0,998
Ni(6)/0,1 μ m-Al ₂ O ₃ - α	25-200	1,34.10 ⁻⁸	4,58	1
	300-600	4,56.10 ⁻⁸	8,00	0,995
Ni(6)/0,8 μ m-Al ₂ O ₃ - α	25-200	3,26.10 ⁻¹⁰	6,92	1
	300-600	6,81.10 ⁻¹⁰	6,74	0,992

Tableau III.7 : Valeurs d'énergie d'activation pour les quatre membranes et facteur préexponentiel pour l'azote

Pour l'azote, la zone de linéarité des courbes $\ln F = f(T)$ est également composée de deux parties. A basses et hautes températures, hormis pour la membrane Ni(6)/50nm-ZrO₂, l'énergie d'activation est, tout comme nous l'avons observé pour l'hydrogène, croissante en fonction du diamètre des pores du support de la couche de nickel. Les valeurs de l'énergie d'activation à hautes températures, inférieures à celles de l'hydrogène, montrent que le transport de l'azote s'effectue également par un processus de diffusion par translation de gaz et qu'à basses températures la contribution de la diffusion de surface est conjointe à celle de la diffusion de Knudsen. La couche séparatrice de Ni(6)/50nm-ZrO₂ a un comportement atypique par rapport aux autres systèmes ; c'est en effet, la membrane pour laquelle la contribution de la diffusion de surface est la plus importante. Il semble donc que la texture de

la couche de nickel résulte d'une croissance particulière sur la zircone et qu'elle puisse jouer un rôle sur le mode diffusion des espèces gazeuses.

Ces résultats permettent de proposer une analyse du mode de transport de l'hydrogène et de l'azote (tableau III.8) des membranes testées.

Membrane		Mode de transport			
		Hydrogène		Azote	
		T < 300°C	T > 300°C	T < 300°C	T > 300°C
Ni(8)/5nm-Al ₂ O ₃ - γ	Mélange	DK+DS (2,57)	DK + DA (11,65)	DK+DS (2,53)	DK + DA (8,66)
Ni(6)/50nm-ZrO ₂	Mélange	DK+ <u>DS</u> (15,96 (200-300°C))	DK + <u>DA</u> (25,14)	DK+ <u>DS</u> (20,36 (200-300°C))	DK + DA (13,15)
Ni(6)/0,1 μ m- Al ₂ O ₃ - α	Mélange	DK+DS (3,65)	DK + DA (17,96)	DK + DS (4,58)	DK + <u>DA</u> (8,00)
Ni(6)/0,8 μ m- Al ₂ O ₃ - α	Mélange	DK+DS (13,81)	DK + <u>DA</u> (53,23)	DK + DS (6,92)	DK + DA (6,74)

DM : diffusion moléculaire (flux visqueux)

DK : diffusion de Knudsen

DS : diffusion de surface

DA : diffusion activé (diffusion par translation de gaz)

(énergie d'activation apparente en kJ/mol)

Tableau III.8: Contributions des différents modes de transport pour l'hydrogène et l'azote en fonction de la température

III.7 Comparaison des performances en permselectivité d'hydrogène des différentes membranes avec la littérature

Au travers de la littérature, on distingue trois types de membranes composées de nickel :

- les membranes de nickel supporté ou massif
- les membranes de silice³⁸ ou carbone³⁹ dopées au nickel
- les alliages binaires ou ternaires de nickel.

Dans le cas des alliages de nickel, il apparaît au travers des différentes études que le nickel permet de limiter la fragilisation à l'hydrogène et n'a visiblement pas d'effet sur la perméation d'hydrogène. En effet, Hashi *et al.*⁴⁰ concluent que la phase Nb-Ti est responsable de la perméation d'hydrogène dans Ni-Ti-Nb. Les alliages Ni-Ti-Nb⁴⁰ et V-Ti-Ni⁴¹, associant

les métaux (V, Nb) à un alliage à mémoire de forme Ni-Ti, présentent une bonne solubilité à l'hydrogène mais une diffusivité considérablement plus faible par rapport à celle du palladium et de ses alliages⁴². C'est pourquoi, certains travaux^{43 44} relatent la mise au point de systèmes plus complexes composés de V-Ni-Al, sur lesquels ils déposent par *electroless plating*, un film de Pd de faible épaisseur (100-200 nm) ayant pour rôle de limiter l'oxydation de l'alliage et d'agir comme catalyseur pour la dissociation de l'hydrogène. Cependant, comme il est montré que la solubilité de l'hydrogène dans le vanadium est réduite par la présence de nickel dans l'alliage V-15Ni⁴⁵, Ozaki *et al.*^{43 44} montrent que le système V-10,5Ni-4,5Al a une solubilité à l'hydrogène plus élevée que l'alliage V-15Ni, bien que ce dernier ait une perméabilité à l'hydrogène plus stable dans le temps. Ces systèmes, synthétisés sous forme de disque, ont donc une sélectivité « infinie » vis-à-vis de l'hydrogène mais sont très peu perméables comme le montre le tableau III.9 qui recense également les performances (perméance, flux et facteur de séparation) des membranes de nickel massif et supporté.

Membrane (support)	Préparation (Géométrie)	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))	Flux molaire (mol/(m ² .s))	T (°C)	Facteur de séparation (H ₂ /N ₂)	Référence
Ni(6)/0,8μm-Al ₂ O ₃ -α	<i>Electroless plating</i> (tubulaire)	6,6.10 ⁻⁹ ΔP(H ₂)=0,0969 MPa	6,39.10 ⁻⁴	500	27,6 (GS)	Ce travail
		2,7.10 ⁻⁸ ΔP(H ₂)=0,0870 MPa	2,43.10 ⁻³	600	102 (GS)	
		5,79.10 ⁻⁸ ΔP(H ₂)=0,0785 MPa	4,47.10 ⁻³	700	199 (GS)	
		4,3.10 ⁻⁸ ΔP=0,1 MPa	4,3.10 ⁻³	600	3,18 (GS)	
Ni poreux (33 nm)	Compactage de poudres de nickel (disque)	6,2.10 ⁻⁷ (ΔP = 0,015 MPa)	9,3.10 ⁻³	200	34 (GS)	S-K. Ryi <i>et al.</i> ⁴⁶
		6.10 ⁻⁷ (ΔP = 0,152 MPa)	9,12.10 ⁻³		3,7 (GS)	
Ni (TiO ₂)	<i>Electroless plating</i> (fibres creuses)	6,2.10 ⁻¹⁰ (ΔP=0,3 MPa)	1,86.10 ⁻⁴	180	10,2 (GS)	H. Lu <i>et al.</i> ⁴⁷
Ni (céramique : alumine-γ 5 nm)	<i>Electroless plating</i> (tubulaire)	-	2,5.10 ⁻³	600	28 (GM)	B. Ernst <i>et al.</i> ³⁷
Ni (Al ₂ O ₃ -γ/Al ₂ O ₃ -α)	Imprégnation (disque)	6,29.10 ⁻⁷ (Δp= 2,9 Psi)	1,26.10 ⁻²	450	5,2 (GS)	C-Y. Yu <i>et al.</i> ⁴⁸
Ni (céramique : alumine-α 0,2 μm)	Electrodéposition (tubulaire)	4,303.10 ⁻¹¹ (ΔP= 1,9 MPa)	(440.10 ⁻⁵ cm ³ . s ⁻¹) 8,177.10 ⁻⁵	227	- (GS)	G. Meunier <i>et al.</i> ⁴⁹
Ni-B (céramique : alumine-α 0,3 μm)	<i>Electroless plating</i> (tubulaire)	-	3,88.10 ⁻³ 0,95.10 ⁻⁴ (m ³ /s.m ²)	310	19 (H ₂ /Ar) (GS)	D. Xue <i>et al.</i> ²⁵
Ni (feuille de 125 μm)	-	2,152.10 ⁻¹¹ mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5}	-	350	-	A.K. Altunoglu <i>et al.</i> ⁵⁹
Ni-P (céramique)	<i>Electroless plating</i> (tubulaire)	4,77.10 ⁻⁵ (7.10 ⁻³ ml/(Pa.min.cm ²)) ΔP=20,265 kPa	9,67.10 ⁻¹	400	4,47 (H ₂ /Ar) (GS)	B. Liu <i>et al.</i> ²⁴
Membrane de silice dopée au nickel (céramique : alumine-α 0,1 μm)	Sol gel (tubulaire)	1,88.10 ⁻⁸ (4,6.10 ⁻⁶ m ³ /(m ² .s ⁻¹ . kPa ¹))	-	650	400	M. Kanezashi <i>et al.</i> ³⁸
Membrane de carbone remplie de nickel	<i>Dip-coating</i>	5,6.10 ⁻¹⁰ (ΔP=0,1 MPa)	5,6.10 ⁻⁵	30	19 (GS)	L. Zhang <i>et al.</i> ⁵⁰
		8.10 ⁻¹⁰		180		
V-10,5Ni-4,5Al alloys	<i>Arc melting</i>	6,29.10 ⁻⁸ (mol/(m.s.Pa ^{1/2}))	-	350	- (GS)	T. Ozaki <i>et al.</i> ⁴⁴
Ni-Ti-V	<i>Arc melting</i> (disque)	1-3,7.10 ⁻⁹ (mol/(m.s))	-	22	- (GS)	T.M. Adams <i>et al.</i> ⁴¹
Ni ₃₀ -Ti ₃₁ -Nb ₃₉	<i>Arc melting</i> (disque)	1,93.10 ⁻⁸ (mol/m.s.Pa ^{0,5}) ΔP = 0,2-0,97 MPa	-	400	- (GS)	K. Hashi <i>et al.</i> ⁴⁰

GS : Gaz simple, GM : Mélange gazeux

Tableau III.9 : Valeurs de perméance, flux molaire d'hydrogène et facteur de séparation (H₂/N₂) pour les membranes de nickel et leurs alliages issues de la littérature

Pour ces dernières membranes, testées en général à des températures inférieures à 400°C et en gaz simples, le facteur de séparation hydrogène/azote est compris entre 3,7 et 34 avec une amplitude importante pour le paramètre de perméance. En effet, les valeurs les plus faibles de l'ordre de 10^{-11} mol/m².s.Pa sont obtenues sur du nickel massif³⁹ et du nickel électrodéposé sur de l'alumine- α ⁴⁹ dont la sélectivité en hydrogène n'est pas donnée car supposée totale par ces auteurs, et la perméance la plus élevée de l'ordre de 5.10^{-5} mol/(m².s.Pa) pour un système Ni-P/céramique³⁸ dont la sélectivité en H₂/Ar est uniquement de 4,5. Le système à base de Ni le plus performant, et l'un des plus récents³⁸ également, est une membrane de silice dopée au nickel, préparée par méthode sol-gel (sol colloïdale de silice dopée au nickel) avec un facteur de séparation de 400 (à 650°C). Comparativement, notre membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α a une perméance trois fois plus élevée pour une température similaire (700°C) et un facteur de séparation de 200. Ces résultats positionnent donc notre membrane parmi les membranes composées de nickel les plus efficaces. A ces températures et compte tenu de leur résistance thermique, ces membranes composites de nickel deviennent donc compétitives pour la permselectivité à l'hydrogène.

III.8 Etude spécifique de la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α

Étant donné que le flux d'hydrogène induit principalement par la différence de concentration entre les deux compartiments de la membrane sous une très faible différence de pression transmembranaire (pression totale quasi-constante de part et d'autre de la membrane $\Delta P = 15$ mbar) permet d'atteindre des facteurs de séparation élevés, nous avons entrepris de tester cette membrane en appliquant une pression dans le compartiment interne allant de 1,1 bar à 3 bar. La différence de pression totale entre le compartiment interne et le compartiment externe sera notée ΔP .

III.8.1 Influence de la différence de pression transmembranaire sur le flux molaire d'hydrogène et d'azote en mélange à différentes températures pour la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α

Les figures III.25 et III.26 donnent l'évolution du flux molaire d'hydrogène et d'azote en fonction de la différence de pression transmembranaire partielle $P_{i,int}-P_{i,ext}$ pour différentes températures pour le mélange gazeux équimolaire H₂/N₂ (débit d'alimentation 100 mL/min) avec un débit de gaz de balayage dans le compartiment externe de 100 mL/min.

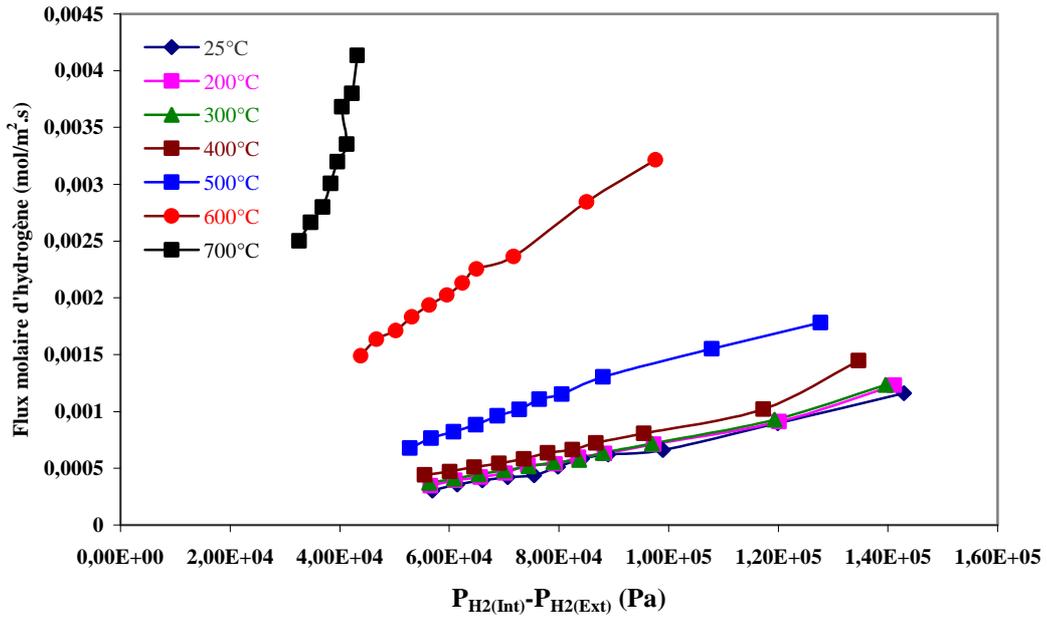


Figure III.25 : Flux molaire d'hydrogène en mélange (débit H₂= débit N₂=50 mL/min) en fonction de la pression transmembranaire et de la température avec un débit de gaz de balayage (argon) de 100 mL/min

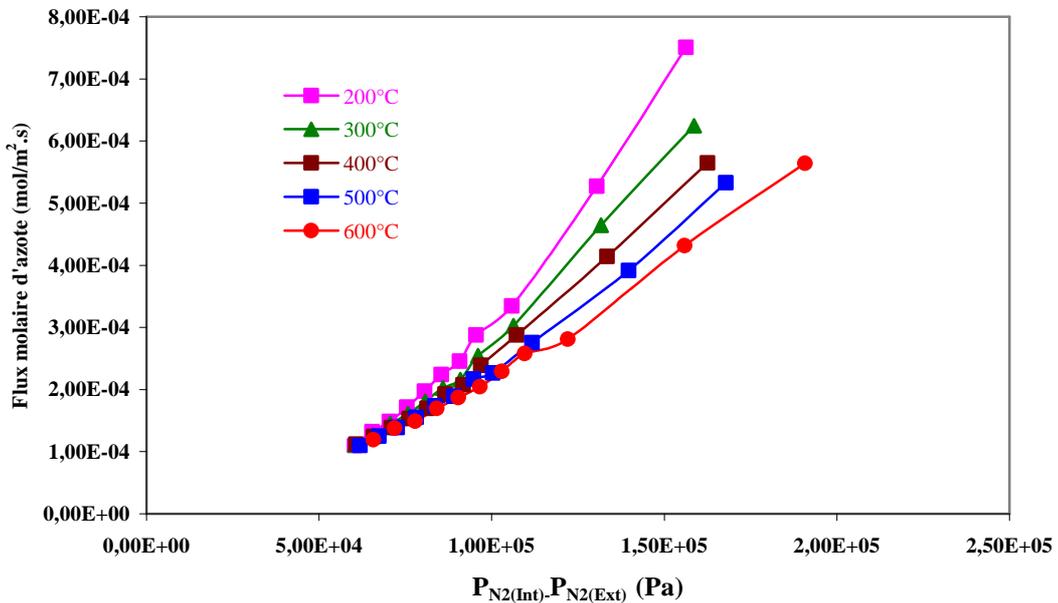


Figure III.26 : Flux molaire d'azote en mélange (débit H₂= débit N₂=50 mL/min) en fonction de la pression transmembranaire et de la température avec un débit de gaz de balayage (argon) de 100 mL/min

Pour les deux gaz, le flux augmente en fonction de la différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane. On remarquera également que quelque soit $P_{H_2, \text{int}} - P_{H_2, \text{ext}}$ l'évolution du flux d'hydrogène est quasi-identique à 200°C ($7,12 \cdot 10^{-4}$ mol/m².s pour

$P_{H_2,int} - P_{H_2,ext} = 1 \text{ bar}$) et 300°C ($7,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ pour $P_{H_2,int} - P_{H_2,ext} = 1 \text{ bar}$) avec une valeur très légèrement supérieure à 400°C ($8,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ pour $P_{H_2,int} - P_{H_2,ext} = 1 \text{ bar}$).

Par contre, on observe une augmentation du flux d'hydrogène très significative à partir de 500°C . Pour $P_{N_2,int} - P_{N_2,ext} \leq 1 \text{ bar}$, les valeurs du flux molaire d'azote sont sensiblement identiques entre 200°C et 600°C . Au-delà de cette différence de pression transmembranaire, le flux d'azote diminue graduellement avec l'augmentation en température jusqu'à 600°C .

Le tracé des perméances d'hydrogène (figure III.27) et d'azote (figure III.28) en fonction de $P_{i,int} - P_{i,ext}$ montre que la perméance d'hydrogène est constante en fonction de la différence de pression transmembranaire et est croissante en fonction de la température (augmentation de 8% à 200°C par rapport à la perméance à 25°C , 10% à 300°C) de manière très significative à partir de 400°C (+22% à 400°C , +115% à 500°C et + 423% à 600°C) (tableau III.10). Alors que pour l'azote, on observe non seulement une perméance très inférieure à celle de l'hydrogène et décroissante en fonction de l'augmentation de température, mais aussi une variation linéaire de F_{N_2} en fonction de $P_{N_2,int} - P_{N_2,ext}$.

Température (°C)	$\Delta P(\text{bar})$	Perméance totale d'hydrogène (mol/m ² .s.Pa)	Perméance d'azote (mol/m ² .s.Pa)		Perméance Knudsen d'hydrogène (mol/m ² .s.Pa)
			$F_{N_2}(\text{Knudsen})$		
			α_{moy}	β_{moy} (visqueux)	
200	0,1-2	$7,02 \cdot 10^{-9}$	$5,50 \cdot 10^{-11}$	$5,75 \cdot 10^{-14}$	$2,06 \cdot 10^{-10}$ (2,93%)
300	0,1-2	$7,18 \cdot 10^{-9}$	$5,08 \cdot 10^{-10}$	$4,21 \cdot 10^{-14}$	$1,90 \cdot 10^{-9}$ (27,1%)
400	0,1-2	$8,36 \cdot 10^{-9}$	$7,99 \cdot 10^{-10}$	$3,22 \cdot 10^{-14}$	$2,99 \cdot 10^{-9}$ (35,7%)
500	0,1-2	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$9,86 \cdot 10^{-10}$	$2,52 \cdot 10^{-14}$	$3,69 \cdot 10^{-9}$ (26,3%)
600	0,1-2	$3,40 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-9}$	$1,80 \cdot 10^{-14}$	$4,64 \cdot 10^{-9}$ (13,8%)

Tableau III.10. Valeur moyenne de la perméance totale d'hydrogène, de la contribution du flux visqueux, de la diffusion de Knudsen pour la perméance d'azote (valeurs estimées) et de la perméance d'hydrogène par diffusion de Knudsen estimée

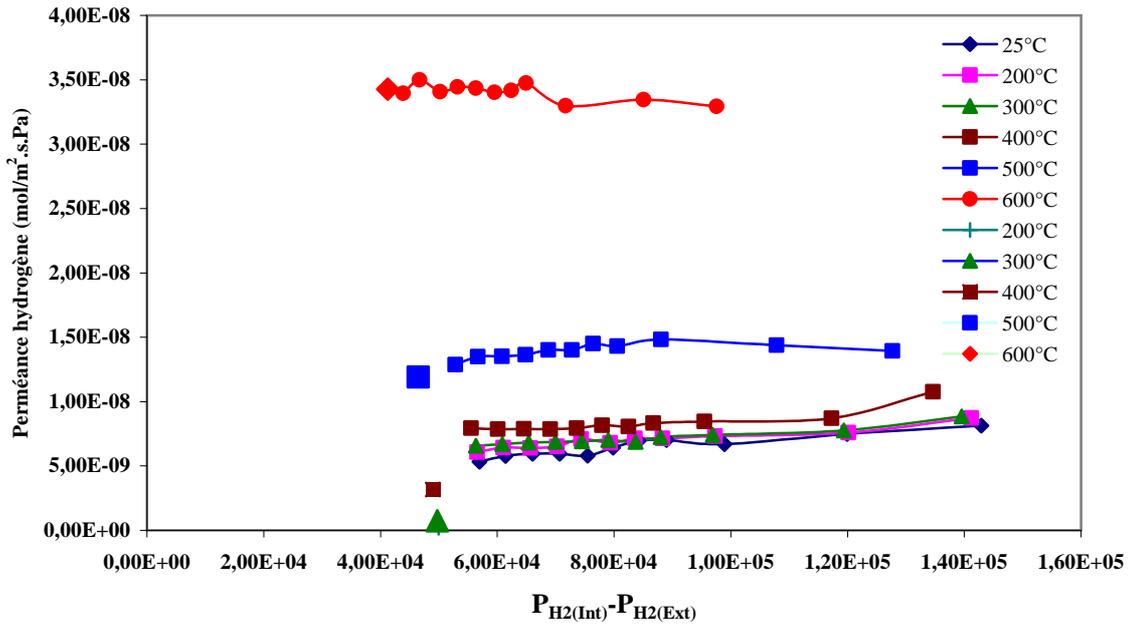


Figure III.27 : Perméance d'hydrogène en mélange (débit H_2 = débit N_2 = 50 mL/min) en fonction de la pression transmembranaire et de la température pour un débit de gaz de balayage (argon) de 100 mL/min

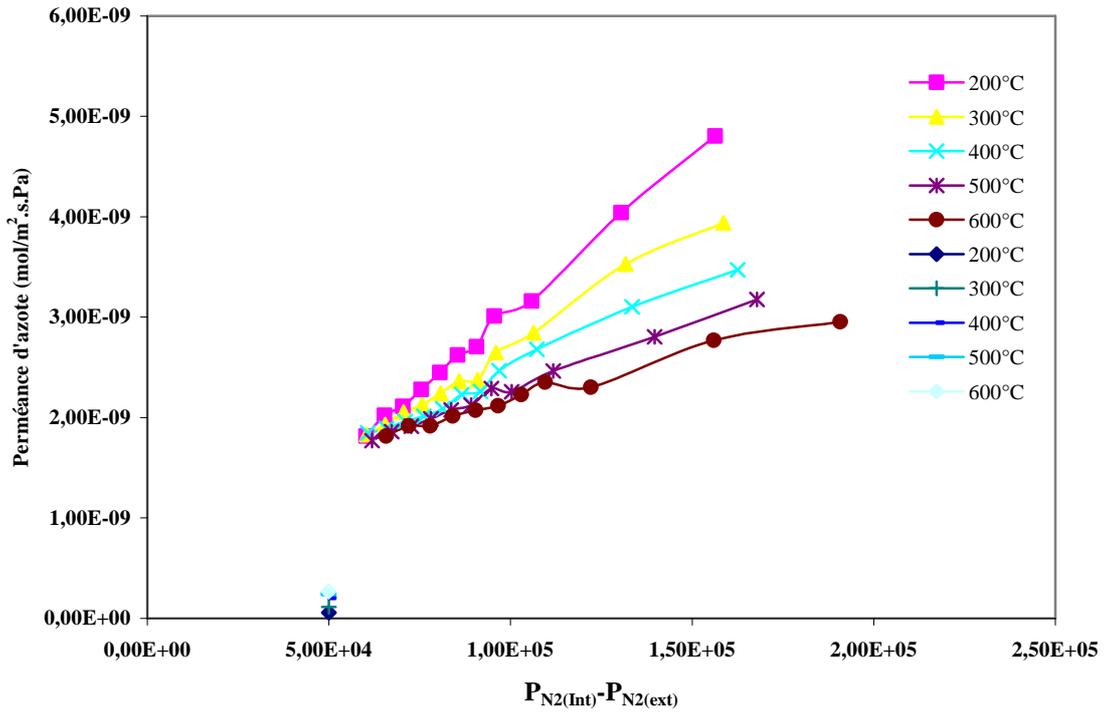


Figure III.28 : Perméance d'azote en mélange (débit H_2 = débit N_2 = 50 mL/min) en fonction de la pression transmembranaire et de la température pour un débit de gaz de balayage (argon) de 100 mL/min

D'après les équations (4) et (7), la perméance d'un gaz i (F_i) est directement proportionnelle à la différence de pression transmembranaire lorsque le flux est visqueux ($\Delta P = 2 \cdot (P_m - P_1)$) et indépendante de ΔP lorsque la diffusion est par exemple de type Knudsen.

De ce résultat, nous pouvons déduire qu'il existe une contribution du flux visqueux dans le cas de l'azote significative de la présence de pores défauts de grande taille. Si l'on représente la perméance d'azote en fonction de la pression moyenne P_m (figure III.29), on obtient à nouveau une variation linéaire qui peut être ajustée à l'équation suivante, en accord avec les équations développées au paragraphe III.2 : $F_{N_2} = \alpha_{moy} + \beta_{moy} P_m$ avec α_{moy} étant la mesure de la contribution d'un mode de diffusion indépendant de ΔP et β_{moy} étant la mesure de la contribution du flux visqueux. Ces deux coefficients sont liés aux caractéristiques de la membrane (porosité, tortuosité, diamètre de pores) et des propriétés des gaz (masse molaire, viscosité)⁵¹. La contribution liée au flux visqueux d'azote décroît avec l'augmentation de température et est très largement minoritaire par rapport à la diffusion indépendante de la différence de pression transmembranaire (tableau III.10). Si l'on fait l'hypothèse que le mode de diffusion de l'azote résulte de la diffusion de Knudsen, nous pouvons calculer la perméance à l'hydrogène due à ce phénomène de diffusion par la formule suivante :

$$F_{H_2(Knudsen)} = F_{N_2(Knudsen)} \times \sqrt{M_{N_2} / M_{H_2}}$$

On remarque dans ce cas, que la proportion de la perméance correspondant à la diffusion de Knudsen calculée pour l'hydrogène est croissante jusqu'à 400°C (35,7%) puis décroissante aux températures plus élevées (tableau III.10).

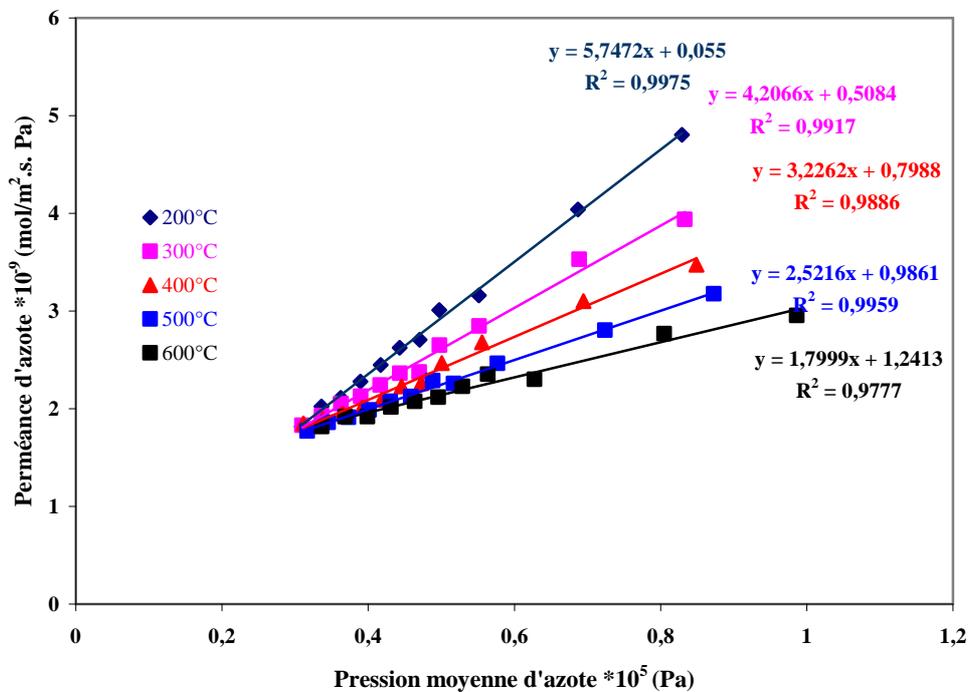


Figure III.29 : Perméance d'azote dans mélange ($H_2=N_2=50$ mL/min) en fonction de la pression moyenne et de température pour un débit de gaz du balayage d'argon de 100 mL/min

D'autre part, on remarque que la perméance d'hydrogène estimée (F_{H_2} (Knudsen)) augmente avec la température, ce qui invalide l'hypothèse selon laquelle le mode de diffusion serait de type Knudsen (voir équation (7)). En effet, les seuls cas envisageables correspondant à une augmentation de la perméance en fonction de la température sont le mode diffusionnel de surface avec une énergie d'activation de surface supérieure à l'enthalpie d'adsorption $E_{a,surf} > \Delta H_{ads}$ et le mode de diffusion par translation de gaz.

Lorsque l'on compare les valeurs de perméance d'hydrogène obtenues avec une différence de pression transmembranaire quasi-uniquement induite par la présence du gaz de balayage (transport lié à une différence de concentration) avec celles obtenues sous pression dans le compartiment interne (figure III.27), on remarque qu'à 500°C et 600°C, les valeurs sont tout à fait comparables alors qu'à plus basses températures, la différence est d'autant plus importante que la température est faible. Ceci montre qu'à hautes températures, le mécanisme diffusionnel de l'hydrogène est indépendant de la pression transmembranaire appliquée et qu'à basses températures, on détecte une contribution décroissante avec la température, probablement liée à la diffusion de surface. La diminution du facteur de séparation en fonction de la différence de pression membranaire totale (figure III.30) est essentiellement liée à l'augmentation de la contribution de la diffusion de Knudsen et du flux visqueux pour l'azote.

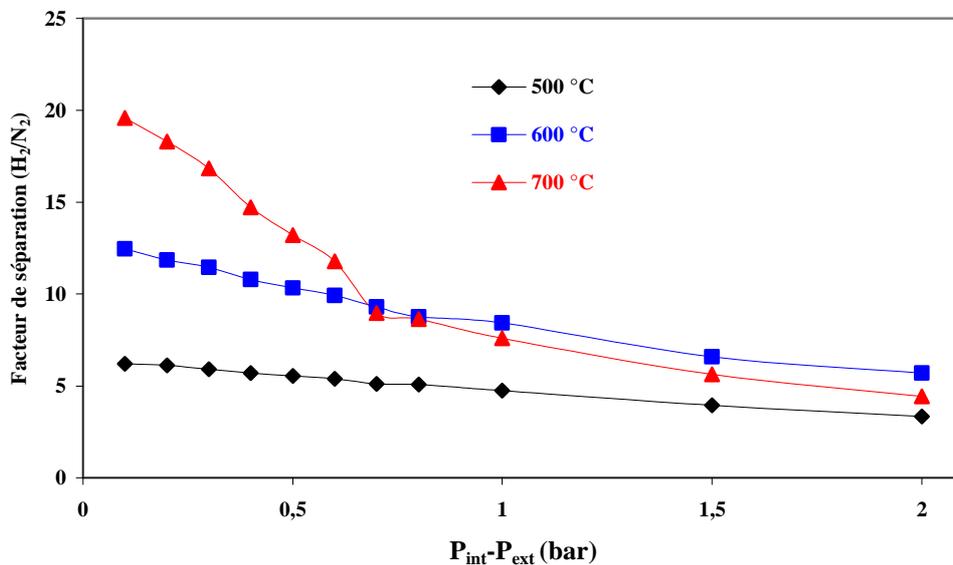


Figure III.30 : Facteur de séparation (H_2/N_2) pour le mélange (débit H_2 = débit N_2 = 50 mL/min) en fonction de la pression transmembranaire à différentes températures pour un débit de gaz de balayage (argon) de 100 mL/min

Ainsi tout comme nous l'avons montré dans le paragraphe III.5, le transport de l'hydrogène et de l'azote diffère. L'azote ne pouvant perméer qu'au travers de pores ou défauts de la membrane voit sa perméance augmenter sous l'effet d'une augmentation de pression celle-ci favorisant le flux dans les pores de plus grande taille (écoulement visqueux).

Pour l'hydrogène, on observe conjointement une diminution de la contribution de diffusion de surface à basses températures et une augmentation du flux dans les pores de la membrane.

III.8.2 Détermination du coefficient n

La détermination du coefficient n (équation (2)) va permettre d'évaluer le caractère plus ou moins dense de la couche séparatrice et de confirmer le mécanisme diffusionnel associé. Les droites représentant les flux molaires de perméation en fonction de ΔP totale pour différentes températures sont analysées. La recherche de la meilleure corrélation entre les valeurs expérimentales et celles de l'équation (2) permet de trouver une valeur de l'exposant n

$$J_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{L} (P_{H_2,amont}^n - P_{H_2,aval}^n) \quad (2)$$

La figure III.31 et III.32 ainsi que le tableau III.11 donnant les coefficients de détermination R^2 , indiquant le degré de correspondance entre les valeurs estimées issues de la régression linéaire et les données expérimentales, présentent les résultats de cette recherche. On distingue deux cas. Lorsque la température est supérieure ou égale à 500°C, la meilleure corrélation est obtenue pour une valeur unique de n ($n = 0,5$) alors que pour des températures inférieures ou égales à 400°C, le coefficient $n = 1$ est le plus adapté. Bien que pour les membranes composées de palladium, n est généralement invariant en fonction de la température, J.P. Collins *et al.*⁵² soulignent qu'en théorie, n doit dépendre de la température car la solubilité de l'hydrogène, son coefficient de diffusion ainsi que les phénomènes d'adsorption à la surface de la membrane dépendent de ce paramètre. N'ayant pas de point de comparaison pour les membranes composées de nickel, le tableau III.12 donne les valeurs de n pour des épaisseurs de couches métalliques de Pd ou d'alliages de Pd équivalentes à celle de la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α (31-37 μ m) et pour des différences de pression transmembranaire du même ordre de grandeur.

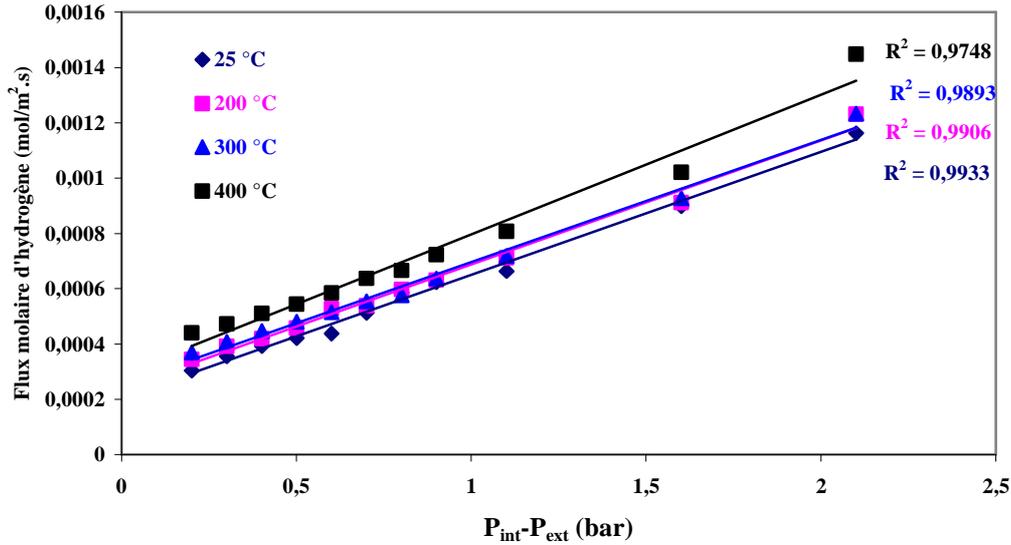


Figure III.31 : Détermination de l'exposant n pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α à basse température

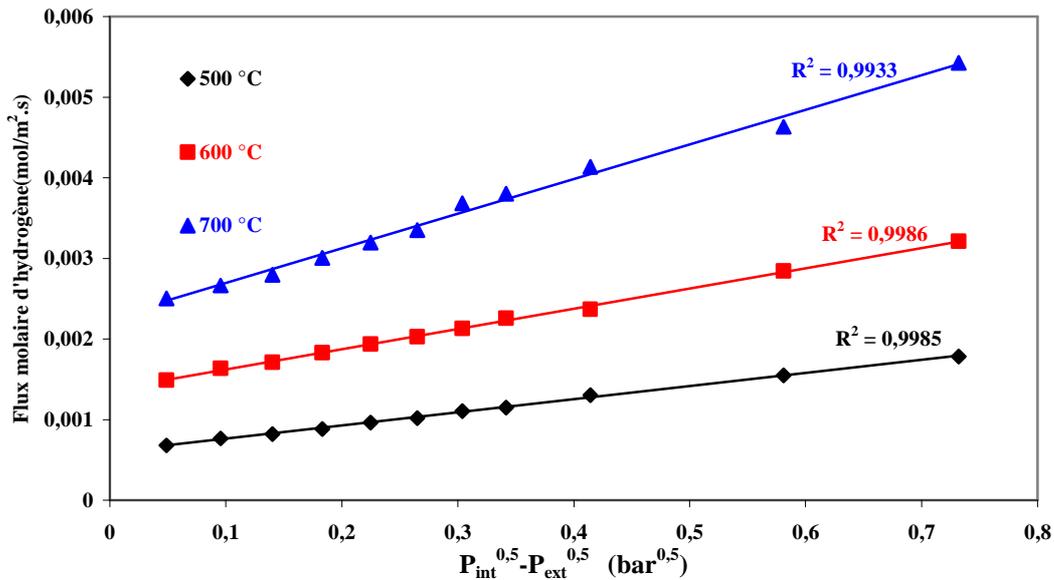


Figure III.32 : Détermination de l'exposant n pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α à haute température

On remarque en général que, pour les membranes composées de Pd d'épaisseur élevée, le coefficient n est proche de 0,5 (tableau III.12). Cette valeur est significative du mécanisme de solution-diffusion au cours duquel l'espèce qui diffuse est l'hydrogène atomique ; la réaction suivante ayant eu lieu à la surface du métal selon : H₂ (phase gazeuse) ↔ 2H (phase solide). Ainsi, si l'on fait l'hypothèse que la microstructure de la couche de nickel n'est pas affectée par la variation de température, il est possible d'envisager que le mode de transport de

l'hydrogène au travers de la couche de nickel est moléculaire à des températures inférieures à 400°C et atomique à des températures supérieures à 500°C.

Température	R ²					
	n=0,5	n=0,6	n=0,7	n=0,8	n=0,9	n=1
25	0,9836	0,9863	0,98887	0,9906	0,9922	0,9933
200	0,9762	0,9798	0,9831	0,986	0,9885	0,9906
300	0,9713	0,9757	0,9797	0,9833	0,9865	0,9893
400	0,9515	0,957	0,962	0,9666	0,9708	0,9748
Température	R ²					
	n=0,5	n=0,6	n=0,7	n=0,8	n=0,9	n=1
500	0,9985	0,9977	0,9966	0,9952	0,993	0,991
600	0,9987	0,9986	0,9981	0,9972	0,9959	0,9943
700	0,9933	0,9924	0,9912	0,9896	0,9896	0,9854

Tableau III.11 : Valeur du coefficient de régression R² calculé pour différents valeurs de n

Nature de la couche métallique	Nature du support	Géométrie du support	Epaisseur de la couche (µm)	ΔP (bar)	n T (°C)	Référence
Ni	0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	tubulaire	31-37	0,1-2	1 (25-400 °C) 0,5 (500-700 °C)	Ce travail
PdCuNi	Ni poreux	disque	5	0-5,1	0,72-0,91 (500 °C)	S-K Ryi <i>et al.</i> ²³
Pd-Ni	acier inoxydable	disque	2	0-0,66	1 (450 °C)	S-E. Nam <i>et al.</i> ⁵³
Pd	acier inoxydable macroporeux	tubulaire	6	1	1 (500 °C)	J. Tong <i>et al.</i> ⁵⁴
Pd	Al ₂ O ₃ -α	fibre creuse	2-3	0-1,2	0,5 (400 °C)	X. L. Pan <i>et al.</i> ⁵⁵
Pd	Al ₂ O ₃ -α	tubulaire	2-4	0,004-0,025	0,5 (300 °C)	N. Itoh <i>et al.</i> ⁵⁶
PdFe	acier inoxydable	carré	10	0-1,03	0,5 (200 °C)	K.J. Bryden <i>et al.</i> ⁵⁷
Pd	acier inoxydable	tubulaire	18 20-30	3 6	0,5 (350-500°C)	I.P. Mardilovich <i>et al.</i> ^{58 59}
Pd	verre poreux	tubulaire	20	2,9	0,76	S. Uemiya <i>et al.</i> ⁶⁰
Pd	alumine acier inoxydable	tubulaire	15 60	3,5 5,2	0,65 (350-600°C) 0,5 (300-600°C)	V. Hollein <i>et al.</i> ⁶¹
Pd	acier inoxydable	disque	24	6,2	0,68	R.C. Hurlbert <i>et al.</i> ²⁷
Pd	acier inoxydable	tubulaire	70	2	0,5 (350-500°C)	A. Basile <i>et al.</i> ⁶²

Tableau III.12 : Valeurs de n données dans la littérature

III.8.3 Détermination de l'énergie d'activation du transport de l'hydrogène

Le transport d'hydrogène à travers la membrane sous pression étant un processus activé (perméance croissante avec la température), il est alors possible, tout comme nous l'avons fait précédemment, d'établir l'énergie d'activation à partir de la perméance d'hydrogène moyenne obtenue pour chaque température. Pour les gammes de températures où n est invariant, l'énergie apparente est calculée par régression linéaire de la courbe $\ln F_{H_2} = f(1/T)$.

L'énergie d'activation calculée aux basses températures (25-300°C) est très faible et largement inférieure à l'énergie d'activation trouvée pour le mélange gazeux hydrogène-azote sans appliquer de surpression dans le compartiment interne (tableau III.2) et pour lequel nous proposons un mécanisme de transport d'hydrogène avec une contribution de Knudsen et une contribution de diffusion de surface. On confirme donc par ces résultats que l'augmentation

de la pression en hydrogène diminue fortement la contribution de diffusion de surface, attribuable à la saturation de l'adsorption (θ proche de l'unité) pour une pression croissante ; le flux de surface restant alors constant alors que le flux de Knudsen continue d'augmenter.

A plus haute température, l'énergie d'activation apparente est très élevée (49,77 kJ/mol). Cette valeur est tout à fait comparable à celle trouvée expérimentalement lorsque la différence de pression transmembranaire est faible (56,10 kJ/mol) et très proche de celle trouvée sur une feuille de nickel simple d'une épaisseur de 125 μm (54,24 kJ/mol)³⁹.

Comme le montre le tableau III.13, l'énergie d'activation pour le nickel est nettement plus élevée que pour les membranes composées de palladium.

Membrane	Gamme de températures °C	Energie d'activation (kJ/mol)	Référence
Ni(6)/0,8 μm -Al ₂ O ₃ - α	400-700	56,1	Ce travail
Pd	400	10	S. Uemiya <i>et al.</i> ⁶⁰
Pd	350	12	R.C. Hurlbert <i>et al.</i> ²⁷
Pd	350	29,7	A. Basile <i>et al.</i> ⁶²
Pd	350-650	10	V. Hollein <i>et al.</i> ⁶¹
Pd/Al ₂ O ₃	350-400	15,8	X. L. Pan <i>et al.</i> ⁵⁵

Tableau III.13 : Comparaison de l'énergie d'activation de la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α avec celles des membranes de palladium trouvées dans la littérature

L'ensemble des résultats de ce paragraphe nous montre que les contributions au transport d'hydrogène pour la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α sont multiples. A basses températures (< 400°C), la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface sont probablement prédominantes alors qu'à plus hautes températures, un processus activé pouvant être la diffusion de Knudsen activé ou, comme le suggère la valeur du coefficient n , un mécanisme de solution-diffusion est majoritaire.

Avant de pouvoir conclure sur la nature du mode de transport pour la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α , il nous a paru nécessaire de tenter de caractériser la nature du film de nickel métallique.

III.9 Caractérisation physico-chimique des couches de nickel

L'objectif de ce paragraphe est de pouvoir établir la nature poreuse des couches de nickel par mesure de la distribution poreuse (méthode BJH) et par observation en microscopie électronique à transmission, et enfin d'essayer de déterminer la réactivité des films de nickel vis-à-vis de l'hydrogène en effectuant des mesures de thermodésorption en température programmée (*Temperature Programmed Desorption* TPD) d'hydrogène.

III.9.1 Mesure de la distribution poreuse (méthode BJH)

Cette étude a été effectuée sur le film de nickel de la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ que nous avons pu détacher du support de par sa faible adhérence après casse de la membrane composite. Sachant que la couche de nickel a une surface spécifique comparable à la surface géométrique de celle-ci, une grande quantité d'échantillon a été nécessaire.

La méthode BJH est une technique d'exploitation des isothermes de désorption permettant de déterminer la répartition poreuse. Elle tient compte de deux phénomènes :

- la vidange des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives obéissant à la loi de Kelvin
- la diminution du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidangés.

Le résultat se présente sous la forme d'une courbe de répartition poreuse donnant le volume poreux en fonction du diamètre des pores d'une part et d'autre part, la variation du volume poreux avec le diamètre des pores également en fonction du diamètre des pores (figure III.33). Le volume poreux total détecté pour notre échantillon est très faible ($9 \cdot 10^{-4}$ cm³/g) et la répartition poreuse est relativement fine avec un diamètre de pores moyen de 2,9 nm et un maximum à un diamètre de pores de 2,6 nm. L'analyse montre donc que la texture du film de nickel est proche de la limite méso-microporeuse qui est de 2 nm.

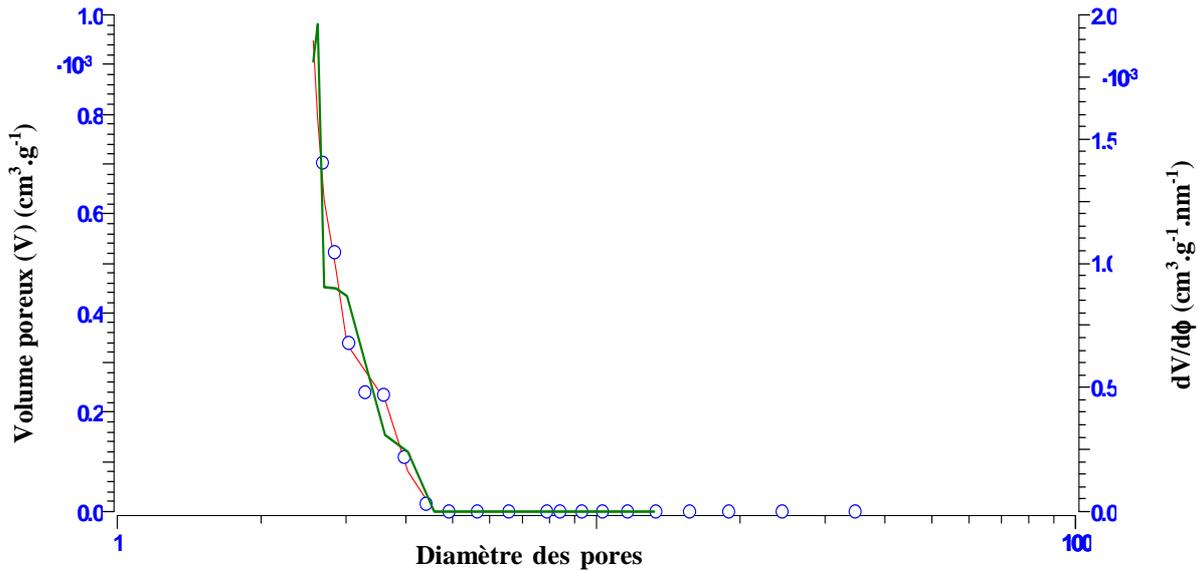


Figure III.33 : Répartition poreuse de la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ

III.9.2 Observation en microscopie électronique à transmission

L'apport de la microscopie électronique à transmission (MET) pour l'étude des couches de nickel n'est pas évident. En effet, l'analyse microscopique à transmission ne pourra s'effectuer que sur des échantillons métalliques dont l'épaisseur maximale est de l'ordre de 100 nm (0,1 μm) alors que les couches de nickel synthétisées sont beaucoup plus épaisses. Le prélèvement des échantillons est effectué par abrasion de la surface de nickel grâce à une lame à pointe diamant.

Les échantillons de membranes observées par exemple (Ni(6)/50nm-ZrO₂ et Ni(6)/0,1 μm -ZrO₂) correspondent clairement à des matériaux polycristallins (figure III.34a et III.34b). Des franges de moiré (de rotation) formées par la superposition de deux cristaux désorientés l'un par rapport à l'autre (figure III.34c) sont observées.

L'observation en champ sombre a permis d'identifier des cristallites de nickel pour la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α , dont la taille est estimée à 41 nm (figure III.35). Cette mesure est du même ordre de grandeur que celle établie par diffraction des rayons X (34 nm).

Pour cet échantillon, la couche la plus superficielle de couleur gris-clair satinée a pu être prélevée. A faible agrandissement, nous observons une zone composée de polycristaux avec la présence d'une cavité (figure III.36a). La dimension de cette dernière (longueur de 750 nm et largeur de 350 nm) correspond de façon claire aux observations faites sur la surface externe de la couche de nickel en microscopie électronique à balayage (figure III.36b) avec des lacunes de longueur et largeur estimées respectivement à 400 nm et 250 nm, validant le

fait que nous observons bien la zone la plus superficielle de la couche de nickel pour cet échantillon.

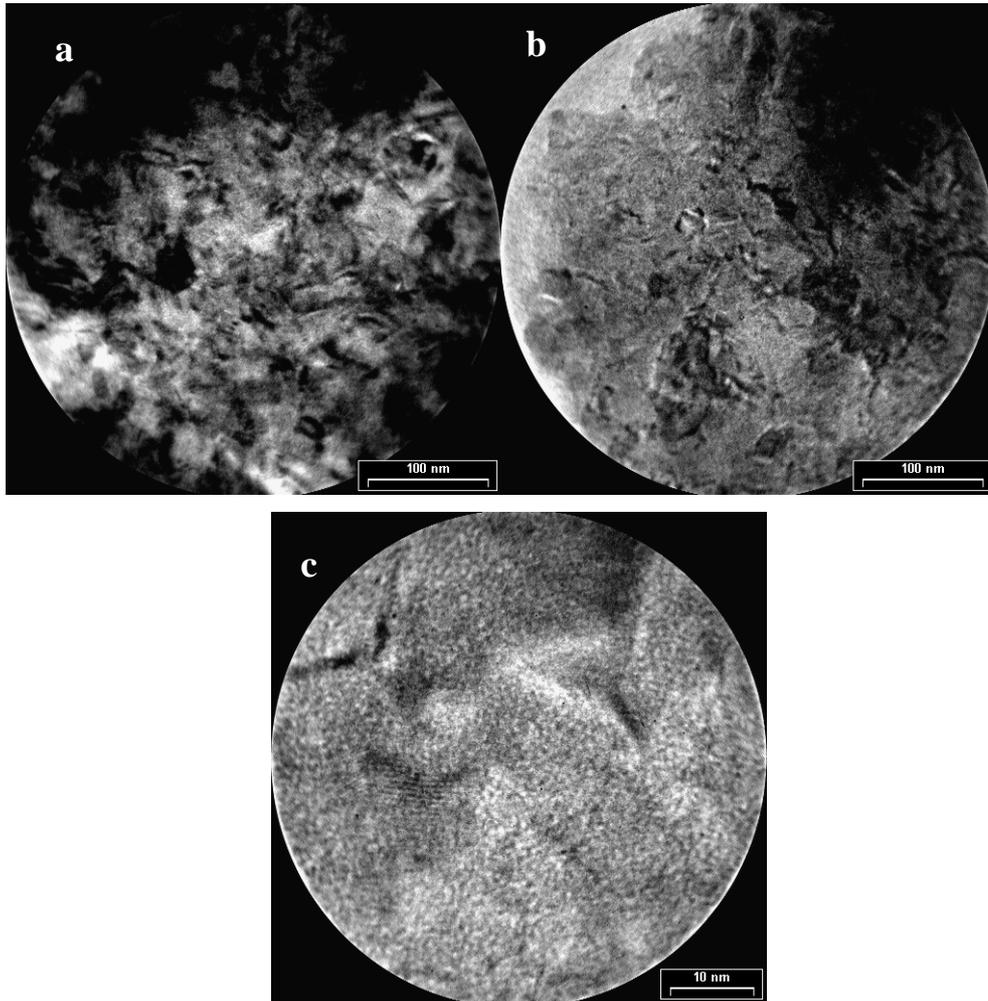


Figure III.34 : Images de MET pour les membranes Ni(6)/0,1µm-ZrO₂ (a) et Ni(6)/50nm-ZrO₂ (b et c)

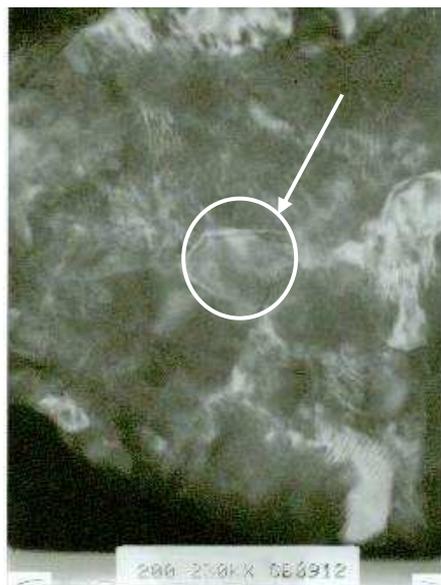


Figure III. 35 : Image de MET en champ sombre pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α

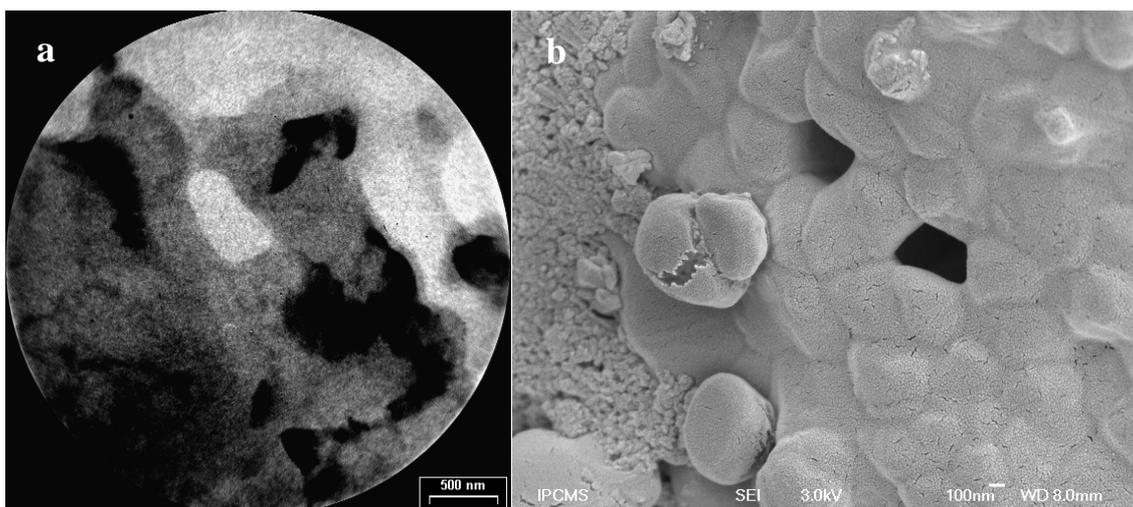


Figure III.36 : Images de MET(a) et de MEB(b) de la surface de la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α

Lorsque l'on focalise sur cette zone, on observe dans le matériau polycristallin de plus petits éléments de géométrie quasi-sphérique (figure III.37).

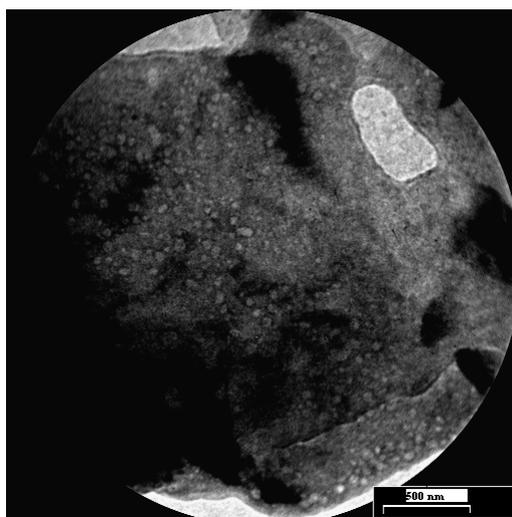


Figure III.37 : Image de MET pour la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α

A plus fort agrandissement (figure III.38a et III.38b), on se rend compte que ce sont des cavités de taille relativement homogène et dont le diamètre moyen est de 4,5 nm de diamètre. Ces cavités correspondent très probablement à des pores et conduisent par la finesse de l'observation à un résultat remarquable. La texture observée pour cette couche de nickel correspond donc à un matériau mésoporeux. Une couche plus en profondeur de couleur gris argenté a été prélevée sur cette même membrane. L'observation a permis de mettre en évidence comme pour les autres échantillons le caractère polycristallin avec des contrastes de

défauts associés à des dislocations (figure III.39) sans pouvoir détecter la présence de pores pouvant avoir des dimensions subnanométriques.

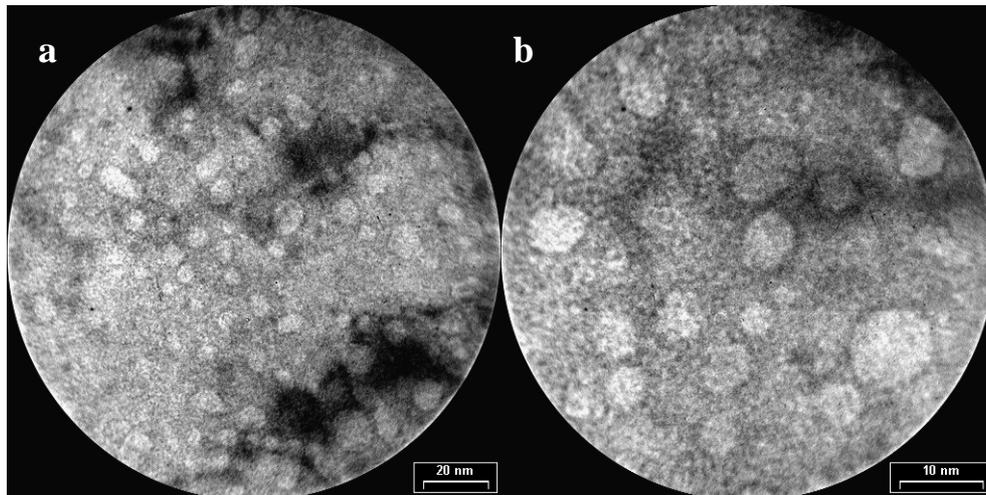


Figure III.38 : Images de MET pour la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α à plus fort agrandissement



Figure III. 39 : Image de MET en chambre sombre pour la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α

La conclusion de cette étude est que la couche de nickel a une microstructure commune à toutes les membranes avec la détection d'une structure polycristalline. La microscopie électronique à transmission s'est révélée être un outil opérationnel à la détection de pores dans le cas de l'observation de la couche la plus superficielle de nickel pour la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α . La dimension des pores observée (4,5 nm) bien que supérieure, est compatible avec la mesure effectuée par adsorption et désorption d'azote (méthode BJH) sur la couche de nickel de la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ (2,9 nm). Afin de

pouvoir détecter dans la masse du polycristal la présence ou non de défauts subnanométriques, il pourrait être intéressant, pour de futures observations, de procéder à un échantillonnage équivalent à celui utilisé pour les couches minces (coupe microtome).

III.9.3 Thermodésorption programmée d'hydrogène (TPD)

Cette étude a été réalisée sur les échantillons Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ et Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α sur un dispositif sous flux de gaz identique à celui de TPR, décrit dans le chapitre expérimental.

La procédure consiste à placer l'échantillon sous flux d'un mélange argon-hydrogène à 3% en volume d'hydrogène et à effectuer une montée en température (rampe de montée en température : 10°C/min) jusqu'à la température de chimisorption choisie. Après un palier de deux heures et retour à température ambiante sous flux azote-hydrogène, l'échantillon est simplegé une heure sous flux d'argon puis une montée en température correspondant à la thermodésorption d'hydrogène est effectuée de la température ambiante à 900°C (rampe de montée en température : 10°C/min). Le signal est détecté par catharométrie.

Lors de l'étape de chimisorption d'hydrogène jusqu'à 600°C, aucun signal correspondant à la consommation d'hydrogène n'est détecté pour chacun des deux échantillons. Etant données la faible quantité d'échantillon et la faible surface spécifique induisant sans doute une très faible capacité à chimisorber l'hydrogène, ce résultat peut s'expliquer. Les profils des courbes TPD d'hydrogène sont donnés sur la figure III.40a et III.40b pour les deux échantillons, une seule zone de désorption est détectée sur une plage de températures allant de 600°C à 900°C.

Le volume d'hydrogène désorbé rapporté à la quantité de masse de nickel est du même ordre de grandeur pour les deux films de nickel (0,217 cm³ H₂/g Ni pour Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ et 0,291 cm³ H₂/g Ni pour Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α). D'après les études menées sur des catalyseurs de nickel supporté⁶³, les courbes de TPD d'hydrogène correspondant à une activation à 500°C comportent deux pics, l'un à basse température dont le maximum est situé à 150°C avec une capacité d'adsorption d'hydrogène de 20 cm³/g Ni, l'autre à plus haute température situé à 470°C-540°C correspondant à une forte chimisorption de l'hydrogène. Ainsi, il semble que, dans notre cas, le nickel soit particulièrement peu actif vis-à-vis de l'hydrogène, la sensibilité de notre détecteur étant limitée. Il n'est pas exclu que la quantité d'hydrogène désorbé corresponde à de l'hydrogène occlus dans la couche de nickel. En effet, lorsque l'on effectue à nouveau un cycle de chimisorption-désorption, aucun pic de désorption d'hydrogène n'est observé sur le profil de TPD.

De cette étude partielle, nous pouvons conclure que la couche de nickel est probablement un matériau méso-microporeux, dont nous ne connaissons pas la tortuosité, et qui d'après les résultats de thermodésorption programmée, ne chimisorbe pas l'hydrogène.

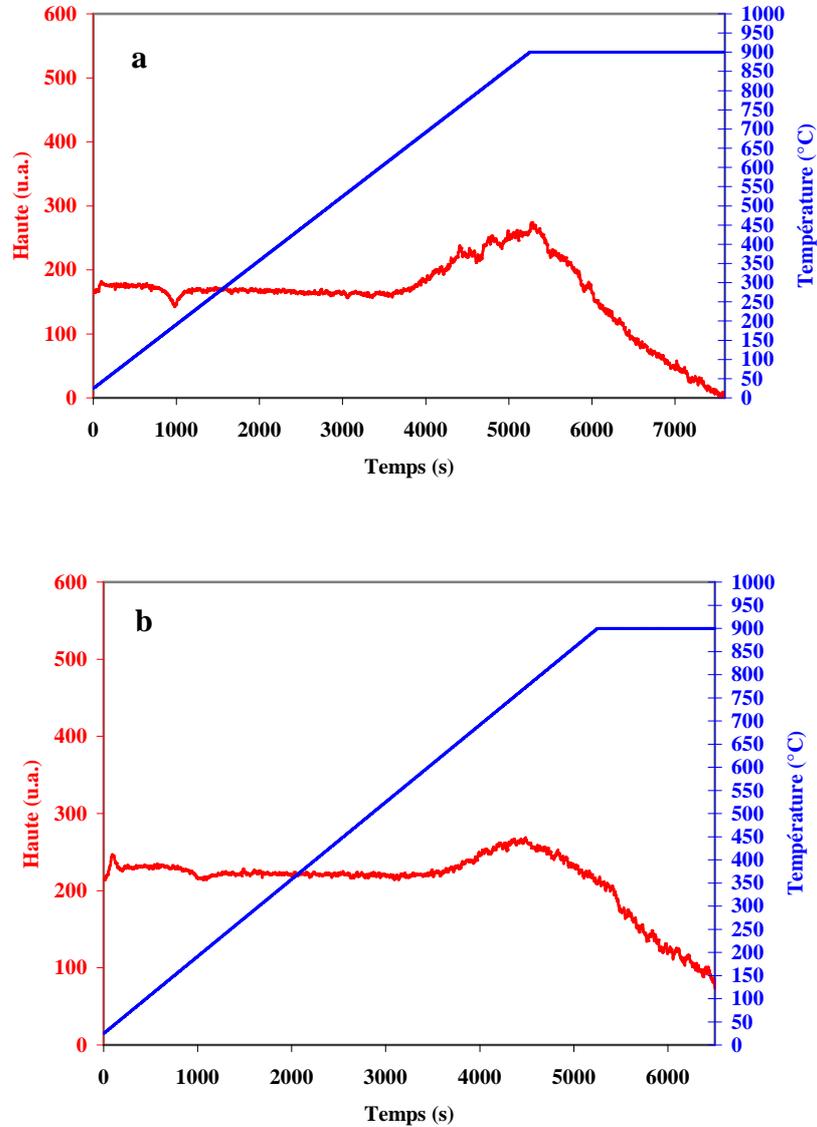


Figure III.40 : TPD pour la membrane Ni(8)/5nm-Al₂O₃-γ(a) et pour la membrane Ni(6)/0,8μm-Al₂O₃-α(b)

III.10 Discussion sur les modes de transport de l'hydrogène pour la membrane Ni(6)/0,8μm-Al₂O₃-α à hautes températures

L'exploitation des données de l'évolution du flux d'hydrogène en fonction de la différence de pression transmembranaire totale avait montré que la meilleure corrélation avait été obtenue pour $n = 0,5$ pour des températures comprises entre 500°C et 700°C, laissant

supposer que le flux molaire d'hydrogène suivait la loi de Sievert. Ainsi, lors du transport d'hydrogène à pression atmosphérique, contre toute attente, il n'est pas impossible, pour la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α fonctionnant à plus de 400°C d'envisager le transport d'hydrogène par solution-diffusion à travers le film de nickel. Ce mode de transport ayant lieu dans le « bulk » de la couche de nickel.

Une bibliographie approfondie nous a permis de trouver qu'un certain nombre de travaux considère en effet le transport d'hydrogène à travers le nickel via le mécanisme de solution-diffusion constitué des étapes d'adsorption de l'hydrogène, dissociation en hydrogène atomique, diffusion dans le bulk du métal, association des atomes d'hydrogène et désorption de l'hydrogène gazeux. Les plus anciens^{64 65 66} font l'hypothèse que « la pénétration » de l'hydrogène à la première interface de la membrane ne constitue pas une étape limitante au transfert global (pas de barrière de surface) et que la perméabilité résulte du produit du coefficient de diffusion et de la solubilité.

Dans les paragraphes suivants, la possibilité d'un tel mécanisme (solution-diffusion) pour notre membrane est discutée.

Solubilité de l'hydrogène dans le nickel

Le travail de compilation de données, fait par Zeng *et al.*⁶⁷, sur la thermodynamique du système Ni-H confirme que même si la seule phase hydrure de nickel observée β -NiH_{1-x} ne se forme en atmosphère d'hydrogène qu'à des pressions de plus de 5000 bar, la solubilité de l'hydrogène dans le nickel augmente avec la température et a lieu à pression atmosphérique à des teneurs de l'ordre de 1-5.10⁻⁶ ; l'enthalpie de solution de l'hydrogène étant de 12,5 kJ/mol-atome pour une gamme de températures comprise entre 85°C à 1453°C. Un article de A.G. Dewards datant de 1957⁶⁶ relate que, dès 1907, A. Sieverts⁶⁸ avait avancé une valeur de l'énergie de solution de l'hydrogène dans le nickel de 12,7 kJ/mol. Certains auteurs⁶⁹ détectent une discontinuité de la solubilité de l'hydrogène à la température de Curie du nickel (354°C), d'autre(s)⁷⁰ non.

Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel

Nous avons comparé sur la figure III.41, l'évolution du coefficient de diffusion du nickel en fonction de la température déterminé à partir de plusieurs sources^{39 49 66} et comparé avec une membrane Pd-Ag²⁰. On remarque d'une part, une bonne adéquation entre les 3 courbes pour le nickel et d'autre part, un coefficient de diffusion qui devient significatif à partir de 400°C ; les valeurs extrapolées (car les valeurs expérimentales ne dépassent pas 350°C³⁹, 427°C²⁰ et 496°C⁶⁶) de ce coefficient étant de 2,2-3,2.10⁻⁹ m²/s à 600°C et 4,6-5,8.10⁻⁹ m²/s à 700°C. On

remarque également que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'alliage Pd-Ag est nettement plus élevé que celui du nickel (211 fois à 500°C, 95 fois à 600°C et 50 fois à 700°C) mais aussi que son énergie d'activation est moindre, ce qui valide le fort potentiel des membranes nickel à hautes températures.

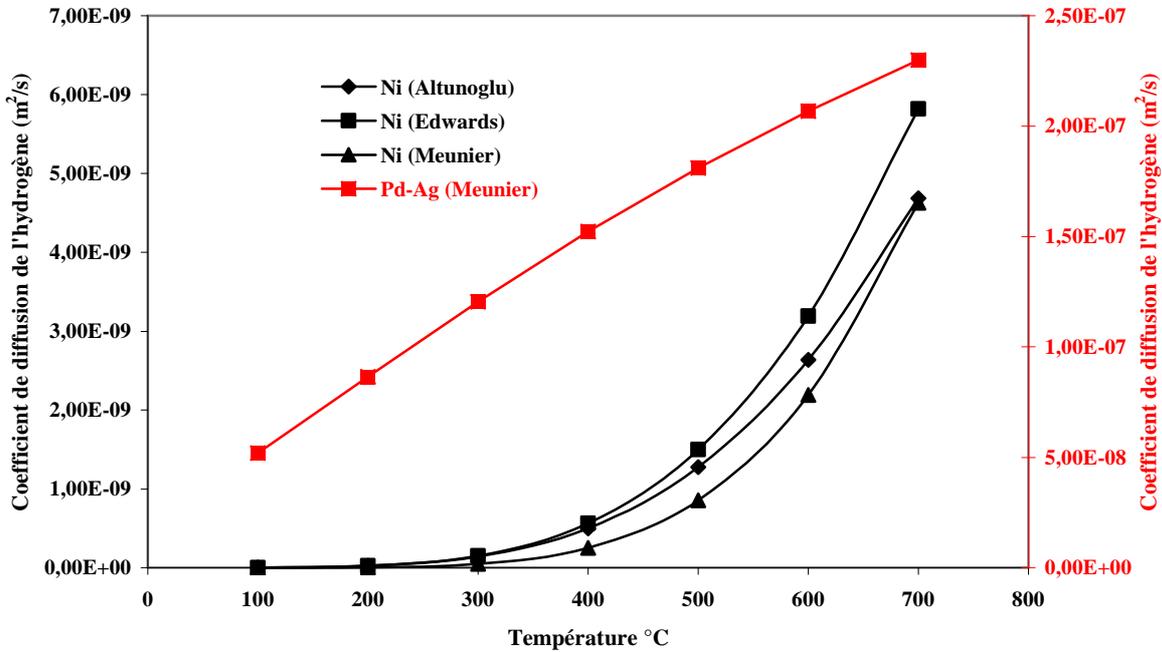


Figure III.41 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel^{39 49 66} et dans l'alliage palladium-argent²⁰ en fonction de la température

Réaction à l'interface hydrogène-membrane

Les travaux d'Altunoglu³⁹ mettent en œuvre le test d'une feuille de nickel avec un dispositif expérimental pour lequel la pression dans le compartiment interne est très faible (5,3Pa-7,3kPa), le compartiment externe étant sous vide, et donnent l'expression numérique de la constante de réaction de l'équilibre H_2 (phase gazeuse) \leftrightarrow $2H$ (phase solide) pour des températures inférieures à 350°C : $k=7,12.10^{-7} \exp(-40,64.10^3/RT)$ (mol(H_2)/m².s.Pa). La représentation de k en fonction de la température montre que dès 300°C, la dissociation de l'hydrogène en hydrogène atomique et son absorption dans le solide nickel métallique est significative (figure III.42).

Tous ces éléments, couplés à nos données expérimentales qui avait mis clairement en évidence un mode de transport de l'hydrogène différent de celui de l'azote à hautes températures avec une température de transition comprise entre 300 et 400°C (cf figure III.20 $\ln F=f(1/T)$) et surtout une énergie d'activation particulièrement élevée rendent plausible la

possibilité d'un mécanisme de solution-diffusion prédominant par rapport à la diffusion de Knudsen et de surface à hautes températures.

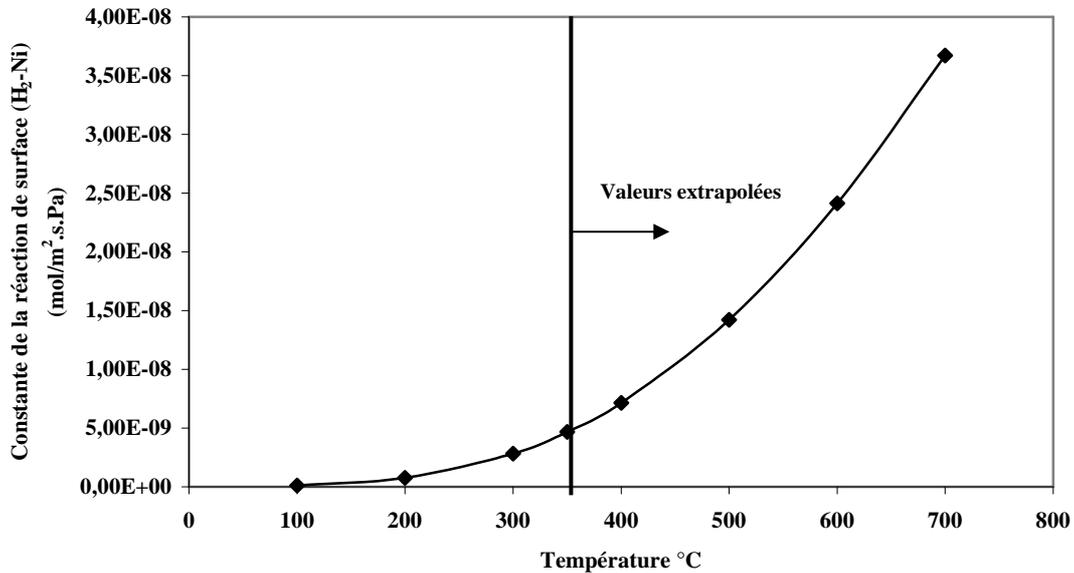


Figure III.42 : Constante de la réaction de surface (H₂-Ni) en fonction de la température

Dans ce cas, on pourrait émettre l'hypothèse selon laquelle, les atomes d'hydrogène pourraient être localisés et se déplacer dans des sites interstitiels octaédriques de la structure cubique faces centrées du nickel (figure III.43) et passer d'une position interstitielle à une autre position interstitielle adjacente vacante ; le mode de diffusion à haute température étant alors une diffusion interstitielle. En effet, pour le réseau cubique faces centrés du nickel, un site interstitiel octaédrique par atome de métal et deux sites interstitiels tétraédriques par atome de métal peuvent être occupés par l'hydrogène atomique⁷¹.

Cependant, la possibilité que le mécanisme de diffusion par translation de gaz (diffusion de Knudsen activé) observé pour les membranes microporeuses puisse être le mécanisme ayant lieu à hautes températures n'est pas à exclure. En effet, envisager l'existence de pores dans lesquels la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface puissent avoir lieu parallèlement à l'existence de pores de plus petite dimension pour lesquels la diffusion de Knudsen activée est le mécanisme majoritaire notamment à haute température peut être plausible.

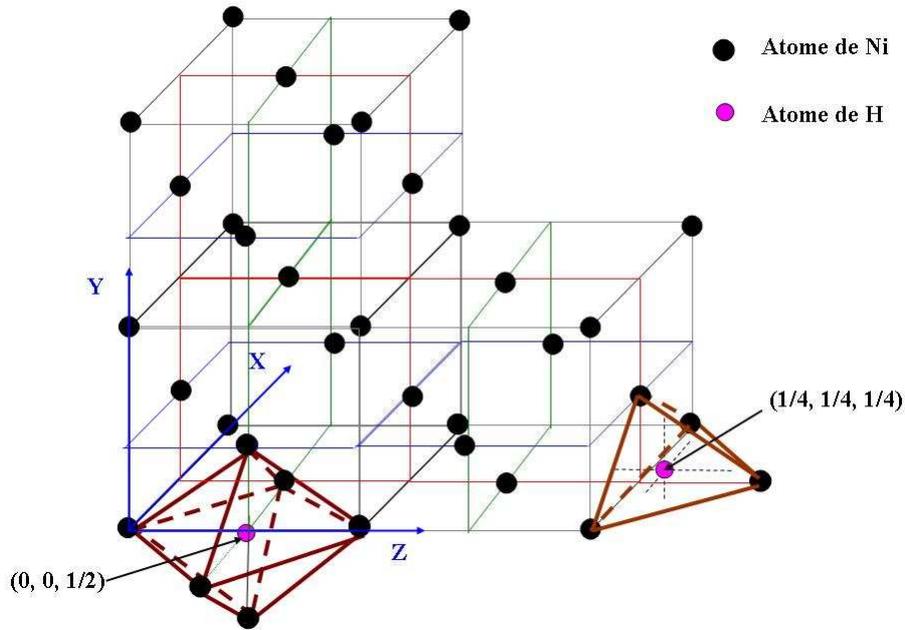


Figure III.43 : Réseau cubique faces centrés pour le nickel montrant les sites interstitiels octaédrique et tétraédrique

En effet, la structure poreuse de notre matériau membranaire pourrait être vue tel que le présente J. Gilron *et al.*²⁹ (figure III.44) c'est-à-dire avec des pores présentant des variations de diamètre en fonction de leur longueur, ceci pouvant être induit par la tortuosité ; l'énergie apportée par l'augmentation de température ayant pour effet de vaincre la barrière énergétique de passage au travers de ce type de pores sachant que le diamètre cinétique de l'hydrogène (0,289 nm) est environ 26% plus petit que celui de l'azote (0,364 nm).

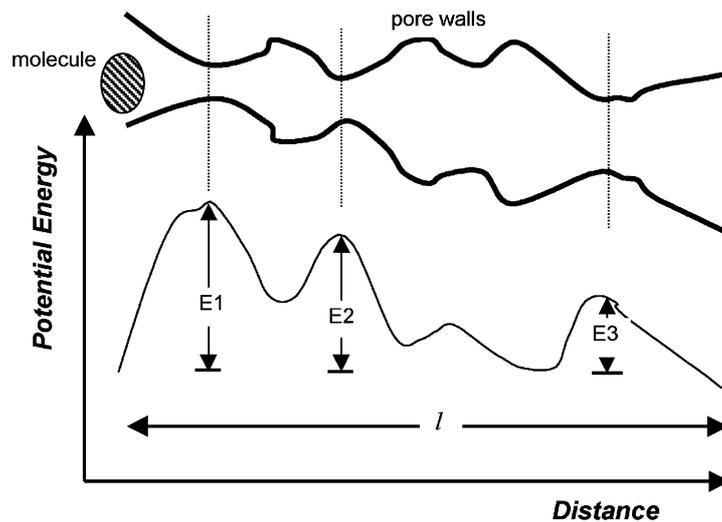


Figure III.44 : Représentation conceptuelle de la diffusion activé dans un pore d'une membrane fonctionnant en tamis moléculaire²⁹

Cependant, lorsque l'on compare les énergies d'activation obtenues pour ce type de mécanisme^{29 36 72} notamment pour l'hydrogène avec une couche de silice (16,4 kJ/mol), on

s'aperçoit que ces valeurs sont nettement inférieures à l'énergie d'activation que nous avons obtenue à hautes températures (68,99 kJ/mol). Par contre, l'exploitation de données pour un verre de silice donne une énergie d'activation apparente de 38,8 kJ/mol. Ces auteurs³⁶ donnent l'explication suivante : lorsque le rapport entre la taille des pores de la membrane et la taille des molécules gazeuses diffusantes décroît (par rapport au modèle GT), le mouvement des molécules de gaz passe d'un mode de translation à un mode vibrationnel. Dans ce type de régime, la diffusion gazeuse est alors similaire à une diffusion à l'état solide^{36 72}; les molécules de gaz ayant la possibilité de se solubiliser dans la structure cristalline (β -cristobalite) du verre de silice. Ces remarques rejoignent donc l'argumentaire d'un mécanisme de solution-diffusion.

III.11 Conclusions

L'étude détaillée des propriétés de permselectivité à l'hydrogène des membranes composites constituées de nickel permet d'effectuer les conclusions suivantes.

En fonction de l'épaisseur de la couche de nickel et de sa qualité d'adhésion avec le support, nous avons obtenu des résultats différents. En effet, un seul traitement *electroless plating* des supports de 5nm- Al_2O_3 - γ et 0,8 μm - Al_2O_3 - α (épaisseur de nickel estimé à 3,2 μm et 5,9 μm) donne lieu à un mode de transport de l'hydrogène essentiellement par diffusion de Knudsen et par diffusion moléculaire, expliqué d'une part pour la membrane Ni(1)/5nm- Al_2O_3 - γ par la présence de défauts dans le film de nickel et d'autre part, pour la membrane Ni(1)/0,8 μm - Al_2O_3 - α , par une réduction du diamètre des pores équivalente à celui du support de 5 nm. Bien que les membranes Ni(4,8)/5nm- Al_2O_3 - γ , présentent des facteurs de séparation plus élevées à la fois en gaz simples et en mélange, le bénéfice lié à l'augmentation de la couche de nickel est relatif ; les facteurs de séparation étant soit légèrement inférieur ou proche du facteur de Knudsen (3,74). Par contre pour les systèmes membranaires Ni(4,6)/0,8 μm - Al_2O_3 - α , on observe une nette augmentation du facteur de séparation. Il semble donc que la qualité de l'ancrage de la couche de métal sur le support conjuguée à un remplissage des pores par les grains de nickel constitue une barrière sélective à l'hydrogène.

Les systèmes membranaires les plus performants à hautes températures, c'est-à-dire ceux permettant d'allier une perméance et un facteur de séparation H_2/N_2 élevés sont les membranes Ni(6)/50nm- ZrO_2 et Ni(6)/0,8 μm - Al_2O_3 - α bien que les modes de diffusion de l'hydrogène diffèrent pour ces deux systèmes.

L'évolution des perméances en fonction de la température a permis en effet de montrer, notamment pour les membranes les plus chargées en nickel, l'existence de multiples modes de transport pour l'hydrogène dont les contributions diffèrent selon la température. A des températures inférieures à 300°C, la diffusion de surface (ce phénomène résultant d'après notre étude en TPD d'une interaction hydrogène-métal associée au phénomène de physisorption) et la diffusion de Knudsen dominant alors qu'au-delà de cette température, est clairement mis en évidence un processus activé pouvant être le mécanisme de diffusion par translation de gaz, dont l'énergie d'activation est la plus élevée pour l'hydrogène. Nous constatons aussi que l'énergie d'activation calculée pour l'hydrogène et l'azote à hautes températures est proportionnelle à l'épaisseur des films métalliques pour la plupart des membranes.

Contrairement à la diffusion de Knudsen, le flux de Poiseuille et la diffusion de surface, le transport activé est caractérisé par une augmentation de la perméance avec la température. Ce mécanisme de diffusion dominant à haute température pour les membranes les plus chargées en nickel et dont les épaisseurs sont comprises entre 31 μm et 43 μm , s'applique en général plus spécifiquement à des matériaux microporeux voire ultramicroporeux $d_p < 0,5\text{nm}$ fonctionnant comme des tamis moléculaires sachant que le seuil entre ces matériaux et ceux dont le processus de transport a lieu par diffusion de Knudsen et diffusion de surface, est de 0,5-2 nm²⁹. G.Q. Lu *et al.*⁷³ estiment que pour des membranes de silice, la qualité de tamis moléculaire de membranes de silice est considérée comme importante lorsque l'énergie d'activation en perméance d'hydrogène excède 10 kJ/mol, valeur obtenue également sur des architectures zéolithiques⁷⁴.

Dans le cas de la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α à hautes températures, cette énergie est très largement plus élevée. Ainsi, les études de solubilité de l'hydrogène dans le nickel à pression atmosphérique⁷⁰ ainsi que celle menée sur les propriétés de perméabilité à travers des membranes de nickel et de fer sur des dispositifs ultravide⁷⁵ nous conforte dans la perspective où l'hydrogène serait transporté par diffusion interstitielle à l'état atomique dans le réseau cristallin du nickel. De plus, il n'a pas été détecté de fragilisation à l'hydrogène pour notre couche de nickel notamment pour la membrane Ni(6)/0,8 μm -Al₂O₃- α ; ce phénomène ayant pour conséquence une fissuration expliquée par l'obstruction des déplacements de dislocation causée par l'hydrogène dissout dans le métal⁷⁶.

Ainsi, les résultats obtenus valident le fort potentiel du nickel en séparation d'hydrogène à hautes températures. Sa résistance thermique, contrairement aux systèmes

palladium est avérée. Le chapitre suivant permettra de déterminer l'inertie chimique du nickel vis-à-vis des molécules hydrocarbonées et notamment à sa résistance au cokage lors de sa mise en œuvre dans un réacteur membranaire.

- ¹ H. St.-C. Deville, L. Troost, Comptes rendus 57 (1863) 965.
- ² H. St.-C. Deville, Comptes rendus 59 (1864) 102.
- ³ T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. 156 (1866) 399.
- ⁴ G.J. Grashoff, C.E. Pilington, C.W. Corti, **The simplification of hydrogen**, Platinum Metals Review, 27 (1983) 157.
- ⁵ H. Bruning, A. Sieverts, Z. Physik Chem. (Leipzig) (1933) A-163, 432.
- ⁶ P.L. Levine, K.E. Weale, Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 357.
- ⁷ Gillespie and Hall, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 2565.
- ⁸ V.E. Wicke, G.H. Nernst, **Zustandsdiagramm und thermodynamisches Verhalten der System Pd/H₂ und Pd/D₂ bei normalen Temperaturen ; H/D-Trenneffekte**, Ber. Bunsenges Physik Chem 68 (1964) 224.
- ⁹ E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, **Steam reforming of methane in membrane reactors: comparison of electroless-plating and CVD membranes and catalyst packing modes**, Catalysis Today 56 (2000) 75.
- ¹⁰ N. M. Peachey, R.C. Snow, R.C. Dye, **Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation** J. Membr. Sci. 111 (1996) 123.
- ¹¹ M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, E. Kikuchi, **Hydrogen permeation properties through composite membranes of platinum supported on porous alumina**, Catalysis Today 56 (2000) 65.
- ¹² K. Hou, R. Hughes, **Preparation of thin and highly stable Pd/Ag composite membranes and simulative analysis of transfer resistance for hydrogen separation**, J. Membr. Sci. 214 (2003) 43.
- ¹³ J.N. Keuler, L. Lorenzen, **Developing a heating procedure to optimize hydrogen permeance through Pd–Ag membranes of thickness less than 2.2 μm**, J. Membr. Sci. 195 (2002) 203.
- ¹⁴ S. Uemiya, T. Matsuda, E. Kikuchi, **Hydrogen permeable palladium–silver alloy membrane supported on porous ceramics**, J. Membr. Sci. 56 (1991) 315.
- ¹⁵ Y.S. Cheng, K.L. Yeung, **Palladium–silver composite membranes by electroless plating technique**, J. Membr. Sci. 158 (1999) 127.
- ¹⁶ B. Baranowski, K. Bocheńska, **The Free Energy and Entropy of Formation of Nickel hydride**, Zeitschrift Für Physikalische Chemie Neue Folge, 45 (1965) 140.
- ¹⁷ I. Czarnota, B. Barabowski, **Enthalpy of Formation of Nickel Hydride and Deuteride**, Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, Série des Sciences Chimiques 14 (1966) 191.
- ¹⁸ B. Baranowski, **Electrochemical formation of nickel hydride in alkaline solutions**, Journal of Electroanalytical Chemistry 472 (1999) 182.
- ¹⁹ C.H. Bartholomew, **Hydrogen Adsorption on Supported Cobalt, Iron and Nickel**, in: Z. Paal, G. Menon (Eds.), Hydrogen Effects in Catalysis, Marcel Dekker, New York, 1988, p. 139 (Chapter 5).
- ²⁰ G. Meunier, J-P. Manaud, M. Devalette, **Etude comparative de la diffusion de l'hydrogène à travers des membranes d'alliage palladium-argent, de nickel et de monel**, Journal of the Less-Common Metals, 77 (1981) 47.
- ²¹ C-S. Jun, K-H. Lee, **Palladium and palladium alloy composite membrane prepared by metal-organic chemical vapor deposition method (cold-wall)**, J. Membr. Sci. 167 (2000) 121.

- ²² S-E. Nam, S-H. Lee, K-H. Lee, **Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition**, J. Membr. Sci. 153 (1999) 163.
- ²³ S-K. Ryi, J-S. Park, S-H. Kim, S-H. Cho, K-R. Hwang, D-W Kim, H-G Kim, **A new membrane module design with disc geometry for the separation of hydrogen using Pd alloy membranes**, J. Membr. Sci. 297 (2007) 217.
- ²⁴ B. Si Liu, H. Li, Y. Cao, J-F. Deng, C. Sheng, S. Zhou, **Preparation and characterization of Ni-P amorphous alloy/ceramic composite membrane**, J. Membr. Sci. 135 (1997) 33
- ²⁵ D. Xue, H. Chen, G-H. Wu, J-F. Deng, **Amorphous Ni-B alloy membrane: preparation and application in ethanol dehydrogenation**, Applied Catalysis A: General 214 (2001) 87.
- ²⁶ J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. Van Neste, S. Kaliaguine, **Catalytic palladium-based membrane reactors**, Can. J. of Chem. Eng. 69 (1991) 1036.
- ²⁷ R.C. Hurlbert, J.O. Konecny, **Diffusion of Hydrogen through Palladium**, J. Chem. Phys. 34 (1961) 655
- ²⁸ A. Burggraaf, **Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology**, Membrane and Technology Series, 4, Chapter 9 (1996) 331.
- ²⁹ J. Gilron, A. Sooffer, **Knudsen diffusion in microporous carbon membranes with molecular sieving character**, J. Membr. Sci. 209 (2002) 339.
- ³⁰ M. Okazaki, H. Tamon, R. Toei, **Interpretation of Surface Flow Phenomenon of Adsorbed Gases by Hopping Model**, AIChE J. 27 (1981) 262.
- ³¹ E.R. Gilliland, R.F. Baddour, J.L. Russell, **Rates of Flow Through Microporous Solids**, AIChE J. 4 (1958) 90.
- ³² T.L. Hill, **Surface Diffusion and Thermal Transpiration in Fine Tubes and Pores**, J. Chem. Phys. 25 (1956) 730
- ³³ I. Langmuir, **Chemical reactions at low pressures**, J. Am. Chem. Soc. 37 (1915) 1139.
- ³⁴ A. Burggraaf, **Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations**, J. Membr. Sci. 155 (1999) 45.
- ³⁵ J. Xiao, J. Wei, **Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites. Part I. Theory**, Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 1123.
- ³⁶ D. Lee, S.T. Oyama, **Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane**, J. Membr. Sci. 210 (2002) 291.
- ³⁷ B. Ernst, S. Haag, M. Burgard, **Permselectivity of a nickel/ceramic composite membrane at elevated temperatures: A new prospect in hydrogen separation?**, J. Membr. Sci. 288 (1-2) (2007) 208.
- ³⁸ M. Kanezashi, M. Asaeda, **Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature**, J. Membr. Sci. 271 (2006) 86.
- ³⁹ A.K. Altunoglu, D.A. Blackburn, N. St. J. Braithwaite, D.M. Grant, **Permeation of hydrogen through nickel foils: surface reaction rates at low temperatures**, Journal of the Less-Common Metals, 172-174 (1991) 718.
- ⁴⁰ K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda, K. Aoki, **Hydrogen permeation characteristics of multi-phase Ni-Ti-Nb alloys**, Journal of Alloys and Compounds 368 (2004) 215.
- ⁴¹ T.M. Adams, J. Mickalonis **Hydrogen permeability of multiphase V-Ti-Ni metallic membranes**, Mater. Lett. 61(2007) 817.

- ⁴² R. Schmidt, M. Schlereth, H. Wipf, W. Assmus, M. Mullner, **Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi**, *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (14) (1989) 2473-2482.
- ⁴³ T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, C. Nishimura, **Preparation of palladium-coated V and V-15Ni membranes for hydrogen simpleification by electroless plating technique**, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 297.
- ⁴⁴ T. Ozaki, Y. Zhang, M. Komaki, C. Nishimura, **Hydrogen permeation characteristics of V-Ni-Al alloys**, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1229.
- ⁴⁵ M. Amano, M. Komaki, C. Nishimura, **Hydrogen permeation characteristics of palladium-plated V-Ni alloy membranes**, *Journal of the Less Common Metals* 172-174 (1991) 727.
- ⁴⁶ S-K. Ryi, J-S. Park, S-H. Choi, S-H. Cho, S.-H. Kim, **Fabrication and characterization of metal porous membrane made of Ni powder for hydrogen separation**, *Separation and Simpleification Technology* 47 (2006) 148.
- ⁴⁷ H. Lu, J. Yao, L. Zhang, Y. Wang, J. Tian, N. Xu, **Preparation of Ni/TiO₂ composite hollow fibers by electroless plating**, *Materials Science and Engineering A466* (2007) 218.
- ⁴⁸ C-Y. Yu, B-K. Sea, D-W. Lee, S-J. Park, K-Y. Lee, K-H. Lee, **Effect of nickel deposition on hydrogen permeation behavior of mesoporous γ -alumina composite membranes**, *Journal of Colloid and Interface Science* 319 (2008) 470.
- ⁴⁹ G. Meunier, J.P. Manaud, **Thin film permeation membranes for hydrogen simpleification**, *International Journal of Hydrogen Energy* 17 (1992) 599.
- ⁵⁰ L. Zhang, X. Chen, C. Zeng, N. Xu, **Preparation and gas separation of nano-sized nickel particle-filled carbon membrane**, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 429.
- ⁵¹ V. Jayaraman, Y.S. Lin, **Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes**, *J. Membr. Sci.* 104 (1995) 251-262.
- ⁵² J.P. Collins, J.D. Way, **Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 3006.
- ⁵³ S-E. Nam, K-H. Lee, **A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition**, *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 91.
- ⁵⁴ J. Tong, H. Suda, K. Haraya, Y. Matsumura, **A novel method for the preparation of thin dense Pd membrane on macroporous stainless steel tube filter**, *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 10.
- ⁵⁵ X. L. Pan, G. X. Xiong, S. S. Sheng, N. Stroh and H. Brunner, **Thin dense Pd membranes supported on a-Al₂O₃ hollow fibers**, *Chem. Commun* (2001) 2536.
- ⁵⁶ N. Itoh, T. Akiha, T. Sato, **Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity**, *Catalysis Today* 104 (2005) 231.
- ⁵⁷ K.J. Bryden, J.Y. Ying, **Nanostructured palladium-iron membranes for hydrogen separation and membrane hydrogenation reactions**, *J. Membr. Sci.* 203 (2002) 29.
- ⁵⁸ I. P. Mardilovich, E. Engwall, Y. Hua Ma, **Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes**, *Desalination* 144 (1-3)(2002) 85.
- ⁵⁹ I. P. Mardilovich, Y. She, M.H. Rei, Y.H. Ma, **Defect free palladium membrane on porous stainless steel support**, *AICHE J.* 44 (1998) 310.

- ⁶⁰ S. Uemiyama, N. Sato, H. Ando, E. Kikuchi, **The water gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 585.
- ⁶¹ V. Höllein, M. Thornton, P. Quicker, R. Dittmeyer, **Preparation and characterization of palladium composite membranes for hydrogen removal in hydrocarbon dehydrogenation membrane reactors**, *Catalysis Today* 67 (2001) 33.
- ⁶² A. Basile, L. Paturzo, F. Laganà, **The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor: simulation and experimental studies**, *Catalysis Today* 67 (2001) 65.
- ⁶³ S. Smeds, T. Salmi, L.P. Lindfors, O. Krause, **Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃**, *Applied Catalysis A: General* 144 (1996) 177-194
- ⁶⁴ H.G. Deming, B.C. Hendricks, **The diffusion of hydrogen through metals**, *Journal of the American Chemical Society* 45 (1923) 2857.
- ⁶⁵ V. Lombard, H. Le Chatelier, **La perméabilité de nickel à l'hydrogène**, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 177 (1923) 116.
- ⁶⁶ A.G. Edwards, **Measurement of the diffusion rate of hydrogen in nickel**, *British Journal of Applied Physics* 8 (1957) 406.
- ⁶⁷ K. Zeng, T. Klassen, W. Oelerich, R. Bormann, **Thermodynamics of the Ni-H system**, *Journal of Alloys and Compounds* 283 (1999) 151.
- ⁶⁸ A. Sieverts, *Z. Phys. Chem.* 60 (1907) 129
- ⁶⁹ A.F. Vyatkin, P.V. Zhorin, E.M. Tseitlin, *Russ. J. Phys. Chem.* 57(2) (1983) 249.
- ⁷⁰ J. Mao, R.B. McLellan, **Vacancy concentrations in metals in equilibrium with H₂-gas at high pressures**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 527.
- ⁷¹ R.A. Oriani, **The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals**. in ICCF4, Fourth International Conference on Cold Fusion. 1993. Lahaina, Maui: Electric Power Research Institute 3412 Hillview Ave., Palo Alto, CA 94304.
- ⁷² A.J. Burggraaf, **Single gas permeation of thin zeolite MFI membranes: theory and analysis of experimental observations**, *J. Membr. Sci.* 155 (1999) 45.
- ⁷³ G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams and T. Kreutz, **Inorganic membranes for hydrogen production and simplification: A critical review and perspective**, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2) (2007) 589.
- ⁷⁴ C. Bai, M-D. Jia, J.L. Falconer, R.D. Noble, **Preparation and separation properties of silicalite composite membranes**, *J. Membr. Sci.* 105 (1995) 79.
- ⁷⁵ K. Yamakawa, M. Ege, B. Ludescher, M. Hirscher, H. Kronmüller, **Hydrogen permeability measurement through Pd, Ni and Fe membranes**, *Journal of Alloys and Compounds* 321 (2001) 17.
- ⁷⁶ W.D. Callister, Jr., **Science et génie des matériaux**, Modulo Editeur, 2001, chap. 3, p. 50

Chapitre IV
De la membrane au réacteur
membranaire

IV.1 Introduction

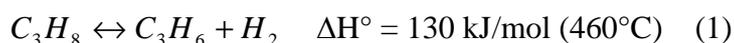
La production de propène par raffinage du pétrole ne satisfait que 20% de la demande de l'industrie chimique. Ce déficit est comblé par les grandes quantités obtenues sous la forme de sous-produit d'autres réactions, comme la production d'éthylène par vapocraquage, qui fournit d'importantes quantités de propène.

Le propène est un composé indispensable à la synthèse de nombreux produits comme le polypropylène, l'acroléine, le polyacrylonitrile et l'acide acrylique¹. Il est en général disponible en trois qualités commerciales :

- la qualité « raffinage » composée de 50-70% de propène dans le propane, utilisée pour la synthèse de GPL (gaz de pétrole liquéfié) ou comme composé augmentant l'indice d'octane de l'essence. Cette qualité est aussi utilisée pour quelques synthèses chimiques comme celle du cumène ou de l'isopropanol.
- la qualité « chimique » est utilisée pour la plupart des dérivés chimiques comme les oxoalcools ou l'acrylonitrile
- la qualité « polymère » contenant un minimum d'impuretés pour la fabrication de polypropylène ou d'oxyde de propylène.

Depuis les années 80, un grand intérêt s'est porté sur la déshydrogénation directe du propane en propène car elle se distingue par sa sélectivité élevée pour les oléfines. Malgré son apparente simplicité, deux problèmes fondamentaux s'opposent encore à son application industrielle² :

- l'endothermicité de la réaction de déshydrogénation



La conversion d'équilibre à pression atmosphérique est limitée à 18% à 500°C et 50% à 600°C. Cette réaction nécessite donc de travailler à une température élevée afin d'obtenir un rendement élevé de propène³.

- la faible activité des catalyseurs commerciaux pour cette réaction n'est pas très élevée. De plus, la désactivation due à la formation de coke est rapide (<1 h à 600°C) ; un traitement de régénération du catalyseur doit être intégré et nécessite de travailler en cycle.

Lors de la réaction de déshydrogénation du propane en propène, une série de réactions secondaires a lieu. Les produits formés figurent sur le schéma réactionnel ci-dessous.

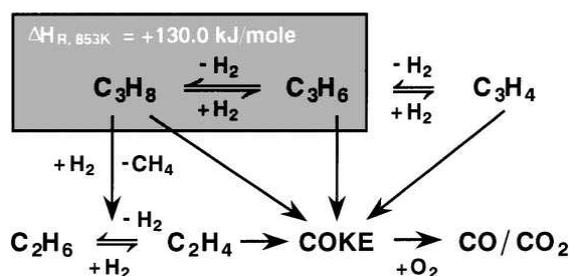


Figure IV.1 : Schéma de réaction simplifiée pour la déshydrogénation du propane (P. Quicker *et al.*⁴)

L'addition d'hydrogène au milieu réactionnel permet de retarder la désactivation du catalyseur mais oriente également l'équilibre de la réaction dans le sens inverse de la production de propène.

La perspective d'assurer un soutirage continu d'hydrogène au moyen d'une membrane permselective à ce gaz lors de la réaction de déshydrogénation, permettant de modifier l'équilibre vers la production de propène peut être réalisée dans un réacteur membranaire de type extracteur. La membrane adaptée devra présenter une stabilité chimique, mécanique et thermique. Au travers de la littérature, deux types de membranes ont été testées : les membranes de silice^{2 5} et les membranes composées de palladium^{4 6 7 8 9}. La majorité des études concluent à une augmentation plus ou moins significative du rendement en propène.

L'objectif de ce chapitre est essentiellement axé sur l'examen des capacités de la membrane composée de nickel à résister au phénomène de cokage mis en évidence lors de la réaction de déshydrogénation de propane sur les catalyseurs composés de platine. Après une description des différentes configurations du réacteur membranaire, les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃ synthétisés seront testés en réacteur conventionnel (lit fixe) ; le système présentant la sélectivité en propène la plus faible faisant l'objet d'une étude en réacteur membranaire. Après tests catalytiques, les catalyseurs et la membrane seront caractérisés par microscopie électronique à transmission et par oxydation en température programmée.

IV.2 Fonctions principales des membranes inorganiques dans les réacteurs membranaires¹⁰

Le concept d'associer des membranes et des réacteurs peut être appliqué selon diverses configurations, qui peuvent être classées en trois groupes, et qui sont liées au rôle de la membrane dans le procédé. Comme le montre la figure IV.2, la membrane peut agir en tant que :

- extracteur

Pour une réaction équilibre $A+B \leftrightarrow C+D$, l'extraction sélective d'un produit par la membrane entraîne un déplacement de l'équilibre d'où un rendement supérieur à celui obtenu en réacteur conventionnel (lit fixe). Ce type de réacteur membranaire est appliqué aux réactions limitées par l'équilibre thermodynamique, telles que par exemple, la déshydrogénation de l'éthanol¹¹ et la déshydrogénation d'isobutane¹² en utilisant respectivement des membranes composées de palladium et de l'alliage Pd-Ag.

- distributeur

Dans le cas de réactions successives ou parallèles $A+B \rightarrow C$ et $C+B \rightarrow D$, le produit recherché est souvent celui de la première réaction C. Le contrôle de la pression partielle de B permet une augmentation de la sélectivité vers C. Ainsi l'addition contrôlée de l'un des réactifs limite les réactions secondaires. Le mode distributeur s'applique typiquement aux réactions de déshydrogénation oxydante des alcanes en alcènes^{13 14} et aux réactions d'oxydation partielle¹⁵ en utilisant des membranes permselective à l'oxygène, conductrices ioniques mixtes (diffusion des espèces anioniques O^{2-}).

- contacteur actif

La membrane joue dans cette configuration un rôle d'interface active catalytiquement entre deux réactifs peu ou pas miscibles (gaz-liquide) ou, dont le mélange peut présenter un danger (risque d'explosion).

Dans ce mode, la membrane agit comme une barrière de diffusion et n'a en général pas besoin d'être permselective mais sert d'interface réactionnelle. Les réacteurs membranaires catalytiques utilisant ce mode d'action s'appliquent notamment aux traitements de dépollution d'effluents liquides (réduction des nitrates¹⁶, oxydation de l'acide formique¹⁷ mais aussi à la synthèse de peroxyde d'hydrogène à partir de O_2 et H_2 ¹⁸). Dans ces procédés, l'interface gaz-liquide est fixée au moyen de la différence de pression transmembranaire compensant la pression capillaire gaz-liquide dans les pores des membranes le plus souvent de nature céramique¹⁹.

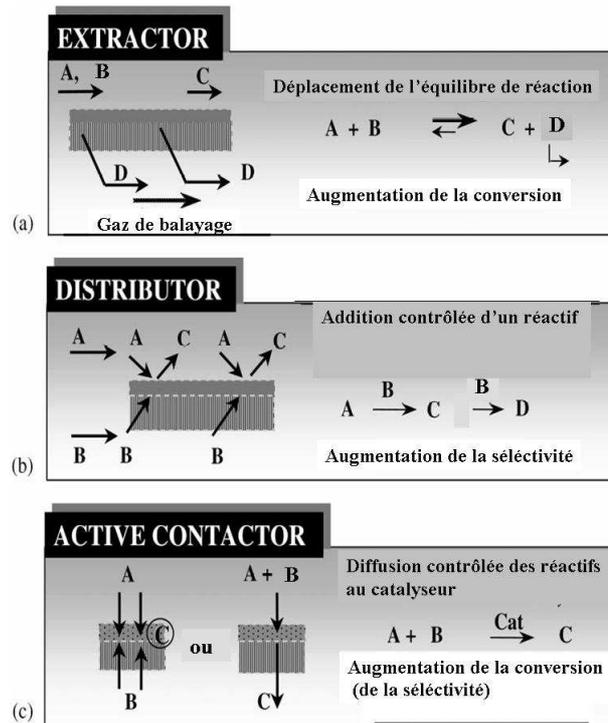


Figure IV.2 : Fonctions principales de la membrane dans un réacteur membranaire

(A. Julbe *et al.* ²⁰)

IV.3 Arrangements membrane/catalyseur utilisés dans les réacteurs membranaires

Les différents types de configurations de réacteurs membranaires peuvent être également classés selon le placement relatif des deux éléments les plus importants (membrane, catalyseur) de cette technologie. Dans la littérature, on distingue trois principales configurations suivant les différents arrangements membrane/catalyseur (figure IV.3) :

- Catalyseur physiquement séparé de la membrane inerte

Dans la plupart des cas, la membrane est inerte. Elle fait partie du réacteur mais ne participe pas à la réaction catalytique. Le catalyseur est alors supporté sur la membrane (figure IV.3a). Dans cette configuration la membrane agit généralement en tant qu'extracteur (enlèvement d'un ou plusieurs produits) ou en tant que distributeur (addition contrôlée d'un réactif). Les réacteurs membranaires inerts, extracteurs ou distributeurs^{21 22 23 24 25} ont été largement étudiés dans la littérature pour différents types de membrane (dense ou poreuse).

- Catalyseur dispersé dans les pores d'une membrane inerte

Quand le catalyseur est immobilisé dans les pores d'une membrane inerte (figure IV.3b), les fonctions catalytique et séparative sont très proches localement. La texture poreuse de la membrane doit pouvoir favoriser les interactions gaz-catalyseur et ainsi assurer un contact optimal des réactifs avec la surface du catalyseur. Ce type de configuration est généralement appliqué dans le cas de réactions catalytiques successives ou parallèles, telles que l'oxydation sélective des hydrocarbures ; les interactions moléculaires gaz-gaz devant être limitées car elles sont non sélectives et mènent à une oxydation totale des réactifs et des produits.

- Membrane catalytique

Lorsque la membrane joue le rôle de séparateur et de catalyseur, on parle de membrane catalytique (figure IV.3c). Les réacteurs membranaires catalytiques ont été largement étudiés pour une grande variété de réactions, comme la déshydrogénation oxydante de propane²⁶, l'hydrogénation de nitrates dans l'eau pour former de l'azote²⁷ 16, l'oxydation partielle ou totale (d'effluents liquides²⁸, d'éthane¹⁴, de propane¹⁴).

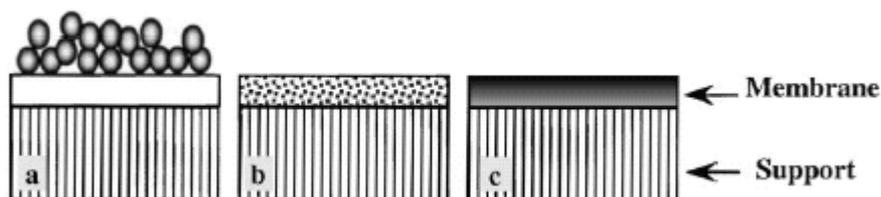


Figure IV.3 : Principales combinaisons membrane/catalyseur : lit de catalyseur sur membrane inerte (a) ; catalyseur dispersé dans les pores de la membrane inerte (b) et membrane catalytique (c) (J. Zaman *et al.*²⁹)

IV.4 Préparation et caractérisation des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃

La technique que nous avons choisie pour la préparation des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃ est l'imprégnation. Cette technique, qui consiste à imprégner un précurseur métallique sur un support, est particulièrement adaptée à la synthèse de catalyseurs constitués de catalyseurs supportés peu chargés en métal. La voie de synthèse utilisée est dite sans interaction précurseur-support et consiste à introduire la solution de précurseur dans le volume poreux du support préalablement rempli par le solvant de la solution d'imprégnation (imprégnation diffusionnelle).

IV.4.1 Préparation du support d'alumine par précipitation

La précipitation est une méthode de préparation qui consiste à dissoudre les composés initiaux dans un solvant, puis à former par précipitation un complexe, appelé précurseur, possédant la même stoechiométrie que le composé défini que l'on veut synthétiser. Les agents précipitants les plus couramment utilisés sont les hydroxydes de sodium ou de potassium, l'acide oxalique. Après séchage, le précipité obtenu est calciné afin de former le composé souhaité. Le support d'alumine a été préparé par cette méthode en adoptant la procédure suivante : 21 g de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sont placés dans un bécher contenant 150 mL d'éthanol. La solution est maintenue à reflux à la température d'ébullition de l'éthanol. Un autre bécher contenant 125 mL d'éthanol et 11 g d'acide lactique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est également placé sous reflux à cette même température. Après 30 minutes, la solution d'acide oxalique est ajoutée à celle du nitrate d'aluminium ; l'ensemble est laissé à reflux pendant 90 minutes sous agitation. Le solvant est évaporé jusqu'à l'obtention d'un précipité jaune qui est ensuite placé dans une étuve à 120°C durant 12 heures puis calciné dans un four à 400°C durant 4 heures (vitesse de montée en température : $4^\circ\text{C}/\text{min}$) afin d'obtenir de l'alumine (Al_2O_3).

IV.4.2 Préparation des catalyseurs par imprégnation

Les catalyseurs, préparés par imprégnation, ont pour composition 1,5% en masse de platine pour le catalyseur Pt/ Al_2O_3 et 1% en masse de platine et 1% en masse d'étain pour le catalyseur Pt-Sn/ Al_2O_3 . Pour préparer un gramme du catalyseur 1,5% Pt/ Al_2O_3 , 0,3939 g de H_2PtCl_6 aqueux est ajouté sous agitation à 0,985 g d'alumine, placé dans un bécher contenant 120 mL d'eau ultra pure. La solution est laissée à reflux à 100°C pendant 90 minutes, puis on procède à l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un produit sec de couleur jaune. L'échantillon est ensuite séché à 120°C dans une étuve (12 heures) puis calciné sous air dans un four à 500°C pendant 5 heures. Le solide, ainsi préparé, est de couleur brune. La préparation d'un gramme du catalyseur Pt-Sn/ Al_2O_3 , consiste à imprégner 0,2625 g de H_2PtCl_6 aqueux comme précurseur du platine et 0,0190 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur de l'étain sur 0,98 g d'alumine placé dans un bécher contenant 120 mL d'eau ultra pure. Une procédure identique à celle décrite ci-dessus pour la préparation du catalyseur Pt/ Al_2O_3 est suivie pour l'obtention de l'échantillon 1%Pt-1%Sn/ Al_2O_3 . Une étude non détaillée dans ce manuscrit a permis d'établir par analyse thermogravimétrique qu'au-delà de 500°C , aucune perte de masse n'est à noter lors de la calcination.

IV.4.3 Caractérisation des échantillons calcinés

Mesure de surface spécifique BET et porosité

Le tableau IV.1 donne les résultats de mesures de surface spécifique BET obtenus pour les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃.

Catalyseur	Température de calcination (°C)	Surface spécifique (en m ² /g)
Pt/Al ₂ O ₃	500	50,1
Pt-Sn/ Al ₂ O ₃	500	261,8

Tableau IV.1 : Surface spécifique BET des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃

Le catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃ présente la surface spécifique la plus élevée. L'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption permet d'accéder au volume poreux, au volume microporeux (méthode t) et à la distribution de la taille des pores (méthode BJH) des catalyseurs préparés. Le volume poreux de l'échantillon Pt-Sn/Al₂O₃Al₂O₃ d'une valeur de 0,555 cm³/g est supérieur à celui du système Pt/Al₂O₃ (0,0793 cm³/g). Le volume microporeux des deux échantillons est nul.

Lorsque l'on observe la répartition en taille des pores (tableau IV.2), on remarque que les échantillons Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃ présentent une répartition fine et homogène en taille avec respectivement 53%, et 63% des pores d'un diamètre inférieur à 6 nm.

Diamètre de pores (en nm)	Pt/Al ₂ O ₃ %	Pt-Sn/ Al ₂ O ₃ %
En dessous de 6	53,24	63,17
6-8	10,69	10,78
8-10	5,29	4,04
10-12	5,23	3,75
12-16	5,46	3,89
16-20	4,97	3,55
20-80	12,16	8,73
Au dessus de 80	2,95	2,08

Tableau IV.2: Distribution poreuse des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃

IV.4.4 Morphologie des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃

Les images de microscopie électronique à transmission nous permettent d'étudier la morphologie des catalyseurs synthétisés et de déterminer la taille des particules de métal avant et après test catalytique.

Catalyseur Pt/Al₂O₃

Les particules de platine après traitement thermique à 500°C (figure IV.4), identifiées grâce à l'analyse EDS (figure IV.5), ont un diamètre compris entre 25 et 30 nm. Ces particules sont séparées les unes des autres et localisées à la périphérie du support de l'alumine ; cet effet pouvant provenir de la technique d'échantillonnage (traitement aux ultrasons).

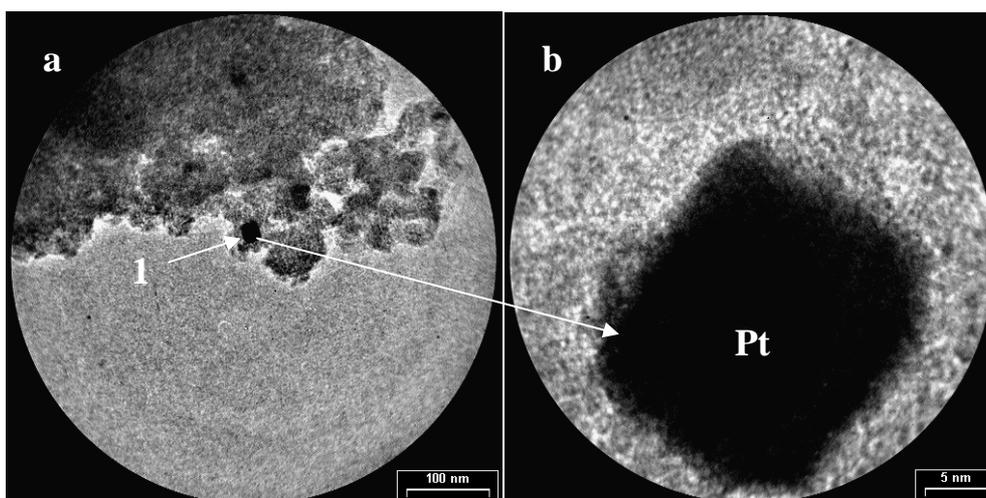


Figure IV.4 : Images de MET pour le catalyseur Pt/Al₂O₃

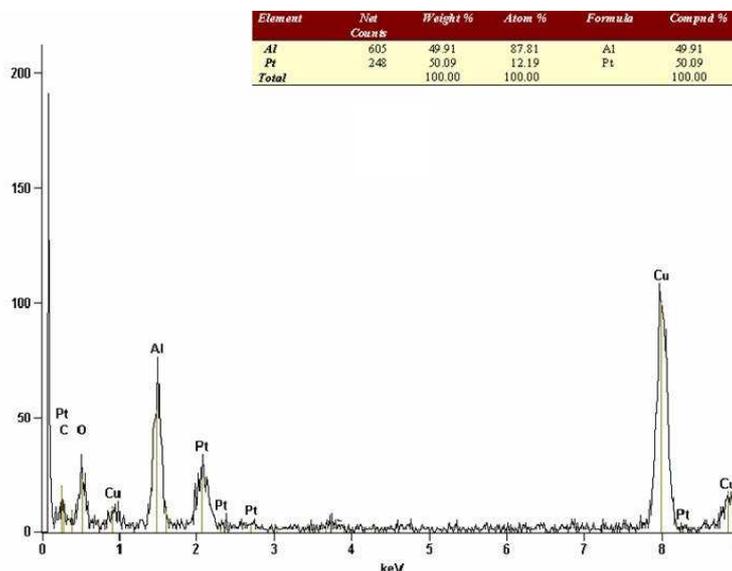


Figure IV.5 : Analyse EDS réalisée sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ (position 1 de la figure IV.4a)

Catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃

L'analyse des photographies de microscopie électronique à transmission met en évidence la présence de particules d'un diamètre d'environ 20 nm dispersées sur le support d'alumine

(figure IV.6a). Ces particules sont bi-métalliques (proximité entre Pt et Sn) (figure IV.6b) ; l'existence d'un alliage entre le platine et l'étain pouvant être suggéré. L'analyse EDS (figure IV.7) a été réalisée sur plusieurs localités (figure IV.6c et d) ; le rapport atomique Pt/Sn sur ces particules est variable (compris entre 0,42 et 0,96) mais le plus souvent proche de $\frac{1}{2}$. On note que les particules métalliques sont situées à la fois à la périphérie de l'alumine et dans la masse du support ; ceci étant significatif d'une bonne dispersion.

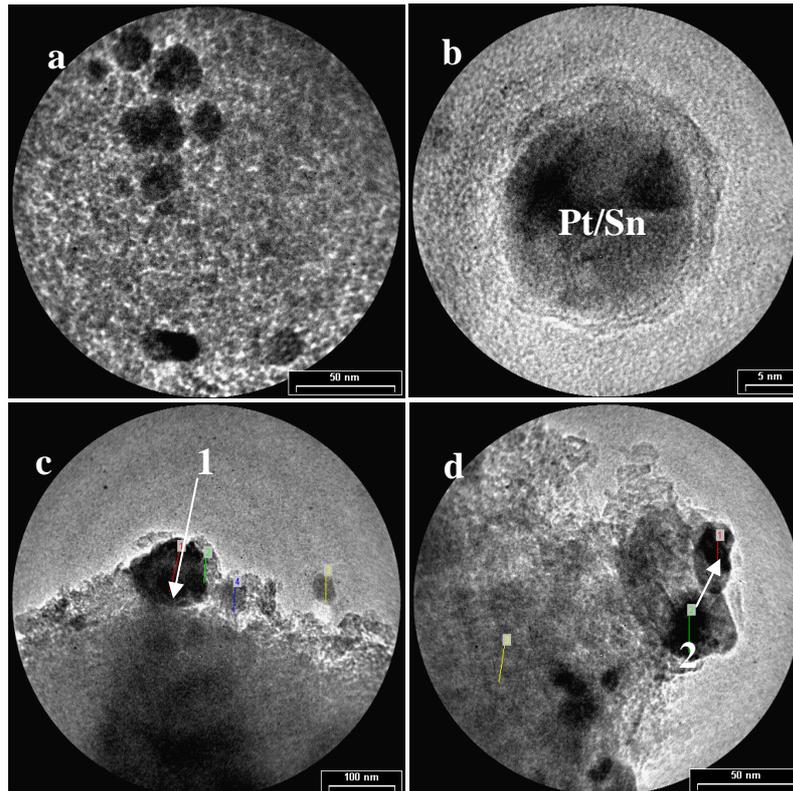


Figure IV.6 : Images de MET pour le catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃ après calcination

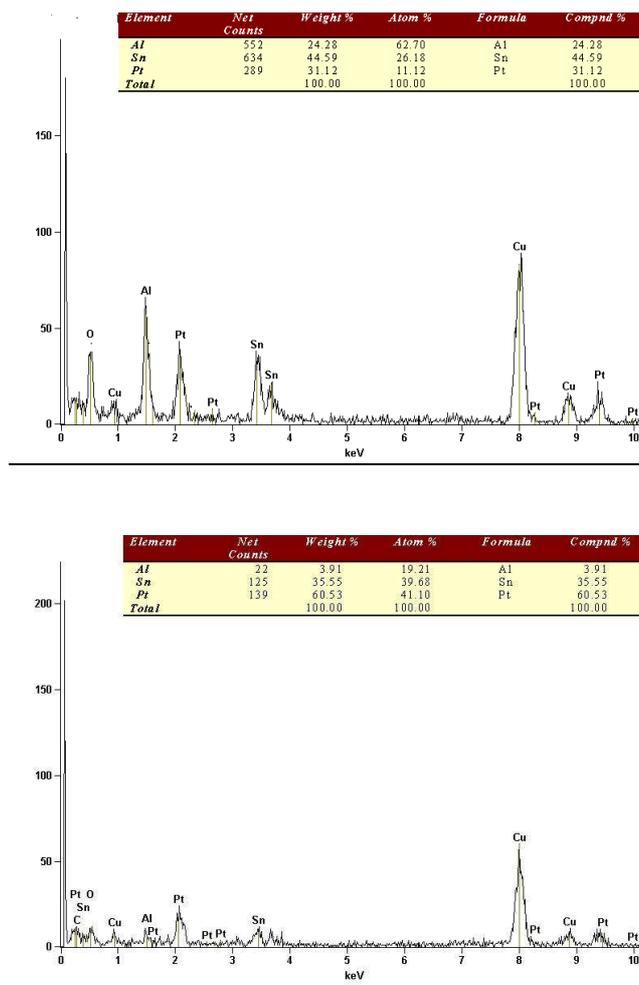


Figure IV.7 : Analyses EDS réalisées sur le catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃ (position 1 de la figure IV.6c et position 2 de la figure IV.6d)

IV.5 Etude de la réductibilité des systèmes catalytiques

Les échantillons sont soumis à une réduction en température programmée sous hydrogène (*Temperature Programmed Reduction, TPR*). Cette technique consiste à suivre l'évaluation d'espèces réductibles d'un solide sous flux d'hydrogène et soumis à une montée en température programmée. Elle permet d'accéder aux températures pour lesquelles la réduction d'une phase oxyde est observée et au degré de réduction de l'espèce métallique par mesure de la consommation d'hydrogène.

Pour réaliser ces analyses, 0,05g de catalyseur sont placés dans un réacteur en quartz sous flux d'un mélange H₂/N₂ avec une montée en température de 15°C/min jusqu'à 900°C.

Catalyseur Pt/Al₂O₃

Le profil de TPR (figure IV.8) met en évidence trois pics de consommation d'hydrogène. Le premier se situe à 255°C et correspond, d'après la littérature³⁰, à la réduction de l'oxyde

PtO₂, en faible interaction avec le support. Les deux autres pics à plus haute température 415 et 540°C sont attribuables à la réduction d'espèces oxydes dispersées sur le support et probablement en forte interaction avec celui-ci. La quantité d'hydrogène consommée lors de la TPR, nécessaire à la réduction des espèces oxydes de Pt est estimée à 3,15 μmol. La valeur théorique de la quantité d'hydrogène par la réaction $PtO_2 + H_2 \rightarrow Pt + H_2O$ étant égale à 3,84 μmol, le degré de réduction du catalyseur Pt/Al₂O₃ est de 82%.

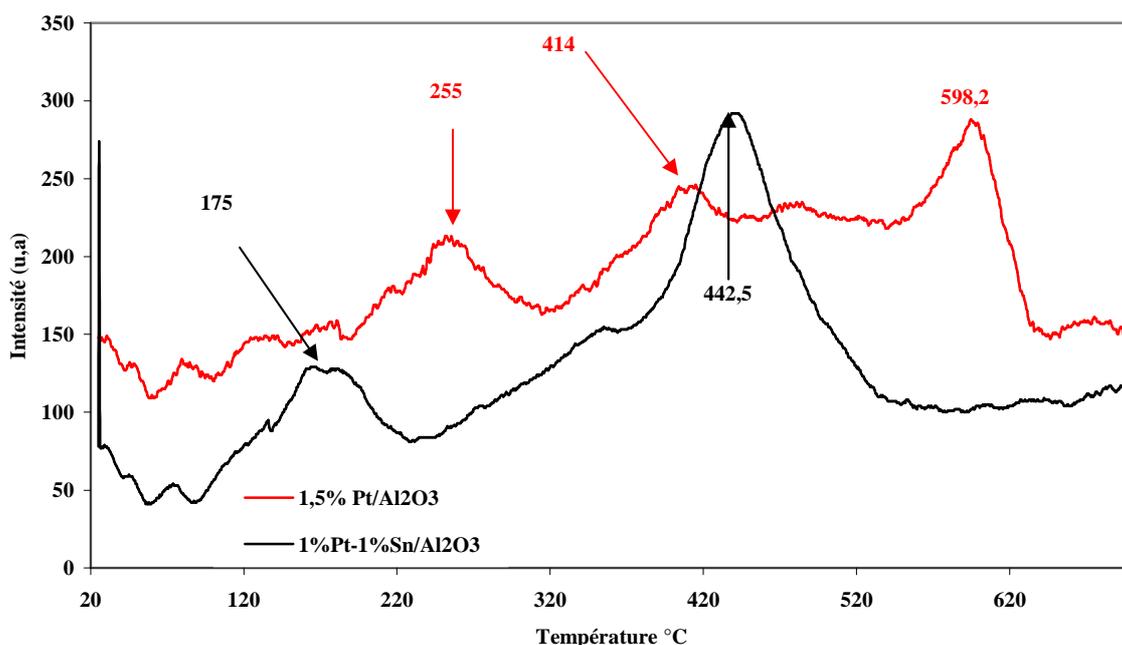


Figure IV.8 : Profil TPR des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃

Catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃

Le catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃ présente deux pics importants de consommation d'hydrogène l'un centré à 175°C, l'autre à 445°C. Le premier correspond très probablement à la réduction de PtO₂ alors que le second pic peut être attribuable à la réduction de SnO₂ en SnO. En effet, Burch *et al.*³⁰ ont détecté un pic de réduction à 427°C pour un système monométallique composé d'étain. La quantité d'hydrogène consommée lors de TPR pour la réduction des espèces oxydes de Pt et Sn est évaluée à 5,05 μmol. La valeur théorique de la quantité d'hydrogène, égale à 6,8 μmol est établie à partir des réactions de réduction suivantes : $PtO_2 + H_2 \rightarrow Pt + H_2O$ et $SnO_2 + H_2 \rightarrow SnO + H_2O$. Le degré de réduction du catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃ est légèrement inférieur à celui du catalyseur Pt/Al₂O₃ et est évalué à 74%.

IV.6 Tests catalytiques en lit fixe (réacteur conventionnel) pour la réaction de déshydrogénation de propane

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur en inox dans lequel est placé un tube en quartz contenant le catalyseur disposé en lit fixe. Le dispositif utilisé est schématisé sur la figure IV.9 et est détaillé dans le chapitre annexe. Préalablement à la réaction, le catalyseur est réduit à 500°C sous flux H₂/N₂ avec un rapport volumique de 1/3 (débit total : 40 mL/min, palier : 10 heures). Notons que les conditions de réduction de nos systèmes sont différentes de celles utilisées en TPR, la vitesse de montée en température est plus faible (1°C/min) et la quantité d'hydrogène dans le flux réducteur est plus importante. L'échantillon est ensuite placé sous flux réactionnel (C₃H₈, H₂ et N₂) à 500°C.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température de réaction : 500°C, 550°C et 600°C

Rapport C₃H₈/H₂ : 1/1

Débit total et composition du mélange réactionnel : 50 mL/min (10 mL/min C₃H₈, 10 mL/min H₂, 30 mL/min N₂)

Pression : 1 atm

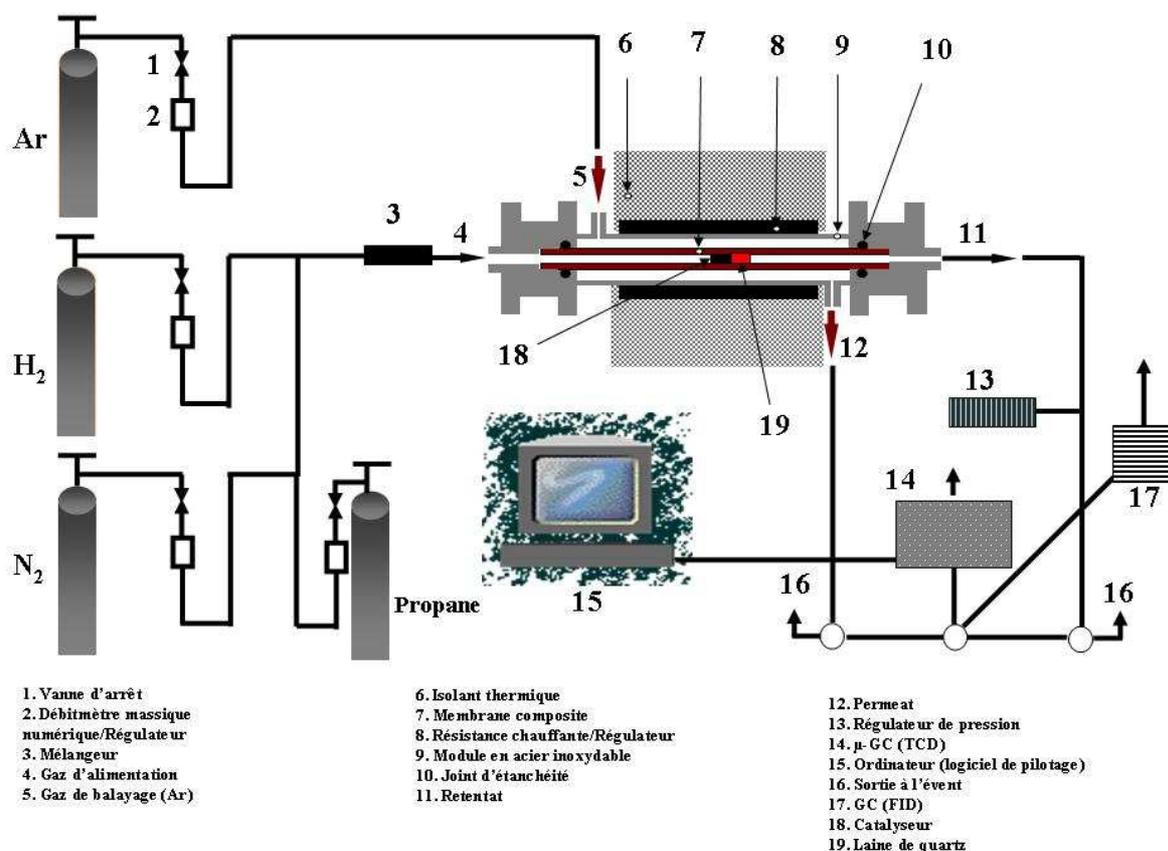


Figure IV.9 : Dispositif expérimental pour la réaction de déshydrogénation de propane

La figure IV.10 donne le protocole expérimental de montée en température lors du test catalytique. L'analyse des gaz de sortie en ligne est effectuée par microchromatographie (détection catharométrique) et chromatographie (détection à ionisation de flamme). Les conditions d'analyse sont décrites en détail dans le chapitre annexe.

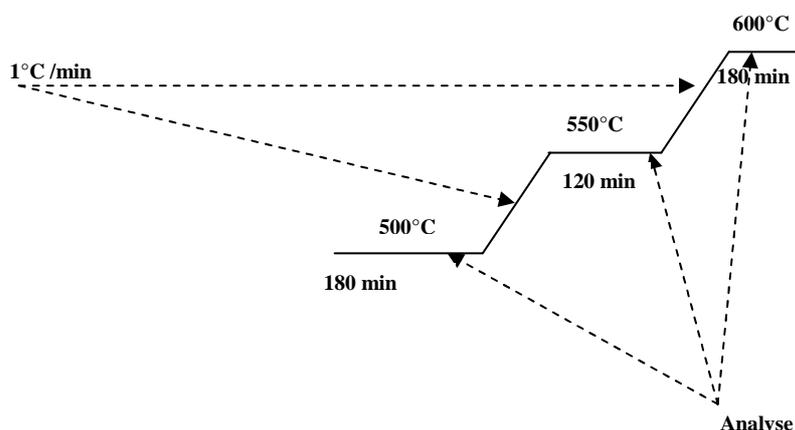


Figure IV.10 : Procédure de montée en température lors du test catalytique

La conversion en propane et la sélectivité des produits formés i sont définies par les relations suivantes :

$$C_{C_3H_8} (\%) = \frac{Q_{C_3H_8_{entrée}} - Q_{C_3H_8_{sortie}}}{Q_{C_3H_8_{entrée}}} \times 100$$

$$S_i (\%) = \frac{Q_{i_{sortie}}}{\sum_i Q_{i_{sortie}}} \times 100 \text{ avec } Q : \text{débit (mL/min)} \text{ et } i = CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_6$$

On notera que la sélectivité donnée dans les tableaux de résultats suivants correspond à une sélectivité calculée par rapport à l'ensemble des molécules hydrocarbonées formées (propène, méthane, éthane, éthylène).

IV.7 Résultats catalytiques des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃ en lit fixe

Les performances des catalyseurs en déshydrogénation de propane sont données dans le tableau IV.3.

Pt/Al ₂ O ₃						
T (°C)	t (min)	Conversion en propane (%)	Sélectivité (%)			
			Méthane	Ethane	Ethylène	Propène
500	60	16,3	26,6	22,0	1,4	50,0
	90	15,6	26,4	21,1	1,4	51,1
	120	14,4	24,7	20,4	1,4	53,4
	150	12,7	24,5	19,8	1,4	54,3
	180	10,1	24,4	19,8	1,4	54,3
550	30	38,1	26,0	15,6	3,6	54,5
	60	34,4	24,2	14,4	3,5	58,0
	120	29,9	24,8	12,5	3,3	62,3
600	30	34,0	23,8	6,2	6,8	63,1
	60	28,8	22,2	5,5	6,7	65,6
	150	19,5	19,5	3,7	6,7	70,0
	180	6,6	20,0	3,4	1,2	75,2
Pt-Sn/Al ₂ O ₃						
T (°C)	t (min)	Conversion En propane (%)	Sélectivité (%)			
			Méthane	Ethane	Ethylène	Propène
500	30	23,1	5,7	5,1	0,3	88,9
	60	21,4	5,7	5,2	0,3	88,8
	90	14,6	4,4	1,9	0,2	91,5
	120	11,2	4,4	3,9	0,2	91,5
550	30	41,1	5,8	4,6	0,9	88,7
	60	38,5	5,6	4,3	0,9	89,1
	90	35,1	5,2	3,7	0,9	90,2
	120	32,0	4,8	3,5	0,9	90,7
600	30	46,0	7,8	3,2	3,0	86,0
	60	39,7	7,2	2,6	3,0	87,1
	90	35,7	6,8	2,3	3,1	87,8
	120	34,3	6,8	2,3	3,1	87,8

Tableau IV. 3: Résultats catalytiques des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃ en réacteur en lit fixe

Il apparaît clairement que le système Pt-Sn/Al₂O₃ est plus sélectif en propène (87-91%) que le catalyseur Pt/Al₂O₃ (50% à 500°C, 70% à 600°C) et présente une conversion en propane plus élevé pour chaque température. La production des molécules d'hydrocarbures autre que le propène (méthane, éthane, éthylène) est en effet, très nettement réduite. D'autre part, on note une désactivation (baisse de la conversion en propène) moins importante à haute température pour le catalyseur bimétallique par rapport au système monométallique.

Comme le montre le tableau IV.4, les résultats obtenus pour le système catalytique Pt-Sn/Al₂O₃ sont conformes à ceux données dans la littérature. De très récents travaux centrés sur l'optimisation de la formulation catalytique en utilisant notamment la zéolithe ZSM-5 comme support, atteignent des sélectivités en propène supérieures à 96% constatant

également pour ces systèmes une baisse sensible de la conversion en propane en fonction du temps.

Catalyseur	Mélange réactionnel (rapport) Pression	Température (°C)	Conversion en propane (%)	Sélectivité en propène (%)	Référence
1,5Pt/Al ₂ O ₃	H ₂ /C ₃ H ₈ /N ₂ (1/1/3) Pression atmosphérique	550	38,1(30 min) 29,94 (120 min)	45,65(30 min) 62,34(120 min)	Ce travail
		600	34,03 (30 min) 6,61 (180 min)	63,11 (30 min) 75,25 (180 min)	
Pt-Sn/Al ₂ O ₃		550	41,13 (30 min) 31,98 (120 min)	88,68 (30 min) 90,72 (120 min)	
		600	46 (30 min) 34,28 (120 min)	85,97 (30 min) 87,80 (120 min)	
Pt-Sn/γ-Al ₂ O ₃	H ₂ /C ₃ H ₈ /Ar (1/1/5) Pression atmosphérique	576	42,27 (initiale) 32,47 (150 min)	88 (initiale) 96 (150 min)	C. Yu <i>et al.</i> ³¹
0,3Pt-1,3Sn/MgAlO	C ₃ H ₈ /H ₂ / vapeur d'eau (32,5/4,5 /63) 1,1bar	600	48 (initiale) 40 (9,8h)	92 (initiale) 90 (9,8h)	L. Bednarova <i>et al.</i> ³²
1Pt-1,3Sn/MgO			35 (initiale) 30 (9,8h)	90	
0,4Pt-1,3Sn/ γ-Al ₂ O ₃			20(initiale) 10 (9,8h)	87	
PtSn(04)/ZSM-5			34,8 (initiale) 24,04 (10h)	82,13 (10h)	Y. Zhang <i>et al.</i> ¹
Pt/Al	H ₂ /C ₃ H ₈ /Ar (1/1/5)	576	34,1 (initiale) 18,6 (150 min)	79,2 (initiale) 90,1 (150 min)	C. Yu <i>et al.</i> ³³
Sn-Pt/Al			42,3 (initiale) 32,5 (150 min)	88,1 (initiale) 95,8 (150 min)	
PtSnNa/ZSM-5 (traité à 550 °C)	H ₂ / C ₃ H ₈ (0,25) Pression atmosphérique	590	37 (initiale) 27,5 (6h)	97,5 (0-6h)	Y. Zhang <i>et al.</i> ³⁴
PtSnNa/ZSM-5 (Calciné à 500 °C)	H ₂ / C ₃ H ₈ (0,25) Pression atmosphérique	590	42 (initiale) 39 (4h)	96 (initiale) 97 (4h)	Y. Zhang <i>et al.</i> ³
PtSnNa (1,2)/ZSM-5	H ₂ / C ₃ H ₈ (0,25) Pression atmosphérique	590	37 (initiale) 29 (30h)	97,2 (30h)	Y. Zhang <i>et al.</i> ³⁵
0,5Pt-2,6Zn/Na-ZSM-5	C ₃ H ₈	555	17,7 (1h) 6,2 (12h)	68,7 (1h) 73,3 (12h)	P.L. De Cola <i>et al.</i> ³⁶

Tableau IV.4 : Comparaison des résultats obtenus en lit fixe avec ceux de la littérature

Caractérisation des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃ après test catalytique en réacteur conventionnel

La taille des particules de platine du catalyseur Pt/Al₂O₃, observée en MET et évaluée à 20 nm, est inchangée après test catalytique (figure IV.11a). La présence de carbone graphitique est détectée à proximité des particules de platine (figure IV.11b) expliquant la désactivation des sites catalytiques lors du test. Pour le catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃, la répartition en taille des particules est hétérogène (figure IV.12a). On dénombre deux populations avec des particules d'environ 20 nm et 60 nm de diamètre. Il semble donc que certaines particules aient coalescé lors de la réaction comme le montre la figure IV.12b. La présence de carbone graphitique est également détectée (figure IV.12c).

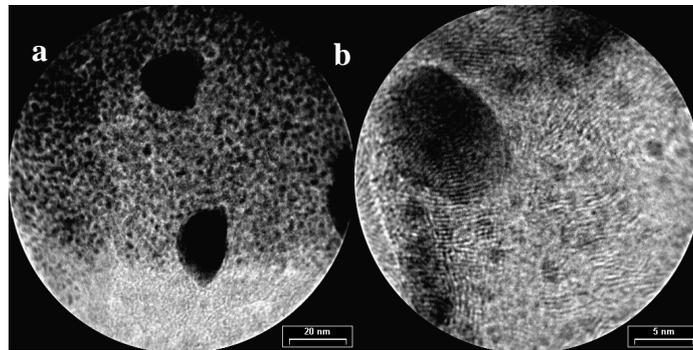


Figure IV.11: Images de MET du catalyseur Pt/Al₂O₃ après test catalytique en lit fixe

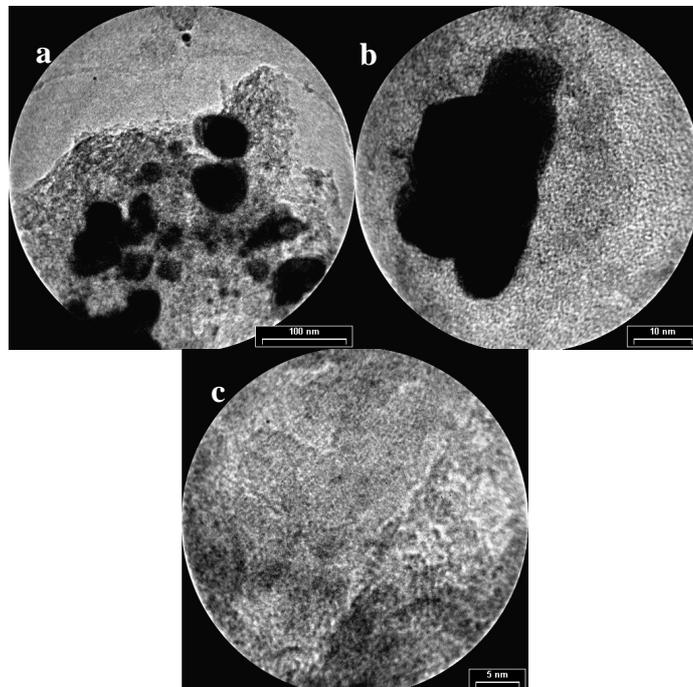


Figure IV.12 : Images de MET du catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃ après test catalytique en lit fixe

IV.8 Test catalytique en réacteur membranaire

Pour réaliser le test en réacteur membranaire, la membrane se substitue au tube de quartz utilisé en configuration lit fixe. Notre choix s'est porté sur la membrane Ni(6)/0,8 μ m-Al₂O₃- α , présentant la sélectivité à l'hydrogène la plus importante aux températures auxquelles le test catalytique aura lieu. Seul le catalyseur Pt/Al₂O₃ a été testé en réacteur membranaire dans l'optique d'améliorer son rendement en propène. Préalablement au test, le catalyseur est réduit dans les mêmes conditions que dans le réacteur conventionnel. Le mélange réactionnel composé de H₂/C₃H₈/N₂=1/1/3 (débit total 50 mL/min) est introduit dans le compartiment interne du réacteur à 550°C. Un flux d'argon ayant un débit de 100 mL/min circule à co-courant par rapport au gaz d'alimentation dans le compartiment externe.

La conversion en propane et la sélectivité en produits hydrocarbonés sont calculées à partir des formules données dans le paragraphe IV.6. à la différence que les quantités de propène, méthane, éthane et éthylène formées et de propane non consommée correspondent dans le fonctionnement membranaire à la somme des quantités à la fois dans le compartiment interne et externe du réacteur.

La sélectivité en hydrogène est calculée grâce à la formule suivante :

$$S_{\text{Hydrogène}} \% = \left[\frac{Q_{\text{Hydrogène}}}{Q_{\text{Hydrogène}} + Q_{\text{Méthane}} + Q_{\text{Ethane}} + Q_{\text{Ethylène}} + Q_{\text{Propène}}} \right]_{\text{Produit}}$$

En comparant les résultats catalytiques entre le réacteur membranaire et le lit fixe (tableau IV.5), nous n'observons pas d'augmentation suffisamment significative de la sélectivité en propène (augmentation de 16,9% à 30 min et 10,7% à 60 min) permettant de retirer un bénéfice de la configuration membranaire.

Réacteur membranaire							
T (°C)	t (min)	Conversion en propane (%)	Sélectivité (%)				Rendement en propène%
			Méthane	Ethane	Ethylène	Propène	
550	30	40,8	20,7	12,8	2,7	63,7	26
	60	22,6	20,4	12,6	2,7	64,2	14,5
	120	10,4	32,7	15,7	2,4	49,1	5,1
Réacteur conventionnel							
T (°C)	t (min)	Conversion en propane (%)	Sélectivité (%)				Rendement en propène%
			Méthane	Ethane	Ethylène	Propène	
550	30	38,1	26,0	15,6	3,6	54,5	20,7
	60	34,4	24,2	14,4	3,5	58,0	20
	120	29,9	24,8	12,5	3,3	62,3	18,6

Tableau IV.5 : Résultats du test catalytique en réacteur membranaire pour le système Pt/Al₂O₃

De même, R. Schäffer *et al.*^{37 38} ont utilisé une membrane de SiO₂ préparée par technique sol-gel, sélective à l'hydrogène avec un facteur de séparation H₂/C₃H₈ de 30-75 à des températures comprises entre 450°C et 550°C et ont montré que le rendement en propène est plus élevé en réacteur membranaire mais aussi qu'au cours du temps, celui-ci diminue et atteint pour les deux types de réacteur une valeur commune. La baisse de la conversion en propane dès 60 minutes est très importante et significative d'une forte désactivation. Tout comme J.P. Collins *et al.*⁵ l'avait observé sur un réacteur membranaire utilisant une membrane de silice, la diffusion de l'hydrogène, présent dans le flux d'alimentation et formé au cours de la réaction de déshydrogénation du propane, au travers de la membrane accroît le phénomène de désactivation du catalyseur. Le soutirage sélectif à l'hydrogène augmente la vitesse de dépôt du carbone celui provenant de la décomposition des molécules hydrocarbonées sur le catalyseur. Le déficit d'hydrogène au niveau du lit catalytique est tel que l'on observe une augmentation de la pression dans le compartiment interne significative liée au probable frittage du catalyseur Pt/Al₂O₃. Nous noterons cependant, que lors des 60 premières minutes sous flux réactionnel, les sélectivités en méthane, éthane et éthylène sont inférieures à celles obtenues en réacteur conventionnel. En effet, la somme de ces sélectivités passe de 45,2% en réacteur lit fixe à 36,2% en réacteur membranaire à 30 minutes et de 42,1% à 35,7% à 60 minutes.

Le tableau IV.6 montre que le rapport des rendements du propène et de l'hydrogène en réacteur membranaire sont proches de 1 correspondant alors à la stoechiométrie de la réaction de déshydrogénation du propane ceci, laissant supposer que la contribution des réactions secondaires est plus limitée, alors qu'à 120 minutes sous flux réactionnel, ce rapport bascule en faveur de l'hydrogène, celui-ci quittant le réacteur et ne pouvant plus réagir avec le carbone déposé, ceci pouvant induire de façon indirecte le frittage du catalyseur.

Temps (min)	Rendement en réacteur membranaire		Rendement en réacteur conventionnel	
	Hydrogène (%)	Propène (%)	Hydrogène (%)	Propène (%)
30	21	18	8	44
60	26	22	10	43
120	58	11	12	42

Tableau IV.6 : Comparaison du rendement en hydrogène et propène pour les deux types de réacteur à 550°C

La mise en perspective de nos résultats par rapport aux travaux publiés sur des membranes composées de palladium^{8 4}, de silice/alumine³⁸ et de molybdène/céramique³⁹ (tableau IV.7) permet de conclure à un effet mitigé de l'utilisation du réacteur membranaire pour la réaction de déshydrogénation directe du propane. En effet, la sélectivité en propène et la conversion en propane obtenues ne sont pas suffisamment élevées pour conclure à un effet bénéfique de la mise en œuvre de cette réaction en réacteur membranaire.

Membrane	catalyseur	T °C	Mélange réactionnel	Conversion en propane (%)	Sélectivité en propène (%)	Référence
Ni(6)/0,8µm-Al ₂ O ₃ -α	Pt/ Al ₂ O ₃	550	Propane/azote/Hydrogène 1/3/1	40,8 (30 min)	63 (30 min)	Ce travail
SiO ₂ /Alumine	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	535	Propane/azote 1/2	50 (30 min)	70 (30 min)	R. Schafer <i>et al.</i> ³⁸
	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	500	Propane/azote 3/2	27 (20 min)	80 (20 min)	
	Pt-Sn/Al ₂ O ₃		Propane/azote 3/1	23 (20 min)	83 (20 min)	
Pd/γ-Al ₂ O ₃	Pt-Sn/ γ - Al ₂ O ₃	400	Propane/azote	20	95	J-S. Chang <i>et al.</i> ⁸
		550		70	70	
Pd-céramique	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	560	Propane/azote/Hydrogène	35,4	73	P. Quicket <i>et al.</i> ⁴
Pd-acier inox				42	-	
Mo-céramique	Membrane catalytique	580	Propane/Hydrogène 4/2	17	63	V.S. Bobrov <i>et al.</i> ³⁹
Mo-carbone				28	84	

Tableau IV.7 : Comparaison de nos résultats en réacteur membranaire avec ceux de la littérature

En effet, tout comme nous l'avons mis en évidence, O. Wolfrath *et al.*⁶ ont observé une désactivation accrue du catalyseur Pt/Sn/ASF en réacteur membranaire avec la mise en œuvre d'une membrane Pd/Ag permsélective à l'hydrogène. Deux études^{2 5} ont comparé les performances en réacteur membranaire d'une membrane silice avec une membrane composée de palladium pour la réaction de déshydrogénation du propane. Leur constat, bien que contradictoire sur la nature du matériau membranaire le plus efficace, montre que les meilleurs résultats (rendement en propène) sont obtenus pour les membranes pour lesquelles le flux molaire d'hydrogène est le plus important. En effet, H. Weyten *et al.*² conduit à une efficacité plus importante d'une membrane Pd/Ag (Johnson Matthey) dont le flux molaire et le facteur de séparation H₂/N₂ sont respectivement 6,2 et 45 fois supérieurs à celui d'une membrane de silice (Media and Process Technology) alors que J.P. Collins *et al.*⁵ concluent à un rendement en propène plus élevé pour une membrane silice par rapport à une membrane composée de palladium. Ils montrent aussi que cette dernière est instable dans les conditions

de réaction malgré une permselectivité très élevée à l'hydrogène, ce qui peut être expliqué, selon eux, par la diffusion de carbone à travers la membrane de palladium au cours de la réaction.

L'examen de l'évolution des facteurs de séparation H_2/N_2 et H_2/C_3H_8 au cours de la réaction nous permet de constater que dans les deux cas, ces facteurs sont supérieurs au facteur de Knudsen (3,74 pour H_2/N_2 et 4,67 pour H_2/C_3H_8) (figure IV.13). Rappelons que le facteur de séparation en mélange H_2/N_2 à 500°C était de 44,6 mais aussi que la composition du mélange réactionnel lors du test est très différente de celle du mélange binaire H_2/N_2 . Nous constatons une diminution des facteurs de séparation H_2/N_2 et H_2/C_3H_8 au cours du temps. Cette variation est attribuable à l'augmentation de la pression dans le compartiment interne ; le catalyseur devenant de plus en plus compact et constituant d'une certaine façon une barrière au passage des gaz. Ceci a donc pour effet de réduire la sélectivité à l'hydrogène de la membrane, tout comme nous l'avions observé dans le paragraphe décrivant le comportement de la membrane sous l'effet d'une différence de pression transmembranaire croissante.

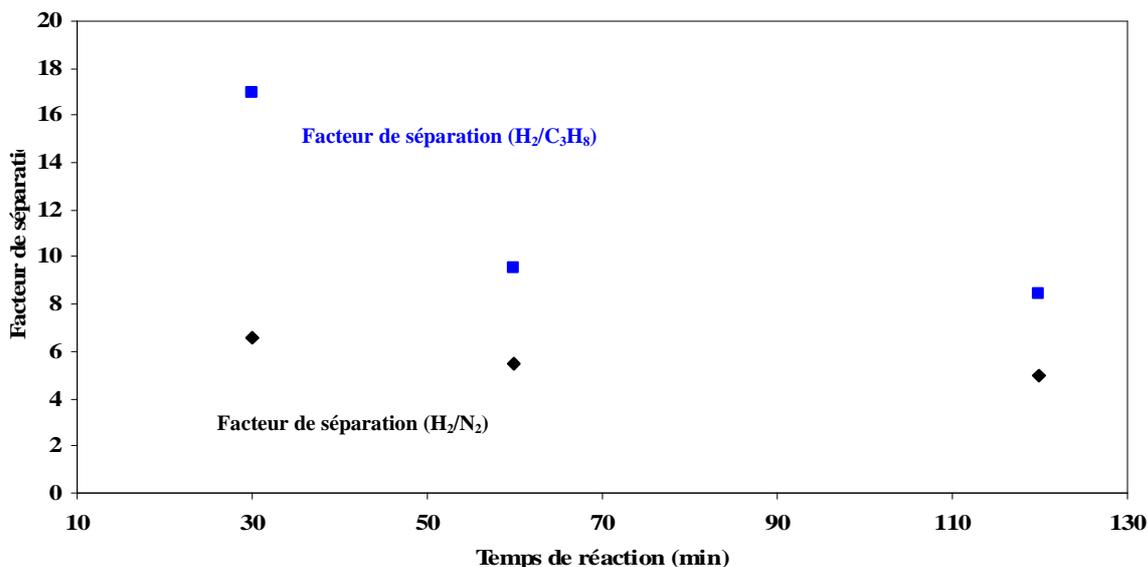


Figure IV.13 : Facteurs de séparation H_2/N_2 et H_2/C_3H_8 en fonction du temps

Afin de déterminer la nature des modifications qu'a subi le catalyseur Pt/Al_2O_3 dans le réacteur membranaire au cours de la réaction, cet échantillon est caractérisée par MET.

IV.8.1 Caractérisation du catalyseur Pt/Al₂O₃ après test en réacteur membranaire

La microstructure du catalyseur Pt/Al₂O₃ à l'issue du test en réacteur membranaire (figure IV.14a) diffère de celle du même système catalytique après test en réacteur conventionnel. En effet, on observe la présence de particules de platine de très grande taille, certaines pouvant atteindre 400 nm (figure IV.14b) alors que la taille moyenne des particules observées était de 15 à 20 nm. Ceci résulte donc bien d'un frittage des particules de platine lors du test catalytique en réacteur membranaire. De plus, on constate la présence de nombreuses fibres de carbone formées au cours de la réaction en configuration membranaire alors qu'étaient détectées des feuilles de graphène recouvrant les particules de métal du catalyseur Pt/Al₂O₃ à l'issue du test en lit fixe. Ainsi, nous confirmons l'effet néfaste du soutirage de l'hydrogène du milieu réactionnel entraînant une dégradation thermique importante du système catalytique.

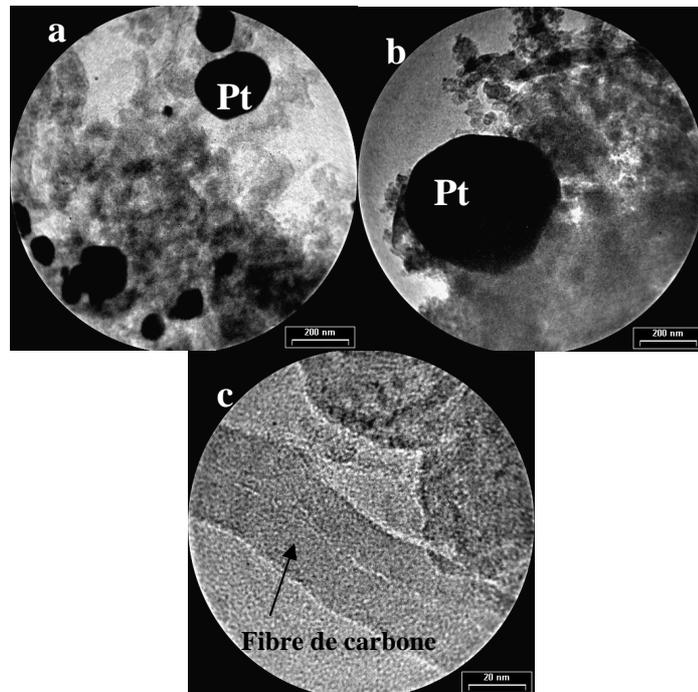


Figure IV.14 : Images de MET du catalyseur Pt/Al₂O₃ après test catalytique en réacteur membranaire à 550 °C

IV.8.2 Caractérisation de la membrane à l'issue du test catalytique en réacteur membranaire

L'observation macroscopique de la membrane Ni(6)/0,8μm-Al₂O₃-α après test catalytique (figure IV.15) permet de distinguer clairement deux zones : la première (a) de couleur gris métallique correspond à un morceau de la membrane situé à proximité du lit

catalytique, la seconde (b) de couleur noire correspondant à l'endroit où se situait le catalyseur Pt/Al₂O₃ dont le frittage a été mis en évidence.

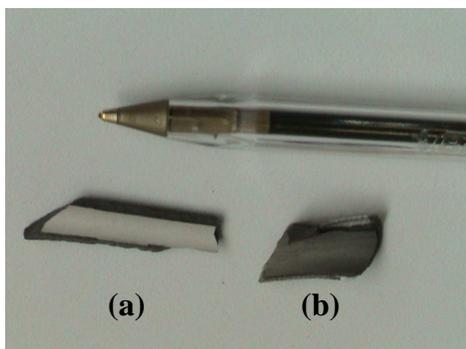


Figure IV.15: Observation macroscopique de la membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α après test catalytique

Les images de microscopie électronique à balayage montrent que la première zone est intacte (figure IV.16a) et présente une texture identique à celle observée sur l'échantillon de membrane Ni(6)/0,8µm-Al₂O₃-α après préparation par *electroless plating* et traitement thermique. L'analyse EDS de cet échantillon (figure IV.17a) ainsi que le profil d'oxydation en température programmée (TPO) (figure IV.18) mettent en évidence l'absence de dépôt de carbone pouvant provenir de la réactivité de la membrane vis-à-vis du milieu réactionnel à 550°C et sa résistance au phénomène de cokage.

L'observation en MEB de la zone correspondant à l'emplacement du lit catalytique (figure IV.16b) met en évidence la présence de filaments à la surface de la membrane. Les éléments platine, aluminium et carbone, détectés par l'analyse EDS de cette localité confirment que la coloration noire observée macroscopiquement est due à des grains de catalyseur Pt/Al₂O₃ restés sur la surface de la membrane. Les résultats de d'oxydation en température programmée sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ après test catalytique montre en effet des quantités de CO₂ et CO produits correspondant à un dépôt de carbone très important (figure IV.18). Ces résultats montrent la nécessité, lors de futurs tests, d'isoler le catalyseur de la membrane.

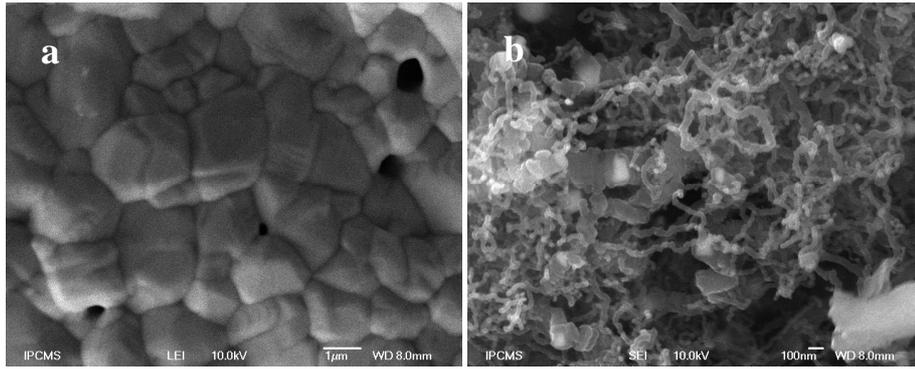


Figure IV.16 : Image de MEB de la surface de la membrane Ni (6)/0,8μm-Al₂O₃-α après test en réacteur membranaire à proximité (a) et au niveau du lit catalytique (b)

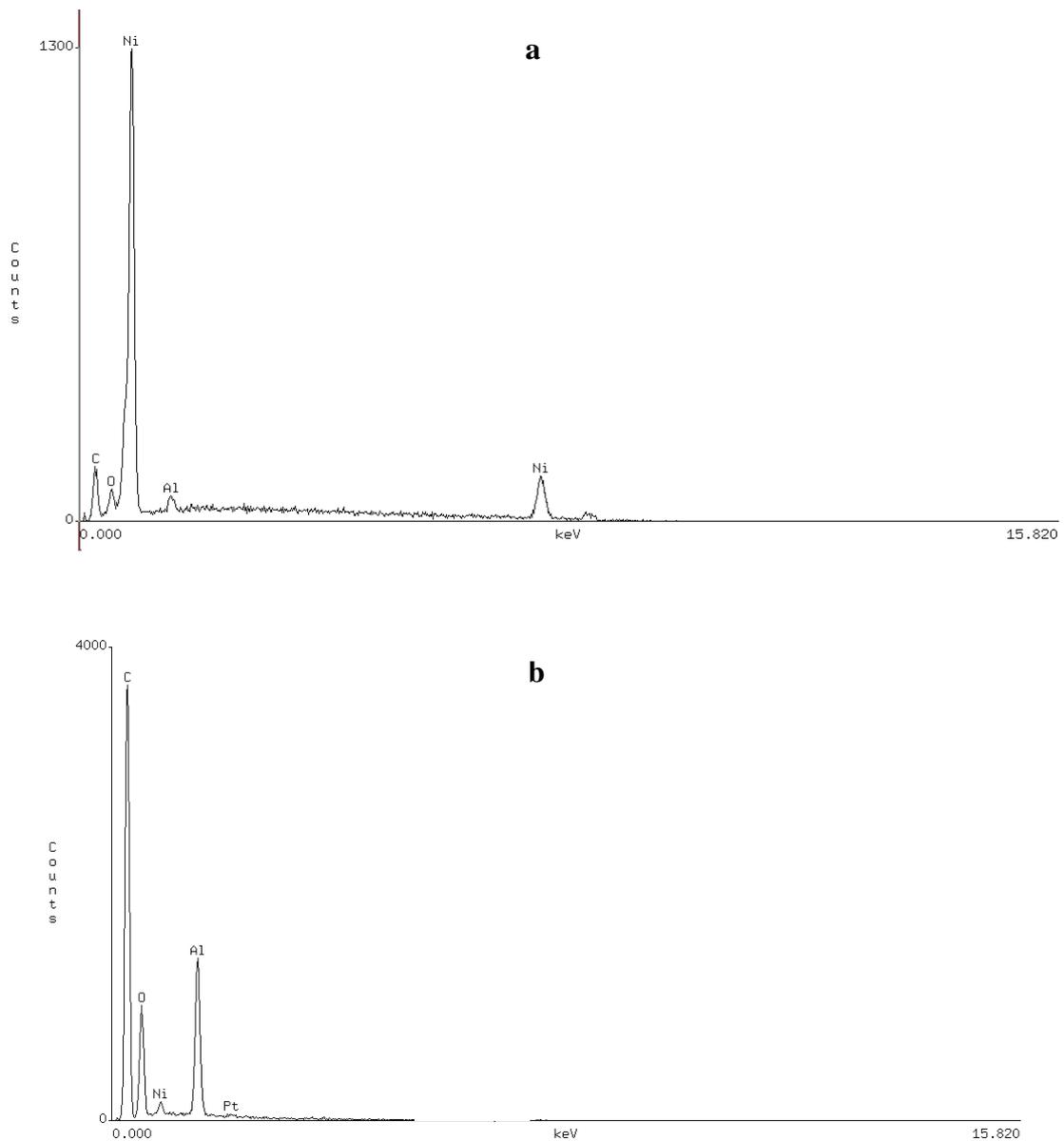


Figure IV.17 : Analyse EDS de la surface de la membrane Ni(6)/0,8μm-Al₂O₃-α après le test catalytique à proximité (a) et au niveau du lit catalytique (b)

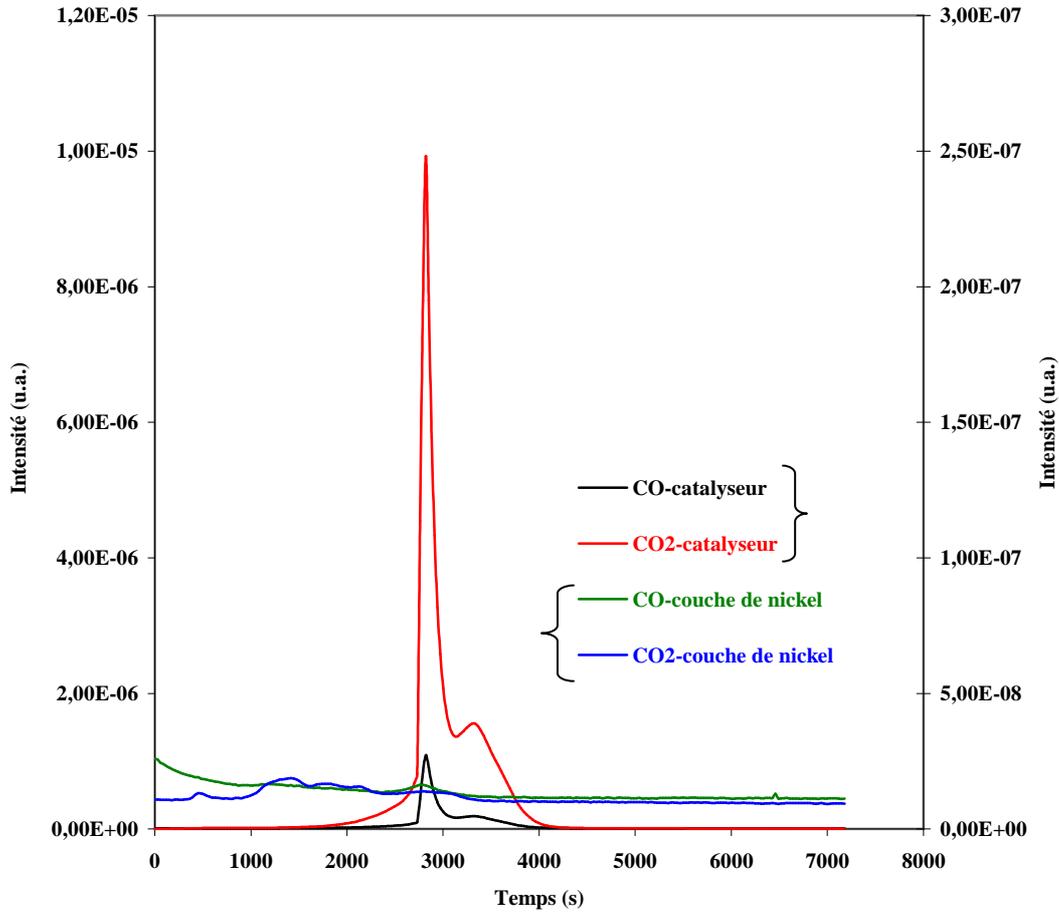


Figure IV.18 : Profil d'oxydation en température programmée de l'échantillon de la membrane Ni(6)/Al₂O_{3-α} et le catalyseur Pt/Al₂O₃ après test catalytique

IV.9 Conclusion

L'étude préliminaire de la réactivité des catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃ pour la réaction de déshydrogénation du propane permet de conclure que, conformément à la littérature, l'ajout d'étain au système Pt/Al₂O₃ permet à la fois d'augmenter sa conversion en propane et sa sélectivité en propène mais aussi de limiter la désactivation des sites catalytiques.

La mise en œuvre de la membrane Ni(6)/0,8μm-Al₂O_{3-α}, jouant le rôle d'extracteur d'hydrogène dans le réacteur membranaire, ne permet pas de conclure à un effet bénéfique, hormis lors des 30 premières minutes à l'issue desquelles le rendement en propène est 25% plus élevé en réacteur membranaire qu'en réacteur conventionnel. Par cette étude exploratoire, il a pu être mis en évidence qu'extraire l'hydrogène du milieu réactionnel

provoquait une augmentation de la vitesse de désactivation du catalyseur Pt/Al₂O₃ principalement liée au frittage et à la formation de carbone graphitique à la surface de celui-ci. Cependant, dans ces conditions réactionnelles, la membrane composite de nickel a montré non seulement une bonne résistance thermique et mécanique mais surtout une inertie chimique vis-à-vis des molécules hydrocarbonées (pas de dépôt de carbone) malgré le frittage du catalyseur sur sa surface. Elle a en effet conservé lors du test catalytique des propriétés de sélectivité supérieures à celles correspondant à la diffusion malgré une différence de pression transmembranaire appliquée défavorable à son fonctionnement optimal.

-
- ¹ Y. Zhang, Y. Zhou, A. Qiu, Y. Wang, Y. Xu, P. Wu, **Propane dehydrogenation on PtSn/ZSM-5 catalyst: Effect of tin as a promoter**, Catalysis Communications 7 (2006) 860.
- ² H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, R. Leysen, **Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor**, Catalysis Today 56 (2000) 3.
- ³ Y. Zhang, Y. Zhou, Y. Li, Y. Wang, Y. Xu, P. Wu, **Effect of calcination temperature on catalytic properties of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation**, Catalysis Communications 8 (2007) 1009.
- ⁴ P. Quicker, V. Höllein, R. Dittmeyer, **Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors**, Catalysis Today 56 (2000) 21.
- ⁵ J.P. Collins, Robert W. Schwartz, R. Sehgal, T.L. Ward, C.J. Brinker, G.P. Hagen and C.A. Udovich, **Catalytic dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors**, Ind. Eng. Chem. Res 35 (1996) 4398.
- ⁶ O. Wolfrath, L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, **Novel Membrane Reactor with Filamentous Catalytic Bed for Propane Dehydrogenation**, Ind. Eng. Chem. Res 40 (2001) 5234.
- ⁷ K. Hou and R. Hughes, **A comparative simulation analysis of propane dehydrogenation in composite and microporous membrane reactors**, Journal of Chemical Technology and Biotechnology (2002) 35.
- ⁸ J-S. Chang, H-S. Roh, M. S. Park, S-E. Park, **Propane Dehydrogenation over a Hydrogen Permselective Membrane Reactor**, Bull. Korean Chem. Soc. 23 (2002) 674.
- ⁹ L. Kiwi-Minsker, O. Wolfrath, A. Renken, **Membrane reactor microstructured by filamentous catalyst**, Chemical Engineering Science 57 (2002) 4947.
- ¹⁰ A. Julbe, C. Guizard, **Role of Membranes and Membrane Reactors in the Hydrogen Supply of Fuel Cells**, Ann. Chem. Sci. Mat 26 (2001) 79.
- ¹¹ W-H. Lin, H-F. Chang, **A study of ethanol dehydrogenation reaction in a palladium membrane reactor**, Catalysis Today 97 (2004) 181.
- ¹² W. Liang, R. Hughes, **The catalytic dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium/silver composite membrane reactor**, Catalysis Today 104 (2005) 238.
- ¹³ A. Löfberg, H. Bodet, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, **Selective oxidation of hydrocarbons in a catalytic dense membrane reactor: Catalytic properties of BIMEVOX (Me = Ta)**, Catalysis Today 118 (2006) 223.
- ¹⁴ K. Georgieva, I. Mednev, D. Handtke, J. Schmidt, **Influence of the operating conditions on yield and selectivity for the partial oxidation of ethane in a catalytic membrane reactor**, Catalysis Today 104 (2005) 168.
- ¹⁵ J-M. Ki, G-J. Hwang, S-H. Lee, C-S. Park, **Properties of oxygen permeation and partial oxidation of methane in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGF) membrane**, J. Membr. Sci. 250 (2005) 11.
- ¹⁶ K. Daub, V.K. Wunder, R. Dittmeyer, **CVD preparation of catalytic membranes for reduction of nitrates in water**, Catalysis Today 67 (2001) 257.
- ¹⁷ E.E. Iojoiu, J.C. Walmsely, H. Raeder, S. Miachon, J.A. Dalmon, **Catalytic membrane structure influence on the pressure effects in an interfacial contactor catalytic membrane reactor applied to wet air oxidation**, Catalysis Today 118 (2006) 246.
- ¹⁸ A. Pahkova, K. Svajda, R. Dittmeyer, **Direct synthesis of hydrogen peroxide in a catalytic membrane contactor**, Chem. Eng. J. 139 (2008) 165.

- ¹⁹ V. Vospernik, A. Pintar, G. Bercic, J. Batista, J. Levec, **Potentials of Ceramic Membranes as Catalytic Three-Phase Reactors**, Chemical Engineering Research and Design 85 (2004) 659.
- ²⁰ A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, **Porous ceramic membranes for catalytic reactors-overview and new ideas**, J. Membr. Sci. 181 (2000) 3.
- ²¹ D. Milne, D. Glasser, D. Hildebrandt, B. Hausberger, **The Oxidative Dehydrogenation of *n*-Butane in a Fixed-Bed Reactor and in an Inert Porous Membrane Reactors Maximizing the Production of Butenes and Butadiene**, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 2661.
- ²² S.H. Ge, C.H. Liu, L.J. Wang, **Oxidative dehydrogenation of butane using inert membrane reactor with a non-uniform permeation pattern**, Chemical Engineering Journal 84 (2001) 497.
- ²³ V. Diakov, A. Varma, **Reactant distribution by inert membrane enhances packed-bed reactor stability**, Chemical Engineering Science 57 (2002) 1099.
- ²⁴ R. Mallada, M. Pedrera, M. Menéndez, and J. Santamaría, **Synthesis of Maleic Anhydride in an Inert Membrane Reactor. Effect of Reactor Configuration**, Ind. Eng. Chem. Res 39 (2000) 620.
- ²⁵ C. Téllez, M. Menéndez, J. Santamaría, **Simulation of an inert membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of butane**, Chemical Engineering Science 54 (1999) 2917.
- ²⁶ A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, **Catalytic membrane reactors for the oxidative dehydrogenation of propane: experimental and modelling study**, J. Membr. Sci. 197 (2002) 75.
- ²⁷ G. Centi, R. Dittmeyer, S. Perathoner, M. Reif, **Tubular Inorganic catalytic membrane reactors: advantages and performance in multiphase hydrogenation reactions**, Catalysis Today 79-80 (2003) 139.
- ²⁸ E.E. Iojoiu, S. Miachon, E. Landrison, J.C. Walmsley, H. Ræder, J-A. Dalmon, **Wet air oxidation in a catalytic membrane reactor: Model and industrial wastewaters in single tubes and multichannel contactors**, Applied Catalysis B: Environmental 69 (2007) 196.
- ²⁹ J. Zaman, A. Chakma, **Inorganic membrane reactors**, J. Membr. Sci. 92 (1994) 1.
- ³⁰ R. Bruch, **Platinum-Tin reforming catalysts. I. The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin**, Journal of Catalysis 71 (1981) 348.
- ³¹ C. Yu, Q. Ge, H. Xu, W. Li, **Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation to propylene**, Applied Catalysis A: General 315 (2006) 58.
- ³² L. Bednarova, C. E. Lyman, E. Rytter and A. Holmen, **Effect of support on the size and composition of highly dispersed Pt-Sn particules**, Journal of Catalysis 211 (2002) 335.
- ³³ C. Yu, H. Xu, Q. Ge, W. Li, **Properties of the metallic phase of zinc-doped platinum catalysts for propane dehydrogenation**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 266 (2007) 80.
- ³⁴ Y. Zhang, Y. Zhou, K. Yang, Y. Li, Y. Wang, Y. Xu, P. Wu, **Effect of hydrothermal treatment on catalytic properties of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation**, Microporous and Materials 96 (2006) 245.
- ³⁵ Y. Zhang, Y. Zhou, A. Qiu, Y. Wang, Y. Xu, P. Wu, **Effect of Na addition on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation**, Acta Physico-Chimica Sinica 22 (2006) 672.
- ³⁶ P.L. De Cola, R. Glaser, J. Weitkamp, **Non-oxidative propane dehydrogenation over Pt-Zn-containing zeolites**, Applied Catalysis A : General 306 (2006) 85.

³⁷ R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, J. Caro, **Development of a H-selective SiO₂-membrane for the catalytic dehydrogenation of propane**, Separation and Purification Technology 25 (2001) 3.

³⁸ R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, M. Stöhr, J. Caro, **Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane**, Catalysis Today 82 (2003) 15.

³⁹ V.S. Bobrov, N.G. Digurov, V.V. Skudin, **Propane dehydrogenation using catalytic membrane**, J. Membr. Sci. 253 (2005) 233.

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail était de synthétiser des membranes composées de nickel par *electroless plating* sur des supports de nature chimique (alumine- α , alumine- γ , zircone) et texture diverses et de déterminer leurs propriétés de permselectivité à l'hydrogène et de résistance chimique à haute température.

Les points essentiels développés lors de cette étude sont relatifs à :

- *la préparation et la caractérisation des membranes nickel/céramique*

La technique de dépôt des films de nickel sur les supports de nature céramique, que nous avons choisie, est la déposition autocatalytique (*electroless plating*) fondée sur la réduction d'un complexe métastable de nickel sur une surface.

Les études menées sur le bain de déposition autocatalytique par spectrophotométries UV-visible et IR-TF ont permis non seulement de mettre en évidence le rôle double de l'hydrazine comme agent réducteur et complexant mais aussi de déterminer la nature du complexe métastable $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_n](\text{CH}_3\text{COO})_2$, réduit lors du traitement d'*electroless plating*.

L'obtention de films métalliques de nickel d'une grande pureté (99,3% massique), résultant du choix de l'hydrazine comme agent réducteur, d'une épaisseur variant de 2 μm à 40 μm selon le nombre de traitements et déposés de façon uniforme sur la face interne des supports à géométrie tubulaire traduit une bonne maîtrise de la technique de préparation et une formulation du bain d'*electroless plating* optimale.

L'analyse de la morphologie et de la texture ainsi que de la structure des membranes composées de nickel par microscopie électronique à balayage et diffraction de rayons X nous a permis de montrer que la taille des pores de la couche la plus superficielle du support joue un rôle prépondérant sur la qualité d'adhésion de la couche métallique de nickel sur le support. En effet, lors du traitement thermique à 900°C, la diffusion du nickel composé de grains d'une taille évaluée à 23 nm à l'issue du traitement d'*electroless plating*, est autorisée sur les supports testés dont le diamètre des pores est de 50 nm (ZrO_2), 0,1 μm (Al_2O_3 - α , ZrO_2) et 0,8 μm (Al_2O_3 - α) et permet un ancrage du métal optimal sur les supports poreux ayant le diamètre de pores le plus élevé (0,8 μm). Pour la membrane Ni/5nm- Al_2O_3 - γ , non seulement la croissance du film dans le support est limitée mais de plus la pénétration du métal reste très superficielle. La probable dilatation induite par le traitement thermique ne

pouvant se faire dans la masse du support dont le diamètre des pores est de 5 nm affaiblit l'ancrage du film de nickel sur ce support.

- *aux propriétés de perméabilité et sélectivité des membranes nickel/céramique*

Les propriétés de perméabilité à l'hydrogène, évaluées soit sur des gaz simples (hydrogène et azote) ou en mélange binaire à des températures de 25°C à 700°C, diffèrent en fonction de l'épaisseur de la couche de nickel et de sa qualité d'adhésion avec le support. Les résultats montrent que l'augmentation du nombre de traitements d'*electroless plating*, pour les membranes Ni(x)/5nm-Al₂O₃-γ et Ni/0,8μm-Al₂O₃-α a pour effet de réduire la perméance en hydrogène et d'accroître la sélectivité à ce gaz, attribuable pour le premier type de membranes à un bon recouvrement du support 5nm-Al₂O₃-γ par le nickel et pour le second type à un remplissage efficace des pores du support 0,8μm-Al₂O₃-α.

Les systèmes membranaires les plus performants (perméance et facteur de séparation H₂/N₂ élevés) à hautes températures sont les membranes Ni(6)/50nm-ZrO₂ et Ni(6)/0,8μm-Al₂O₃-α.

L'évolution des perméances d'hydrogène et d'azote en fonction de la température a permis de montrer l'existence de contributions multiples au transport de l'hydrogène. À des températures inférieures à 300°C, la diffusion de surface et la diffusion de Knudsen dominant pour les membranes les plus chargées en métal. Au-delà de 300°C, a été mis en évidence un processus de diffusion activé pouvant être le mécanisme de diffusion par translation de gaz, opérant plus spécifiquement sur des matériaux ultramicroporeux (diamètre de pores inférieur à 0,5 nm).

Les résultats obtenus pour la membrane Ni(6)/0,8μm-Al₂O₃-α valident le fait que ce type de membrane est d'autant plus performant que la température est élevée, ceci place le nickel parmi les matériaux membranaires à développer pour la séparation d'hydrogène.

Ce travail met bien en perspective toute la difficulté de préparer et de mettre en œuvre des matériaux membranaires capables de séparer deux espèces gazeuses (H₂ et N₂) dont les diamètres cinétiques ne diffèrent que de 0,75 angström.

- *la mise en œuvre de la membrane Ni/0,8μm-Al₂O₃-α en réacteur membranaire pour la réaction de déshydrogénation du propane*

Bien que le bénéfice du fonctionnement en réacteur membranaire ne soit pas avéré dans cette étude dans le cas de la réaction de déshydrogénation du propane, nous avons pu, cependant, montrer la très bonne résistance de la couche de nickel au phénomène de cokage dans des conditions où le platine, métal noble, fritte. La mise en œuvre de la membrane Ni/0,8μm-Al₂O₃-α pour d'autres réactions limitées par l'équilibre thermodynamique peut être envisagée mais à la condition que les réactions secondaires ne soient pas favorisées par le soutirage sélectif de l'hydrogène du milieu réactionnel.

Certaines études complémentaires et subséquentes à ce travail pourraient être réalisées :

- l'optimisation de l'épaisseur du dépôt de nickel en réalisant un nombre de traitements electroless plating inférieurs à 6 sur les supports de zircone dont le diamètre de pores est de 50 nm et 0,1 μm permettrait d'obtenir une meilleure adhérence du film métallique sur les supports.
- une étude plus poussée sur la qualité d'adhésion du film de nickel avec les divers supports testés dans ce travail en utilisant des techniques de *cross-cut* et *pull off test*
- la modélisation mathématique du transport d'hydrogène permettrait de déterminer quantitativement la contribution de chacun des modes de diffusion afin d'approcher la taille subnanométrique des pores en utilisant notamment des modèles développés pour les membranes ultra-microporeuses. Des mesures expérimentales de la répartition nanoporeuse pourraient être conjointement réalisées par perméométrie.
- tenter d'approcher les quantités d'hydrogène physisorbé sur la couche de nickel en pratiquant des isothermes d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sur un porosimètre sur lequel l'hydrogène se substituerait à l'azote.

Chapitre annexe
Techniques et procédures
expérimentales

Ce chapitre annexe comprend une description détaillée des techniques et procédures expérimentales utilisées lors de ce travail.

Les techniques physico-chimiques nécessaires à la caractérisation structurale (DRX, MET) et morphologique (MEB, surface spécifique BET et porosité) des membranes et des catalyseurs, seront exposées dans un premier temps.

Les techniques fonctionnant sous flux (TPR, TPO, TPD H₂), les mesures de perméabilité gazeuse des membranes et celles de la réactivité catalytique en configuration membranaire et lit fixe seront décrites dans un second temps.

V.1 Techniques de caractérisation physico-chimiques

V.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Elle permet également d'accéder à une mesure de la taille des cristallites.

V.1.1.a Principe

Les radiations électromagnétiques X, dont la longueur d'onde est proche des distances interatomiques (de l'ordre de l'angström), donnent lieu à des phénomènes d'interférences. Si l'on considère une famille de plans réticulaires parallèles et distants de d_{hkl} , les centres diffuseurs vont émettre en phase et diffuser une onde de même longueur que l'onde incidente (diffusion cohérente).

L'interférence sera constructive (intensité maximum du rayonnement réémis) pour :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Loi de Bragg}$$

avec θ : angle de Bragg
 n : ordre de réflexion
 λ : longueur d'onde du faisceau incident

Pour réaliser les conditions de Bragg sur une famille de plans (hkl), un seul des paramètres (θ , λ) est fixé. La procédure, utilisée dans cette étude, est λ fixe et θ variable.

En admettant que la partie irradiée de la préparation contienne un grand nombre de cristallites à orientation parfaitement statistique, pour une longueur d'onde donnée, il existera toujours un certain nombre de cristaux présentant au faisceau une famille de plans (hkl) sous incidence θ de telle façon que la condition de Bragg soit vérifiée¹.

V.1.1.b Appareillage et mode opératoire

Principe du diffractomètre à poudre (figure V.1)²

La source linéaire S est placée sur le cercle c du diffractomètre, perpendiculairement à son plan. Le plan de référence de l'échantillon C passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe avec un angle θ à une vitesse constante et réglable ω . La fente F d'entrée du détecteur se déplace sur le cercle c à une vitesse 2ω . Les mouvements sont réglés de telle manière que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source S, l'axe C et la fente F se trouvent rigoureusement dans le plan SCP du diffractomètre ; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , le détecteur recueille les ondes diffractées et se trouve donc en position 2θ .

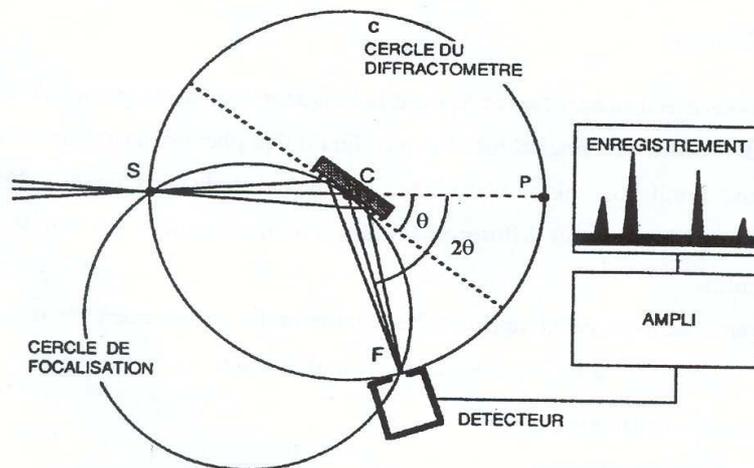


Figure V.1 : Schéma de principe du diffractomètre à poudre

L'appareil utilisé pour la caractérisation structurale des échantillons composés de nickel est un diffractomètre à poudre SIEMENS de type D5000, équipé d'un anticathode de cuivre (raie K_{α} , $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide d'un logiciel fourni par SIEMENS. Ce logiciel permet également d'indexer les raies de diffraction de l'échantillon. L'identification semi-automatique des phases cristallines s'effectue à l'aide d'un programme de comparaison des pics expérimentaux avec les fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Ce dernier recherche dans la base de données le meilleur accord avec le diagramme et affiche les phases les plus probables avec un indice de confiance.

Les échantillons, sous forme de poudre, sont finement broyés et déposés sur une lame de verre plane. Les échantillons de membrane, de géométrie tubulaire, sont au préalable

cassés puis sélectionnés en fonction de leur faible concavité et placés sur un porte-échantillon creux afin d'obtenir la préparation la plus plane possible (figure V.2).

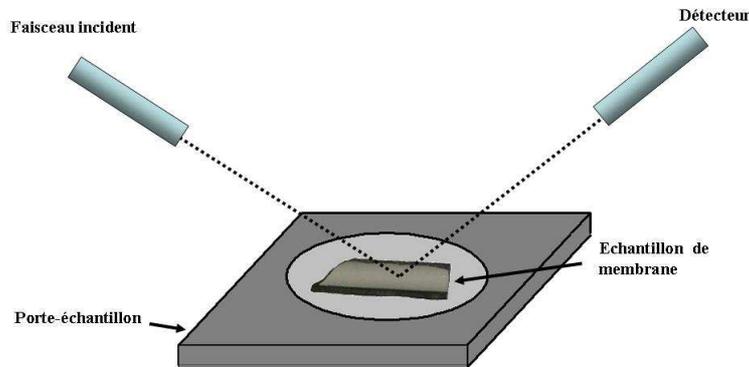


Figure V.2 : Position de l'échantillon de membrane sur le porte-échantillon

Mode de fonctionnement

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés par une mesure point par point. Pour ce mode de fonctionnement, l'échantillon et le détecteur avancent pas à pas ; le pas étant réglable suivant la précision désirée. A chaque pas, le comptage s'effectue pendant une durée constante. Une valeur précise de l'intensité de diffraction $I(hkl)$ est obtenue en intégrant les comptages le long du pic de diffraction et en soustrayant l'intensité du fond continu dans le même domaine angulaire de part et d'autre du pic.

Pour les membranes de nickel et les poudres précipitées au fond du bain *electroless plating*, le diagramme de diffraction a été enregistré selon les paramètres suivants :
selon les réactifs ajoutés dans le bain.

- Angle de balayage : $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$
- Pas en 2θ : $0,05^\circ$
- Temps de pause : 2 s

V.1.1.c Appareillage et mode opératoire

Lorsque la taille des cristallites devient nettement inférieure au micron, le nombre de plans cohérents participant à une réflexion hkl devient suffisamment petit pour qu'on observe un relâchement des conditions de diffractions qui provoquent l'élargissement des raies de diffraction sur le diffractogramme³.

Pour une orientation statistique des cristallites, la taille moyenne des cristallites est donnée par la relation de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\varepsilon \cdot \cos \theta}$$

avec θ : angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian)
 ε : largeur angulaire à mi-hauteur des raies de diffraction
 k : constante de Scherrer (= 0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction)

Notons que cette technique ne s'applique qu'aux cristallites de taille comprise entre 2 et 200 nm.

V.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de formation d'images fondée sur l'utilisation d'un faisceau très fin d'électrons, qui balaye point par point la surface de l'échantillon étudié.

Cette technique a permis, en utilisant les différents modes de formation de l'image (images par émission d'électrons secondaires et par électrons rétrodiffusés), une étude morphologique des membranes comprenant l'observation de la texture des dépôts métalliques sur les différents supports ainsi que l'évaluation de l'épaisseur des différentes couches constituant la membrane, et leur composition.

V.1.2.a Principe⁴

Les électrons incidents, produits par la sonde électronique utilisée en microscopie électronique, provoquent au niveau de l'atome l'excitation primaire d'un niveau atomique profond. Les électrons éjectés des orbitales profondes sont appelés électrons secondaires. Avec une énergie suffisante, ils peuvent, à leur tour, exciter des niveaux plus extérieurs, provoquant ainsi l'éjection d'autres électrons secondaires. Avant de quitter l'échantillon, ils subissent eux-mêmes des pertes d'énergie aléatoires. Ainsi, au moment de leur production, les électrons secondaires ont déjà une large gamme d'énergie.

On distingue alors :

- les **électrons secondaires** dont l'énergie est dispersée, suivant un spectre étendu avec un maximum aux faibles énergies de l'ordre de 50 eV. Leur section efficace globale d'émission est grande, ce qui donne un rapport signal/bruit très favorable à la formation d'images. Les électrons secondaires ayant une faible énergie, proviennent de la couche superficielle de l'échantillon (quelques dizaines d'angströms d'épaisseur).
- les **électrons rétrodiffusés**, qui proviennent de la diffusion élastique ou quasi-élastique, ayant une énergie élevée, voisine de l'énergie incidente. La section

efficace de rétrodiffusion est beaucoup plus faible que celle d'émission des électrons secondaires. La profondeur de pénétration (de l'ordre de 10 à 100 nm) est plus grande que celle des électrons secondaires.

La formation de l'image par les électrons secondaires est le mode image de base des microscopes électroniques à balayage.

Les principaux éléments constituant le microscope électronique à balayage sont, dans l'ordre du parcours des électrons (figure V.3) :

- le système de production de la sonde électronique comprenant le canon à électrons à une tension d'accélération d'une dizaine de kilovolts, un système de condensateurs électromagnétiques qui forme une image réduite projetée par une lentille objectif sur l'objet.
- le système de balayage ; la sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflexion. Le grandissement est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe et celle du balayage objet qui est réglable.
- l'échantillon, placé sur une platine goniométrique permettant les mouvements de translation, d'inclinaison et de rotation
- les détecteurs d'électrons, qui sont détaillés dans le paragraphe suivant
- le dispositif de formation électronique de l'image et traitement d'image.

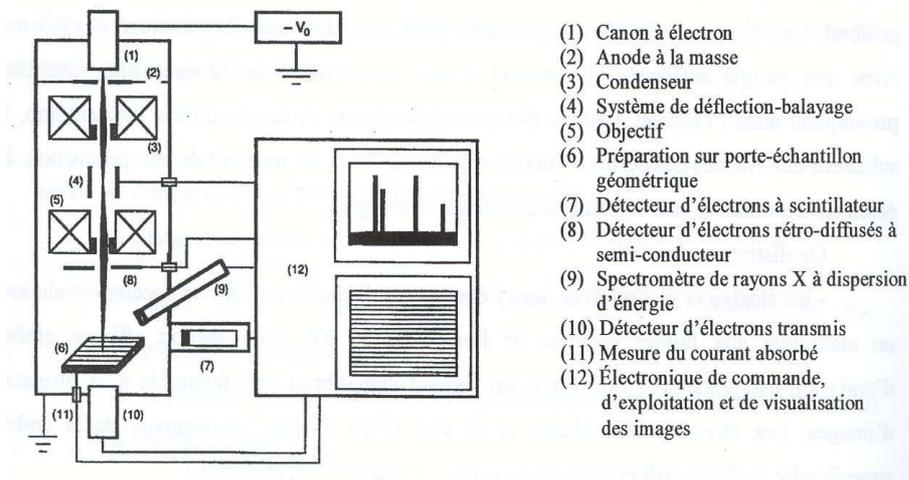


Figure V.3 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage

Détection

En général, le détecteur est formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. On distingue deux modes de fonctionnement suivant les tensions respectives appliquées à la grille du collecteur (V_c), placé en amont du détecteur, et au détecteur scintillateur (V_d).

Mode par électrons secondaires (mode SEI) ($V_c \approx +200 \text{ V}$; $V_d \approx +10 \text{ kV}$)

Les électrons secondaires ($E < 200 \text{ eV}$) sont déviés par le champ produit par le collecteur. La plus grande partie d'entre eux traverse la grille du collecteur et se trouve alors sous l'influence d'un champ élevé produit par le scintillateur, qui les accélère à une énergie suffisante pour produire un signal dans le scintillateur. Tous les électrons secondaires, émis dans un grand champ angulaire étant collectés, on obtient un signal intense à faible bruit de fond.

Les électrons rétrodiffusés ($E \gg eV_c$) ne sont pratiquement pas déviés par le champ produit par le collecteur. Seuls ceux dont la trajectoire rectiligne passe par le diaphragme du détecteur arrivent sur le scintillateur avec une énergie voisine de l'énergie incidente. L'angle solide de détection étant petit, ces électrons donnent un signal relativement faible avec bruit de fond élevé.

On détecte ainsi la somme électrons secondaires + électrons rétrodiffusés. La proportion d'électrons secondaires étant très élevée, on parle de mode de fonctionnement par électrons secondaires. L'image produite par les électrons secondaires donne des informations sur la topologie des échantillons.

Mode par électrons diffusés ($V_c \approx +200 \text{ V}$; $V_d \approx 0 \text{ kV}$)

- Détecteur à scintillation (mode COMPO)

Dans ce mode, les électrons secondaires sont captés par le collecteur et seuls les électrons rétrodiffusés arrivent au scintillateur. L'angle solide de détection étant faible, le signal obtenu est faible avec un fort bruit de fond de fluctuation statistique. Le coefficient de rétrodiffusion étant croissant avec le numéro atomique, l'imagerie par électrons rétrodiffusés va permettre d'obtenir un contraste de composition élémentaire.

- Détecteur à semi-conducteur (mode LEI)

Pour obtenir un meilleur rapport signal/bruit de l'image produite par les électrons rétrodiffusés, un détecteur à semi-conducteur, ayant la forme d'un disque, est placé au-dessus de l'échantillon. On obtient un angle solide de détection élevé. Ce mode de formation de l'image permet l'observation de textures très fines.

V.1.2.b Appareillage et préparation des échantillons

Le microscope utilisé dans cette étude est un microscope JSM-6700F. Pour nos études, les trois modes de fonctionnement : image produite par les électrons secondaires (secondary

electron image : SEI), image produite par les électrons rétrodiffusés en mode composition (COMPO) et image produite par les électrons rétrodiffusés (LEI), ont été utilisés.

Les résolutions de l'image produite par les électrons secondaires (SEI) est de 1 nm pour une tension d'accélération des électrons de 15 KV et de 2,2 nm pour une tension d'accélération de 1 kV. Nous avons travaillé dans une gamme de 3 kV à 15 kV avec un courant d'émission de 10 μ A.

Les observations ont été effectuées avec un grossissement de 500 à 100 000 avec des distances de travail comprises entre 6 et 18 mm.

Le vide régnant dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 7.10^{-7} Torr.

Les échantillons de membrane sont fixés sur une platine porte-objet avec de la laque d'argent ou un adhésif et disposés de manière à pouvoir effectuer une observation de la face et de la tranche de l'échantillon. Une fine couche de carbone a été déposée sous vide à la surface des échantillons afin d'augmenter leur conductivité et permettre l'écoulement des charges.

V.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés à l'Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Le microscope à transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale locale des matériaux, à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à basse résolution et à l'échelle de quelques angströms en haute résolution. Il permet de mettre en évidence la micromorphologie des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, déformation, limites de grains, phases amorphes, etc.

Nous avons utilisé un microscope à haute résolution de type EM-002B de TOPCON, ayant une tension d'accélération de 200 kV et une intensité de 50 μ A. Ce microscope atteint une résolution limite de 1,8 Å.

Le principal handicap de cette technique est la nécessité de réaliser des préparations très minces, souvent difficiles à obtenir.

Après broyage mécanique dans un mortier en agate, la poudre est mise en suspension dans une solution d'éthanol et dispersée par des ultrasons. Une goutte de cette suspension est déposée sur le support puis séchée. Le support est constitué par une grille en cuivre de 2 à 3 mm de diamètre formant un tamis métallique d'une centaine de mesh et recouverte d'un film d'acétate de cellulose recouvert d'une fine couche de carbone à trous.

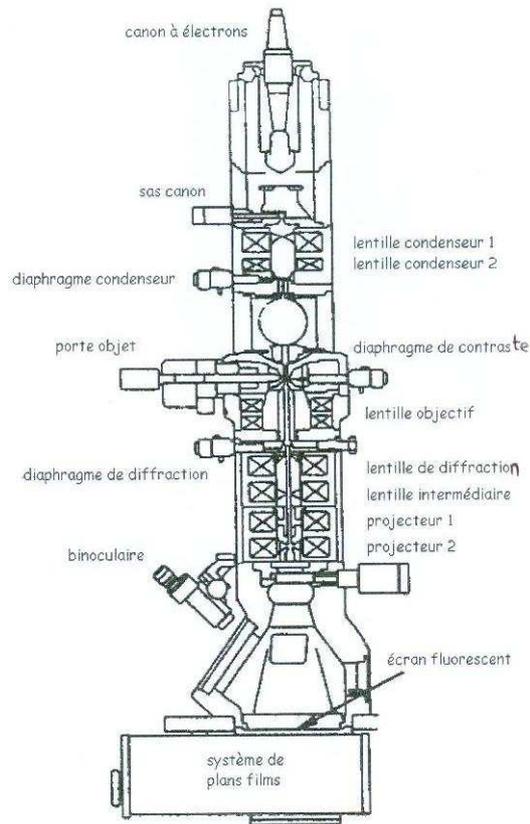


Figure V.4 : Schéma d'un microscope électronique à transmission

V.1.4 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

V.1.4.a EDX couplé au MEB

La microanalyse X (EDS) couplée au microscope électronique à balayage permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

V.1.4.b EDX couplé au MET

L'analyse EDS couplée au microscope électronique à transmission est un moyen privilégié pour étudier l'homogénéité d'un échantillon ainsi que la formation et la composition d'alliage dans les catalyseurs bimétalliques. Cette technique permet donc de connaître la nature des éléments présents dans l'échantillon et de les quantifier de manière relative.

L'appareil est un spectromètre EDS KEVEX. Nous avons utilisé soit un faisceau d'analyse large de 200 nm de diamètre, pour connaître la composition globale de

l'échantillon, soit un faisceau plus fin de 14 nm de diamètre, afin d'atteindre la composition locale du grain étudié. La profondeur d'analyse atteinte est de l'ordre de quelques nanomètres.

V.1.5 Mesure de la surface spécifique et de la porosité

La structure poreuse est déterminée par les grandeurs suivantes⁵ :

- la surface spécifique (m^2/g) représentant la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la surface géométrique des grains et à la surface développée par les parois des pores.
- le volume poreux, caractéristique des pores intragranulaires et intergranulaires
- la forme des pores, classée en plusieurs types principaux par De Boer⁶ : cylindrique, sphérique, en fente, en forme de bouteille d'encre.
- la distribution de la taille des pores ou répartition poreuse, établie en effectuant une hypothèse sur la forme des pores et représentée par la répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores.
- le diamètre moyen des pores obtenu à partir de la distribution de la taille des pores.

Toutes les informations sur la nature poreuse de l'échantillon vont être déduites de l'exploitation des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K et de désorption à température ambiante.

Les pores sont classés en fonction de leur diamètre d'après les valeurs définies par l'IUPAC⁷ :

- micropores ($d_p > 2\text{nm}$)
- mésopores ($2\text{ nm} < d_p < 50\text{ nm}$)
- macropores ($50\text{ nm} < d_p < 7500\text{ nm}$)
- mégapores ($d_p > 7500\text{ nm}$)

V.1.5.a Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption

- Surface spécifique BET

La quantité de gaz adsorbé par gramme de solide dépendra de la pression d'adsorption d'équilibre, de la température, de la nature du gaz à adsorber et des propriétés texturales du solide. Le modèle d'adsorption de Brunauer et Teller (BET) est le plus utilisé et peut être décrit par l'équation suivante :

$$\left(\frac{P}{v(P_0-P)}\right) = \left(\frac{1}{v_m C}\right) + \left(\frac{C-1}{v_m C}\right) * \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

avec P : pression d'équilibre (adsorption)

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai
 v : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P
 v_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat
 C : constante BET, caractéristique du système adsorbat-adsorbant $C = \exp((E_a - Q_L)/(RT))$
avec E_a : enthalpies d'adsorption d'une mono-couche d'azote adsorbé à 77 K
 Q_L : chaleur de liquéfaction de l'azote à 77 K (5,6 kJ/mol)

Le tracé de la droite $P/v (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , dans le domaine de validité de l'équation BET ($0.05 < P/P_0 < 0.35$) permet d'accéder à la valeur de volume v_m , qui est égale à l'inverse de la pente de la droite en considérant l'ordonnée à l'origine nulle.

La surface spécifique BET (S_{BET}) est directement proportionnelle au volume de gaz adsorbé, son expression est la suivante : $S_{BET} = v_m N\sigma/V_M$

avec N : nombre d'Avogadro
 V_M : volume molaire de l'adsorbat
 σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour l'azote à 77 K)

- *Méthode-t*

Cette méthode repose sur le concept d'isotherme standard. En portant le rapport V/V_m en fonction de P/P_0 pour de nombreux solides étudiés, Lippens et de Boer⁸ ont obtenu une seule courbe dénommée « isotherme standard ». Ayant calculé l'épaisseur statistique de la couche d'azote adsorbé, ils proposent une relation unique entre l'épaisseur de la couche t et la pression relative : $t = 0,354 (V/V_m) = f(P/P_0)$

Le principe de la méthode-t consiste alors à comparer l'isotherme d'un solide poreux à l'isotherme standard d'un solide non poreux de même nature. On porte le volume adsorbé à une pression relative donnée en fonction de l'épaisseur t de la couche adsorbée correspondant sur la courbe t à la même pression relative. Tant que l'adsorption peut se faire sur plusieurs couches sans contrainte géométrique, on obtient une droite passant par l'origine. C'est le cas des solides non microporeux. Dans le cas des solides microporeux, la droite ne passe plus par l'origine. La droite extrapolée, donne le volume de micropores.

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir évaluer le volume microporeux et la surface spécifique des micropores et distinguer celle-ci de la surface spécifique due aux autres natures de pores.

- *Mesure de la distribution poreuse*

Barette, Joyner et Halenda⁹ ont mis au point une technique d'exploitation des isothermes de désorption (méthode BJH) afin de déterminer la répartition poreuse. Cette méthode est fondée

sur l'équation de Kelvin en prenant compte le fait qu'après l'évaporation du liquide condensé, il reste sur les parois des pores un film adsorbé multicouche d'épaisseur t .

L'isotherme de désorption est divisée en intervalles de pression relative, partant des pressions les plus élevées (saturation). A chaque décrétement de pression, le volume adsorbé provient à la fois de :

- de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de kelvin
- de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensant capillaire.

L'expression mathématique de l'épaisseur t a été établie par Hasley¹⁰ :

$$t = 3,5 [5/ \text{Log} (P/P_0)]^{1/3}$$

L'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption permet d'établir une relation entre le volume adsorbé à une pression P et le diamètre des pores (Loi de Kelvin). Le traitement des résultats expérimentaux, que nous ne détaillerons pas, est réalisé directement par le porosimètre de façon informatisée.

V.1.5.b Appareillage et mode opératoire

Les mesures de surface spécifique et de porosité ont été réalisées sur un porosimètre Coulter SA 3100.

La technique de mesure utilisée est l'analyse volumétrique. On détermine avec exactitude le volume de gaz adsorbé par l'intermédiaire d'une mesure du volume mort à l'hélium pour chaque analyse une fois l'équilibre atteint dans la cellule de mesure. Une mesure en continu de la pression de vapeur saturante (P_0) à la température de l'azote liquide est effectuée. A partir des volumes de gaz dosés, les différentes pressions relatives P/P_0 sont déterminées pour la construction des isothermes.

L'échantillon est placé dans une cellule de traitement, dans laquelle il subit un traitement de dégazage sous flux d'azote et d'hélium à une température de 250 °C pendant 2 heures. Après refroidissement, l'échantillon est pesé avec exactitude puis placé dans la cellule de mesure. En mode adsorption, le porte échantillon est placé dans un bain réfrigérant (77 K).

Les résultats comprennent :

- la surface spécifique BET (m^2/g) calculé à partir de l'équation BET pour une pression partielle en azote comprise entre 0,05 et 0,2
- le volume poreux déduit de l'adsorption à une pression partielle en azote de 0,9814

- la distribution de la taille des pores (pores cylindriques d'un diamètre supérieur à 2 nm) par la méthode BJH (exploitation des données de désorption) avec les courbes dérivées du volume des pores par rapport au diamètre des pores (dV_p/dD_p) et de la surface spécifique par rapport au diamètre des pores (dS_p/dD_p)
- la surface spécifique, la surface des micropores et le volume des micropores par la méthode-t.

V.1.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour analyser la nature des complexes présents dans les différentes solutions constituant le bain de déposition auto-catalytique.

V.1.6.a Principe de la spectroscopie IR

Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses oscillateurs, celle-ci va entrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. On mesurera l'intensité de l'émission en fonction du nombre d'onde. Le domaine infrarouge couvert est en nombre d'onde de 380 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

V.1.6.b Dispositif et procédure expérimental

L'acquisition des spectres infrarouge a été assurée par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nicolet 210. Les échantillons solides dispersés dans du bromure de potassium (KBr) pur et sec (3% en masse) ont été mis en forme par pressage uniaxial.

Le montage permettant de réaliser les mesures est schématisé sur la figure V.5. Il est constitué d'une cellule IR de mesure, d'un détecteur, d'un miroir focalisateur, d'un détecteur laser, d'une source IR et d'un miroir collimateur.

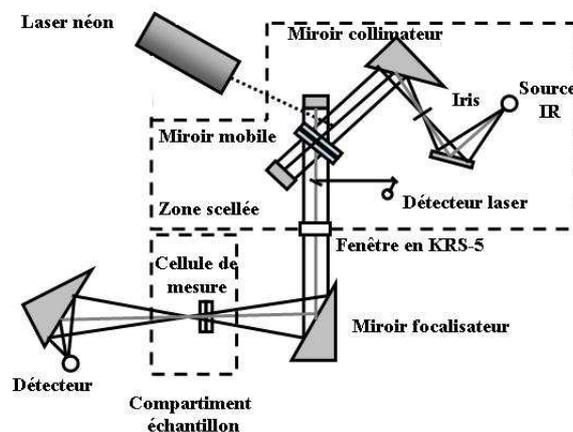


Figure V.5 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge

V.1.7 Spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Cette technique a été utilisée pour déterminer de façon qualitative la nature des complexes présents dans le bain *d'electroless plating*.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Cette technique d'analyse permet de travailler sur de faibles quantités de substances et est non destructrice vis-à-vis de l'échantillon. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages.

Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type UV-1601 (Shimadzu). Le schéma figure V.6 décrit les principaux éléments constituant le spectrophotomètre à double faisceau (source lumineuse, monochromateur, détecteur...)

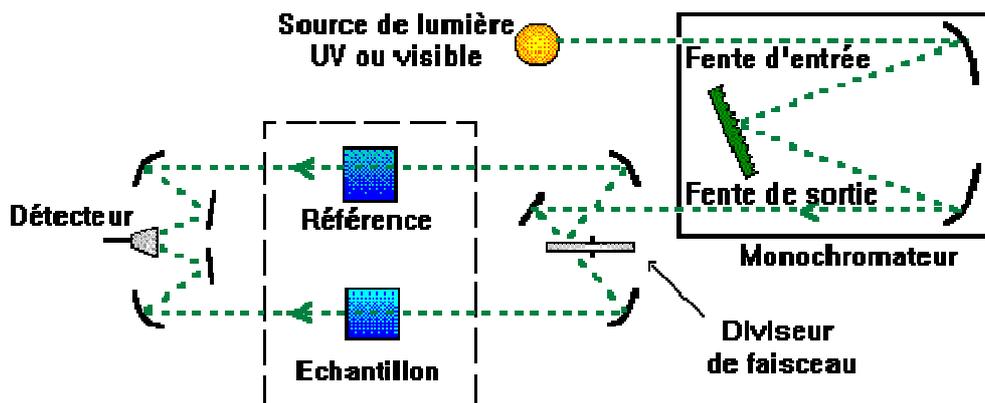


Figure V. 6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

V.2 Dispositifs expérimentaux sous flux de gaz

V.2.1 Réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction (TPR)) permet d'analyser la réduction de phases oxydes massiques ou supportées. Le suivi de la qualité d'hydrogène consommé durant la TPR ainsi que la position des maxima de réduction constituent une réelle empreinte du matériau solide¹¹.

- Principe

La réduction en température programmée consiste à suivre l'évolution d'espèces réductibles d'un solide sous flux d'hydrogène et soumis à une montée en température

programmée. La réduction d'un oxyde métallique (MO) peut être décrite par l'équation générale suivante : $\text{MO(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{M(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

La quantité d'hydrogène consommé est enregistrée de manière continue lors de la montée en température ; la vapeur d'eau formée étant piégée à l'aide d'un tamis moléculaire.

D'une manière générale, la température à laquelle s'effectue la réduction (sommet du pic de réduction) et le taux de réduction calculé à partir de l'aire des pics de réduction constitueront les principales informations issues de l'exploitation des profils de TPR.

- Conditions d'analyse

Nos analyses ont été réalisées dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer les résultats. L'échantillon (50 mg) est placé en lit fixe dans un tube en U en quartz sous flux d'hydrogène (1,6 mL/min) dilué dans de l'argon (48,4 mL/min) et est soumis à une montée en température avec une rampe de 15 °C/min de 25 °C à 900 °C.

- Dispositif expérimental et acquisition des données

Les températures de réduction en température programmée ont été réalisées au Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) sur le dispositif expérimental décrit sur la figure V.7.

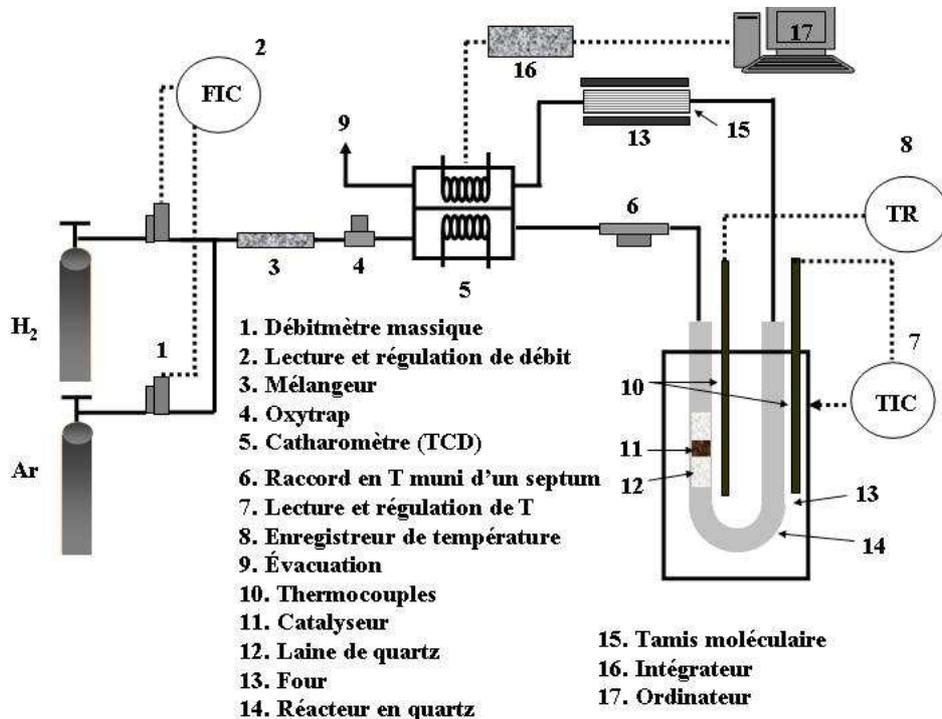


Figure V.7 : Dispositif expérimental de TPR

Le système de détection choisi est un catharomètre dont la réponse est proportionnelle à la différence de conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux en sortie de réacteur.

La quantité d'hydrogène consommé lors de la TPR est évaluée en calculant l'aire sous le profil de TPR. La correspondance entre l'aire sous la courbe et le volume d'hydrogène est établie par un calibrage : injection d'un volume connu d'hydrogène sur le chromatographe (0,4 mL).

V.2.2 Désorption en température programmée (TPD) de l'hydrogène

Les mesures de thermo-désorption d'hydrogène ont été réalisées sur le même dispositif expérimental que celui de la TPR. La procédure consiste à placer l'échantillon sous flux d'un mélange argon-hydrogène à 3% en volume d'hydrogène et à une montée en température (rampe de montée en température ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)) jusqu'à la température de chimisorption choisie. Après un palier de 2 heures et retour à température ambiante sous flux azote-hydrogène, le circuit est purgé 1 heure sous flux d'argon puis une montée en température correspondant à la thermodésorption d'hydrogène est effectuée de la température ambiante à 900°C (rampe de montée en température $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Le signal est détecté par catharométrie.

V.2.3 Oxydation en température programmée (TPO)

La thermo-oxydation en température programmée consiste à exposer un échantillon à un flux gazeux contenant de l'oxygène dilué dans un gaz inerte tout en augmentant la température. Cette technique permet, en général, de détecter la présence d'espèces oxydables (différentes formes de carbone) ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes. Le suivi en fonction de la température de la quantité de dépôt carboné qui s'oxyde pour former du CO_2 et du CO a été effectué par spectrométrie de masse (quadripôle – Fisons Instruments).

La TPO est réalisée sur des échantillons ayant préalablement été testés en réacteur membranaire (masse d'échantillon : 38,8-51,7 mg). L'échantillon est placé dans un tube en U en quartz puis sous un flux gazeux composé du mélange oxydant (débit d' O_2 : 10 mL/min et d'hélium : 45 mL/min). Une montée en température jusqu'à 800°C est réalisée avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Un étalonnage du spectromètre de masse est réalisé par injection d'une quantité connue de CO_2 , permettant de relier l'intensité du signal de CO_2 à la quantité de carbone déposée.

V.2.4 Description du montage expérimental et des procédures utilisées pour les mesures de perméabilité et de réactivité catalytique

Les mesures de perméabilité gazeuse des membranes et les tests de réactivité catalytique en configuration membranaire et lit fixe ont été réalisés sur un même montage.

Ce dispositif expérimental, représenté sur la figure V.8, comprend :

- quatre entrées de gaz (N_2 , C_3H_8 , H_2 , Ar) réglés par des débitmètres massiques BROOKS 5850 TR
- un mélangeur de gaz en acier inoxydable installé en amont du réacteur afin d'assurer une homogénéisation des gaz réactifs
- un réacteur en inox dans lequel est placé soit un tube en quartz de géométrie cylindrique d'une longueur de 25 cm (diamètre externe : 10 mm, diamètre interne : 8 mm) soit la membrane de même géométrie.
- un four, composé d'un élément chauffant monofilaire THERMOCOAX, équipé d'un régulateur de température WEST 8200. La mesure de température s'effectue à l'aide d'un thermocouple de type K, placé entre le réacteur et l'extérieur du réacteur
- une jauge active de contrainte EDWARDS ASG 2000
- un coffret numérique pour la jauge active ADD EDWARDS
- un manomètre numérique KELLER (1-30 bar)
- une vanne de réglage fin NUPRO
- un microchromatographe en phase gazeuse AGILENT Technologies M200 placé en ligne et composé de deux modules analytiques équipés chacun d'une vanne d'injection, d'une colonne et d'un détecteur
- un ordinateur sur lequel est installé le logiciel de pilotage du microchromatographe et d'acquisition de données Ezchrom 200.
- un chromatographe à détecteur à ionisation de flamme (HEWLETT 5890-PACKARD SERIES II) est placé également en ligne et est connecté à un intégrateur.

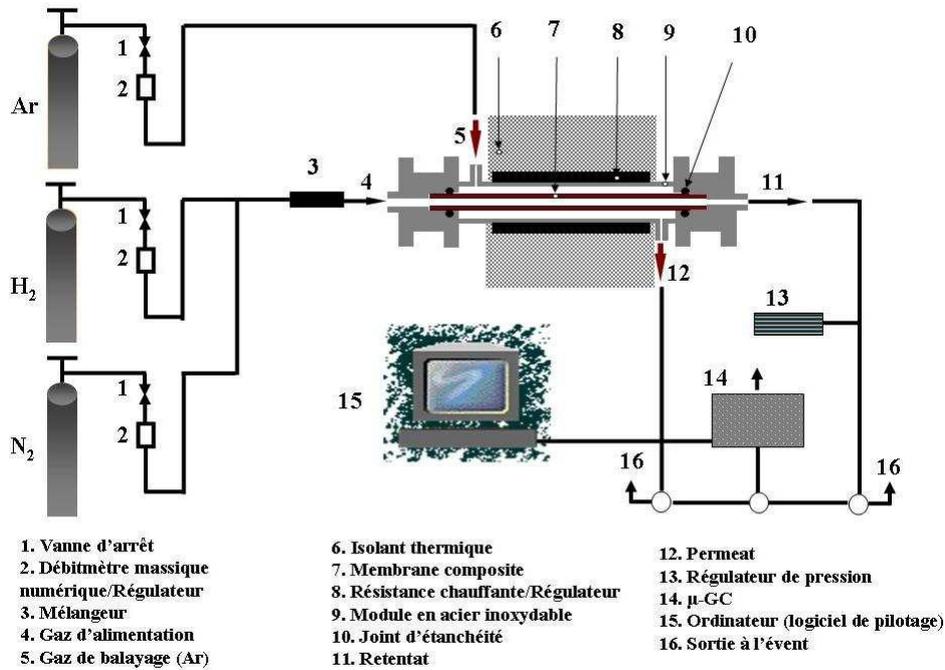


Figure V.8 : Dispositif expérimental pour les mesures de perméabilité et de réactivité catalytique

V.2.4.a Mesure de perméabilité

Les membranes ont été caractérisées par des expériences de perméabilité. Le module membranaire utilisé pour cette étude, représenté figure V.9 est de géométrie tubulaire ; le corps du module est constitué d'acier inoxydable.

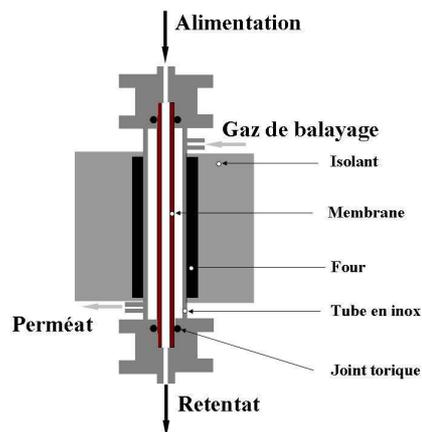


Figure V. 9 : Schéma du module membranaire

Les gaz d'alimentation circulent à l'intérieur du tube (lumière du tube) ; la couche sélective (membrane) étant déposée sur la face interne de ce tube. Les gaz ayant diffusé au travers de la membrane sont collectés dans le compartiment externe (perméat). Un flux de gaz de balayage peut être utilisé dans le compartiment externe.

L'étanchéité entre les deux compartiments est réalisée avec des joints en viton.

Les mesures de perméabilité sont réalisés dans un premier temps en fonction de la température et à faible différence de pression transmembranaire (15 mbar) avec les gaz purs : H_2 , N_2 , d'une part, et avec le mélange gazeux binaire H_2/N_2 . La gamme de température utilisée est de $25^\circ C$ à $700^\circ C$. Le débit d'alimentation varie de 20 à 100 mL/min en gaz simple et en mélange. Le débit de gaz de balayage (argon) varie dans une gamme de 50 à 200 mL/min. Une autre série de mesures consiste à faire passer l'hydrogène et l'azote en mélange (H_2/N_2) au travers de la membrane en faisant varier la pression transmembranaire jusqu'à 1,5 bar et en mesurant le flux et la composition du perméat respectivement avec un débitmètre à bulles et avec le microchromatographe ; le compartiment externe étant à pression atmosphérique.

Les informations obtenues à partir de ces mesures permettent d'établir les propriétés de perméation des différentes membranes en calculant le flux transmembranaire, la perméance aux différents gaz et le facteur de séparation, dont les expressions sont détaillées dans le chapitre III.

V.2.4.b Tests catalytiques

- Configuration : réacteur en lit fixe

Le catalyseur, dispersé dans des billes de verre (diamètre : 2 mm), est placé en lit fixe dans un tube en quartz (diamètre externe : 10 mm, diamètre interne : 8 mm) (figure V.8) lui-même placé dans le réacteur en inox décrit ci-dessus. Le mélange réactionnel circule à l'intérieur du tube en quartz.

La granulométrie des catalyseurs utilisés est comprise entre $50\ \mu m$ et $250\ \mu m$.

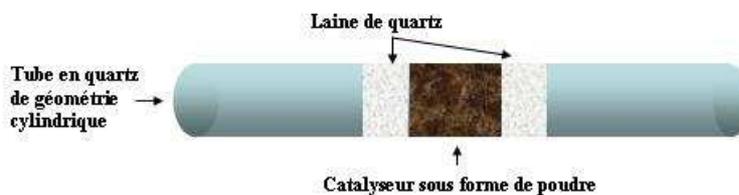


Figure V. 10 : Disposition du catalyseur à l'intérieur du tube en quartz

- Configuration : réacteur membranaire

La membrane de géométrie tubulaire est disposée dans le réacteur en inox, se substituant au tube de quartz, le catalyseur y est placé en lit fixe (position identique à celle du réacteur catalytique classique (figure V.10)). Le mélange réactionnel circule dans la lumière du tube constituant la membrane (compartiment interne) ; un gaz de balayage (argon) circule

dans le compartiment externe. L'étanchéité entre les compartiments interne et externe est assurée en vérifiant qu'il n'y a pas de passage d'azote du compartiment interne vers le compartiment externe et d'autre part en faisant circuler de l'argon dans le compartiment externe et en vérifiant qu'il n'y a pas passage d'argon du compartiment externe vers le compartiment interne.

Dans les deux configurations (réacteur lit fixe et réacteur membranaire), le traitement d'activité du catalyseur, préalable aux tests catalytiques, s'effectue dans les conditions suivantes :

- Traitement de réduction

Température : 500 °C (rampe de montée en température : 1 °C/min)

Débit totale (H₂+N₂) : 40 mL/min, N₂ : 30 mL/min)

Les conditions standards des tests catalytiques sont également communes aux deux types de réacteurs :

Température de réaction : 500°C, 550°C, 600°C

Rapport C₃H₈/H₂ :1

Débit total du mélange réactionnel : 50 mL/min (N₂ : 30 mL/min, H₂ : 10 mL/min, C₃H₈ : 10 mL/min)

Pression : 1 atm

Vitesse spatiale horaire (s⁻¹) : 0,52

Temps de contact (s) : 1,92

La vitesse spatiale horaire (VSH), calculée ci-dessus, est définie comme le rapport entre le débit total traversant le lit catalytique et le volume occupé par le catalyseur : $VSH = D_{tot}/V_{cat}$

Le temps de contact (t_c) est défini par : $t_c = \frac{1}{VSH} = \frac{V_{cat}}{D_{tot}}$

V.2.4.c Analyse des réactifs et des produits par microchromatographie (TCD)

Les réactifs et produits de réaction sont analysés par microchromatographie en phase gazeuse (micro-GC). La principale caractéristique de cette technologie est la miniaturisation du détecteur conductimétrique (micro-TCD) utilisant la technologie des semi-conducteurs.

L'usage d'un tel détecteur nécessite une très faible quantité d'échantillon à analyser tout en conservant des débits élevés des volumes morts ainsi que la sensibilité du système de détection font donc du microchromatographe un outil dont le principal avantage est la rapidité des analyses¹². Ainsi, en moins de 90 secondes, la détection de N₂, CH₄, CO, CO₂ (mesure en isotherme) (figure V.9a et V.9b) est réalisée par micro-GC alors que par chromatographie

« conventionnelle », la durée d'une telle analyse est de 720 secondes (mesure en température programmée de 70 °C à 225 °C) .

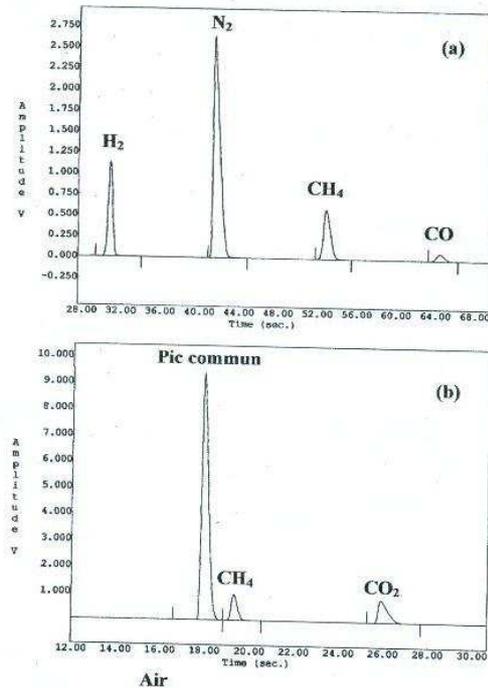


Figure V.11 : Microchromatogrammes pour la détection de H₂, N₂, CH₄, CO et CO₂

L'appareil, utilisé lors de cette étude, est un microchromatographe Agilent Technologies, modèle M200. Il est équipé de 2 modules (ou voies) fonctionnant de manière indépendante. Chaque module est constitué d'un injecteur, d'un détecteur à conductivité thermique micro usiné (micro-TCD) et d'une colonne capillaire équipée d'un four.

Les conditions opératoires et paramètres d'analyse pour les deux voies sont les suivants :

- **Voie A : Séparation et détection de H₂ (t_r = 31 s), N₂ (t_r = 41 s) et CH₄ (t_r = 54 s)**

Type de colonne : tamis moléculaire (5 Å) (longueur : 10 m, diamètre interne : 0,32 mm, film : 30 μm)
 Gaz vecteur : argon
 Pression en tête de colonne (psi) : 24,7
 Température de la colonne (°C) : 110
 Durée de l'analyse (s) : 90
 Temps d'injection (s) : 30
 Temps d'échantillonnage (s) : 10
 Sensibilité : Médium

- **Voie B : Séparation et détection de C₂H₄ (t_r = 28 s), C₂H₆ (t_r = 30 s) et C₃H₈ (t_r = 74 s)**

Type de colonne : PoraPLOT U (longueur : 8 m, diamètre interne = 0,32 mm, film : 10 μm)
 Gaz vecteur : Hélium
 Pression en tête de colonne (psi) : 23,7
 Température de la colonne (°C) : 85

Durée de l'analyse (s) : 90 (50)
Temps d'échantillonnage (s) : 10
Temps d'injection (s) : 30
Sensibilité : Médium

Analyse quantitative

L'analyse quantitative consiste à déterminer la proposition d'un composé de l'échantillon gazeux en fonction de la réponse du détecteur. Cette réponse varie selon la nature de chaque composé. C'est pourquoi, il est nécessaire de déterminer expérimentalement la relation entre la surface du pic chromatographique et la concentration molaire du gaz considéré en effectuant une calibration. Les gaz C₃H₈ et H₂ sont chacun dilués dans de l'azote à des pourcentages molaires de 10, 20, 40, 50, 80% et injectés sur les voies A et B.

Ceci permet d'obtenir des droites d'étalonnage donnant la surface du pic chromatographique du composé considéré en fonction du pourcentage molaire de ce composé dans l'azote.

Les facteurs de réponses molaires (f_i) des différents gaz peuvent être calculés par rapport à un étalon selon :

$$f_i = (S_{\text{étalon}}/S_i)$$

avec $S_{\text{étalon}}$ et S_i : surface des pics chromatographiques de l'étalon et du gaz i
 $V_{\text{étalon}}$ et V_i : volumes ou débits volumiques de l'étalon et du gaz i

La conversion des réactifs et la sélectivité des produits sont établies à partir des données obtenues en chromatographie et constituent le bilan réactionnel. Leurs définitions pour le réacteur catalytique en lit fixe et le réacteur membranaire sont explicitées dans le manuscrit (chapitre IV).

V.2.4.d Analyse des réactifs et des produits par chromatographie - détecteur à ionisation de flamme (FID)

La détection des molécules hydrocarbonées (CH₄, C₂₌, C₂, C₃₌, C₃) s'effectue sur un chromatographe FID. L'intensité du signal, amplifiée par un électromètre, est sensible au débit massique de l'échantillon. L'aire du pic est donc proportionnelle à la masse du composé élué.

Les réactifs et produits de la réaction sont analysés en ligne à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse *HEWLETT 5890-PACKARD SERIES II*.

La colonne chromatographique utilisée pour la séparation des molécules à détecter a les caractéristiques suivantes :

Type de colonne : CP-SilicaPLOT, longueur 30 m, diamètre interne 0,55 mm, épaisseur de la couche déposée 6,0 μm

Conditions Opératoires

- **Températures de fonctionnement**

Température de l'injection = 150 °C

Température du détecteur = 250 °C

Température de la colonne : Programmation de 35°C (2 min) à 160°C (120 min) avec une montée en température 5°C/min.

- **Débits et pressions**

Débit de gaz vecteur dans la colonne (He) : 0,65 (mL/min)

Pression (*column head pressure*) (He) : 12,5 Psi

Débit de purge du septum (*septum purge*) (He) : 5,5 (mL/min)

Débit de sortie de la division (*split vent*) (He) : 100 (mL/min)

Débit du gaz auxiliaire (He) : 34 (mL/min)

- **Gaz de flamme**

Débit d'hydrogène : 40 mL/min

Débit d'air synthétique : 390 mL/min

- **Produits séparés** : CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₆

- **Injecteur** : vanne à gaz.

L'aire des pics mesurée est proportionnelle à la quantité de produit détecté, affectée d'un facteur de réponse. Ce facteur dépend non seulement de la nature du produit détecté mais aussi du détecteur utilisé. Des facteurs de correction ont été établis par Dietz et Kaiser¹³. Basé sur ces facteurs ainsi que sur nos propres déterminations, le tableau ci-dessous donne les valeurs des facteurs utilisés. Ces sont des facteurs de correction molaire (F_{cm}) à multiplicatifs, c'est-à-dire que les aires brutes mesurées doivent être multipliées par ces facteurs.

Microchromatographie TCD				FID	
Composé	F _{cm}	Composé	F _{cm}	Composé	F _{cm}
H ₂	0,24	C ₂ =	0,74	CH ₄	1
O ₂	1,9	C ₂	0,7	C ₂ =	0,54
N ₂	2, 3	C ₃ + C ₃ =	0,55	C ₂	0,53
CH ₄	1			C ₃ =	0,36
				C ₃	0,36

Les correspondances entre les différents chromatographes (μ -TCD et FID) sont nécessaires car d'une technique chromatographique à l'autre, les surfaces mesurées pour le même produit sont différentes. Le composé commun choisi est le méthane.

- ¹ J.P. Eberhart, **Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides**, ED. Doin (1974).
- ² J.P. Eberhart, **Analyse structurale et chimique des matériaux**, Ed. Dunod (1997).
- ³ H.P. Klug, L.E. Alexander, **X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials**, 2nd ED. Wiley, New York (1974).
- ⁴ J.P. Eberhart, **Analyse structurale et chimique des matériaux**, Ed. Dunod (1997).
- ⁵ V. Perrichon, Acte du 2ème Coll. Franco Maghreb. Catal., Sidi Fredj, Tom 1, 1-5 juin, (1992).
- ⁶ J.H. De Boer, **The structure and Properties of Porous Materials**, ED. D. H. Everett (1958).
- ⁷ D. H. Everett, IUPAC Manual of Symbols and Technology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure and Applied Chemistry 31 (1972) 578.
- ⁸ B.C. Lippens, J.H. de Boer, **Studies on pore systems in catalysts : V. The *t* method**, J. Catal, 4 (1965) 319.
- ⁹ E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms**, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- ¹⁰ G.D. Hasley, **Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces**, J. Chem. Phys. 16 (1948) 931.
- ¹¹ S.D. Robertson, B.D. Mc Nichol, J.H. de Bass, S.C. Kloet, J. W. Jenkins, **Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction**, J. Catal. 37 (1975) 424.
- ¹² G. Etiope, **Evaluation of a micro gas chromatographic technique for environmental analyses of CO₂ and C₁-C₆ alkanes**, J. Chromatogr. A775 (1997) 243.
- ¹³ W.A. Dietz, J. Gas Chrom. (1967) 68.

Annexes

Tableau 1 : Réactifs pour le prétraitement supports

Produit	Pureté	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Nitrate de tétraamine de palladium (II) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	5wt%Pd	298,53	Strem Chemicals
Chlorure d'étain $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	99,99 %	225,63	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique HCl	37%	36,46	Riedel-deHaën

Tableau 2 : Réactifs pour la préparation de membranes

Produit	Pureté	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Acétate de nickel $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	99%	248, 86	Fluka
Acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	90%	90, 08	Fluka
Hydroxyde de sodium NaOH	99%	40	BDH
$\text{Na}_2\text{EDTA}, 2\text{H}_2\text{O}$	99%	372,24	Fluka
Hydrazine $\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{O}$	98%	50,06	Lancaster

Tableau 3 : Produits pour la préparation des catalyseurs

Produit	Pureté	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6	8% dans l'eau	409,8	Sigma-Aldrich
Chlorure d'étain $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	99,99%	225,63	Sigma-Aldrich
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	98,5%	375,13	Riedel-deHaën
Acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$)	99.8%	126,07	Prolabo

Cette annexe comprend les données chiffrées commentées dans le chapitre III, associées aux tests de perméabilité pour les membranes préparées sur les supports 5nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ et 0,8 $\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$.

Les tableaux ci-dessous comprennent, dans un premier temps, les flux molaires et perméances d'hydrogène et d'azote ainsi que le facteur de séparation, pour les gaz en mode simple (hydrogène et azote testés séparément) et dans un second temps pour le mélange gazeux équimolaire hydrogène-azote en fonction de la température et du débit de gaz de balayage.

II.1 Membrane Ni(x)/5nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ avec x = 1, 4 et 8

II.1.1 Gaz en mode simple (pur)

II.1.1.a Ni(1)/5nm- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$

Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	5,82E-03	5,88E-03	5,79E-03	5,78E-03	5,86E-03	5,88E-03
100	6,43E-03	6,45E-03	6,25E-03	6,28E-03	6,36E-03	6,19E-03
200	6,25E-03	6,38E-03	6,21E-03	6,39E-03	6,21E-03	6,09E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	3,28E-03	3,45E-03	3,63E-03	3,67E-03	3,71E-03	3,71E-03
100	4,79E-03	4,77E-03	4,77E-03	4,76E-03	4,85E-03	4,92E-03
200	5,12E-03	5,31E-03	5,27E-03	5,38E-03	5,42E-03	5,40E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,16E-07	1,17E-07	1,16E-07	1,15E-07	1,18E-07	1,18E-07
100	9,53E-08	9,55E-08	9,27E-08	9,31E-08	9,41E-08	9,17E-08
200	7,60E-08	7,75E-08	7,55E-08	7,76E-08	7,55E-08	7,40E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	5,72E-08	6,14E-08	6,72E-08	7,06E-08	6,88E-08	7,06E-08
100	6,93E-08	6,88E-08	6,88E-08	6,90E-08	7,02E-08	7,13E-08
200	6,14E-08	6,41E-08	6,39E-08	6,52E-08	6,56E-08	6,56E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Sélectivité idéale (H ₂ /N ₂) en mode gaz simple					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	2,03	1,91	1,72	1,63	1,71	1,67
100	1,37	1,39	1,35	1,35	1,34	1,29
200	1,24	1,21	1,18	1,19	1,15	1,13

II.1.1.b Ni(4)/5nm-Al₂O₃- γ

Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	4,84E-03	5,05E-03	5,07E-03	5,13E-03	4,60E-03	5,07E-03
100	4,94E-03	4,88E-03	4,88E-03	5,18E-03	4,49E-03	5,33E-03
200	4,15E-03	4,52E-03	4,56E-03	4,71E-03	4,26E-03	4,92E-03
Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	1,33E-03	1,56E-03	1,50E-03	1,68E-03	1,63E-03	1,72E-03
100	1,21E-03	1,46E-03	1,44E-03	1,56E-03	1,52E-03	1,61E-03
200	8,97E-04	1,02E-03	1,12E-03	1,16E-03	1,29E-03	1,31E-03
Débit de gaz de balayage	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	4,82E-08	5,03E-08	5,04E-08	5,11E-08	4,58E-08	5,05E-08
100	4,90E-08	4,84E-08	4,84E-08	5,13E-08	4,45E-08	5,29E-08
200	4,11E-08	4,48E-08	4,51E-08	4,67E-08	4,22E-08	4,87E-08
Débit de gaz de balayage	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	1,59E-08	1,94E-08	1,83E-08	2,11E-08	2,03E-08	2,18E-08
100	1,31E-08	1,60E-08	1,57E-08	1,71E-08	1,67E-08	1,78E-08
200	9,16E-09	1,04E-08	1,15E-08	1,20E-08	1,33E-08	1,36E-08
Débit de gaz de balayage	Sélectivité idéale (H ₂ /N ₂) en mode gaz simple					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	3,03	2,59	2,76	2,42	2,26	2,31
100	3,76	3,02	3,08	3	2,67	2,97
200	4,49	4,3	3,93	3,89	3,18	3,59

II.1.1.c Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ

Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	9,55E-04	1,18E-03	1,40E-03	1,69E-03	2,09E-03	2,63E-03
100	1,08E-03	1,40E-03	1,60E-03	1,87E-03	2,27E-03	2,90E-03
200	1,05E-03	1,40E-03	1,74E-03	2,15E-03	2,69E-03	3,27E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	3,67E-04	5,30E-04	7,06E-04	8,12E-04	9,18E-04	9,49E-04
100	3,62E-04	5,35E-04	7,35E-04	8,27E-04	9,44E-04	9,89E-04
200	3,77E-04	5,55E-04	7,56E-04	8,66E-04	9,72E-04	1,03E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,08E-08	1,36E-08	1,66E-08	2,06E-08	2,69E-08	3,61E-08
100	1,15E-08	1,52E-08	1,77E-08	2,10E-08	2,62E-08	3,45E-08
200	1,08E-08	1,45E-08	1,83E-08	2,28E-08	2,92E-08	3,62E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	3,82E-09	5,64E-09	7,70E-09	8,98E-09	1,03E-08	1,07E-08
100	3,67E-09	5,49E-09	7,65E-09	8,68E-09	9,96E-09	1,05E-08
200	3,78E-09	5,60E-09	7,69E-09	8,84E-09	9,96E-09	1,06E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Sélectivité idéale (H ₂ /N ₂) en mode gaz simple					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	2,82	2,42	2,15	2,3	2,62	3,39
100	3,12	2,78	2,31	2,42	2,63	3,29
200	2,86	2,59	2,38	2,58	2,93	3,41

II.1.2 Mélange

II.1.2.a Ni(1)/5nm-Al₂O₃- γ

Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	2,16E-03	3,43E-03	3,54E-03	3,52E-03	3,58E-03	3,56E-03
100	2,79E-03	4,32E-03	4,48E-03	4,55E-03	4,53E-03	4,67E-03
200	3,19E-03	4,99E-03	5,18E-03	5,23E-03	5,24E-03	5,31E-03
Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,01E-03	2,84E-03	3,23E-03	3,29E-03	3,43E-03	3,43E-03
100	1,21E-03	3,42E-03	4,00E-03	4,23E-03	4,37E-03	4,55E-03
200	1,12E-03	3,69E-03	4,36E-03	4,66E-03	4,89E-03	5,06E-03
Débit de gaz de balayage	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	8,62E-08	2,16E-07	2,24E-07	2,25E-07	2,28E-07	2,26E-07
100	8,39E-08	1,63E-07	1,73E-07	1,76E-07	1,75E-07	1,79E-07
200	8,01E-08	1,43E-07	1,50E-07	1,52E-07	1,52E-07	1,54E-07
Débit de gaz de balayage	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	2,63E-08	1,30E-07	1,72E-07	1,84E-07	2,00E-07	2,01E-07
100	2,83E-08	1,09E-07	1,40E-07	1,54E-07	1,64E-07	1,71E-07
200	2,42E-08	9,51E-08	1,18E-07	1,29E-07	1,37E-07	1,44E-07
Débit de gaz de balayage	Facteur de séparation (H ₂ /N ₂) en mélange					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	2,14	1,21	1,10	1,07	1,04	1,04
100	2,31	1,26	1,12	1,07	1,04	1,02
200	2,84	1,35	1,19	1,12	1,07	1,05

II.1.2.b Ni(4)/5nm-Al₂O₃- γ

Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,39E-03	1,76E-03	1,96E-03	1,99E-03	2,21E-03	2,22E-03
100	1,72E-03	2,06E-03	2,26E-03	2,36E-03	2,52E-03	2,64E-03
200	1,78E-03	2,32E-03	2,49E-03	2,64E-03	2,80E-03	3,00E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	5,55E-04	8,10E-04	9,58E-04	9,66E-04	1,13E-03	1,09E-03
100	5,76E-04	7,27E-04	8,32E-04	9,05E-04	9,84E-04	1,02E-03
200	4,61E-04	6,15E-04	6,68E-04	7,22E-04	7,91E-04	8,34E-04
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	4,12E-08	5,79E-08	6,82E-08	7,09E-08	8,10E-08	8,30E-08
100	4,37E-08	5,46E-08	6,16E-08	6,55E-08	7,06E-08	7,53E-08
200	4,01E-08	5,42E-08	5,92E-08	6,33E-08	6,77E-08	7,35E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,27E-08	1,97E-08	2,42E-08	2,45E-08	2,95E-08	2,83E-08
100	1,24E-08	1,59E-08	1,84E-08	2,03E-08	2,22E-08	2,30E-08
200	9,50E-09	1,28E-08	1,40E-08	1,51E-08	1,66E-08	1,76E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Facteur de séparation (H ₂ /N ₂) en mélange					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	2,51	2,18	2,04	2,06	1,95	2,04
100	2,99	2,83	2,72	2,61	2,56	2,59
200	3,86	3,78	3,73	3,66	3,54	3,60

II.1.2.c Ni(8)/5nm-Al₂O₃- γ

Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	3,05E-04	5,25E-04	5,17E-04	7,02E-04	8,33E-04	9,71E-04
100	3,13E-04	4,52E-04	5,44E-04	7,55E-04	9,48E-04	1,17E-03
200	1,57E-04	4,48E-04	5,47E-04	7,65E-04	9,58E-04	1,17E-03
Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	9,09E-05	1,19E-04	1,54E-04	2,12E-04	2,58E-04	2,89E-04
100	9,23E-05	1,34E-04	1,64E-04	2,24E-04	2,69E-04	2,99E-04
200	4,42E-05	1,31E-04	1,62E-04	2,25E-04	2,70E-04	2,98E-04
Débit de gaz de balayage	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	6,64E-09	1,22E-08	1,19E-08	1,70E-08	2,08E-08	2,49E-08
100	6,55E-09	9,62E-09	1,17E-08	1,68E-08	2,16E-08	2,74E-08
200	3,20E-09	9,25E-09	1,14E-08	1,61E-08	2,05E-08	2,54E-08
Débit de gaz de balayage	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	1,86E-09	2,46E-09	3,20E-09	4,47E-09	5,49E-09	6,20E-09
100	1,87E-09	2,73E-09	3,34E-09	4,62E-09	5,56E-09	6,21E-09
200	8,90E-10	2,64E-09	3,29E-09	4,56E-09	5,49E-09	6,07E-09
Débit de gaz de balayage	Facteur de séparation (H ₂ /N ₂) en mélange					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	3,36	4,41	3,35	3,31	3,23	3,35
100	3,39	3,37	3,33	3,37	3,53	3,91
200	3,54	3,43	3,37	3,41	3,55	3,93

II.2 Membrane Ni(x)/ 0,8 μ m-Al₂O₃- α avec x = 1, 4 et 6

II.2.1 Gaz en mode simple (pur)

II.2.1.a Ni(1)/0,8 μ m-Al₂O₃- α

Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	5,87E-03	6,11E-03	6,14E-03	6,06E-03	6,08E-03	6,22E-03
100	6,38E-03	6,34E-03	6,31E-03	6,39E-03	6,49E-03	6,58E-03
200	6,13E-03	6,18E-03	6,21E-03	6,12E-03	6,25E-03	6,27E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	3,21E-03	3,26E-03	2,98E-03	3,25E-03	3,01E-03	3,15E-03
100	3,81E-03	3,61E-03	3,61E-03	3,70E-03	3,84E-03	4,02E-03
200	3,34E-03	3,45E-03	3,41E-03	3,53E-03	3,80E-03	4,01E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,16E-07	1,22E-07	1,23E-07	1,20E-07	1,20E-07	1,23E-07
100	9,22E-08	9,26E-08	9,20E-08	9,26E-08	9,49E-08	9,58E-08
200	7,39E-08	7,44E-08	7,49E-08	7,37E-08	7,55E-08	7,57E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	5,30E-08	5,38E-08	4,82E-08	5,43E-08	4,81E-08	5,13E-08
100	5,00E-08	4,64E-08	4,68E-08	4,83E-08	5,04E-08	5,33E-08
200	3,72E-08	3,86E-08	3,81E-08	3,96E-08	4,31E-08	4,58E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Sélectivité idéale (H ₂ /N ₂) en mode gaz simple					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	2,18	2,28	2,55	2,2	2,5	2,4
100	1,85	2	1,97	1,92	1,89	1,8
200	1,99	1,93	1,97	1,86	1,75	1,65

II.2.1.b Ni(4)/ 0,8 μ m-Al₂O₃- α

Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	4,43E-03	4,46E-03	4,43E-03	4,44E-03	4,65E-03	5,07E-03
100	4,60E-03	4,74E-03	4,68E-03	4,80E-03	5,11E-03	5,63E-03
200	4,75E-03	4,81E-03	4,87E-03	4,91E-03	5,30E-03	5,77E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,19E-03	1,22E-03	1,25E-03	1,21E-03	1,31E-03	1,34E-03
100	1,28E-03	1,32E-03	1,37E-03	1,37E-03	1,41E-03	1,45E-03
200	1,21E-03	1,30E-03	1,36E-03	1,37E-03	1,43E-03	1,46E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	7,48E-08	7,51E-08	7,41E-08	7,42E-08	7,92E-08	8,94E-08
100	6,08E-08	6,29E-08	6,21E-08	6,39E-08	6,90E-08	7,81E-08
200	5,50E-08	5,57E-08	5,64E-08	5,70E-08	6,19E-08	6,84E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,40E-08	1,45E-08	1,49E-08	1,44E-08	1,58E-08	1,62E-08
100	1,39E-08	1,44E-08	1,50E-08	1,49E-08	1,55E-08	1,59E-08
200	1,25E-08	1,35E-08	1,41E-08	1,42E-08	1,48E-08	1,52E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Sélectivité idéale (H ₂ /N ₂) en mode gaz simple					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	5,33	5,18	4,98	5,16	5,03	5,5
100	4,37	4,37	4,15	4,28	4,46	4,9
200	4,41	4,13	4,01	4,01	4,17	4,5

II.2.1.c Ni(6)/ 0,8 μ m-Al₂O₃- α

Débit de gaz de balayage Ar (mL/min)	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))						
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50	4,31E-05	6,11E-05	9,48E-05	1,58E-04	6,23E-04	2,13E-03	3,90E-03
100	4,52E-05	6,43E-05	9,68E-05	1,63E-04	6,40E-04	2,44E-03	4,48E-03
200	4,33E-05	6,34E-05	9,54E-05	1,64E-04	6,47E-04	2,83E-03	5,01E-03
Débit de gaz de balayage Ar (mL/min)	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))						
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50	1,04E-05	1,29E-05	1,74E-05	1,82E-05	2,43E-05	2,67E-05	2,84E-05
100	9,94E-06	1,24E-05	1,75E-05	1,88E-05	2,41E-05	2,76E-05	2,89E-05
200	9,73E-06	1,21E-05	1,69E-05	1,83E-05	2,34E-05	2,69E-05	2,88E-05
Débit de gaz de balayage Ar (mL/min)	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))						
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50	4,29E-10	6,10E-10	9,51E-10	1,60E-09	6,67E-09	2,69E-08	5,80E-08
100	4,49E-10	6,39E-10	9,65E-10	1,63E-09	6,60E-09	2,80E-08	5,70E-08
200	4,29E-10	6,29E-10	9,47E-10	1,64E-09	6,54E-09	3,07E-08	5,79E-08
Débit de gaz de balayage Ar (mL/min)	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))						
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50	1,03E-10	1,28E-10	1,72E-10	1,81E-10	2,42E-10	2,66E-10	2,82E-10
100	9,85E-11	1,22E-10	1,74E-10	1,86E-10	2,39E-10	2,73E-10	2,87E-10
200	9,64E-11	1,20E-10	1,67E-10	1,81E-10	2,32E-10	2,66E-10	2,85E-10
Débit de gaz de balayage Ar (mL/min)	Sélectivité idéale (H ₂ /N ₂) en mode gaz simple						
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50	4,17	4,77	5,52	8,86	27,60	101,00	206,00
100	4,56	5,22	5,56	8,76	27,60	102,00	199,00
200	4,45	5,25	5,67	9,03	28,20	115,00	203,00

II.2.2 Mélange

II.2.2.a Ni(1)/ 0,8 μ m-Al₂O₃-a

Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	1,77E-03	2,55E-03	3,27E-03	3,37E-03	3,44E-03	3,57E-03
100	2,07E-03	2,96E-03	3,82E-03	4,09E-03	4,30E-03	4,50E-03
200	1,94E-03	3,38E-03	4,40E-03	4,79E-03	5,03E-03	5,09E-03
Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	8,10E-04	1,33E-03	2,17E-03	2,51E-03	2,67E-03	2,93E-03
100	7,24E-04	1,30E-03	2,24E-03	2,73E-03	3,08E-03	3,40E-03
200	4,98E-04	1,19E-03	2,16E-03	2,77E-03	3,13E-03	3,42E-03
Débit de gaz de balayage	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	5,89E-08	1,08E-07	1,74E-07	1,93E-07	2,03E-07	2,13E-07
100	5,52E-08	8,99E-08	1,32E-07	1,47E-07	1,59E-07	1,68E-07
200	4,45E-08	8,58E-08	1,20E-07	1,34E-07	1,43E-07	1,45E-07
Débit de gaz de balayage	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	1,98E-08	3,67E-08	7,42E-08	9,75E-08	1,10E-07	1,29E-07
100	1,59E-08	3,06E-08	5,95E-08	7,73E-08	9,16E-08	1,05E-07
200	1,03E-08	2,58E-08	4,97E-08	6,64E-08	7,66E-08	8,55E-08
Débit de gaz de balayage	Facteur de séparation (H ₂ /N ₂) en mélange					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
Ar(mL/min)						
50	2,19	1,92	1,50	1,34	1,29	1,22
100	2,85	2,28	1,70	1,50	1,40	1,32
200	3,90	2,84	2,04	1,73	1,61	1,49

II.2.2.b Ni(4)/ 0,8µm-Al₂O₃-a

Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	6,02E-04	4,74E-04	7,48E-04	1,47E-03	1,83E-03	2,26E-03
100	3,12E-04	5,09E-04	8,57E-04	1,81E-03	2,21E-03	2,79E-03
200	1,57E-04	5,14E-04	8,68E-04	2,08E-03	2,62E-03	3,41E-03
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	8,91E-05	1,35E-04	2,26E-04	5,76E-04	7,31E-04	8,51E-04
100	9,41E-05	1,46E-04	2,45E-04	6,06E-04	7,60E-04	9,02E-04
200	8,88E-05	1,44E-04	2,47E-04	6,13E-04	7,54E-04	9,09E-04
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,44E-08	1,09E-08	1,86E-08	4,51E-08	6,20E-08	8,89E-08
100	6,51E-09	1,09E-08	1,93E-08	4,69E-08	6,04E-08	8,31E-08
200	3,17E-09	1,06E-08	1,84E-08	4,79E-08	6,32E-08	8,68E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	1,83E-09	2,81E-09	4,80E-09	1,33E-08	1,75E-08	2,09E-08
100	1,91E-09	2,97E-09	5,06E-09	1,31E-08	1,67E-08	2,02E-08
200	1,79E-09	2,90E-09	5,02E-09	1,28E-08	1,59E-08	1,93E-08
Débit de gaz de balayage Ar(mL/min)	Facteur de séparation (H ₂ /N ₂) en mélange					
	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
50	6,75	3,50	3,31	2,55	2,51	2,65
100	3,31	3,49	3,50	3,00	2,91	3,09
200	1,76	3,58	3,52	3,39	3,48	3,75

II.2.2.c Ni(6)/ 0,8 μ m-Al₂O₃- α

Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'hydrogène (mol/(m ² .s))							
	Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50		1,55E-06	8,71E-06	3,29E-05	1,31E-04	5,27E-04	1,09E-03	1,83E-03
100		1,33E-06	1,04E-05	3,68E-05	1,55E-04	5,53E-04	1,41E-03	2,46E-03
200		1,40E-06	9,95E-06	3,92E-05	1,43E-04	5,61E-04	1,53E-03	3,00E-03
Débit de gaz de balayage	Flux molaire d'azote (mol/(m ² .s))							
	Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50		1,01E-06	2,62E-06	5,77E-06	8,52E-06	1,19E-05	1,24E-05	2,10E-05
100		9,98E-07	2,81E-06	5,69E-06	1,02E-05	1,21E-05	1,33E-05	2,12E-05
200		9,99E-07	2,70E-06	5,74E-06	8,80E-06	1,21E-05	1,38E-05	2,03E-05
Débit de gaz de balayage	Perméance d'hydrogène (mol/(m ² .s.Pa))							
	Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50		3,10E-11	1,75E-10	6,64E-10	2,71E-09	1,21E-08	2,90E-08	5,95E-08
100		2,66E-11	2,09E-10	7,39E-10	3,17E-09	1,19E-08	3,43E-08	6,76E-08
200		2,81E-11	1,99E-10	7,86E-10	2,88E-09	1,17E-08	3,40E-08	7,34E-08
Débit de gaz de balayage	Perméance d'azote (mol/(m ² .s.Pa))							
	Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50		2,02E-11	5,23E-11	1,16E-10	1,71E-10	2,39E-10	2,48E-10	4,22E-10
100		2,00E-11	5,62E-11	1,14E-10	2,03E-10	2,42E-10	2,67E-10	4,26E-10
200		2,00E-11	5,40E-11	1,15E-10	1,76E-10	2,41E-10	2,76E-10	4,06E-10
Débit de gaz de balayage	Facteur de séparation (H ₂ /N ₂) en mélange							
	Ar(mL/min)	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
50		1,54	3,33	5,70	15,35	44,24	88,44	87,04
100		1,33	3,71	6,46	15,28	45,80	106,05	115,91
200		1,40	3,69	6,83	16,20	46,54	111,24	147,91

Résumé

Le principal objectif de ce travail était de synthétiser des membranes composées de nickel par *electroless plating* sur des supports de nature chimique (alumine- α , alumine- γ , zircone) et texture diverses et de déterminer leurs propriétés de permselectivité à l'hydrogène à haute température. La synthèse de films métalliques d'une grande pureté (>99% massique Ni) résultant du choix de l'hydrazine ayant le double rôle d'agent réducteur et complexant a permis de mettre en évidence que plus le diamètre de pores de la couche superficielle du support était élevée plus la qualité d'adhésion du métal étaient importantes. De multiples contributions au transport de l'hydrogène à travers ces membranes composites à basses (diffusion de Knudsen et de surface) et hautes températures (diffusion de Knudsen et diffusion par translation de gaz) a été établie. Lors de sa mise en œuvre en réacteur membranaire (réaction de déshydrogénation du propane), la couche de nickel a montré une très bonne résistance au cokage.

Mots clés : membrane, nickel, hydrogène, dépôt auto-catalytique, diffusion de gaz, réacteur membranaire

Abstract

The main objective of this work was to synthesize nickel based membranes by electroless plating on materials such as alumina- α , alumina- γ and zirconia with various textures and to determine their hydrogen permselectivity at high temperatures. The synthesis of metal films of high purity (> 99% mass Ni) resulting from the choice of hydrazine with its dual role of reducing and complexing agent has revealed that the diameter of pores on the surface support has an impact on the quality of metal adherence. The various contributions of hydrogen transport through these composite membranes at low temperatures (Knudsen and surface diffusion) and at high temperatures (Knudsen and activated diffusion) was established. At its implementation in a membrane reactor (reaction of propane dehydrogenation), the layer of nickel showed a very good resistance to coking.

Keywords : membrane, nickel, hydrogen, electroless plating, gas diffusion, membrane reactor