



**HAL**  
open science

# Étude des phénomènes de perméation de l'hydrogène à travers le palladium : Aspect énergétique de la surface et rôle des impuretés

Philippe Gillard

## ► To cite this version:

Philippe Gillard. Étude des phénomènes de perméation de l'hydrogène à travers le palladium : Aspect énergétique de la surface et rôle des impuretés. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1987. Français. NNT : 1987INPG4202 . tel-00845498

**HAL Id: tel-00845498**

**<https://theses.hal.science/tel-00845498>**

Submitted on 17 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée par

**Philippe GILLARD**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

**(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)**

**ETUDE DES PHENOMENES DE PERMEATION  
DE L'HYDROGENE A TRAVERS LE PALLADIUM :  
ASPECT ENERGETIQUE DE LA SURFACE  
ET ROLE DES IMPURETES**

soutenue à SAINT-ETIENNE le 6 avril 1987

***composition du jury :***

Monsieur	J. BESSON	Président
Messieurs	M. BISCONDI N. GERARD	Rapporteurs
Messieurs	J. P. COUPUT M. GUISET R. LALAUZE M. SOUSTELLE	Examineurs



# THESE

présentée par

**Philippe GILLARD**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

## ETUDE DES PHENOMENES DE PERMEATION DE L'HYDROGENE A TRAVERS LE PALLADIUM : ASPECT ENERGETIQUE DE LA SURFACE ET ROLE DES IMPURETES

soutenue à SAINT-ETIENNE le 6 avril 1987

### *composition du jury :*

Monsieur	J. BESSON	Président
Messieurs	M. BISCONDI N. GERARD	Rapporteurs
Messieurs	J. P. COUPUT M. GUISET R. LALAUZE M. SOUSTELLE	Examineurs



## ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. Philippe SAINT RAYMOND  
Directeur des Etudes et de la formation : M. Jean CHEVALIER  
Directeur des Recherches : M. MUDRY  
Secrétaire Général : M. J. Claude PIATEK

---

### PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
GOUX	Claude	Métallurgie
LE COZE	Jean	Matériaux
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
PERRIN	Michel	Géologie
PEROCHE	Bernard	Informatique
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
VERCHERY	Georges	Matériaux

### PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. LADET	Pierre	Entreprise et Travaux
PLA	Jean Marie	Mathématiques
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

### DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

### MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
CONRAD	Francis	Informatique
DAVOINE	Philippe	Géologie
DRIVER	Julian	Matériaux
Mlle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GIRARDOT	Jean Jacques	Informatique
GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
MONTHEILLET	Franck	Matériaux
TRAN MINH	Canh	Chimie

### PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. COURNIL	Michel	Chimie
MAGNIN	Thierry	Matériaux
THOMAS	Gérard	Chimie

### PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT ETIENNE

M. VERGNAUD	Jean Marie	Chimie des Matériaux
-------------	------------	----------------------



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Georges **LESPINARD**

Année 1987

Vice-Présidents : René **CARRE**  
Jean-Marie **PIERRARD**

Professeurs des Universités

BARIBAUD	Michel	ENSERG	JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
BAUDELET	Bernard	ENSPG	JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSEEG	LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
BESSON	Jean	ENSEEG	LESIEUR	Marcel	ENSHMG
BLIMAN	Samuel	ENSERG	LESPINARD	Georges	ENSHMG
BLOCH	Daniel	ENSPG	LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
BOIS	Philippe	ENSHMG	LOUCHET	François	ENSEEG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG	MASSE	Philippe	ENSIEG
BOUVARD	Maurice	ENSHMG	MASSELOT	Christian	ENSIEG
BRISSONNEAU	Pierre	ENSIEG	MAZARE	Guy	ENSIMAG
BRUNET	Yves	IUFA	MOREAU	René	ENSHMG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG	MORET	Roger	ENSIEG
CAILLERIE	Denis	ENSHMG	MOSSIÈRE	Jacques	ENSIMAG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG	OBLED	Charles	ENSHMG
CHARTIER	Germain	ENSPG	OZIL	Patrick	ENSEEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
CHERADAME	Hervé	UFR PGP	PAUTHENET	René	ENSIEG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	PERRET	René	ENSIEG
CHIAVERINA	Jean	UFR PGP	PERRET	Robert	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG	PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
COHEN	Joseph	ENSERG	POUPOT	Christian	ENSERG
COUMES	André	ENSERG	RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG	RENAUD	Maurice	UFR PGP
DELLA-DORA	Jean-François	ENSIMAG	ROBERT	André	UFR PGP
DEPORTES	Jacques	ENSPG	ROBERT	François	ENSIMAG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
DURAND	Francis	ENSEEG	SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SCHLENKER	Claire	ENSPG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG	SCHLENKER	Michel	ENSPG
FOULARD	Claude	ENSIEG	SERMET	Pierre	ENSERG
GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques	UFR PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG	SIRIEYS	Pierre	ENSHMG
GENTIL	Pierre	ENSERG	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
GREVEN	Hélène	IUFA	SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
GUERIN	Bernard	ENSERG	SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
GUYOT	Pierre	ENSEEG	TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
IVANES	Marcel	ENSIEG	VEILLON	Gérard	ENSIMAG
			ZADWORYN	François	ENSERG

Professeur Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET Louis

Personnes ayant obtenu le diplôme

d'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BECKER	Monique	DANES	Florin	GHIBAUDO	Gérard
BINDER	Zdenek	DEROO	Daniel	HAMAR	Sylvaine
CHASSERY	Jean-Marc	DIARD	Jean-Paul	LADET	Pierre
COEY	John	DION	Jean-Michel	LATOMBE	Claudine
COLINET	Catherine	DUGARD	Luc	LE GORREC	Bernard
COMMAULT	Christian	DURAND	Robert	MADAR	Roland
CORNUEJOLS	Gérard	GALERIE	Alain	MULLER	Jean
DALARD	Francis	GAUTHIER	Jean-Paul	NGUYEN TRONG	Bernadette
		GENTIL	Sylviane	TCHUENTE	Maurice
		PLA	Fernand	VINCENT	Henri





Chercheurs du C.N.R.S

Directeurs de recherche 1ère Classe

CAILLET  
CARRE  
FRUCHART

Marcel  
René  
Robert

JORRAND  
LANDAU  
MARTIN

Philippe  
Ioan

Directeurs de recherche 2ème Classe

ALEMANY  
ALLIBERT  
ALLIBERT  
ANSARA  
ARMAND  
BINDER  
BONNET  
BORNARD  
CALMET  
DAVID  
DRIOLE  
ESCUDIER

Antoine  
Colette  
Michel  
Ibrahim  
Michel  
Gilbert  
Roland  
Guy  
Jacques  
Rene  
Jean  
Pierre

EUSTATHOPOULOS  
JOURD  
KAMARINOS  
KLEITZ  
KOFMAN  
LEJEUNE  
MERMET  
MUNIER  
SENATEUR  
SUERY  
TEDOSIU  
WACK

Nicolas  
Jean-Charles  
Georges  
Michel  
Walter  
Gérard  
Jean  
Jacques  
Jean-Pierre  
Michel  
Bernard

Personnalités agréées à titre permanent à diriger  
des travaux de recherche (décision du conseil scientifique)

E.N.S.E.E.G

BERNARD  
CHATILLON  
CHATILLON  
COULON  
DIARD  
FOSTER  
HAMMOU

Claude  
Catherine  
Christian  
Michel  
Jean-Paul  
Panayotis  
Abdelkader

MALMEJAC  
MARTIN GARIN  
SAINFORT  
SARRAZIN  
SIMON  
TOUZAIN  
URBAIN

Yves  
Régina  
Paul  
Pierre  
Jean-Paul  
Philippe  
Georges

E.N.S.E.R.G

BOREL  
CHOVET

Joseph  
Alain

DOLMAZON  
HERAULT

Jean-Marc  
Jeanny

E.N.S.I.E.G

DESCHIZEAUX  
GLANGEAUD

Pierre  
François

PERARD  
REINISCH

Jacques  
Raymond

E.N.S.H.G

BOIS  
DARVE  
MICHEL

Daniel  
Félix  
Jean-Marie

ROWE  
VAUCLIN

Alain  
Michel

E.N.S.I.M.A.G

BERT  
COURTIN  
COURTOIS

Didier  
Jacques  
Bernard

DELLA DORA  
FONLUPT  
SIFAKIS

Jean  
Jean  
Joseph

E.F.P.-G

CHARUEL

Robert



C.E.N.G

CADET  
COEURE  
DELHAYE  
DUPUY  
JOUVE  
NICOLAU

Jean  
Philippe  
Jean-Marc  
Michel  
Hubert  
Yvan

NIFENECKER  
PERROUD  
PEUZIN  
TAIEB  
VINCENDON

Hervé  
Paul  
Jean-Claude  
Maurice  
Marc

Laboratoires extérieurs

C.N.E.T

DEMOULIN  
DEVINE  
GERBER

Eric  
  
Roland

MERCKEL  
PAULEAU

Gérard  
Yves

\*\*\*\*\*



*A mes parents,*

*A ceux qui me sont chers.*



*Ce mémoire rend compte d'un travail qui a été réalisé au Département de Chimie-Physique des processus industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Je remercie Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE qui m'a accueilli dans le laboratoire dont il assume la direction.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer mes sincères remerciements à Monsieur R. LALAUZE pour l'aide précieuse et pour les conseils qu'il m'a apporté en tant que Directeur de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. BESSON de l'INPG pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté la présidence de ce jury.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur M. BISCONDI et à Monsieur le Professeur GERARD qui ont bien voulu examiner ce mémoire en tant que rapporteurs et membres du jury.*

*Je remercie également Monsieur J.P. COUPUT du Centre de Recherches d'ELF-LACQ qui est à l'origine de cette étude et Monsieur le Professeur GUISNET qui me fait l'honneur de participer à ce jury.*

*Que Madame J. LE THIESSE trouve ici ma reconnaissance pour avoir frappé ce manuscrit.*

*Enfin, je ne saurais oublier les nombreuses personnes qui m'ont aidé pendant ces trois années de recherches, je pense en particulier à Madame A. BLANC, à Messieurs P. PASSET, M. COURNIL et C. PIJOLAT ainsi qu'aux techniciens de notre laboratoire, Madame R. GIBERT, Messieurs B. BONNEFOY et J.C. MARCHAND.*





## INTRODUCTION

La perméation de l'hydrogène dans les métaux est un phénomène qui suscite encore bien des intérêts sur le plan pratique comme sur le plan théorique.

Parmi les centres d'intérêts actuels, nous pouvons citer la fusion thermonucléaire qui nécessite on le sait, un confinement très dense d'un plasma d'hydrogène à l'intérieur d'une enceinte. Dans certains types de réacteurs, il faut contrôler et limiter de manière efficace les fuites du gaz hydrogène vers l'extérieur du dispositif.

Certaines membranes métalliques, généralement à base de palladium, peuvent être utilisées pour séparer les isotopes de l'hydrogène. Le principe physique consiste alors à jouer sur les légères différences du coefficient de diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans le métal.

Le stockage de l'hydrogène dans les métaux, souvent sous forme d'un hydrure, est également un domaine concerné. Dans certains cas, la vitesse de formation de l'hydrure métallique peut être limitée par la vitesse de transfert de l'hydrogène vers le front de réaction et il est alors important de bien connaître cette étape et de pouvoir la contrôler.

La métallurgie est également un domaine d'application possible ; la fragilisation des aciers par l'hydrogène fait en effet l'objet de nombreuses études.

Enfin, il existe une application de type capteur qui utilise la grande capacité du palladium à adsorber et à dissoudre le gaz hydrogène. Cette propriété a été mise à profit pour réaliser un capteur électronique à gaz de type Métal Oxyde Semiconducteur et couramment appelé structure MOS.

C'est dans cette optique de capteur à gaz que nous avons abordé l'étude de la perméation de l'hydrogène à travers des feuilles minces de palladium. Le fonctionnement du capteur MOS a en effet souvent été interprété directement à partir de la réponse électrique du transistor. Il en résulte que l'étude des interactions entre le gaz et la grille de palladium a été le plus souvent négligée pour ce type d'application. Il existe pourtant de nombreux phénomènes, encore mal maîtrisés qui peuvent être à l'origine d'un manque de fiabilité du capteur. Ces phénomènes peuvent avoir pour origine des réactions de surface à l'interface gaz-palladium.

L'objectif de cette étude est d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes cinétiques de ces réactions et nous avons accordé une importance particulière à la reproductibilité de nos résultats surtout en ce qui concerne le processus de perméation de l'hydrogène à travers le métal.

Pour mener à bien ce travail, nous avons adopté la démarche suivante :

Dans une première partie, nous avons réalisé et mis au point un dispositif expérimental de perméation de l'hydrogène qui utilise un spectromètre de masse comme moyen d'analyse du gaz.

Ensuite nous avons procédé à un certain nombre d'expériences de perméation de l'hydrogène ainsi qu'à des analyses de la surface du palladium par thermo-désorption et par spectrométrie AUGER.

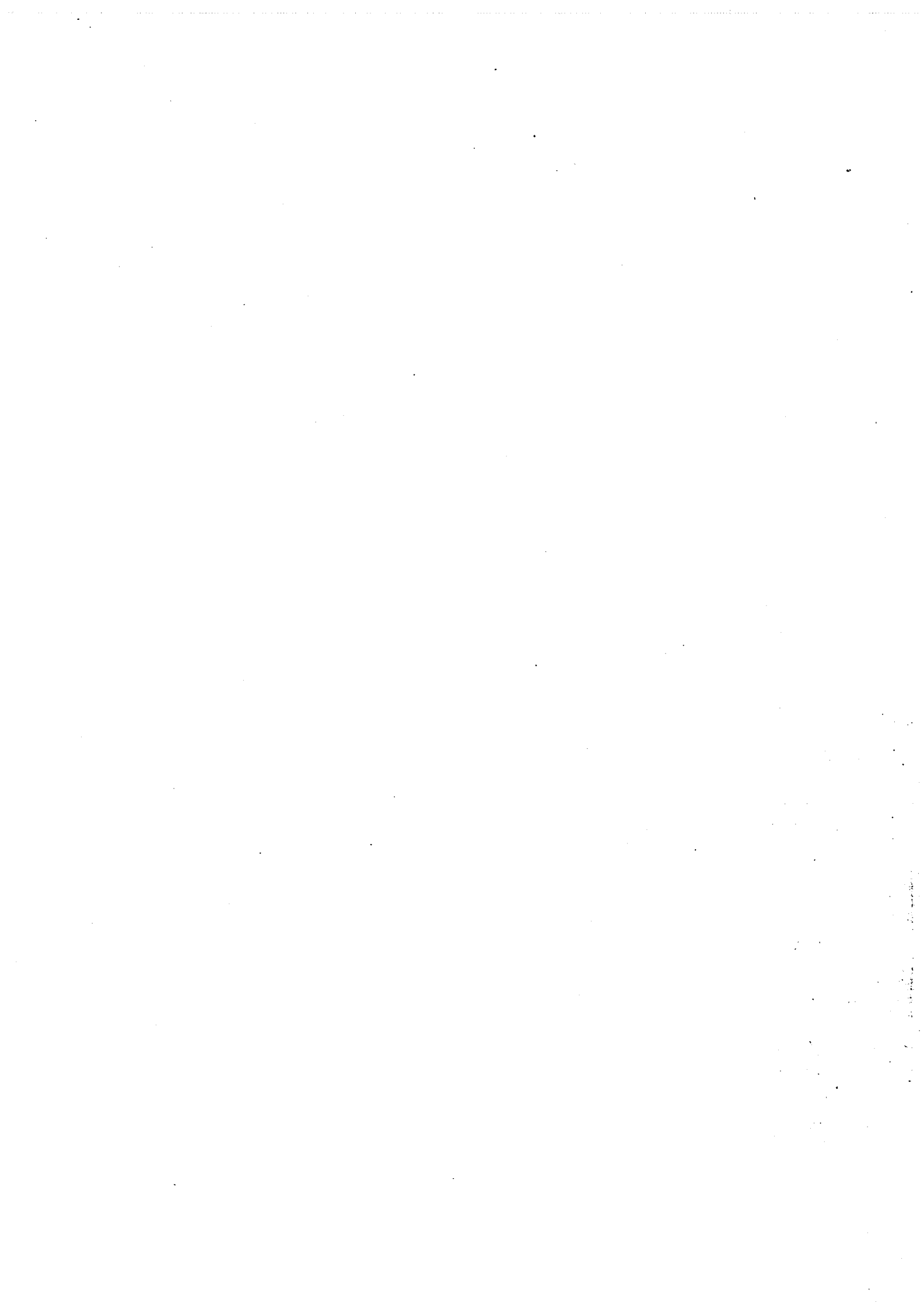
Nous avons également étudié, dans une troisième partie, l'aspect énergétique des réactions qui se produisent entre l'hydrogène et la surface du palladium grâce à l'utilisation d'un microcalorimètre et d'une thermobalance.

Enfin, dans la dernière partie de ce travail, nous avons modélisé le processus de perméation du gaz à travers la membrane métallique et ceci afin de pouvoir interpréter nos résultats expérimentaux.

## **CHAPITRE I**

**\* \* \***

### **LE CAPTEUR MOS A GRILLE DE PALLADIUM : PRINCIPE DU CAPTEUR ET RAPPELS SUR LE SYSTEME PALLADIUM HYDROGENE**



## CHAPITRE I

### LE CAPTEUR MOS A GRILLE DE PALLADIUM

#### PRINCIPE DU CAPTEUR ET RAPPELS SUR LE SYSTEME PALLADIUM HYDROGENE

##### I-1 RAPPELS SUR LES CAPTEURS A GAZ

De façon générale, un capteur à gaz se compose d'un élément sensible au gaz et d'un système de traitement susceptible d'exploiter l'évolution des propriétés physiques ou physico-chimiques mises en jeu par l'élément sensible. Le signal fourni par un tel dispositif est le plus souvent un signal électrique. Parfois les deux systèmes se confondent comme c'est le cas avec les capteurs de type semi-conducteur (1-5). Le gaz chimisorbé sur un oxyde métallique par exemple, est à l'origine d'un transfert électronique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce transfert provoque une modification du nombre de porteurs libres dans le solide et par suite une modification de sa résistance. Une simple mesure de la conductance électrique du matériau permet alors d'obtenir des informations sur la présence et sur les quantités adsorbées d'un gaz déterminé.

Du point de vue technologique, éléments sensibles et transducteurs sont ici confondus et il en sera de même pour l'étude du comportement d'un tel système.

Ce n'est pas le cas dans le domaine des capteurs électroniques du type MOS qui nous intéressent ici (6).

La structure MOS est constituée d'un empilement Métal-Oxyde-Semi-conducteur et pour ces capteurs, il est techniquement possible de séparer l'élément sensible constitué par le métal, c'est-à-dire une couche mince de palladium, de l'élément transducteur qui assure en même temps le rôle d'amplificateur.

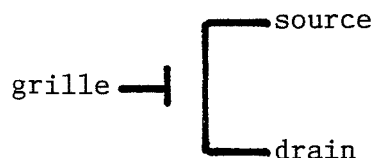
Pour décrire et pour étudier le fonctionnement d'un tel capteur, il peut apparaître judicieux de distinguer ces deux fonctions complémentaires et c'est pourquoi nous avons choisi de les décrire séparément.

## I-2 RAPPELS SUR LES TRANSISTORS MOS

Le transistor MOS à effet de champ, est devenu un composant extrêmement répandu dans l'industrie électronique depuis une dizaine d'années.

Il constitue actuellement l'élément fondamental des circuits intégrés à large échelle. Les principaux atouts sont alors son coût de fabrication très bas, ses très faibles dimensions (plusieurs milliers sur une puce) et sa consommation électrique très réduite. Grâce à ses qualités, ce composant est présent dans beaucoup d'objets usuels bon marché.

Pour l'électronicien, le transistor MOS est symbolisé de la manière suivante :



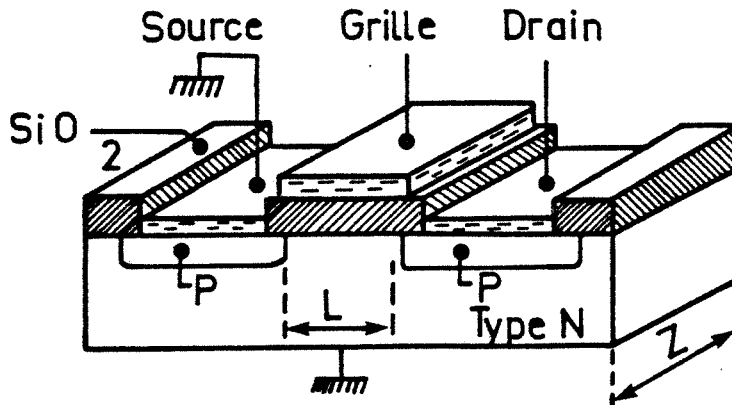
Il comporte trois électrodes : la grille, la source et le drain. La grille est l'électrode de commande du dispositif. Le dispositif est décrit dans la figure I-1.

Il s'agit d'un assemblage de trois couches constitué par une couche mince métallique, un oxyde de silicium et un semi-conducteur silicium.

A partir d'un substrat de silicium dopé de type N, on réalise deux zones semi-conductrices de type P. Ces deux zones sont métallisées en surface et constituent la source et le drain du transistor.

L'espace séparant ces deux zones est recouvert d'une couche mince de silice de 1000 à 2000 Angstroem d'épaisseur, elle-même métallisée à sa surface.

L'électrode ainsi obtenue constitue la grille et par suite l'électrode de commande du transistor.



SCHEMA DU TRANSISTOR MOS

Figure I-1

Le transistor ainsi obtenu est appelé transistor MOS à effet de champ de type PNP en raison des différents types de semi-conducteurs qui le constituent.

Il existe également des transistors de type NPN.

Qualitativement, le fonctionnement d'un transistor PNP peut être décrit de la manière suivante :

En régime normal de fonctionnement, les diodes source-substrat et drain-substrat sont polarisées en sens inverse. Lorsque aucune tension n'est appliquée sur la grille, le courant ne circule pas entre le drain et la source si ce n'est un courant de fuite relatif aux courants inverses des jonctions source-substrat et drain-substrat.

Lorsque une faible tension négative est appliquée sur la grille, il apparaît une zone dépeuplée de porteurs majoritaires (électrons) à l'interface silice - silicium. Pour des valeurs plus négatives de cette tension, il se forme une



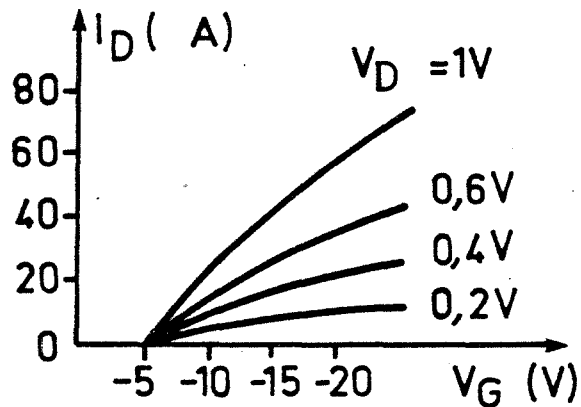
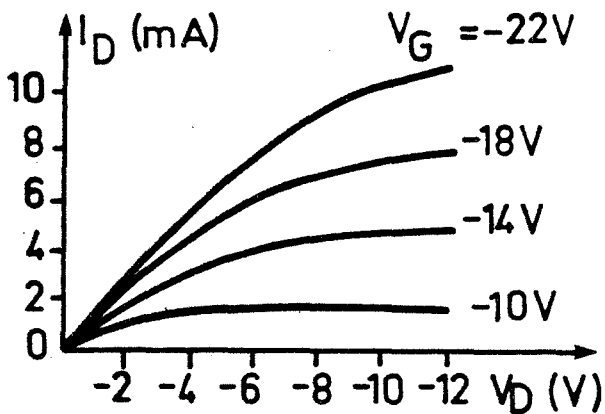
une zone d'inversion de type P qui crée un canal entre la source et le drain permettant ainsi le passage du courant. La conductance de ce canal varie en fonction de la tension appliquée sur la grille, d'où une variation du courant  $I_D$  circulant de la source vers le drain suivant la relation

$$I_D \approx \frac{Z \mu_N C_{ox}}{L} (V_G - V_T) \cdot V_D \quad (I.1) \text{ (Pour } I_D \text{ faible)}$$

Avec  $Z$  et  $L$  l'épaisseur et la largeur du canal,  $\mu_N$  est la mobilité des électrons dans le canal et  $C_{ox}$  est la capacité de l'oxyde par unité de surface.

$V_G$  et  $V_D$  sont les potentiels respectifs de la grille et du drain.  $V_T$  est la tension de seuil qui provoque l'apparition d'un canal conducteur.

Sur les figures I-2a et I-2b sont représentées les caractéristiques intensités en fonction de la tension de type  $I_D(V_D)$  et  $I_D(V_G)$  d'un transistor MOS à canal P.



I-2 a)

I-2b)

CARACTERISTIQUES TYPIQUES D'UN TRANSISTOR MOS A CANAL P  
LE SUBSTRAT ET LA SOURCE SONT RELIES A LA MASSE

Figures I-2

En ce qui nous concerne, un capteur de type MOS à grille de palladium est, comme son nom l'indique, un transistor MOS dont la grille est constituée d'une couche mince de palladium et dont l'épaisseur est de 1000 Angstroem environ.

De façon générale, la réponse électrique d'une telle structure est sensible à l'action de nombreux gaz hydrogénés.

Afin de mieux comprendre le fonctionnement d'un tel système en présence d'hydrogène pur, nous rappellerons brièvement certaines propriétés concernant le système palladium hydrogène.

### I-3 RAPPELS SUR LE SYSTEME PALLADIUM HYDROGENE

Le palladium (7) est un métal de transition qui possède des propriétés catalytiques très spécifiques. En particulier il est connu pour être un catalyseur d'hydrogénation, par exemple pour la transformation du benzène en cyclohexane.

Il présente en outre une très grande capacité pour adsorber, pour dissocier et pour dissoudre de l'hydrogène moléculaire gazeux. Cette propriété a été mise en évidence au siècle dernier par le chimiste GRAHAM.

Depuis, de très nombreuses études ont été menées sur le système palladium hydrogène en vue de nombreuses applications comme la catalyse ou le stockage de l'hydrogène.

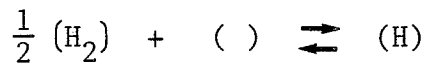
Parmi ces publications, un certain nombre de travaux concerne essentiellement l'aspect thermodynamique du système et ils sont généralement antérieurs à 1970.

Plus récemment, sont apparues des études concernant les cinétiques d'adsorption de l'hydrogène sur le palladium. Les auteurs s'intéressent alors aux propriétés de la surface du métal et aux mécanismes mis en jeu.

Aspect thermodynamique du système palladium hydrogène

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont pour la plupart issus de l'ouvrage F.A. LEWIS intitulé "The palladium hydrogen system" (8).

La dissolution de l'hydrogène dans le palladium peut s'écrire :



en adoptant la notation ( ) pour la phase gazeuse et ( ) pour les sites interstitiels.

$$\text{A l'équilibre : } K = \frac{(\text{H})}{\sqrt{P_{\text{H}_2}} \cdot ( )}$$

Ce système est divariant, cela signifie que la fraction d'hydrogène dissoute dans le métal dépend de la température et de la pression d'hydrogène gazeux, il s'agit alors de la phase  $\alpha$ .

En fait, il existe une limite de solubilité variable avec la température et à partir de laquelle il peut y avoir précipitation d'un hydrure de palladium  $\text{Pd}_2\text{H}$  noté phase  $\beta$  (figure I.3).

Pour une température inférieure à la température critique  $T_C$  ( $T_C \approx 295^\circ\text{C}$ ), l'existence des phases  $\alpha$  et ou  $\beta$  dépend des conditions de pression et par suite des quantités d'hydrogène dissoutes dans le métal.

Désignons par  $\theta$  le rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène dissous et le nombre d'atomes de palladium :  $\theta = \text{H/Pd}$ .

Lorsque  $\theta$  est suffisamment faible, on est dans la zone  $\alpha$  du système qui correspond à la dissolution de l'hydrogène dans le métal.

Lorsque la pression en hydrogène augmente,  $\theta$  croît jusqu'à une valeur  $\theta_1$  où il y a apparition d'hydrure de palladium, c'est-à-dire la phase  $\beta$  ; jusqu'à une teneur critique  $\theta_2$  pour laquelle tout l'hydrogène dissous est transformé en hydrure. Entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , la transformation s'opère à pression d'hydrogène constante.

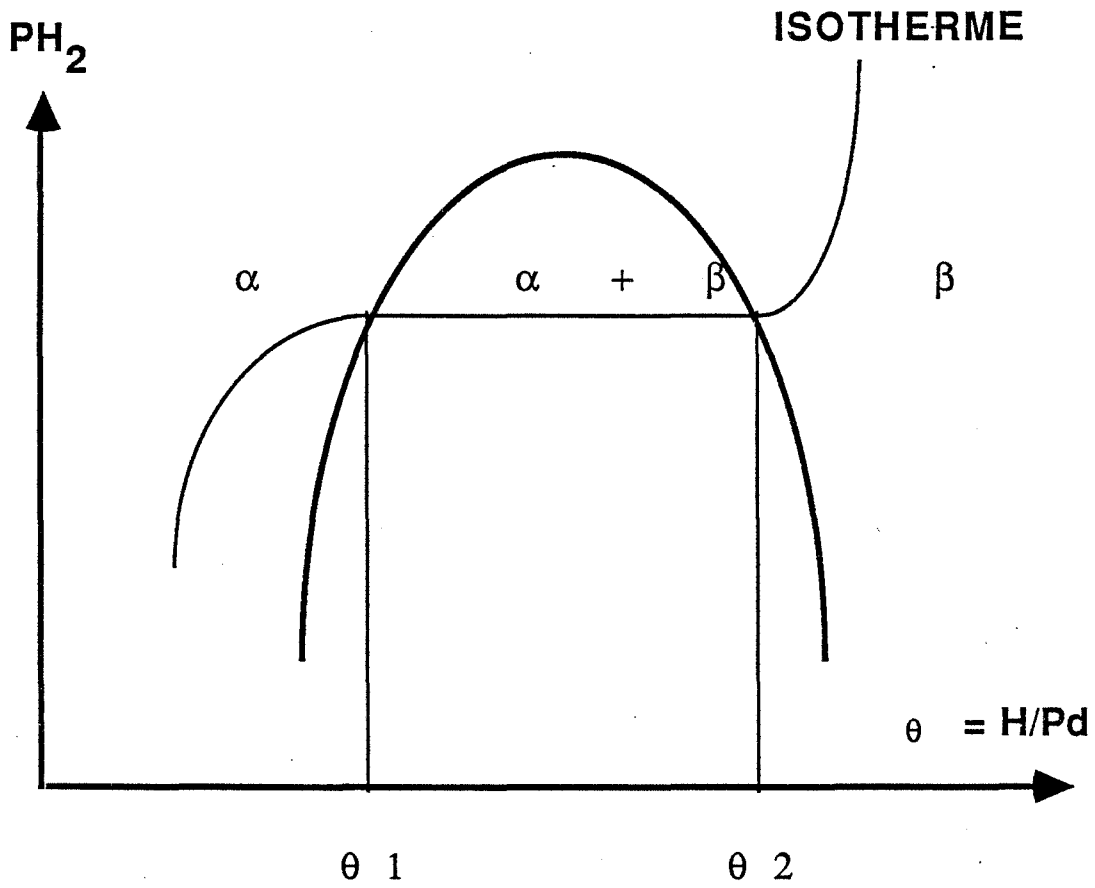


DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME  
PALLADIUM HYDROGENE

Figure I - 3

$\theta$  augmente avec la pression d'hydrogène et diminue avec la température. Cela est dû au fait que la dissolution du gaz dans le métal est exothermique, le  $\Delta H$  vaut environ  $-9$  kcal/mole (8).

Dans la zone  $\alpha$ , et pour des faibles valeurs de  $\theta$ , il est possible d'appliquer le modèle des solutions idéales (loi de SIEVERT) :

$$\theta = K_S \cdot \sqrt{P_{H_2}}$$

$K_S$  est la constante de SIEVERT qui dépend de la température :

$$K_S = K_{S_0} \exp \left( - \frac{\Delta H}{RT} \right) ; \Delta H \approx -9 \text{ kcal/mole}$$

Des auteurs ont déterminé les valeurs de cette constante, citons R.V. BUCUR (9) qui trouve  $K_S = 1,73 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1/2}$  à  $20^\circ\text{C}$  et H. ZUCHNER (10) qui trouve  $K_S = 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1/2}$  à  $23^\circ\text{C}$ .

La loi de SIEVERT qui fait intervenir la pression en  $P_H^{1/2}$  exprime le fait que l'hydrogène est dissocié avant d'être dissous par le palladium.

#### Modélisation du système palladium hydrogène à l'équilibre

De façon générale, et d'un point de vue thermodynamique, ce système peut être représenté par un modèle de solution régulière, c'est-à-dire que l'activité chimique  $a$  de l'hydrogène dissous est de la forme :

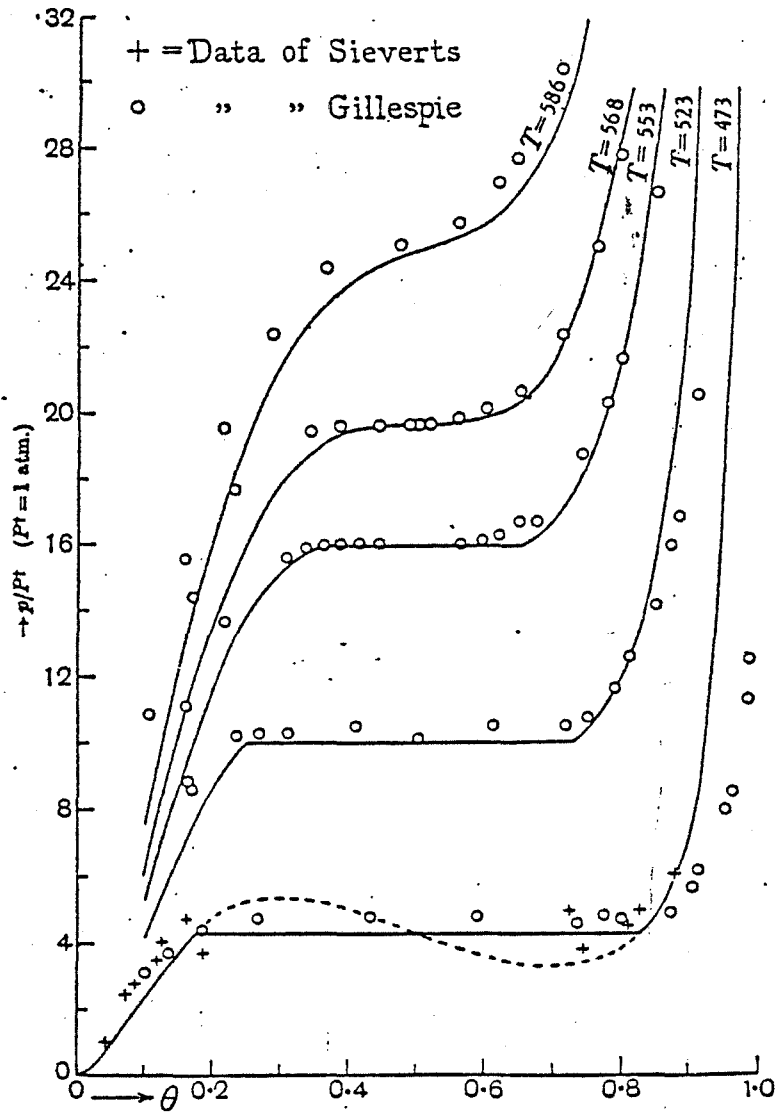
$$a = \theta \cdot \exp B (1 - \theta)^2$$

$B$  est une constante qui est liée à la température critique.

Ce modèle permet de rendre compte des deux phases observées  $\alpha$  et  $\beta$ . Il trouve ses sources dans les considérations de thermodynamique statistique (11).

DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME  
 PALLADIUM HYDROGENE (d'après [11])

*Solubility Isotherms for Hydrogen in Palladium*



Pressure-composition isotherms for hydrogen in palladium. The points are experimental, the curves calculated by Lacher. (Temperatures in °K.)

Figure I - 4

Ce modèle permet par ailleurs d'écrire des relations du type  $f(P,T,\theta) = 0$  qui représentent dans le diagramme de phase, les isothermes de dissolution de l'hydrogène.

Sur la figure I.4, nous pouvons constater la bonne cohérence entre ce modèle et les résultats expérimentaux.

Ces données thermodynamiques concernent essentiellement des résultats obtenus pour des pressions d'hydrogène relativement élevées ( $P_{H_2} > 1$  atm sur la figure I.4).

Il va de soi que les valeurs des pressions d'hydrogène exploitées par les capteurs sont beaucoup plus faibles : ceci a pour conséquence de nous limiter à la zone  $\alpha$  du système palladium hydrogène.

Plus récemment, des études cinétiques ont été menées sur le système palladium hydrogène et ce sont ces études qui présentent un intérêt particulier dans le cas qui nous concerne.

#### Aspects cinétiques des interactions de l'hydrogène avec le palladium

R.V. BUCUR a entrepris un certain nombre d'études cinétiques au sujet de l'adsorption de l'hydrogène sur le palladium métallique (12-16). Pour cela, il a utilisé des films minces de palladium ( $3 \cdot 10^{-5}$  cm d'épaisseur) déposé sur l'élément sensible d'une microbalance à quartz. La température du dispositif est de  $80^\circ\text{C}$  et la pression d'hydrogène varie de 266 à 9310 Pa.

La figure I.5 représente les cinétiques d'adsorption et de désorption qu'il obtient. Nous pouvons constater que ces phénomènes sont relativement rapides ; en effet, l'état stationnaire pour l'adsorption semble atteint après 400 s d'exposition au gaz.

Il semble y avoir réversibilité du phénomène en ce qui concerne la désorption à cette température.

ADSORPTION DE L'HYDROGENE SUR DES COUCHES  
MINCES DE PALLADIUM (d'après [13]).

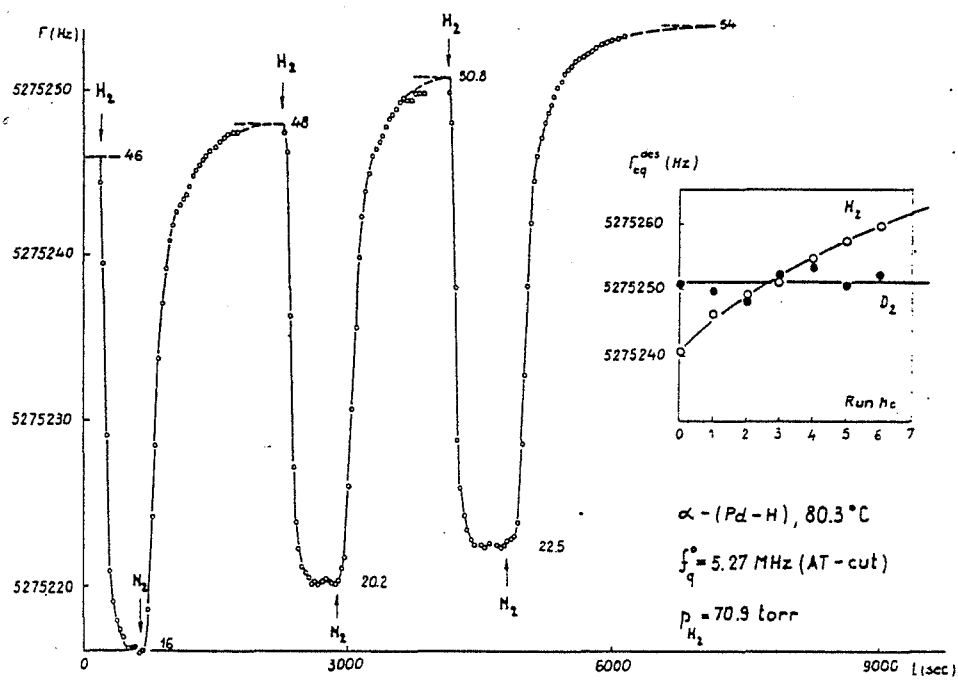


Fig. 1. The frequency shift of the PQCM during hydrogen sorption cycles at constant pressure. The inset: the effect of remanent elastic stresses on the desorption steady-state frequency values:  $H_2$  ( $\circ$ );  $D_2$  ( $\bullet$ ).



Néanmoins, ces résultats posent un certain nombre de questions au sujet de la reproductibilité des phénomènes.

R.V. BUCUR attribue la dérive des signaux obtenus à des contraintes élastiques qui agiraient sur la mesure de la balance.

Malgré leur intérêt, ces résultats sont critiquables dans la mesure où R.V. BUCUR ne connaît pas réellement l'état de surface de ses échantillons. En particulier, il ne tient pas compte d'une éventuelle contamination de la surface par des impuretés.

Parallèlement à R.V. BUCUR, H. CONRAD a étudié de manière plus fondamentale l'adsorption de l'hydrogène sur des monocristaux de palladium (17-19). Ces études ont été menées dans des enceintes ultravides ( $P < 10^{-8}$  Pa) où l'on peut générer de très faibles pressions d'hydrogène, de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa et les quantités adsorbées sont alors très faibles.

Par thermodésorption (17), il a pu analyser l'hydrogène ainsi fixé sur la face (110) du palladium. Le pic se situe à 95°C environ et H. CONRAD en déduit une énergie d'activation de désorption de 96 k.J/mole.

Par spectrométrie AUGER, H. CONRAD a pu mettre en évidence la présence d'impuretés à la surface de ses échantillons. Avant de procéder à l'adsorption de l'hydrogène, il bombarde la surface avec des ions argon accélérés sous 400 eV pour éliminer les espèces contaminantes, en l'occurrence le carbone et le soufre.

M.G. CATTANIA (20) a analysé, par thermodésorption sous ultra vide, l'hydrogène adsorbé sur la face (110) du palladium entre 130 et 273 K et pour des pressions de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa. Dans son cas, la thermodésorption a montré plusieurs types d'hydrogène à la surface puisque des pics apparaissent à 150, 220 et 300 K.

N. Van HIEV (21) a utilisé du palladium polycristallin. Il a analysé l'hydrogène adsorbé sous  $10^{-6}$  Pa à 300 K. Il observe un pic unique de thermo-

désorption vers 340 K. Malgré ce simple pic, il a pu mettre en évidence quatre états différents d'hydrogène adsorbé à la surface par E.S.D. (Electron Stimulated Desorption).

Ces quelques résultats montrent la complexité de ces phénomènes, de plus, ces trois derniers auteurs insistent sur la nécessité d'avoir des surfaces exemptes d'impuretés pour avoir des résultats reproductibles. Les impuretés sont le plus souvent du carbone et du soufre ; elles proviennent du matériau lui-même et d'une éventuelle pollution du solide par la phase gazeuse.

L'élimination de ces impuretés est assez délicate, certains utilisent des traitements thermiques sous ultra vide (22). D'autres bombardent la surface du palladium avec des ions argon accélérés pour décaper la surface (23,24).

Des méthodes chimiques qui consistent en des traitements sous faible pression d'oxygène puis d'hydrogène à des températures allant de 200°C à 500°C, peuvent être utilisées. Le traitement sous oxygène permet d'éliminer le carbone en l'oxydant. L'hydrogène, quant à lui permettrait de supprimer les traces d'oxygène qui résulteraient du premier traitement.

Pour arriver à une décontamination significative, les auteurs combinent le plus souvent ces différents traitements (25). Après quoi, il est vital de conserver la surface sous un vide résiduel de l'ordre de  $10^{-8}$  Pa si l'on veut éviter que celle-ci ne soit à nouveau contaminée par les constituants les plus actifs du vide résiduel.

De telles conditions de pression ne sont pas envisageables pour un capteur à gaz pendant son fonctionnement normal puisque celui-ci doit, par définition, être plongé dans une atmosphère gazeuse constituée de nombreux éléments. La simple présence de l'oxygène de l'air peut modifier la surface du palladium et il est alors évident que les résultats obtenus par certains auteurs (17-21) ne sont pas extrapolables au palladium du capteur MOS.

Après avoir résumé les principales propriétés du système palladium hydrogène et expliqué le principe de fonctionnement du transistor MOS, il nous reste à comprendre le comportement d'une telle structure en présence de gaz et dans le cas où le métal est constitué par une couche mince de palladium.

#### I-4 DETECTION DE L'HYDROGENE A PARTIR DU CAPTEUR MOS A GRILLE DE PALLADIUM

##### I-4-1 Historique du capteur

Ce type de capteur doit grandement son existence à l'électronique moderne qui a donné naissance au transistor MOS (voir paragraphe I-2). Nous savons que ce type de composant est désormais très intéressant du point de vue technologique et économique. Il pouvait apparaître judicieux de l'exploiter pour d'autres types d'applications mettant en jeu des variations de potentiel sur la grille du transistor. Les variations de potentiel peuvent être d'origine chimique ou électrochimique par exemple.

Au début des années 1970, BERVELD (26) fut le premier à réussir cette adaptation. Il décrit alors un transistor à effet de champ de type MOS sensible à la présence d'ions  $H^+$  et  $Na^+$  en solution. Dans une telle structure, la métallisation de la grille est remplacée par l'électrolyte (27).

Dans ce cas très simple, la grille est absente et l'isolant peut fonctionner comme une membrane en verre sensible au pH et aux ions alcalins. A travers la couche mince isolante, la surface est couplée par capacité à la zone du canal semi-conducteur qui relie électriquement les contacts de source et de drain.

Ce type de capteur a évolué et il constitue désormais une famille : celle des I.S.F.E.T. (Ion Sensitive Field Effect Transistor). En déposant sur la silice, des membranes sensibles à certains ions, il est possible de réaliser des capteurs ioniques spécifiques pour un ion particulier : des pH-mètres ont ainsi été construits (28).

En 1975, LUNDSTROEM (29) décrit un transistor MOS à grille de palladium sensible à la présence d'hydrogène gazeux. L'originalité de ce dispositif réside dans l'utilisation d'un métal qui possède une grande aptitude à adsorber et à dissoudre l'hydrogène et qui constitue la grille du transistor.

Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés pour mieux comprendre et améliorer ce capteur (30-33). Certains auteurs ont cherché à étendre son fonctionnement à d'autres gaz hydrogénés ; c'est le cas avec l'ammoniac grâce aux travaux de SPETZ (34), ou avec l'hydrogène sulfuré (35).

D'autres chercheurs souhaitent étendre son fonctionnement à des gaz non hydrogénés comme le monoxyde de carbone (36,37).

#### I-4-2 Principe de fonctionnement du capteur

Pour interpréter l'action de l'hydrogène sur le capteur, LUNDSTROEM propose le modèle suivant.

L'hydrogène absorbé sous forme atomique pénètre dans le métal sous forme dissoute pour atteindre par diffusion l'interface oxyde palladium. En raison des valeurs différentes qui existent entre l'électronégativité de l'hydrogène (2,2 eV) et du palladium (1,35 eV), il se crée à cette interface une couche dipolaire qui modifie la tension de seuil  $V_T$  du transistor et par suite ses caractéristiques électroniques.

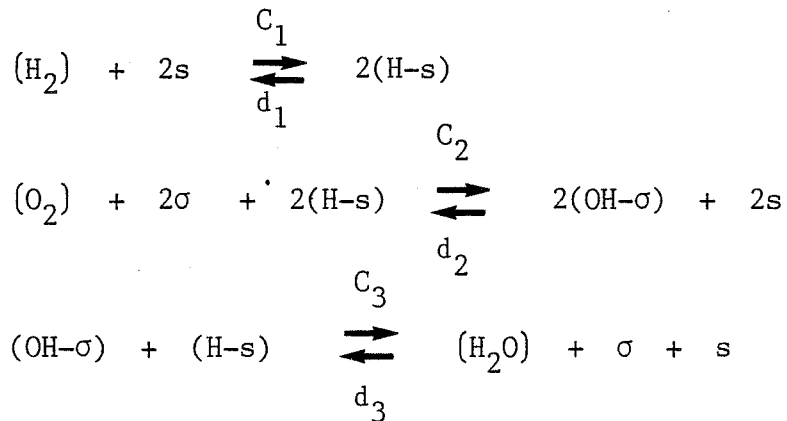
#### Modèle mathématique de LUNDSTROEM

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'hydrogène s'adsorbe sous forme atomique sur des sites "s" qui lui sont propres,
- l'hydrogène adsorbé peut soit :
  - . se dissoudre dans le métal, puis diffuser pour aller se polariser à l'interface métal oxyde,

. soit réagir avec l'oxygène gazeux pour donner un groupement OH adsorbé sur un site de type  $\sigma$ . Enfin le groupement (OH- $\sigma$ ) se combine avec (H-s) pour donner de l'eau qui se désorbe.

Ces réactions peuvent s'écrire de la manière suivante :



En négligeant les réactions inverses liées aux constantes cinétiques  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$ , et en supposant le même nombre de sites commun d'adsorption pour H et pour OH, on obtient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = C_1 \cdot (\text{H}_2) \cdot (1-\theta)^2 - C_2 \cdot (\text{O}_2) \cdot \theta^2 \cdot (1-\phi)^2 - C_3 \cdot \phi \cdot \theta \quad (\text{I-2})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = C_2 \cdot (\text{O}_2) \cdot \theta^2 \cdot (1-\phi)^2 - C_3 \cdot \theta \cdot \phi \quad (\text{I-3})$$

où  $\theta$  et  $\phi$  représentent respectivement les taux d'occupation des sites s et  $\sigma$ .

Pour l'état stationnaire,  $\partial \theta / \partial t = \partial \phi / \partial t = 0$  et en supposant que  $\phi \ll 1$ , il vient

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left( \frac{C_1}{2C_2} \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \quad (\text{I-4})$$

LUNDSTROEM fait ici l'hypothèse que l'hydrogène adsorbé sur le palladium est en équilibre avec celui adsorbé à l'interface métal oxyde. Ceci est justifié

par le fait que l'épaisseur de la couche mince métallique est très faible et ceci implique une diffusion extrêmement rapide d'une face à l'autre.

La différence de potentiel  $\Delta V$  créée par la couche dipolaire que constitue les atomes d'hydrogène adsorbés à l'interface métal oxyde s'écrit :

$$\Delta V = \mu \cdot N \cdot \frac{\theta}{\epsilon_0} \quad (\text{I-5})$$

avec  $N$ , le nombre total de sites d'adsorption par unité de surface à l'interface externe ;  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide.  $\mu$  est le moment dipolaire de l'hydrogène adsorbé à l'interface interne et il peut s'exprimer par :

$$\mu = q \cdot d_i$$

où  $d_i$  est la distance qui sépare les deux charges  $q$  du dipôle.

En fait,  $\Delta V$  s'identifie à  $\Delta V_T$  qui représente l'écart à la tension de seuil exploitée pour le fonctionnement normal du transistor et qui a été défini au paragraphe I-2.

Lorsque les sites  $s$ , équivalents à l'interface interne sont occupés,  $\theta = 1$  et la variation maximale s'écrit :

$$\Delta V_{T_{\max}} = \frac{\mu \cdot N}{\epsilon_0} \quad (\text{I-6})$$

La variation de tension de seuil  $\Delta V_T$  en fonction de  $\theta$  peut alors s'écrire :

$$\Delta V_T = V_{T_{\max}} \cdot \theta \quad (\text{I-7})$$

En reportant dans (I-7) la valeur de  $\theta$  déduite de l'équation (I-4), on obtient l'expression qui relie la réponse électrique  $\Delta V_T$  du capteur aux pressions d'hydrogène et d'oxygène par :

$$\frac{1}{\Delta V_T} = \frac{1}{\Delta V_{T_{\max}}} + \frac{1}{\Delta V_{T_{\max}}} \cdot \left\{ 2 \cdot \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \right\}^{1/2}$$

Cette relation montre que le terme  $1/\Delta V_T$  est une fonction linéaire de  $(P_{O_2}/P_{H_2})^{1/2}$ , la pente à l'origine  $1/\Delta V_{T_{\max}}$  permet de remonter à la valeur du nombre sites d'adsorption  $N$  si l'on connaît  $\mu$  grâce à la relation (I-6).

Ce modèle est intéressant car il permet de schématiser l'ensemble des mécanismes physico-chimiques qui peuvent se produire sur une telle structure en présence d'hydrogène dilué dans de l'air.

Néanmoins, il ne permet pas d'expliquer tous les phénomènes observés sur le capteur comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

#### I-4-3 Problèmes posés par le fonctionnement du capteur et but de la présente étude

Dans le paragraphe précédent, nous avons explicité le modèle proposé par LUNSTROEM. Il s'agit d'un cas idéal pour lequel les phénomènes mis en jeu se limitent à l'adsorption puis à la diffusion de l'hydrogène et à la formation d'eau avec l'oxygène gazeux à l'interface externe de la grille de palladium.

En fait, l'utilisation d'une telle structure pour la détection du gaz hydrogène fait apparaître un certain nombre d'anomalies en aucun cas compatibles avec les relations établies au paragraphe précédent.

Des expériences de longue durée mettent en effet en évidence une évolution du signal détecté au cours du temps. Ce phénomène de dérive, observé sur de longues périodes d'exposition aux gaz ne semble pas avoir été interprété jusqu'à présent. Il en est de même en ce qui concerne les effets de mémoire dus à une mauvaise réversibilité du capteur.

Enfin, la reproductibilité des signaux qui constitue une qualité essentielle pour une application de type capteur, s'avère peu satisfaisante, tout au moins au cours des premières mesures.

De tels phénomènes peuvent être la conséquence de la multiplicité et de la variété des états de surface du palladium. Nous avons vu en effet que l'hydrogène adsorbé sur le palladium pouvait avoir, par exemple, plusieurs états énergétiques. Ces différents états, susceptibles d'évoluer avec la nature de la phase gazeuse environnante ou avec la température, ne sont pas généralement pris en compte dans les modèles théoriques. Parmi ces états de surface, il faut bien sûr tenir compte des impuretés souvent présentes dans les métaux.

Tout cela implique donc des phénomènes relativement complexes aux interfaces et à l'interface externe en particulier. Cet aspect des choses a d'ailleurs déjà été abordé pour d'autres types d'applications.

En matière de fusion thermonucléaire par exemple où l'on souhaite parfaitement contrôler ou limiter la diffusion de l'hydrogène à travers les parois de certains réacteurs (38-40). Cela est vrai aussi pour la séparation des isotopes de l'hydrogène (41-43) comme pour la fragilisation et la rupture de certains aciers par l'hydrogène.

Il ressort de ces études que finalement, la diffusion de l'hydrogène dans les métaux est assez mal connue et que l'influence des états de surface sur la perméation de ce gaz l'est encore moins.

On note à ce propos, des propositions contradictoires.

Pour certains auteurs (44), les impuretés présentes à la surface d'une membrane métallique ne peuvent que diminuer la vitesse de perméation, car les sites sont ainsi occupés et ne sont plus disponibles pour l'hydrogène. Ce type de modèle constitue un progrès par rapport aux précédents (45-48), car il permet de dépasser le cas simplifié du régime pur de diffusion.

Par contre, A. ANTONIAZZI (38) a observé sous de très faibles pressions d'hydrogène, l'effet inverse : pour lui, la perméation de ce gaz à travers le palladium est accélérée lorsque l'on recouvre sa surface avec du carbone.



Ici les impuretés n'ont plus un rôle inhibiteur, mais un rôle accélérateur. Une telle influence pouvait selon l'auteur, être attribuée à une modification des barrières d'activation que doit franchir la particule (39). Ces barrières étant plus faibles en présence de carbone.

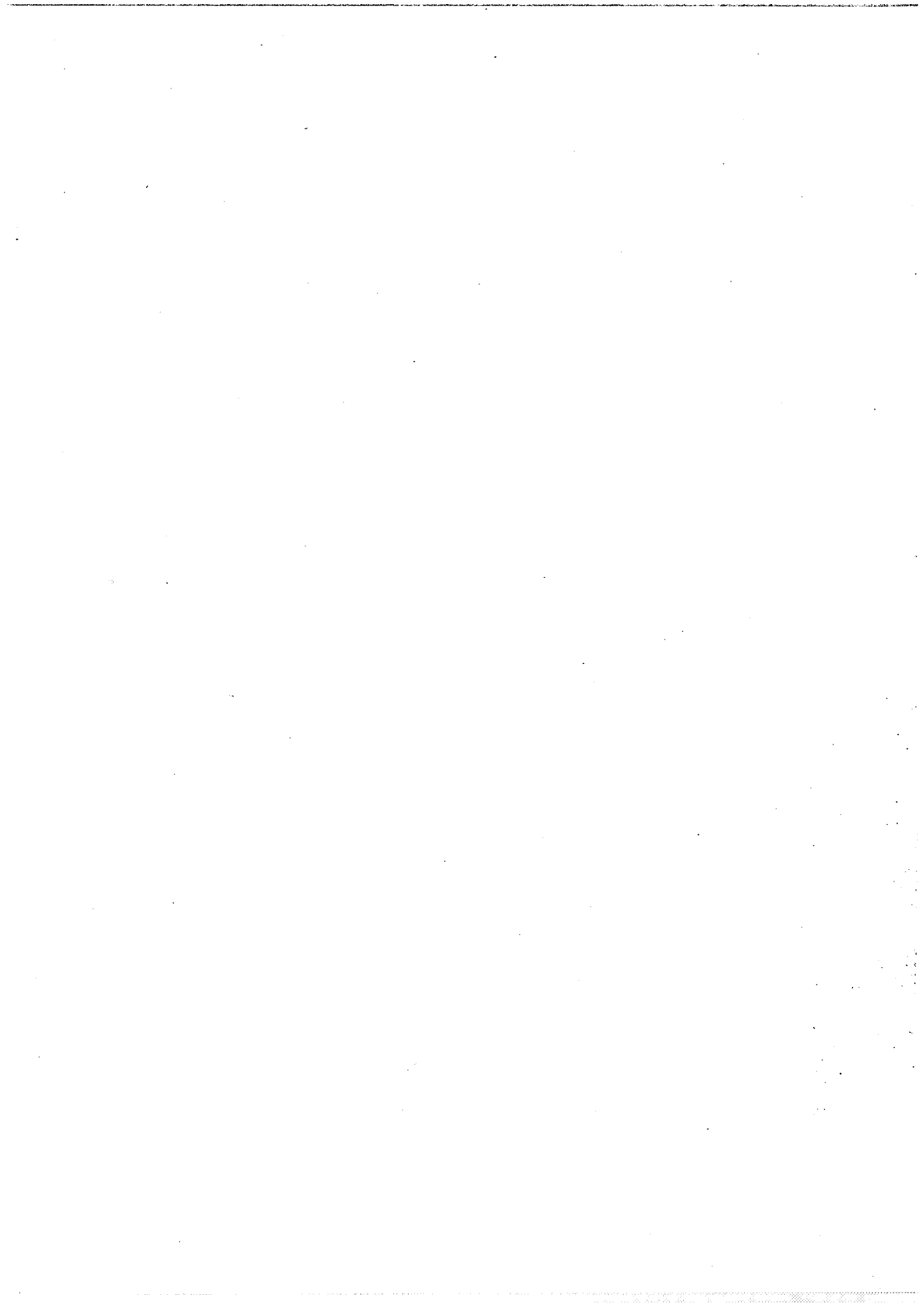
En matière de capteur, le système palladium hydrogène est toujours étudié à partir ou sur le transistor MOS. L'élément sensible est alors associé au transducteur et cela ne permet pas toujours d'appréhender avec rigueur le comportement du métal.

C'est dans cette optique que nous avons envisagé d'étudier la perméation de l'hydrogène à travers des feuilles minces de palladium et cela dans un domaine de pression et de température compatibles avec l'exploitation d'un capteur.

Compte tenu de l'influence de certaines impuretés mentionnées par différents auteurs, nous avons attaché beaucoup d'importance à ce problème.

Pour aborder ce genre d'études dans de très bonnes conditions expérimentales, nous avons été amené à réaliser ou à exploiter un certain nombre de dispositifs que nous allons décrire.





## **CHAPITRE II**

**\* \* \***

## **DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET APPAREILLAGE**



## Chapitre II

### DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET APPAREILLAGE

Afin de mener à bien une étude sur la perméation de l'hydrogène à travers le palladium, il était indispensable de se définir un type d'échantillon et un dispositif de mesure.

#### II-1 CHOIX D'UN TYPE D'ECHANTILLON

La solution idéale aurait consisté à utiliser des échantillons sous forme de couches minces comparables à celles déposées sur les éléments de la structure MOS avec tout ce que cela comporte au niveau des interactions avec la silice en particulier.

Il va de soi qu'une telle solution ne peut-être que théorique car les échantillons doivent répondre à un certain nombre de critères :

- avoir une bonne tenue mécanique,
- avoir une bonne tenue en température,
- être représentatifs du palladium et non du support le cas échéant,
- être adaptés au niveau de la sensibilité des différents appareillages utilisés au cours de cette étude.

Deux possibilités s'offrent alors :

La première consiste à utiliser des feuilles de palladium aussi minces que possible pour minimiser les effets de volume. Cette solution possède l'avantage de fournir directement des échantillons après simple découpe dans une feuille du métal et elle permet de répondre à la plus grande partie des

critères évoqués précédemment. Ces échantillons sont difficilement manipulables et analysables à différentes températures.

Nous les avons adoptés pour la plus grande partie de cette étude.

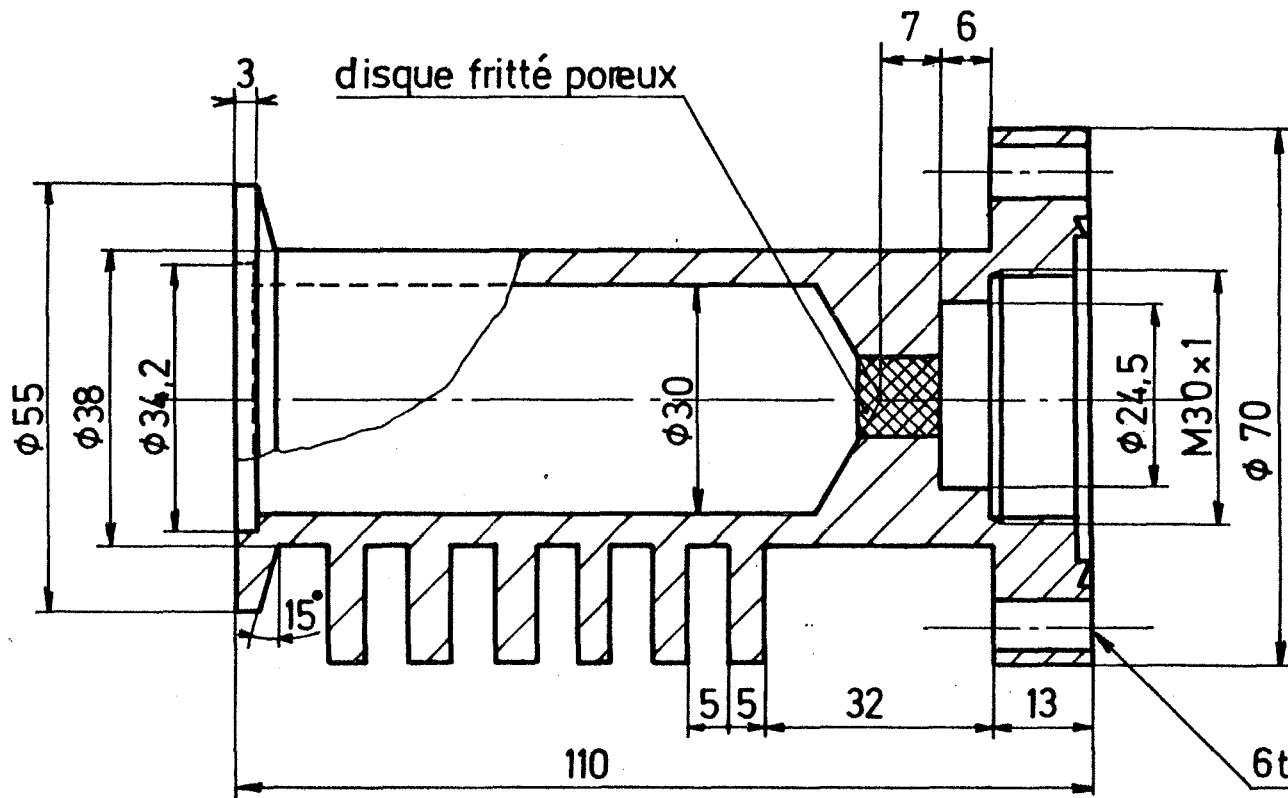
Dans ce cas, nous avons opté pour un matériau fabriqué par la société Lyon-Allemand. Le métal se présente sous la forme de feuilles de dimensions 50 x 50 x 0,1 mm et la pureté affichée est de 99,95 %. Il s'agit en fait d'une analyse globale et il nous a paru intéressant d'analyser les impuretés de surface à partir de la spectrométrie AUGER. Ces résultats seront évoqués en détail dans le Chapitre III, mais il est déjà intéressant de mentionner que les teneurs en soufre ou en carbone peuvent évoluer d'une feuille à l'autre.

Cette information nous a conduit à comparer uniquement des résultats concernant les échantillons provenant de deux feuilles identiques et préalablement sélectionnées.

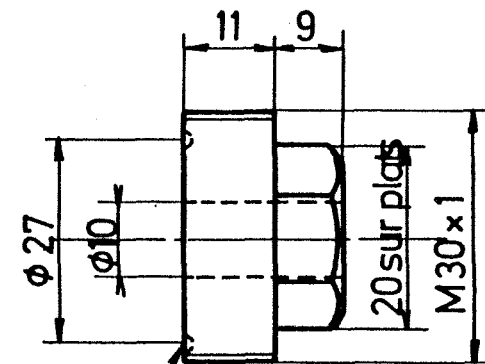
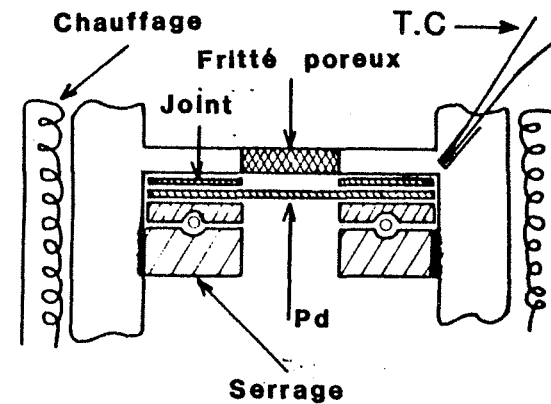
Il est à noter que les teneurs en impuretés de ces métaux augmentent avec la finesse des feuilles de palladium. Ce résultat peut provenir du nombre de laminages nécessaires pour obtenir l'épaisseur désirée. Chaque opération de laminage pouvant être source de contamination de la surface.

La deuxième solution pour la préparation de nos échantillons est axée sur l'élaboration d'une couche mince de palladium. Il se pose alors le choix d'un support aussi inerte que possible, transparent à l'hydrogène et ayant une bonne tenue en température. Cette solution n'a pas été immédiate et elle nous a demandé un certain nombre d'essais avant d'obtenir une réponse satisfaisante à notre problème.

Il s'agit d'un dépôt de palladium obtenu par évaporation thermique sur une membrane de téflon. Ces dépôts sont extrêmement fragiles, peu adhérents et difficilement manipulables. Toutefois, ce type d'échantillon a pu être exploité pour quelques expériences et les résultats obtenus se sont avérés extrêmement profitables pour ce travail.



Pièce en inox



suivant butée à billes  $\phi_{ext} 24$   
 $\phi_{int} 10$

Ecrou 6 pans en bronze

CELLULE DE PERMEATION

Figure II - 1



## II-2 DISPOSITIF DE MESURE DE LA DIFFUSION DE L'HYDROGENE A TRAVERS UNE MEMBRANE DE PALLADIUM

Dès le début de cette étude, nous nous sommes fixés comme but de suivre de manière continue la perméation de l'hydrogène à travers une feuille mince de palladium et cela pour différentes valeurs de la température, c'est-à-dire de l'ambiante à 300°C.

Pour réaliser cet objectif, nous avons conçu une cellule de perméation originale dont le principe de base est la réalisation de deux chambres parfaitement étanches et séparées entre elles par une membrane de palladium.

La conception est telle que le démontage de la cellule est simple et cela permet de remplacer facilement les échantillons.

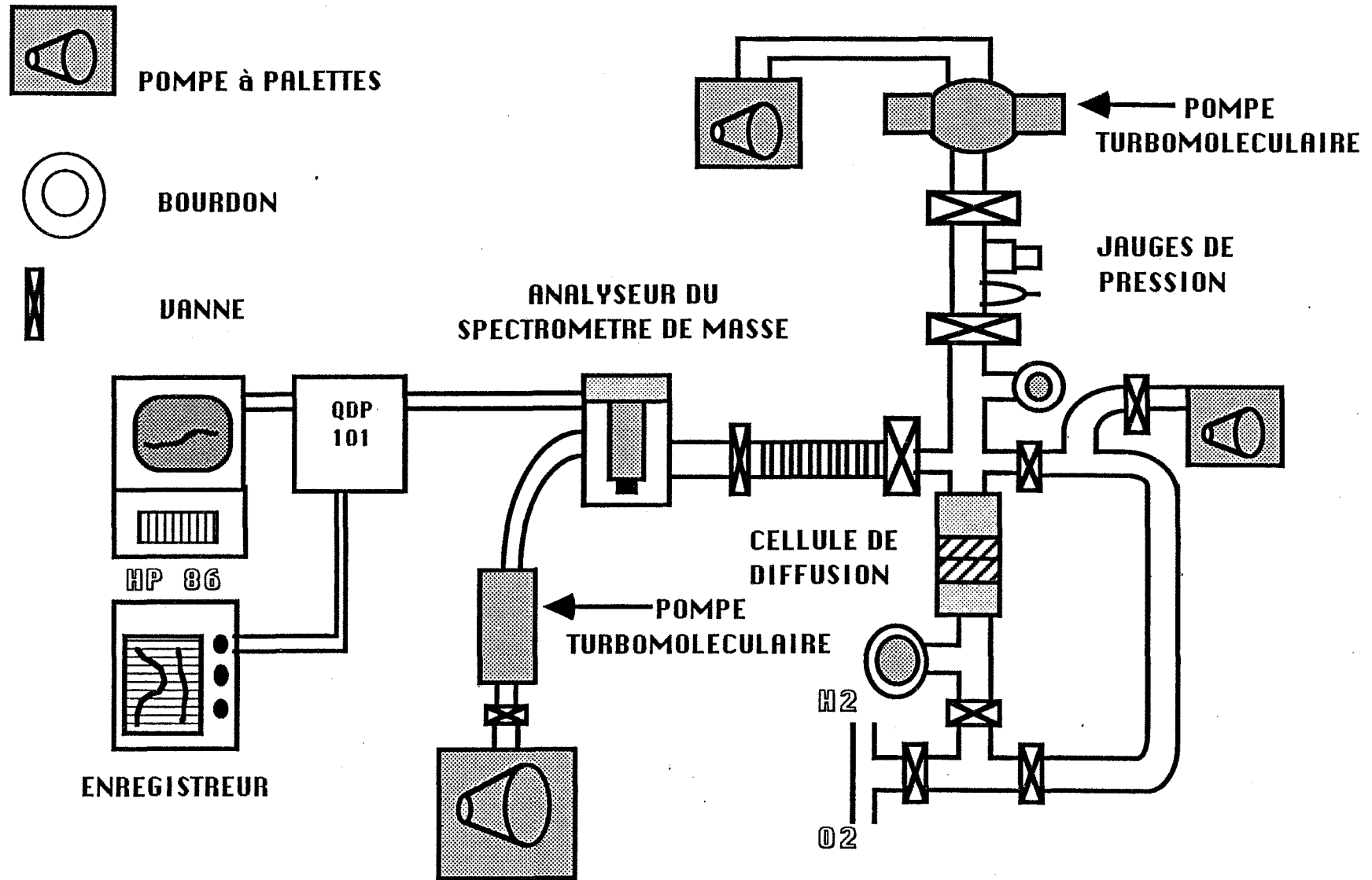
### II-2-1 La cellule de diffusion

Le détail de la figure II-1 permet de repérer la membrane de palladium qui est serrée contre un joint annulaire en téflon par l'intermédiaire d'une butée à billes. Cette dernière est elle-même pressée contre la feuille de palladium au moyen d'un écrou en bronze vissé dans le corps massif de la cellule. Nous avons choisi d'utiliser un écrou en bronze car c'est un matériau autolubrifiant. Il permet ainsi de s'affranchir de l'utilisation de tout autre lubrifiant liquide ou solide susceptible de contaminer l'échantillon.

Le délicat problème de l'étanchéité au niveau de la membrane de perméation est résolu grâce au joint plat en téflon de 0,1 mm d'épaisseur.

Ce matériau possède les avantages suivants :

- il est résistant mécaniquement et il est stable du point de vue chimique jusqu'à 270°C,
- il est légèrement déformable et il peut donc compenser les défauts de planéité entre la membrane et la surface portante de la cellule, d'où une meilleure étanchéité,
- il est relativement étanche aux gaz et en particulier dans cette configuration géométrique.



DISPOSITIF DE MESURE DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE

Figure II - 2

Le fritté poreux a pour rôle de supporter la membrane qui a tendance à se déformer sous l'action des différences de pressions qui peuvent exister entre les deux chambres. La porosité est telle qu'il laisse passer les molécules gazeuses diffusantes (son diamètre est de 10 mm).

La température du palladium est mesurée au moyen d'un thermocouple Chromel-Alumel glissé dans un orifice circulaire qui aboutit près de l'échantillon. Une pâte à base de silicone permet d'améliorer le contact thermique entre le thermocouple et l'acier de la cellule.

Le chauffage de l'ensemble est assuré par un collier chauffant fabriqué sur mesure par la Société CETAL à Lyon. La densité de puissance de  $8 \text{ W/cm}^2$  suffit à porter l'ensemble à des températures de l'ordre de  $300^\circ\text{C}$ .

Un thermocouple Chromel-Alumel intégré à ce collier sert de mesure à un régulateur de température Microcor CORECI. La température est ainsi constante au niveau de l'échantillon avec une précision de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Cette cellule est montée dans un ensemble qui constitue le dispositif de mesure de la diffusion. Ce dispositif (figure II-2) comprend deux groupes de vide, composés chacun d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire, d'un analyseur de gaz, d'un système de communication entre les deux chambres de la cellule et des appareils d'enregistrement.

De façon générale, le principe de fonctionnement de la cellule est d'injecter un gaz dans la chambre inférieure que nous appellerons chambre I et d'analyser en continu le gaz présent dans la chambre supérieure ou chambre II.

La détection du gaz peut-être réalisée de différentes façons par chromatographie, par jauge de pression ou par spectrométrie de masse.

Nous avons choisi d'utiliser un spectromètre de masse.

SCHEMA DE PRINCIPE DU SPECTROMETRE DE MASSE

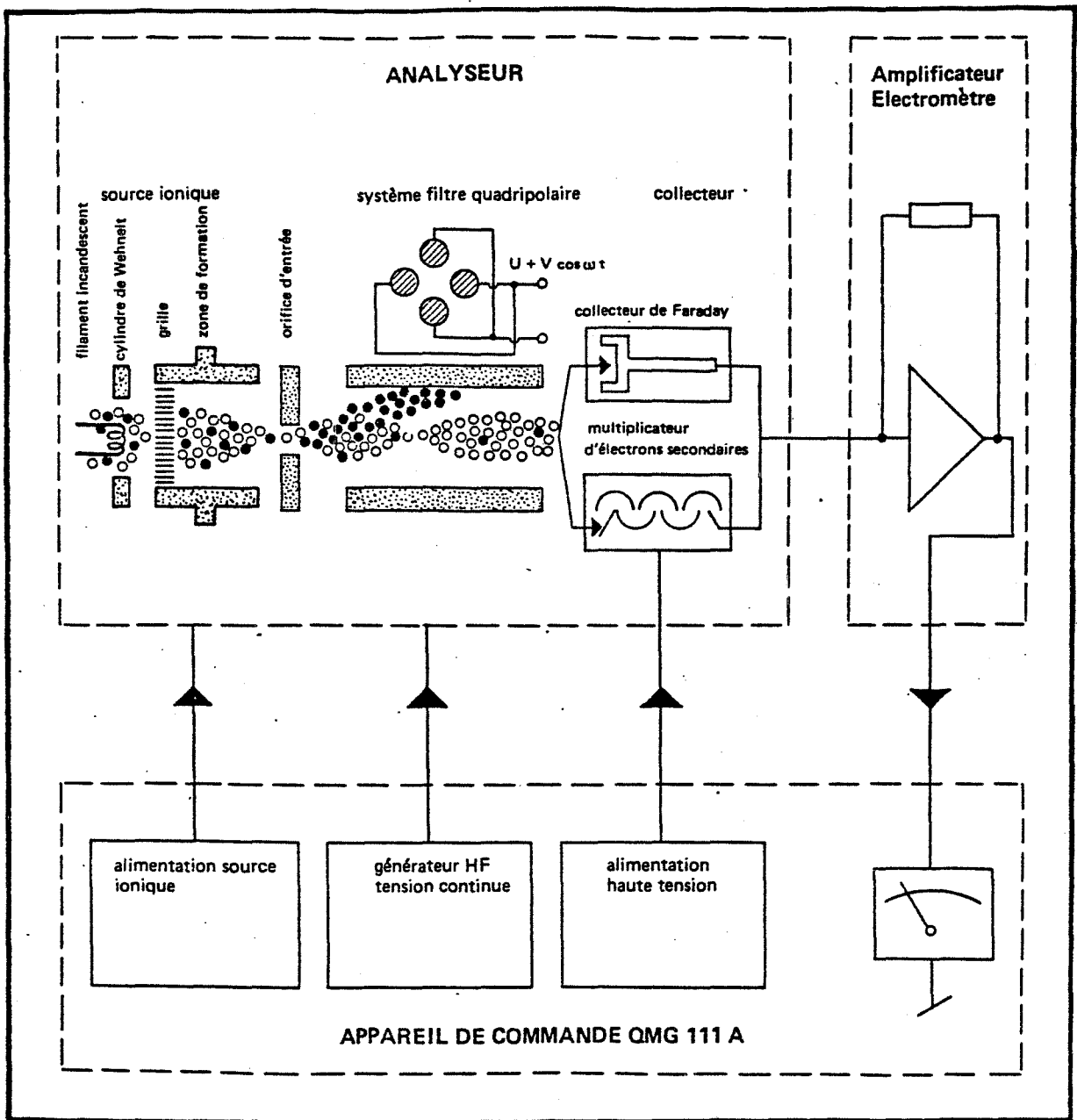


Figure II - 3

## II-2-2 Principe et fonctionnement du spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est un appareil de mesure extrêmement sensible qui peut détecter de manière sélective et quantitative en continu des molécules de gaz en fonction de leur masse. L'élément sensible doit être plongé dans une enceinte où la pression résiduelle ne doit pas dépasser  $10^{-2}$  Pa.

Deux spectromètres de masse BALZERS de type quadripolaire sont actuellement exploitables dans le laboratoire. Il s'agit d'un spectromètre QMG 064 et d'un spectromètre QMG 111. Leurs principes de base sont identiques, si ce n'est au niveau du choix du détecteur ionique. Le schéma de principe du QMG 111 est illustré sur la figure II-3.

Il comporte trois parties que nous allons décrire :

### 1°) la source ionique

Elle a pour rôle d'ioniser positivement les molécules de l'atmosphère résiduelle à analyser. Pour cela, un filament incandescent est porté à un potentiel négatif (cathode). Il émet des électrons qui sont canalisés par le cylindre de WEHNETL, puis accélérés par une grille portée à un potentiel négatif. Après la traversée de cette grille, les électrons possèdent une forte énergie cinétique et ils bombardent les molécules gazeuses présentes dans la zone de formation des ions. Il y a alors ionisation et parfois fragmentation des molécules gazeuses. Par exemple, la molécule d'oxygène pourra donner deux types d'ions à savoir  $O_2^+$  et  $O^+$ , le rapport entre ces deux espèces est de l'ordre de 0,18. Les ions formés sont à leur tour dirigés vers le système de filtre quadripolaire (figure II-4).

### 2°) Le filtre quadripolaire

Il est constitué de quatre barreaux associés deux par deux. Il a pour rôle de sélectionner les ions en fonction de leur rapport  $m/e$ ,  $m$  étant la masse de l'ion considéré et  $e$  sa charge positive d'ionisation. Sur chaque paire constituée par les barreaux situés dans les positions opposées par rapport à l'axe du quadripole, l'électronique de commande impose une tension de la forme  $U + V \cdot \cos \omega t$ . Cette tension est la somme d'une tension continue  $U$

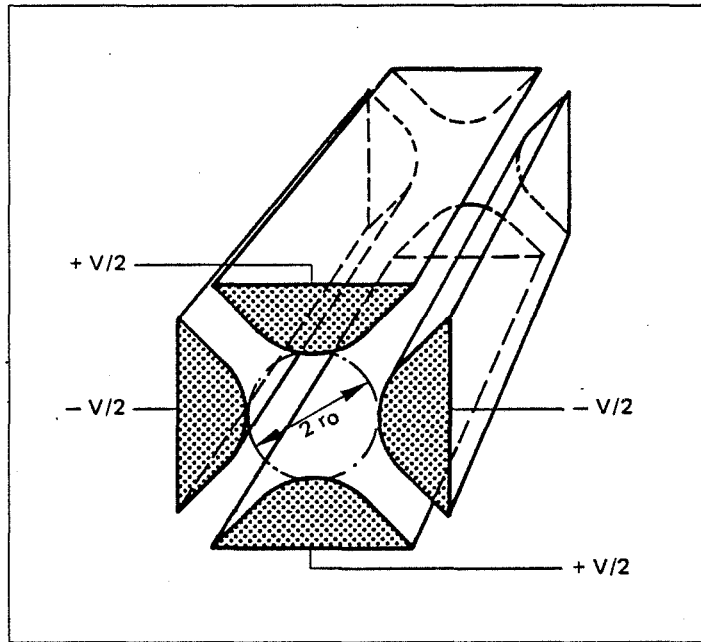


Figure II - 4 : Filtre quadripolaire

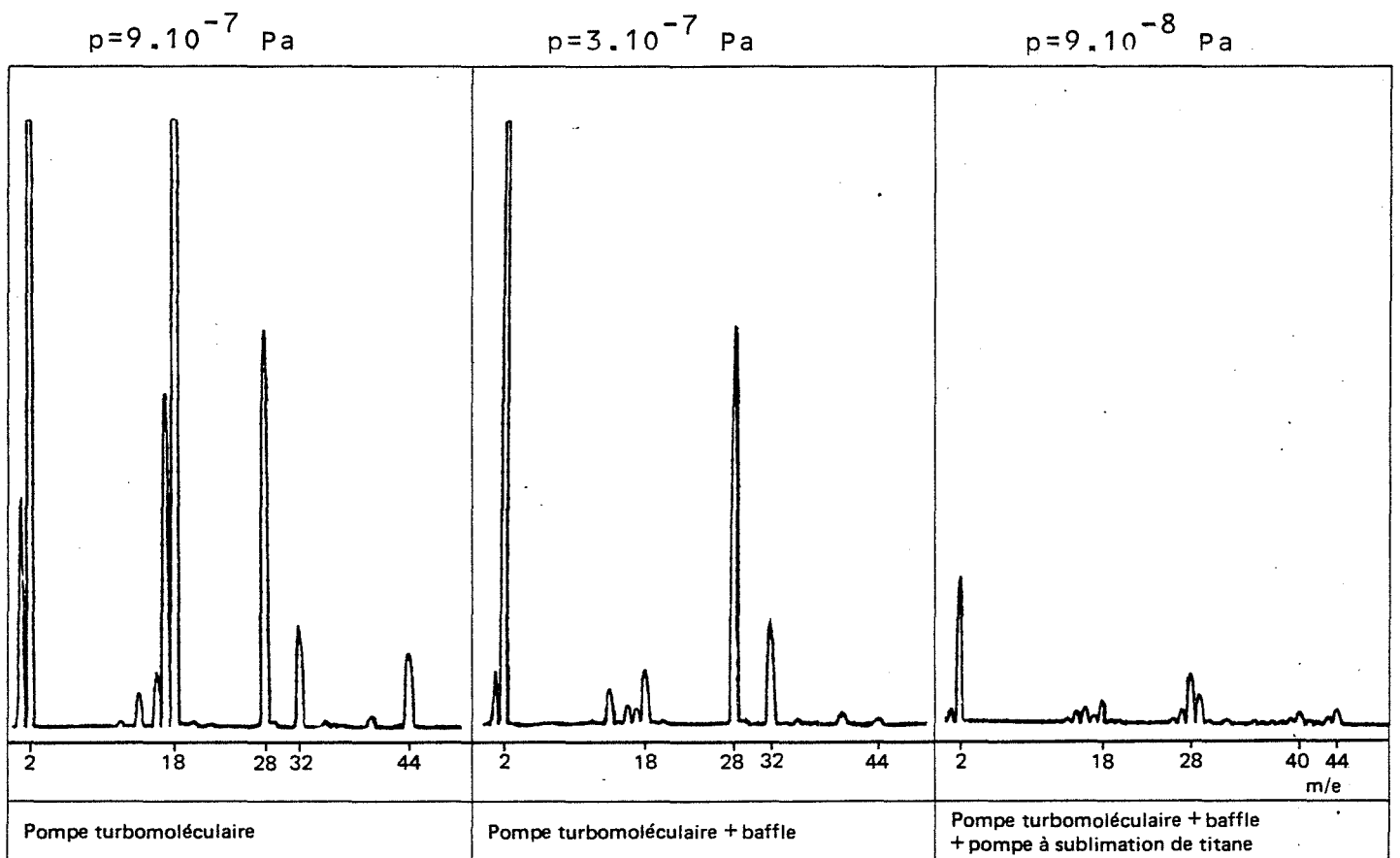


Figure II - 5 : Spectres d'atmosphères résiduelles

et d'une tension alternative  $V$  de fréquence  $\omega/2.\pi$  élevée.

Le champ électrique qui résulte d'un tel dispositif et qui existe entre les barreaux est tel que seuls les ions possédant un rapport (49)

$$m/e = \lambda \cdot \frac{V}{\omega^2} \quad \left( \lambda = \frac{U}{V} \right)$$

peuvent traverser le quadripole et atteindre le dispositif de détection des ions ; les autres ions étant rejetés sur les barreaux.

Cette relation assure une condition de stabilité. D'un point de vue pratique, on travaille à  $\omega$  constant et  $V$  peut varier. Il s'ensuit qu'un balayage en tension permet une investigation au niveau de toutes les valeurs du rapport  $m/e$ . Toutefois, dans le cas du QMG 111, la gamme de balayage des masses s'étend de 1 à 100.

### 3°) Le détecteur ionique

Il existe deux types de détecteur d'ions :

- . la cage de Faraday qui est utilisée sur le spectromètre QMG 064,
- . le multiplicateur d'électron secondaire (MES) utilisé sur le spectromètre QMG 111 et qui possède une meilleure sensibilité que le précédent.

L'analyseur du QMG 111 est équipé d'un MES constitué de 17 dynodes en cuivre et en béryllium. Les ions sélectionnés par le quadripole sont collectés par la première dynode où ils donnent naissance à un courant amplifié. Le gain d'amplification est fonction entre autre de la tension appliquée aux dynodes et qui peut varier de 1 à 3 k V.

Pour une tension de 3 k V, le gain est d'environ  $10^5$  et le rendement pour l'azote est de  $2 \cdot 10^{-6}$  Ampères par Pa (A/Pa).

Différentes sensibilités peuvent être sélectionnées, elles s'échelonnent de  $10^{-5}$  à  $10^{-12}$  Ampères.

Le courant ionique issu du MES est recueilli puis amplifié par un électromètre pour être transformé en une tension de 10 V pleine échelle quelle que soit la gamme de sensibilité sélectionnée sur l'électromètre. La plus petite pression partielle  $P_{N_2}$  d'azote que l'on peut détecter est de  $5 \cdot 10^{-10}$  Pa puisque :

$$P_{N_2} = \frac{\text{sensibilité maximale de l'électromètre}}{\text{gain du MES} \times \text{rendement de l'azote}}$$

$$P_{N_2} = 10^{-12} / 10^5 / 2 \cdot 10^{-6} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}$$

#### 4°) Avantages et inconvénients de l'analyseur du spectromètre QMG 111

Par opposition à d'autres principes existant, ce type d'appareil quadripolaire présente l'avantage d'être de dimensions réduites et de posséder une bonne sensibilité grâce au détecteur MES.

En ce qui concerne la sensibilité, elle dépend de nombreux facteurs. En particulier, la pression totale joue un rôle important car elle intervient au niveau du quadripole en diminuant la transmission des ions sélectionnés, et au niveau du MES qui est très sensible à un accroissement de la pression surtout à partir de  $10^{-4}$  Pa. Au-delà, le bruit de fond de l'appareillage devient important et il est nécessaire d'en tenir compte pour une exploitation quantitative des signaux.

Enfin, sur le plan de la sélectivité, la correspondance entre la valeur de m/e et celle affichée par le spectromètre qui est elle-même calculée théoriquement à partir des tensions appliquées au quadripole, peut évoluer au cours du temps.

Pour palier cette défectuosité de l'appareil, il faut alors procéder à des calibrages réguliers en affectant une valeur m/e parfaitement définie à un pic représentatif d'un élément pris pour étalon.

Ainsi, pour chaque gaz résiduel, on notera la valeur affichée de m/e, représentative de chacun de ses éléments et c'est cette valeur qui sera exploitée pour suivre le gaz correspondant au moment de l'expérience.



gaz \ m/e	44	34	32	29	28	24	22	18	17	16	15	14	13	12	8	7
O <sub>2</sub>			100		0,4					3,6						
N <sub>2</sub>				0,7	100							5,2				
CO <sub>2</sub>	100				6,7		1,4			5,6						
H <sub>2</sub> O								100	21	0,9						
CO					100					1,7		98		47		

TABLEAU II-1

INTENSITE RELATIVE DES DIFFERENTS PICS DU SPECTRE DE MASSE (d'après (50))

### 5°) Exploitation des résultats

Chaque molécule peut être à l'origine d'une famille d'ions dont le rapport  $m/e$  est différent. Chacun d'eux donne naissance à un pic dont l'intensité relative dépend du degré de fragmentation ou d'ionisation des éléments. Ces données peuvent être fournies par des tables théoriques (50). Les résultats y sont donnés en pourcentage par rapport au pic le plus intense. Le tableau II-1 donne ces valeurs pour l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'eau, le mono oxyde et le dioxyde de carbone. En fait, on peut aussi s'inspirer de certains résultats expérimentaux concernant l'analyse d'une atmosphère résiduelle connue. On est alors plus proche de la réalité et des conditions expérimentales utilisées. C'est ainsi que l'analyse d'une atmosphère résiduelle d'air donne les résultats reportés sur la figure II-5. L'exploitation de nos spectres mesurés dans des conditions identiques, mais à des instants différents, nous a amené à penser que la sensibilité du spectromètre pouvait varier au cours du temps. Pour mieux connaître cette évolution de l'appareil, nous avons opéré de la façon suivante :

Une micro fuite d'air est produite au niveau de l'analyseur du spectromètre de masse jusqu'à ce que la pression totale lue sur une jauge de pression et placée à proximité de la micro fuite indique une valeur déterminée soit  $6,6 \cdot 10^{-4}$  Pa dans notre cas. Le spectre relevé dans ces conditions nous fournit deux types d'informations.

- Il donne d'une part la proportion relative de chaque élément contenu dans l'air ainsi que la proportion des pics relatifs à une même espèce.
- Il permet par ailleurs de déterminer sur un pic donné la sensibilité de l'appareillage pour une pression totale de  $6,6 \cdot 10^{-4}$  Pa.

Ce dernier point est extrêmement important car il permet de s'affranchir des dérives de l'appareillage en fonction du temps et il est alors possible de pouvoir comparer des résultats obtenus à des dates différentes.

L'expérience montre que la sensibilité du spectromètre de masse décroît régulièrement avec le temps et cela semble dû à un encrassement de la source ionique et à une détérioration du filament du spectromètre de masse.

Sur la base de ces observations, nous avons adopté de réaliser un étalonnage chaque semaine. La baisse de sensibilité peut atteindre des proportions considérables, de 1 à 50 si l'on n'effectue aucun entretien de l'appareil.

Lorsque la sensibilité atteint une limite fixée par avance, on procède à un nettoyage de la source et au remplacement du filament.

6°) Signification physique du signal enregistré lors d'une expérience de perméation

Dans ce paragraphe, nous allons chercher à établir une relation entre le signal I délivré par le spectromètre de masse et une grandeur caractéristique du phénomène étudié.

Nous savons qu'il existe une relation linéaire entre le courant ionique I du spectromètre de masse et la pression partielle P du gaz qui résulte de la perméation (l'hydrogène dans notre cas).

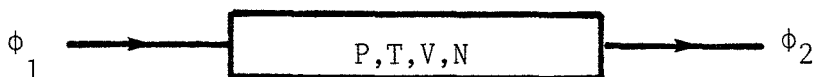
$$P = k \cdot I$$

La chambre où est plongé l'analyseur du spectromètre de masse, peut être schématisée par une enceinte où les deux flux  $\phi_1$  et  $\phi_2$  aux deux extrémités sont respectivement fixés par le flux de perméation et par la capacité de pompage de la pompe turbomoléculaire.

La vitesse de pompage  $\phi_2$  de la pompe turbomoléculaire est, d'après le catalogue du constructeur, constante et égale à 150 l/s lorsque la pression à l'aspiration est inférieure à  $10^{-2}$  Pa.

Si P est la pression du gaz résiduel étudié on a :

$$\phi_2 = \frac{P}{R \cdot T} \cdot V_p \quad \text{avec} \quad V_p = 150 \text{ l/s}$$



Ecrivons le bilan en molécules d'hydrogène dans l'enceinte pendant la durée  $dt$ .

$$(\phi_1 - \phi_2) \cdot dt = dN$$

Or, dans l'hypothèse d'un gaz parfait  $dN = \alpha dP$  avec  $\alpha = V/R.T$  et il s'ensuit :

$$\alpha \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{P}{R.T} \cdot V_p = \phi_1$$

A l'état stationnaire,  $dP/dt = 0$  et il vient :

$$P = R \cdot T \cdot \frac{\phi_1}{V_p}$$

En tenant compte du courant ionique  $I$  :

$$I = \frac{R.T}{k} \cdot \frac{\phi_1}{V_p} = K \phi_1 \quad \text{avec} \quad K = \frac{R.T}{k.V_p}$$

Le signal  $I$  du spectromètre de masse est donc proportionnel au flux d'hydrogène  $\phi_1$  qui diffuse et qui représente la vitesse de désorption du gaz à l'interface interne de la membrane.

Seuls les mécanismes cinétiques que nous aborderons au Chapitre V, nous permettrons d'envisager une relation entre l'évolution du paramètre  $\phi_1$  et le phénomène de diffusion dans le métal.

Pour ne pas faire de confusion entre la vitesse de diffusion qui correspond à une étape particulière du processus et la mesure du paramètre  $\phi_1$ , nous parlerons de vitesse de perméation.

#### 7°) Pilotage du spectromètre de masse et acquisition de données

Le spectromètre de masse est commandé par l'intermédiaire d'un bloc de commande électronique QDP 101 (Quadripole Data Processor).

Cet ensemble permet de sélectionner séquentiellement jusqu'à huit valeurs différentes pour les rapports m/e ainsi que pour la sensibilité, la vitesse de balayage et le temps de pause de chaque canal.

Le bloc permet ainsi de programmer l'ensemble des opérations souhaitées. Le programme peut être défini soit à partir du clavier de l'appareil, soit à partir des instructions qui proviennent d'un ordinateur.

Dans notre cas, nous avons utilisé un micro ordinateur H.P. 86 qui assure en même temps l'acquisition et le stockage des données provenant des différents canaux sélectionnés. L'acquisition des données se fait à partir d'un logiciel développé au laboratoire par Isabelle GUILLEMIN (51). Il prévoit une mesure discontinue du courant délivré par le spectromètre de masse. Un deuxième logiciel assure le traitement des informations stockées et l'édition des résultats.

Ce programme, remanié par nos soins, permet actuellement de lisser les points expérimentaux et de tracer les courbes avec un aspect continu. Il est aussi possible d'intégrer le signal obtenu en fonction du temps et d'obtenir l'aire sous-tendue par la courbe expérimentale.

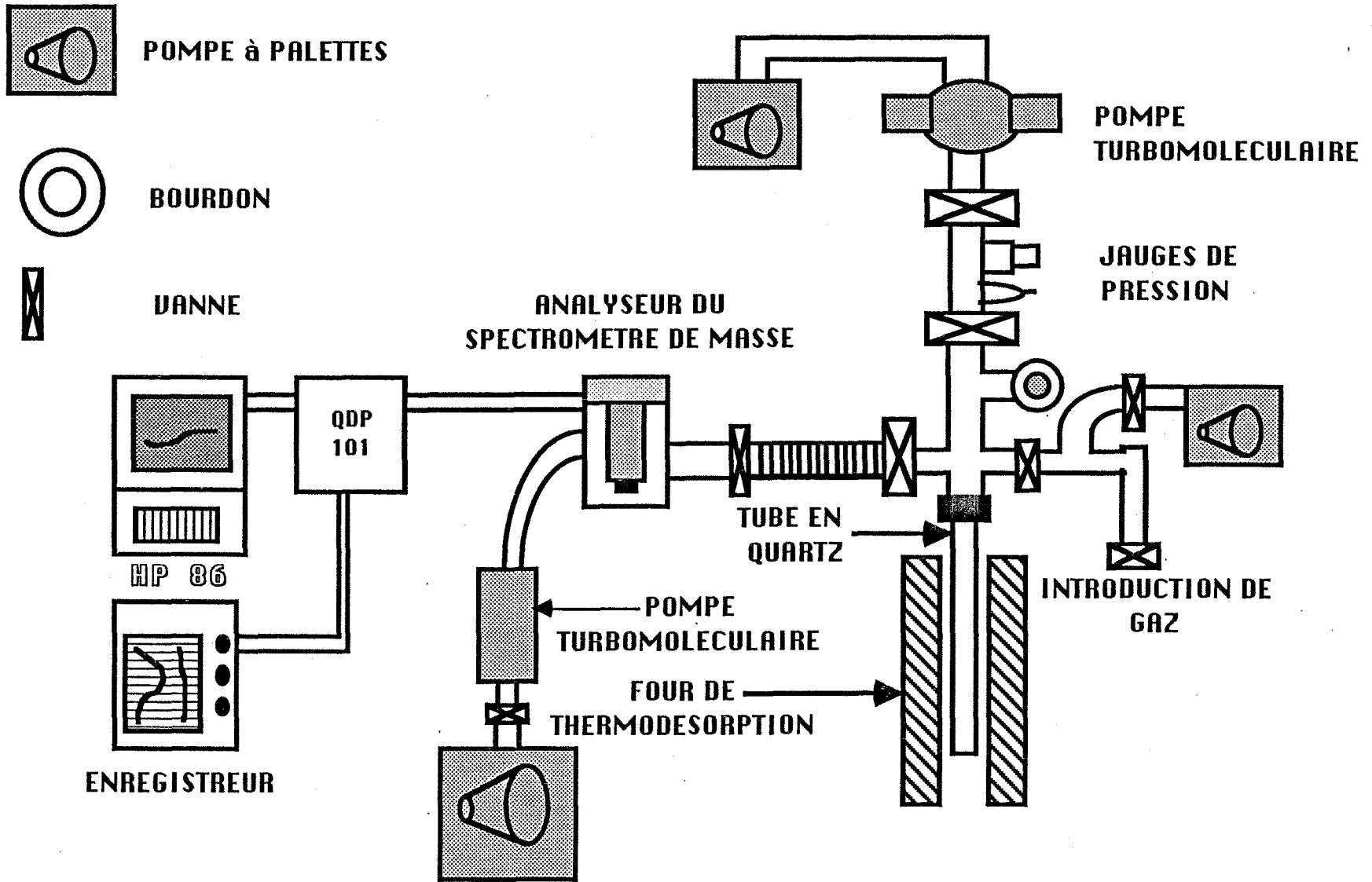
#### 8°) Tests et procédure concernant les mesures de perméation

Par souci de vérifier la bonne étanchéité de la cellule de diffusion, nous avons opéré un certain nombre de tests.

Le premier a pour but de vérifier que l'hydrogène, qui est un gaz qui se dissout facilement dans les métaux, ne pourra en aucun cas migrer de la chambre I vers la chambre II, si ce n'est par l'intermédiaire du palladium.

Pour cela, nous avons remplacé la membrane de ce métal par une membrane de duralumin de même épaisseur et en aucun cas nous n'avons décelé la présence d'hydrogène dans la chambre du spectromètre de masse.

Le deuxième constitue un test de routine avant chaque série d'expériences, c'est-à-dire après la mise en place d'un nouvel échantillon. On injecte alors



MONTAGE DE THERMODESORPTION

Figure II - 6

de l'hélium dans la chambre I. Or ce gaz ne peut pas diffuser à travers le palladium et sa présence dans la chambre II ne pourrait provenir que d'une fuite au niveau des joints. Après ce test, qui est effectué à la température de 150°C, l'hélium est évacué au moyen de la pompe turbomoléculaire jusqu'à ce que la pression résiduelle soit inférieure à  $10^{-4}$  Pa de part et d'autre de la membrane. L'hydrogène peut alors être introduit dans la partie inférieure de la cellule (chambre I) pour réaliser l'expérience de diffusion.

### II-3 ANALYSE DE SURFACE PAR THERMODESORPTION

Comme nous aurons l'occasion de le vérifier dans le chapitre suivant, l'étude de la perméation de l'hydrogène à travers le palladium implique une étude des états de surface du métal. Parmi les techniques d'analyses que nous avons exploitées figure la thermodesorption.

Le principe en est relativement simple puisqu'il consiste à fournir de l'énergie thermique à un échantillon solide et ceci dans le but de désorber les molécules présentes à sa surface.

Chaque molécule adsorbée est caractérisée par sa nature chimique et par son énergie de liaison. La procédure d'analyse consiste à réchauffer progressivement le solide jusqu'à rompre toutes les liaisons. Les espèces désorbées sont alors analysées de façon continue par un spectromètre de masse qui fournit des informations sur leur nature et sur leur quantité.

Le dispositif expérimental comporte un tube laboratoire en quartz, un four équipé d'un programmeur régulateur de température et un spectromètre de masse QMG 111 précédemment décrit (figure II-6).

Le signal obtenu, qui est représentatif d'un flux, peut être analysé à partir de certaines considérations énergétiques relatives au mécanisme de désorption.

ENERGIE

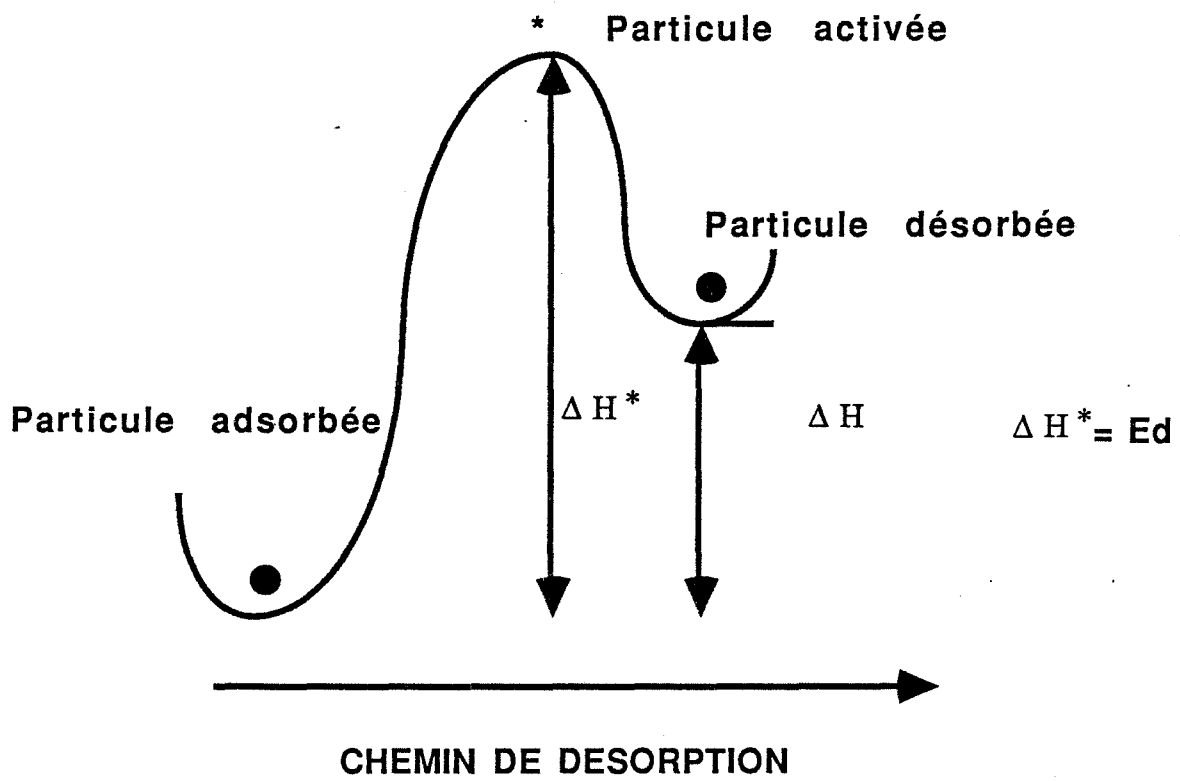


Figure II - 7



Expression de la vitesse de désorption en fonction de la température

Dans l'hypothèse d'une étape élémentaire de désorption où le composé formé est le gaz  $G_n$ , la réaction s'écrit :



$n$  traduit l'ordre de la réaction, il est égal à deux dans le cas de l'hydrogène sur le palladium et nous nous limiterons à cet exemple pour la suite des calculs.

Pour une telle étape, la théorie du complexe activé d'EYRING (52-53) permet de donner l'expression théorique de la vitesse, soit :

$$v = - \frac{d \ll G - s \gg}{dt} = kd^\circ \exp\left(-\frac{Ed}{RT}\right) \cdot |\ll G - s \gg|^2$$

avec  $kd^\circ$  le facteur de fréquence égal à :  $k.T/h \cdot \exp(\Delta S^*/R)$ ,  $k$  et  $h$  sont respectivement les constantes de BOLTZMANN et de PLANCK.  $Ed$  et  $\Delta S^*$  représentent l'énergie d'activation et la variation d'entropie du gaz  $G$  entre sa position à l'état adsorbé et sa position à l'état activé (figure II-7).

A 200°C,  $k.T/h = 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Si l'on adopte une programmation linéaire de température en fonction du temps :  $T = T_0 + at$ , on voit qu'il est possible d'exprimer :

$$- \frac{d |\ll G - s \gg|}{dT} = - \frac{d |\ll G - s \gg|}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}$$

soit 
$$- \frac{d |\ll G - s \gg|}{dT} = - \frac{1}{a} \cdot \frac{d |\ll G - s \gg|}{dt}$$

Nous pouvons remarquer que  $kd^\circ \cdot \exp(-Ed/R.T)$  est un terme qui augmente avec la température et que la quantité  $\ll G - s \gg$  fixée à la surface, diminue avec  $T$  du fait que le  $\Delta H$  de désorption est négatif.

Il s'ensuit que la vitesse peut être considérée comme le produit de deux termes qui varient en sens inverse avec la température et qu'elle passe par un maximum pour une température  $T_M$ .

De façon générale, la désorption d'une espèce se traduit donc au niveau du spectromètre de masse par un courant dont l'intensité passe par une valeur maximale. Chaque espèce donnera ainsi naissance à un pic de thermodésorption dont la position en température sera fonction de  $kd^\circ$ , de  $Ed$ , de la concentration initiale en espèce adsorbée  $|\langle\langle G - s \rangle\rangle|$  et de  $a$ .

Si comme REDHEAD (54), on suppose que  $kd$  et  $Ed$  ne dépendent pas de la température et de la concentration en gaz adsorbé  $|\langle\langle G - s \rangle\rangle|$ , il est possible de déterminer pour quelle valeur de  $T_M$ , la vitesse est maximale en écrivant :

$$\left. \frac{dV}{dT} \right)_{T_M} = 0 \quad \text{soit en notant } |\langle\langle G - s \rangle\rangle| = X$$

$$\frac{dV}{dT} = kd^\circ \cdot X^2 \cdot \frac{Ed}{RT^2} \exp\left(-\frac{Ed}{RT}\right) + kd^\circ \exp\left(-\frac{Ed}{RT}\right) \cdot 2 \cdot X \cdot \frac{dX}{dT}$$

Mais  $\frac{dX}{dT} = \frac{dX}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = -V \cdot \frac{1}{a}$

$$\text{soit } \frac{dV}{dT} = kd^\circ \cdot X^2 \cdot \frac{Ed}{RT^2} \cdot \exp\left(-\frac{Ed}{RT}\right) - 2 \cdot X^3 \cdot \left(kd^\circ \cdot \exp\left(-\frac{Ed}{RT}\right)\right)^2 \cdot \frac{1}{a}$$

La dérivée s'annule pour  $T = T_M$  et pour  $X = X_M$ , soit :

$$\frac{Ed}{RT_M^2} = 2 \cdot X_M \cdot \frac{kd^\circ}{a} \cdot \exp\left(-\frac{Ed}{RT_M}\right)$$

REDHEAD a estimé la valeur de la concentration  $X_M$  à partir de la concentration initiale  $X_0$  :

$$X_M = \frac{X_0}{2}$$

soit 
$$\frac{Ed}{R \cdot T_M^2} = \frac{kd^0}{a} \cdot X_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ed}{RT_M}\right)$$

Cette relation, nommée relation de REDHEAD, permet de relier les paramètres cinétiques recherchés avec la température  $T_M$  du maximum du pic de thermodésorption.

## **CHAPITRE III**

**\* \* \***

# **ETUDE DES INTERACTIONS PALLADIUM HYDROGENE : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION**



## Chapitre III

### ETUDE DES INTERACTIONS PALLADIUM-HYDROGENE

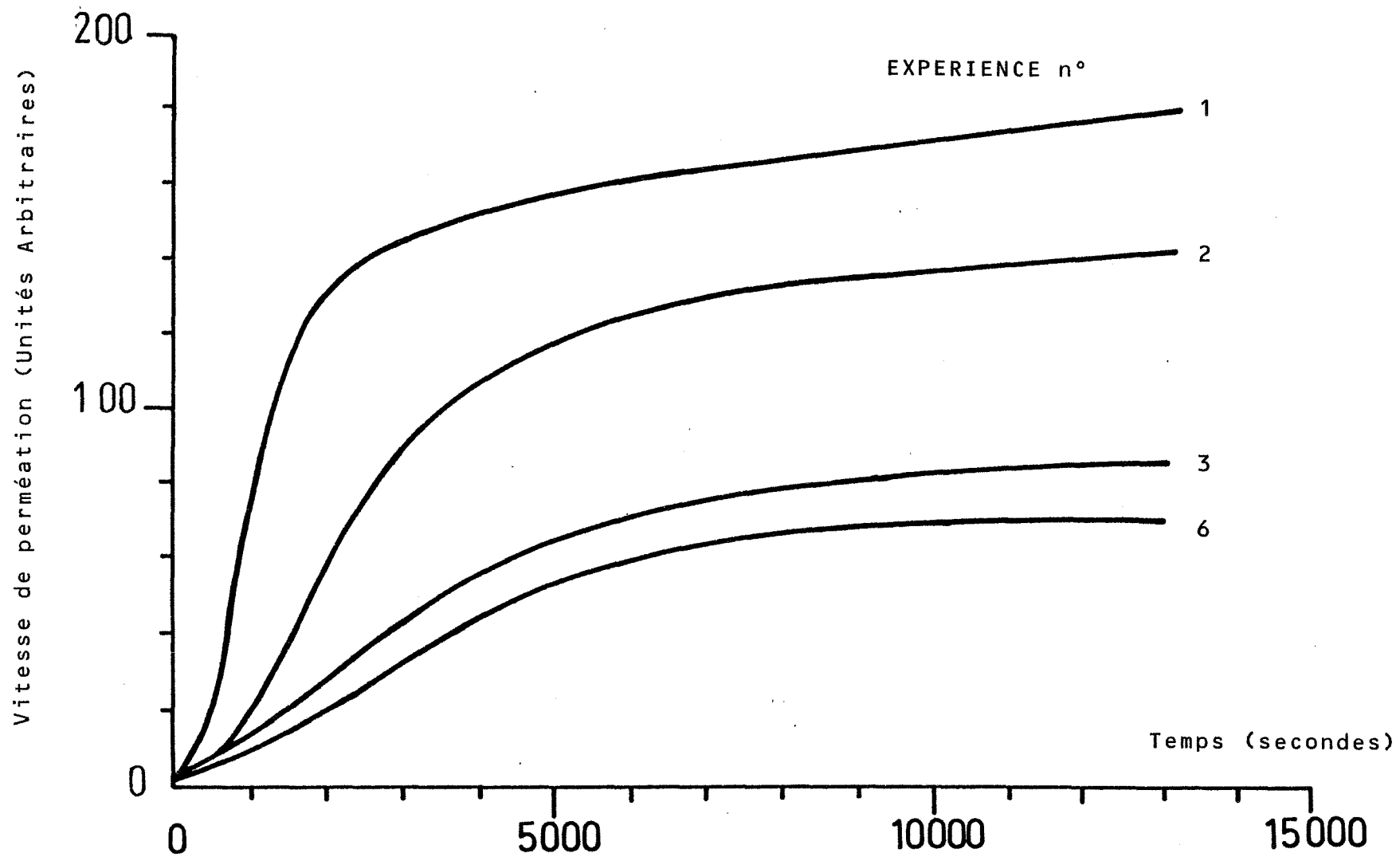
#### RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

#### III-1 DIFFUSION ISOTHERME DE L'HYDROGENE A TRAVERS UNE MEMBRANE DE PALLADIUM

##### III-1-1 Mode opératoire

L'échantillon a été découpé au moyen d'un emporte-pièce dans une feuille de palladium de 0,1 mm d'épaisseur. De géométrie circulaire, son diamètre est d'environ 16 mm. Il est alors positionné dans la cellule de diffusion. Ce dispositif est ensuite raccordé à l'ensemble de l'appareillage qui comporte les groupes de pompage et le spectromètre de masse (voir figure II-2). Puis l'air est évacué au moyen de la pompe turbomoléculaire de part et d'autre de la membrane de palladium. Lorsque la pression résiduelle est suffisamment faible ( $P < 10^{-4}$  Pa), le chauffage est établi pour atteindre la température de consigne, soit 150°C. L'échantillon est laissé dans ces conditions pendant environ 15 heures. Cette opération réalisée, la pompe turbomoléculaire est isolée par une vanne et la partie supérieure de la cellule est mise en communication avec le spectromètre de masse. La partie inférieure, qui est désormais isolée du reste du montage, est rapidement soumise à une pression d'hydrogène de 6650 Pa. A partir de cet instant, la cinétique de perméation de l'hydrogène est mesurée de façon continue par le spectromètre de masse.

Les expériences de diffusion ont duré 6 heures environ. Avant chaque nouvelle introduction d'hydrogène, l'échantillon est remis sous vide des deux côtés pendant 15 heures environ. La température reste à 150°C pendant toute la durée de cette opération.



CINETIQUES SUCCESSIVES DE PERMEATION DE L'HYDROGENE A TRAVERS LE PALLADIUM

Figure III - 1

### III-1-2 Cinétiques de perméation

Sur la figure III-1, nous avons reporté le signal I délivré par le spectromètre de masse pour le rapport  $m/e = 2$ , c'est-à-dire pour l'hydrogène. Les courbes obtenues sont d'allure sigmoïde, elles sont représentatives du flux d'hydrogène et par suite de la vitesse de perméation à travers la membrane de palladium. En fait, l'identification de cette vitesse de perméation avec la vitesse de diffusion n'est pas évidente et ce problème sera abordé en détail dans le Chapitre V.

La quantification des résultats s'avère délicate, nous avons pu toutefois la réaliser en procédant à un étalonnage du spectromètre de masse. Cet étalonnage consiste à faire désorber une quantité connue d'hydrogène dans l'appareillage de thermodésorption, il est alors possible de calculer le facteur de proportionnalité entre le signal provenant des expériences de perméation et le flux d'hydrogène correspondant. La valeur du coefficient dépend naturellement des performances du spectromètre de masse et celui-ci a été déterminé avant chaque cycle d'analyse.

La graduation 200 de l'axe des ordonnées de la figure III-1 correspond ainsi à un flux d'hydrogène égal à  $10^{-4}$  mole/m<sup>2</sup> s. En raison des difficultés liées à l'étalonnage de notre appareil, cette valeur ne constitue qu'un ordre de grandeur.

Si l'on considère les résultats obtenus après plusieurs introductions successives d'hydrogène effectuées selon la procédure décrite au paragraphe III-1-1, nous constatons une très nette évolution de l'amplitude des signaux mesurés (figure III-1). Après la troisième expérience, le rapport des vitesses  $V_1/V_3$  est de l'ordre de 2 lorsque le régime quasi-stationnaire est atteint, c'est-à-dire au bout de trois heures. En fait, une telle décroissance des signaux semble tendre vers une limite après cinq introductions d'hydrogène environ.

Ce résultat est général et nous l'avons observé sur un grand nombre d'échantillons. C'est là un phénomène important car il concerne par exemple la reproductibilité du signal fourni par un capteur du type MOS à grille de palladium.



CINETIQUES DE PERMEATION DE L'HYDROGENE :  
INFLUENCE D'UN PRETRAITEMENT A L'OXYGENE

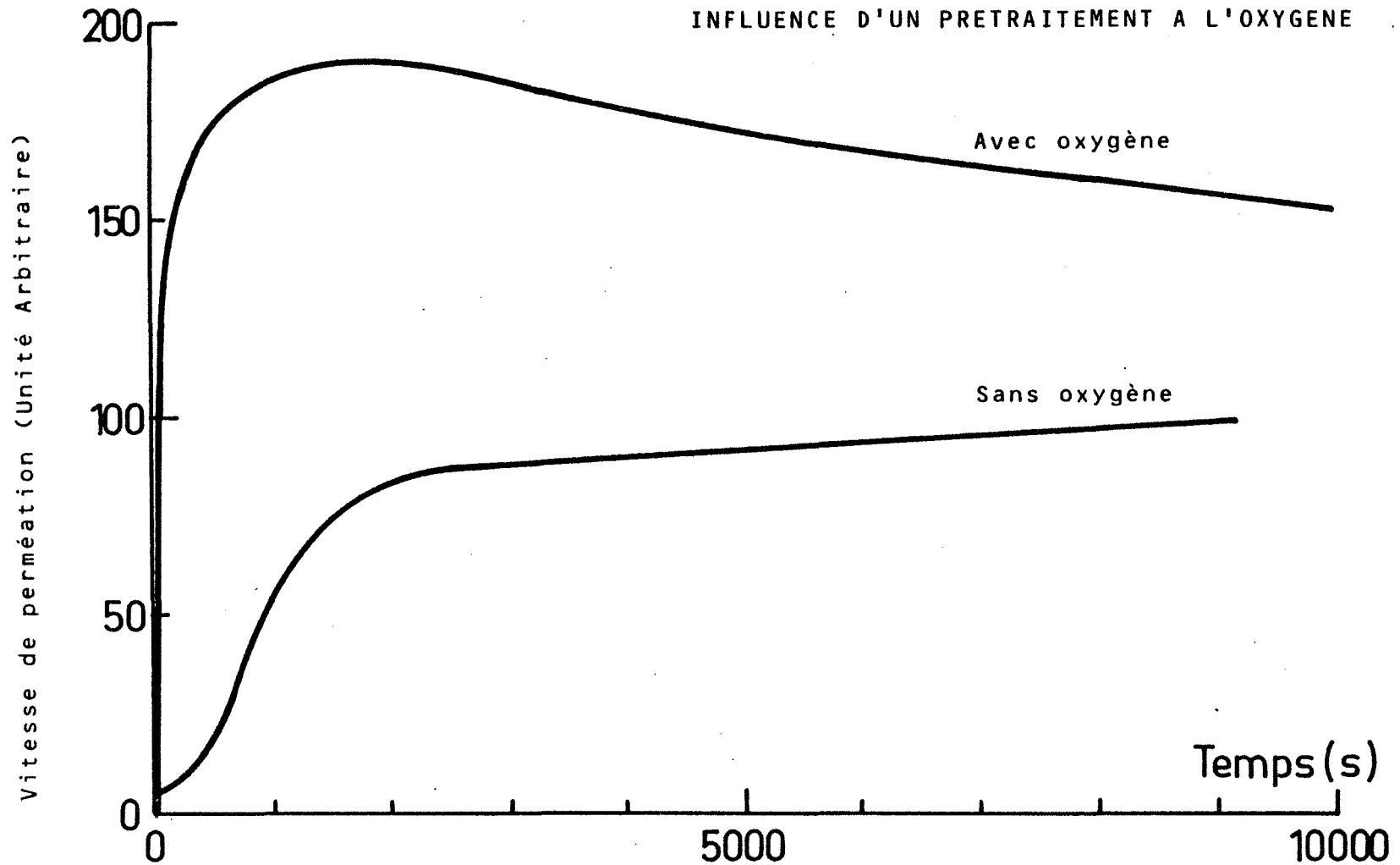


Figure III - 2

Le gaz hydrogène apparaît alors comme agent de traitement de la membrane. Cette évolution peut être partiellement inversée avec l'oxygène si l'on opère de la façon suivante :

Avant l'introduction de l'hydrogène, la face externe du palladium est soumise pendant une heure à 20 k Pa d'oxygène à 150°C.

La figure III-2 montre que dans ce cas, la cinétique de perméation est augmentée par rapport à celle obtenue avant traitement à l'oxygène. En fait, après un passage par un maximum, on enregistre une lente décroissance du signal. Par ailleurs, les effets de ce traitement à l'oxygène ne subsistent pas après plusieurs expositions successives à l'hydrogène, et l'on se retrouve alors rapidement dans le cas de la figure III-1.

Ces résultats montrent que la perméation de l'hydrogène dépend du traitement gazeux que peut subir la face externe du palladium. Nous pouvons donc déjà prévoir que les étapes d'adsorption ou de désorption ont un rôle essentiel à jouer sur les mécanismes de perméation.

Dans cette hypothèse, les états de surface peuvent être à l'origine de ces phénomènes, et il n'est pas exclu de penser qu'ils peuvent varier par leur nature ou par leur concentration en fonction des traitements à l'hydrogène ou à l'oxygène.

Cela nous a conduit à mettre en évidence et à analyser ces états de surface en faisant appel à deux techniques essentielles, à savoir :

- la thermodésorption,
- l'analyse par spectrométrie AUGER.

### III-2 ANALYSE DES ETATS DE SURFACE DU PALLADIUM

Il faut entendre par état de surface d'un solide, toutes les particularités chimiques ou physiques du réseau à l'interface solide gaz.

SPECTRE DE THERMODESORPTION DE L'HYDROGENE SUR UN ECHANTILLON VIERGE

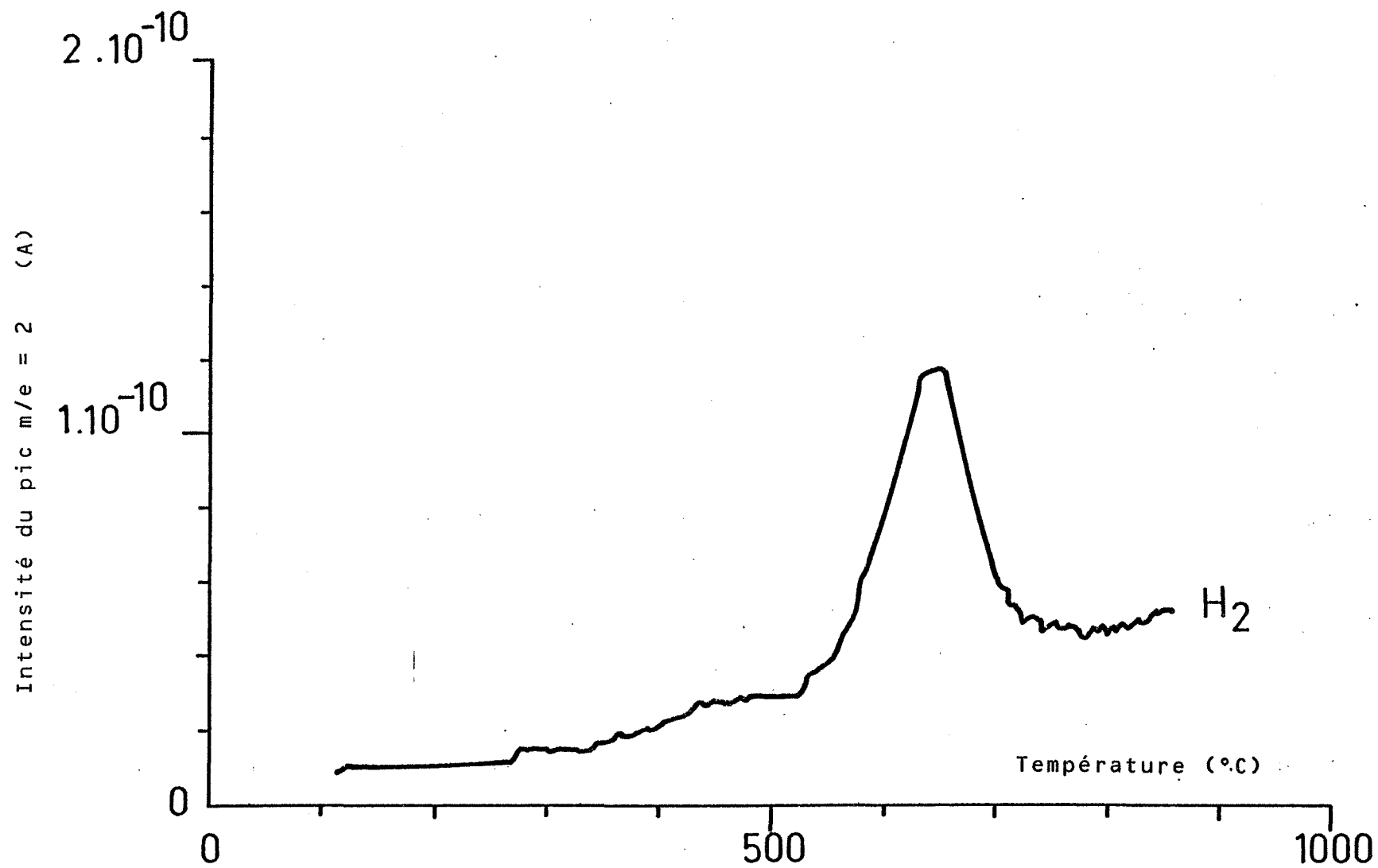


Figure III - 3

SPECTRE DE THERMODESORPTION DU MONO OXYDE DE CARBONE SUR UN ECHANTILLON VIERGE

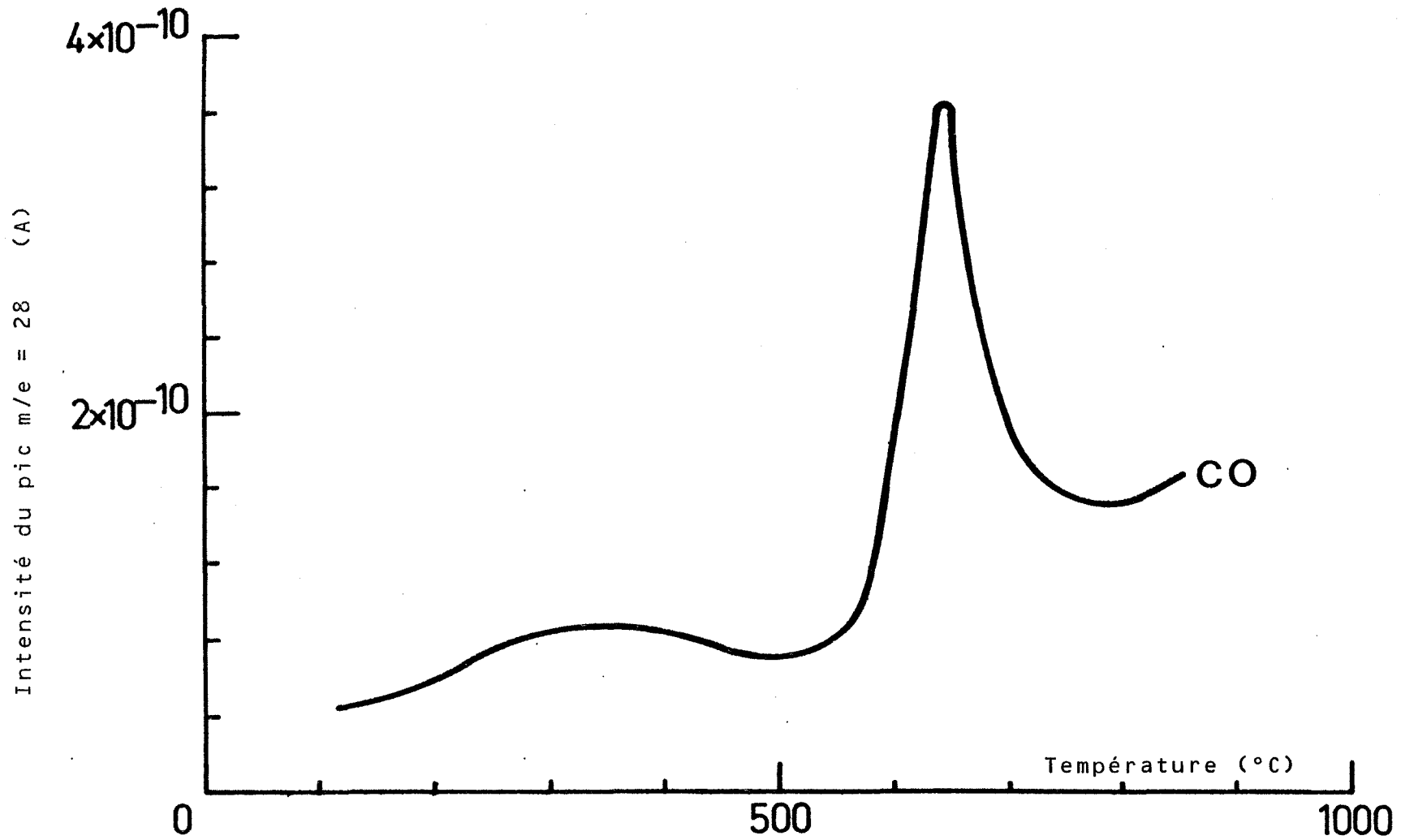


Figure III - 4

Les espèces adsorbées, les impuretés du métal; la discontinuité du réseau cristallin, sont parmi les plus importantes.

En ce qui concerne les espèces adsorbées et leur site d'adsorption, nous savons que la thermodésorption, associée à la spectrométrie de masse, constitue une méthode de choix pour l'identification de ces espèces et pour la détermination de leur énergie de désorption.

Dans ce travail, nous allons voir qu'une telle technique nous a permis de caractériser d'une part la surface de notre produit initial et d'évaluer d'autre part l'état énergétique de l'hydrogène sur le palladium.

### III-2-1 Etude de la surface du palladium par thermodésorption

#### III-2-1-1 Caractérisation du palladium avant traitement à l'hydrogène

Un échantillon dont la masse est d'environ 0,3 g, a été analysé pour une vitesse de montée en température de 20°C/mm jusqu'à 900°C.

Les espèces qui se sont révélées être présentes sont l'hydrogène ( $m/e = 2$ ), le mono oxyde de carbone ( $m/e = 28$ ) et le dioxyde de carbone ( $m/e = 44$ ).

L'hydrogène qui se désorbe vers 650°C est en très faible quantité (figure III-3) et nous aurons l'occasion de vérifier qu'il ne s'agit en aucun cas d'espèces simplement chimisorbées, lesquelles se désorbent entre 170 et 230°C. Ce dégagement semble s'accompagner d'une désorption de mono oxyde de carbone (figure III-4).

Le spectre du dioxyde de carbone est un peu plus complexe puisqu'il présente deux pics situés respectivement à 300 et 600°C (figure III-5). Le premier pic peut être attribué à la présence d'hydrocarbures en provenance des groupes de vide.

SPECTRE DE THERMODESORPTION DU DIOXIDE DE CARBONE D'UN ECHANTILLON VIERGE

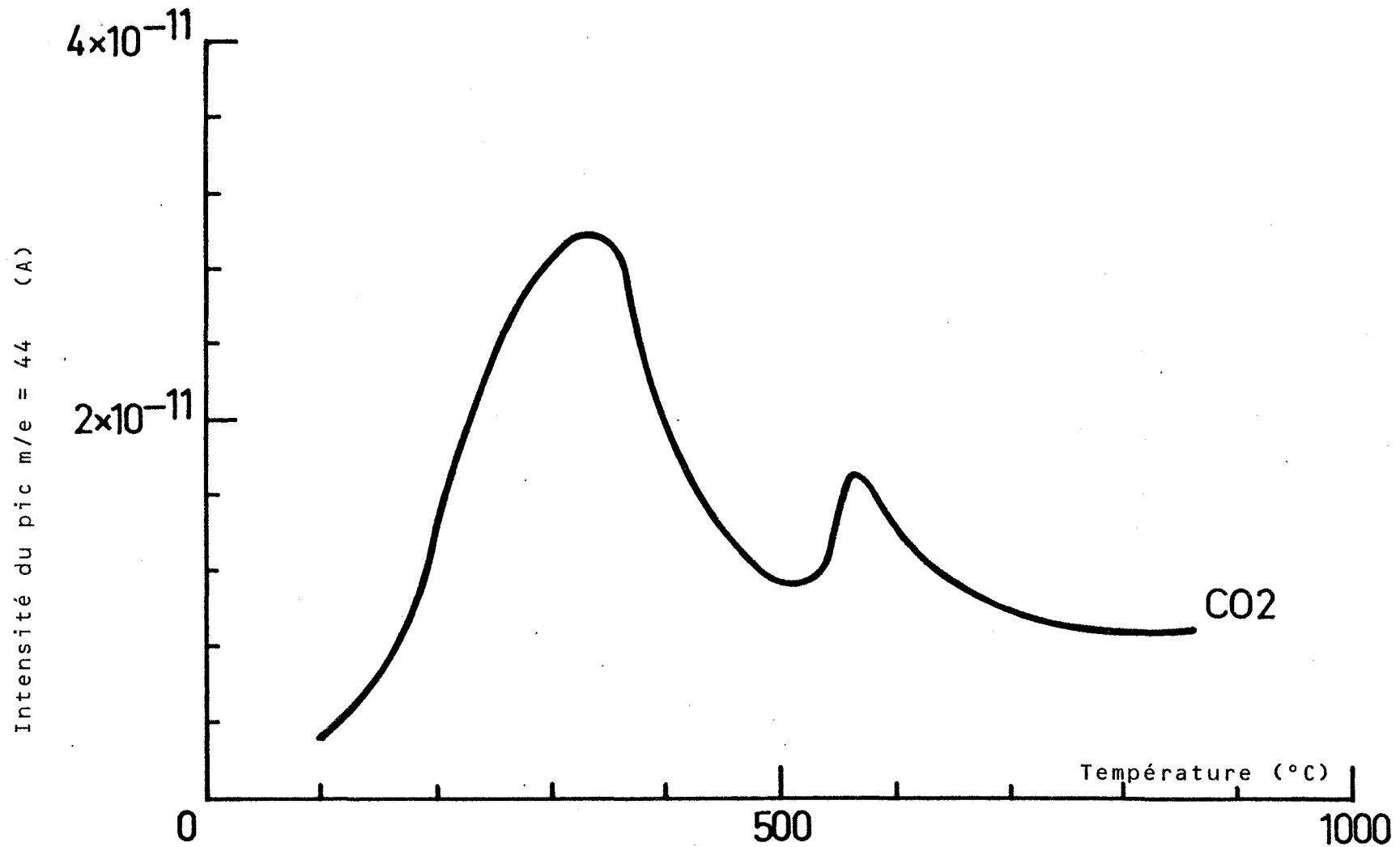
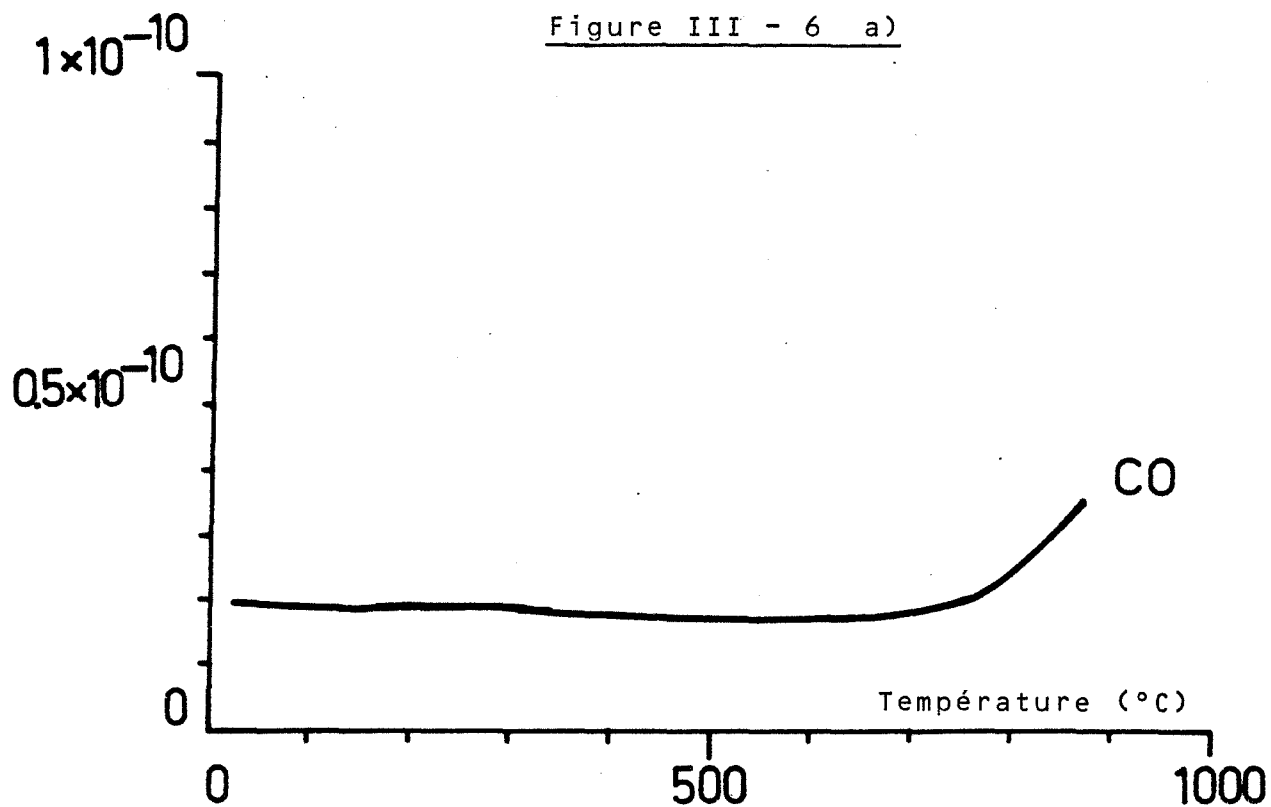


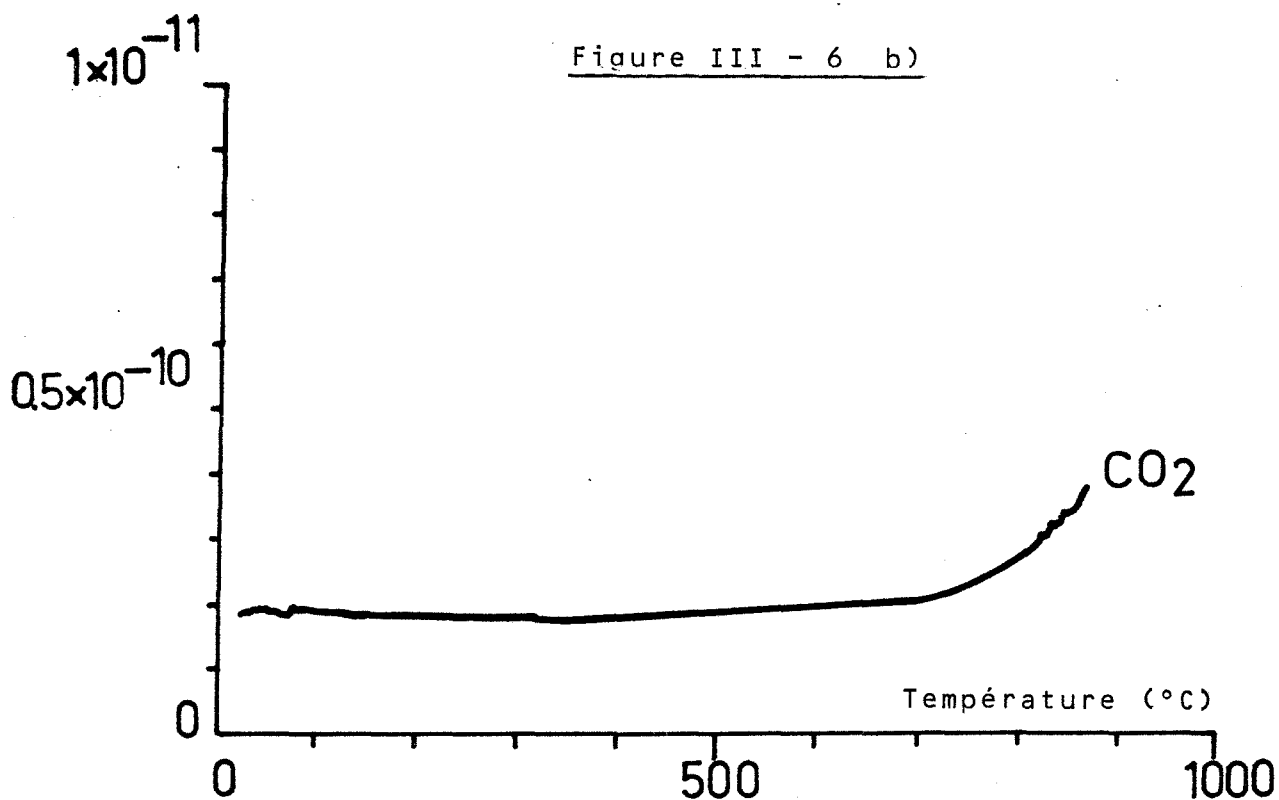
Figure III - 5

Figure III - 6 a)



Intensité du pic m/e = 28 (A)

Figure III - 6 b)



Intensité du pic m/e = 44 (A)

Spectres de thermodésorption de CO et de CO<sub>2</sub> après un traitement thermique sous vide à 900°C

Figures III - 6

En fait, ces résultats ne sont pas toujours reproductibles d'un point de vue quantitatif d'un échantillon à l'autre. Aucune trace d'oxygène ( $m/e = 32$ ) n'a été observée au cours des expériences.

Si l'on effectue une deuxième analyse sur le même échantillon et sans remise à l'air, nous constatons que l'hydrogène a complètement disparu et que les quantités de CO et de CO<sub>2</sub> présentes sont beaucoup plus faibles (figure III-6) après le traitement thermique inhérent à la première thermodésorption.

### III-2-1-2 Etude des états de surface du palladium après traitements à l'hydrogène

Afin de se rapprocher le plus possible des conditions expérimentales adoptées pour les expériences cinétiques de diffusion, nos échantillons ont été préparés de la façon suivante.

L'échantillon vierge ( $m = 0,12$  g) initialement dégazé à température ambiante durant quinze heures dans le tube de thermodésorption, est chauffé à 150°C puis mis en contact avec une atmosphère d'hydrogène (6650 Pa) pendant une heure.

Ramené rapidement à température ambiante, il est à nouveau remis sous faible pression résiduelle pendant deux heures pour pouvoir être analysé par thermodésorption.

L'opération de trempe permet de conserver ainsi une partie de l'hydrogène fixé sur le palladium à 150°C et l'échantillon obtenu est appelé échantillon E<sub>1</sub>.

On réalise alors une expérience de thermodésorption avec une vitesse de programmation de chauffage de 20°C/mn.

Le spectre de thermodésorption est essentiellement représenté par celui de l'hydrogène qui se désorbe à 175°C (figure III-7, courbe a). On peut



SPECTRE DE THERMODESORPTION DE L'HYDROGENE POUR :

a) Un échantillon vierge traité une fois à l'hydrogène

b) L'échantillon a) traité une seconde fois à l'hydrogène

c) Un échantillon vierge traité à 900°C sous vide puis sous hydrogène à 150°C.

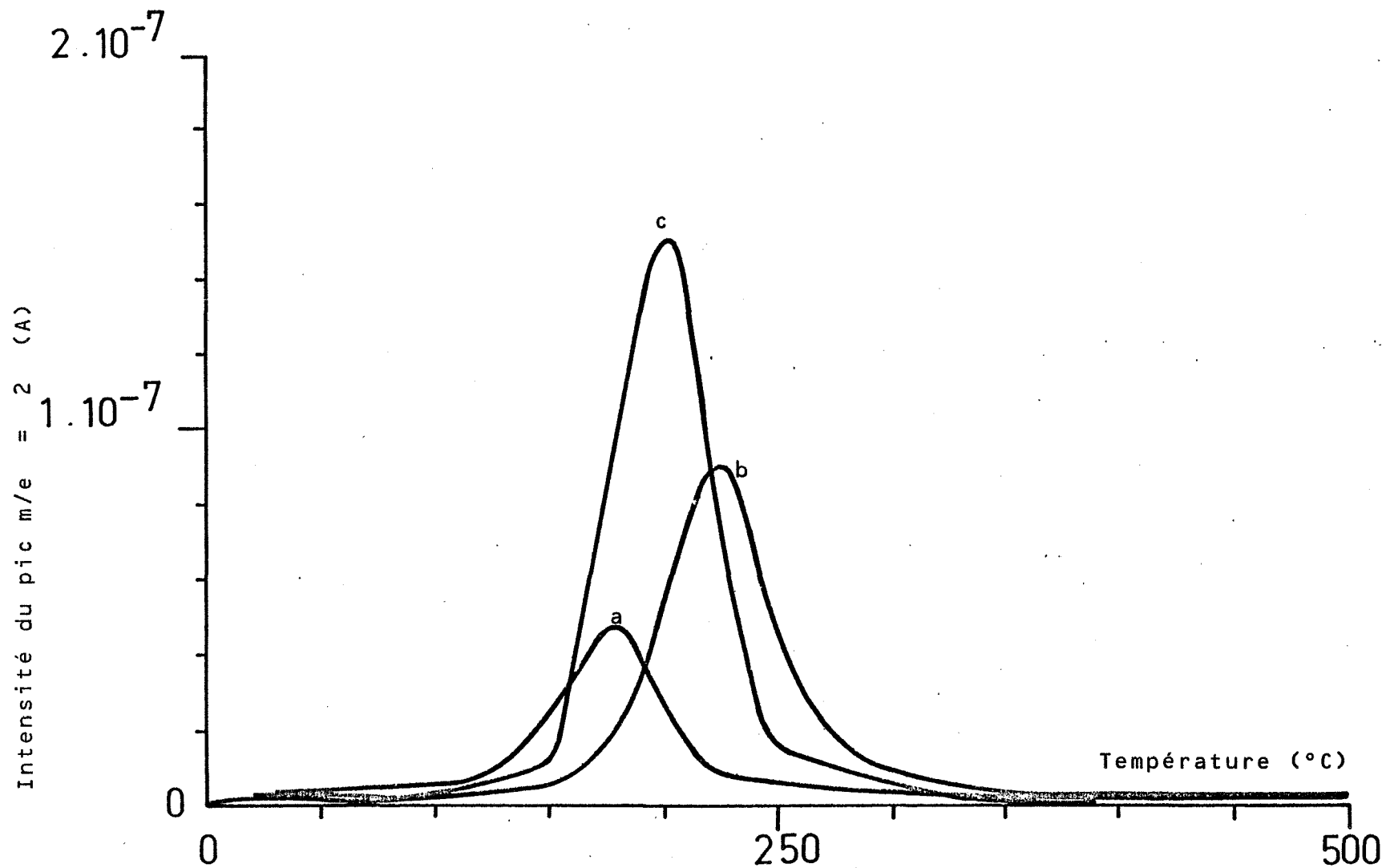


Figure III - 7

aussi noter à 205°C la présence d'un composé  $m/e = 34$  qui est présent en très faible quantité et qui pourrait s'identifier à  $H_2S$ .

Le spectre de l'hydrogène n'est en aucun cas comparable avec celui observé avant le traitement gazeux (figure III-3). Les quantités sont 1000 fois plus importantes et la température de désorption est décalée de 475°C.

Si l'on répète une telle expérience sur le même échantillon, en injectant une nouvelle quantité d'hydrogène obtenue selon la procédure précédente, nous observons une très importante modification du spectre de l'hydrogène.

Le maximum se situe à 225°C et la quantité désorbée, qui est proportionnelle à la surface du pic, est environ le double (figure III-7, courbe b) de celle observée lors de la première expérience.





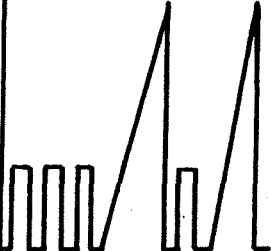
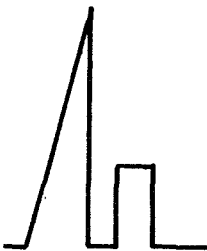
Il est ici important de noter que ce deuxième type d'expérience ne se limite pas à une simple et nouvelle introduction d'hydrogène. En effet, notre échantillon a subi entre temps un traitement thermique jusqu'à 900°C pendant la première analyse de thermodésorption.

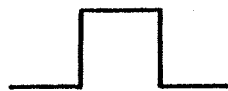
Pour justifier de l'influence du traitement thermique, nous avons préparé un nouveau type d'échantillon (échantillon  $E_{T3}$ ) en lui faisant initialement subir un traitement thermique jusqu'à 900°C, puis un traitement à l'hydrogène comparable à celui effectué sur l'échantillon  $E_1$ .

Le spectre ainsi obtenu (figure III-7, courbe c) est encore modifié par rapport aux deux autres, mais cette modification va toujours dans le sens d'une augmentation de la température du maximum et de la surface du pic.

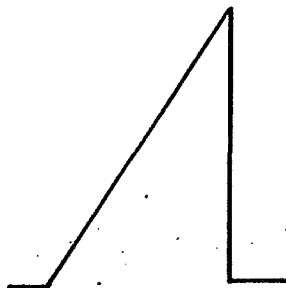
En conséquence, ces résultats montrent parfaitement que les énergies de liaison de l'hydrogène avec le palladium et que les quantités résiduelles fixées, évoluent de façon notable avec la nature du traitement thermique ou gazeux préalable.

TABLEAU III - 1

Nom de l'échantillon	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>T2</sub>	E <sub>T3</sub>
Traitement :						



: Un traitement à 150°C sous 6650 Pa d'hydrogène 1 heure



: Un traitement sous vide ( $P < 10^{-4}$  Pa) à 20°C/mn jusqu'à 900°C.

Afin de tenter d'établir une corrélation entre nos résultats cinétiques de perméation, et les états adsorbés de l'hydrogène, nous avons préparé trois échantillons  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  qui répondent parfaitement au mode opératoire adopté en cinétique de perméation pour les trois premières introductions successives.

Le protocole opératoire qui élimine naturellement tout traitement thermique, impose de prendre un échantillon vierge pour chaque analyse.

Ce protocole est résumé dans le tableau III-1 où nous avons fait figurer en plus d'autres types d'échantillons ( $E_6$ ,  $E_{T2}$  et  $E_{T3}$ ).

En ce qui concerne les échantillons  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_6$ , leur spectre de thermodésorption est reporté sur la figure III-8.

Les maxima se situent à  $175^\circ\text{C}$  pour l'échantillon  $E_1$ , à  $180^\circ\text{C}$  pour l'échantillon  $E_2$  et à  $185^\circ\text{C}$  pour l'échantillon  $E_3$ . On notera qu'il se situe à  $192^\circ\text{C}$  pour l'échantillon  $E_6$  qui a subi 6 cycles.

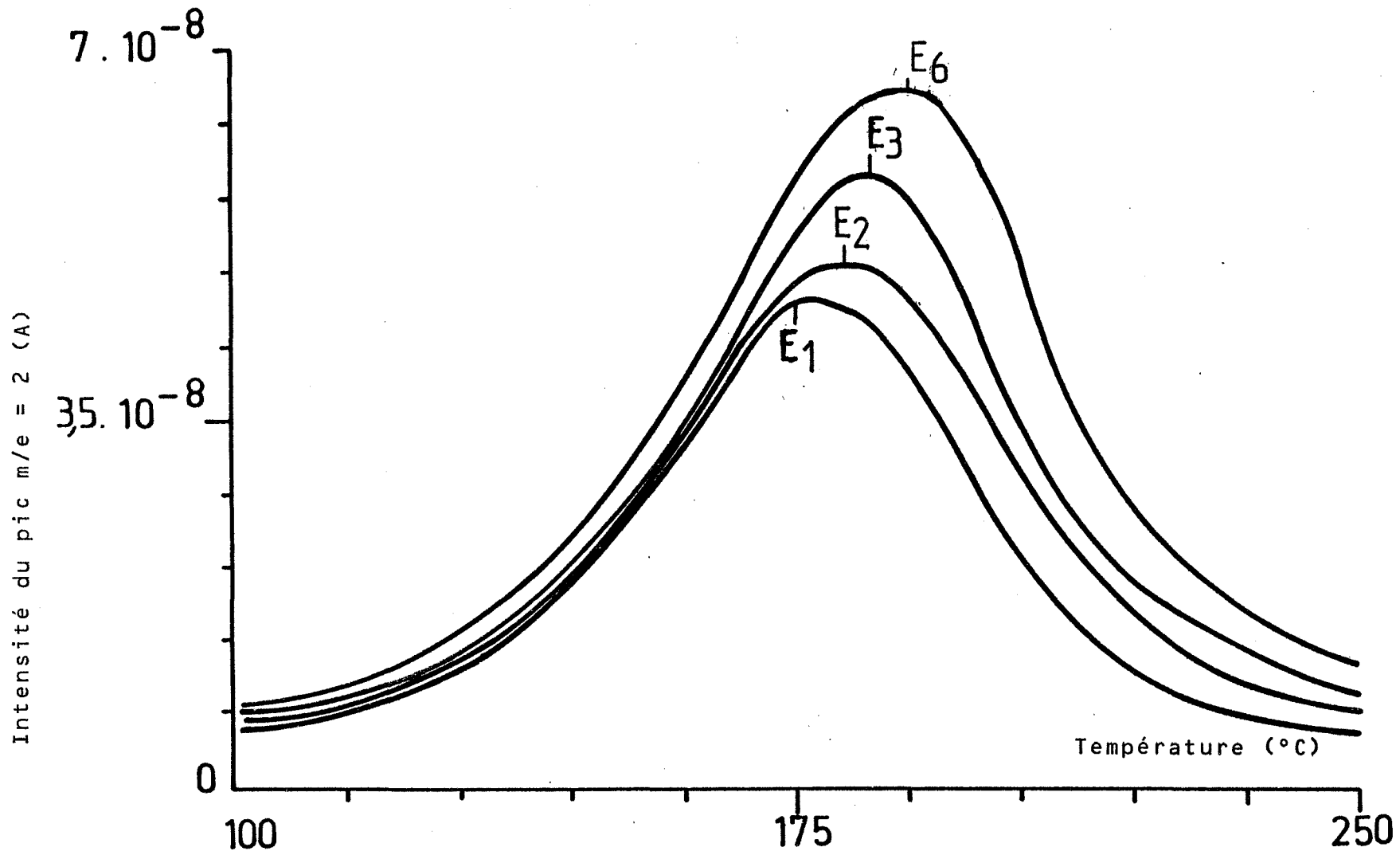
Nous observons une évolution continue en température et en amplitude du spectre de thermodésorption de l'hydrogène en fonction du nombre de cycles, cela est significatif d'une modification de la valeur des énergies de désorption de l'hydrogène ainsi que des quantités résiduelles fixées.

De tels résultats permettent déjà d'apporter quelques conclusions et quelques commentaires.

En ce qui concerne la position des pics de thermodésorption, il est en effet intéressant de constater qu'à la température de  $150^\circ$ , la vitesse de désorption est loin d'être négligeable et qu'il y a réversibilité du phénomène d'adsorption.

Cette remarque justifie donc parfaitement l'utilisation, à cette température, des capteurs MOS à grille de palladium.

T H E R M O D E S O R P T I O N



Evolution du spectre de thermodesorption de l'hydrogène en fonction du nombre de traitements : 1,2,3 et 6 traitements à l'hydrogène.

Figure III - 8

Elle prouve par ailleurs, que les dégazages impliqués dans les procédures opératoires en diffusion et effectuées à 150°C, sont efficaces.

Sur le plan des mécanismes, une telle évolution de l'énergie d'activation de désorption pourrait être la cause de l'affaiblissement des cinétiques de perméation.

Mais il faut alors se poser la question de l'origine d'une telle évolution qui implique une réaction irréversible à la surface de l'échantillon.

Pour un système idéal, nous savons que dans les conditions de température et de pression étudiées, il ne peut y avoir d'autre réaction que l'adsorption et la dissolution qui présentent un caractère réversible à 150°C comme nous avons pu le montrer par la thermodésorption.

Il nous semble donc indispensable de prendre en compte la présence d'impuretés à la surface du métal. A ce niveau, la thermodésorption nous a permis de mettre en évidence la présence d'espèces qui se désorbent sous forme de CO et de CO<sub>2</sub>.

Afin d'analyser plus finement les espèces chimiques de la surface de nos échantillons, nous avons entrepris une étude grâce à la spectrométrie AUGER.

#### II-2-2 Analyse par spectrométrie AUGER (55,56)

Lorsqu'un solide est soumis à un bombardement d'électrons, d'ions ou de rayons X, les électrons des couches internes d'un atome peuvent être éjectés. Il existe alors deux voies de désexcitation de cet atome : émission de rayons X ou émission d'électrons AUGER.

La facilité de production et de manipulation des électrons a privilégié ce type de particules pour le bombardement de la surface du solide.

Effet AUGER : Un trou sur la couche K est comblé par un électron L<sub>3</sub>.  
L'énergie ainsi libérée sert à éjecter l'électron L<sub>2</sub>.

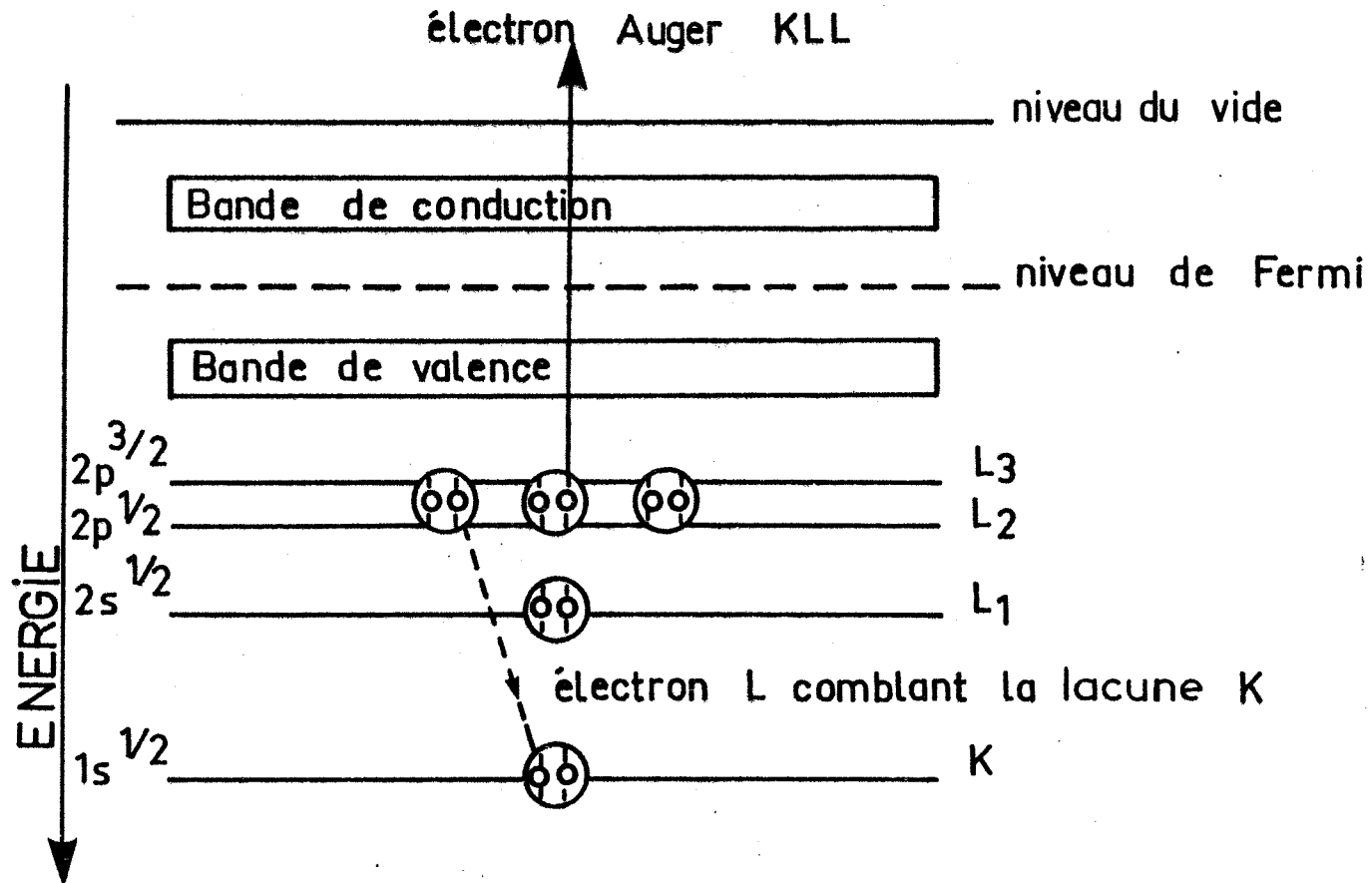


Figure III - 9

Si l'on détecte alors les rayons X, on procède à une analyse par le principe de la sonde électronique. Par contre, si l'on détecte les électrons AUGER et en mesurant leur énergie, nous sommes alors dans le cas de la spectrométrie AUGER classique. Ce mécanisme peut être schématisé sur la figure II-9.

Un trou d'électron sur la couche K a été comblé par un électron L3 libérant ainsi une énergie  $E_K - E_{L3}$ . Cette énergie peut permettre l'éjection de l'électron L2 qui est l'électron AUGER, noté KL3L2 et dont l'énergie peut être approximée par :

$$E_{KL3L2} = E_K - E_{L3} - E_{L2}$$

C'est la mesure de ces énergies qui permet l'identification des atomes ; nous pouvons remarquer qu'elles sont indépendantes des énergies incidentes.

Les analyses de la surface du palladium ont été effectuées par l'équipe Interface des Solides de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, en collaboration avec le Dr M. BISCONDI et Mr P. PASSET.

L'appareillage est construit autour d'une enceinte ultra-vide ( $P < 10^{-7}$  Pa) sur laquelle sont fixées diverses jauges et en particulier le spectromètre AUGER de marque RIBER.

Dans notre cas, la chambre d'analyse doit être remise à l'air lors de chaque introduction d'une nouvelle série d'échantillons ; ceci a pour conséquence un étuvage obligatoire de l'enceinte et de son contenu pendant 48 heures à 220°C environ.

Le signal délivre en continu la variation du nombre d'électrons d'énergie E par rapport à l'énergie soit  $dN(E)/dE$ . Chaque élément présent à la surface de l'échantillon est à l'origine d'un ou plusieurs pics sur la courbe d'enregistrement.



Il est possible d'estimer le pourcentage atomique de chacun des éléments en considérant les hypothèses suivantes :

- la hauteur de chaque pic est considérée comme proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant,
- l'amplitude de chaque pic est affectée d'un rendement de sensibilité.

Pour les espèces que nous avons rencontrées, et pour une énergie primaire de 3 k eV, les rendements sont les suivants (55) :

Pd	O	C	S
0,8	0,5	0,2	0,8

Par ailleurs, il existe une difficulté pour séparer le carbone du palladium car ils possèdent deux pics très voisins situés respectivement à 272 et à 279 eV. Pour résoudre ce problème, nous avons supposé que le rapport entre les deux pics du palladium, situés à 279 et 330 eV, garde la valeur constante et égale à 0,18. Cette valeur a été obtenue à partir du spectre de référence du palladium pur (55).

Cette procédure permet ainsi d'évaluer, à partir du pic 330 eV du palladium, la part de cet élément sur le pic 279 eV qui se confond avec le pic 272 eV du carbone. Par différence, il est possible d'en déduire l'amplitude du pic 272 eV du carbone.

Il va de soi qu'une telle méthode est loin d'être très satisfaisante en ce qui concerne le carbone qui de plus est affecté d'un faible coefficient de rendement.

Cette méthode de calcul, très simple, suppose que la profondeur analysée est homogène. Ceci n'est pas le cas, puisque nous allons voir que différentes impuretés sont concentrées près de la surface. Le calcul ainsi mené revient à minimiser la quantité de chacune des impuretés à la surface.

La région concernée par l'analyse s'étend de 3 à 6 monocouches selon les espèces. Une méthode de calcul plus fine consisterait à tenir compte de la répartition des espèces dans chacune de ces couches ; malheureusement nous ne connaissons pas cette répartition.

SPECTRE AUGER D'UN ECHANTILLON VIERGE

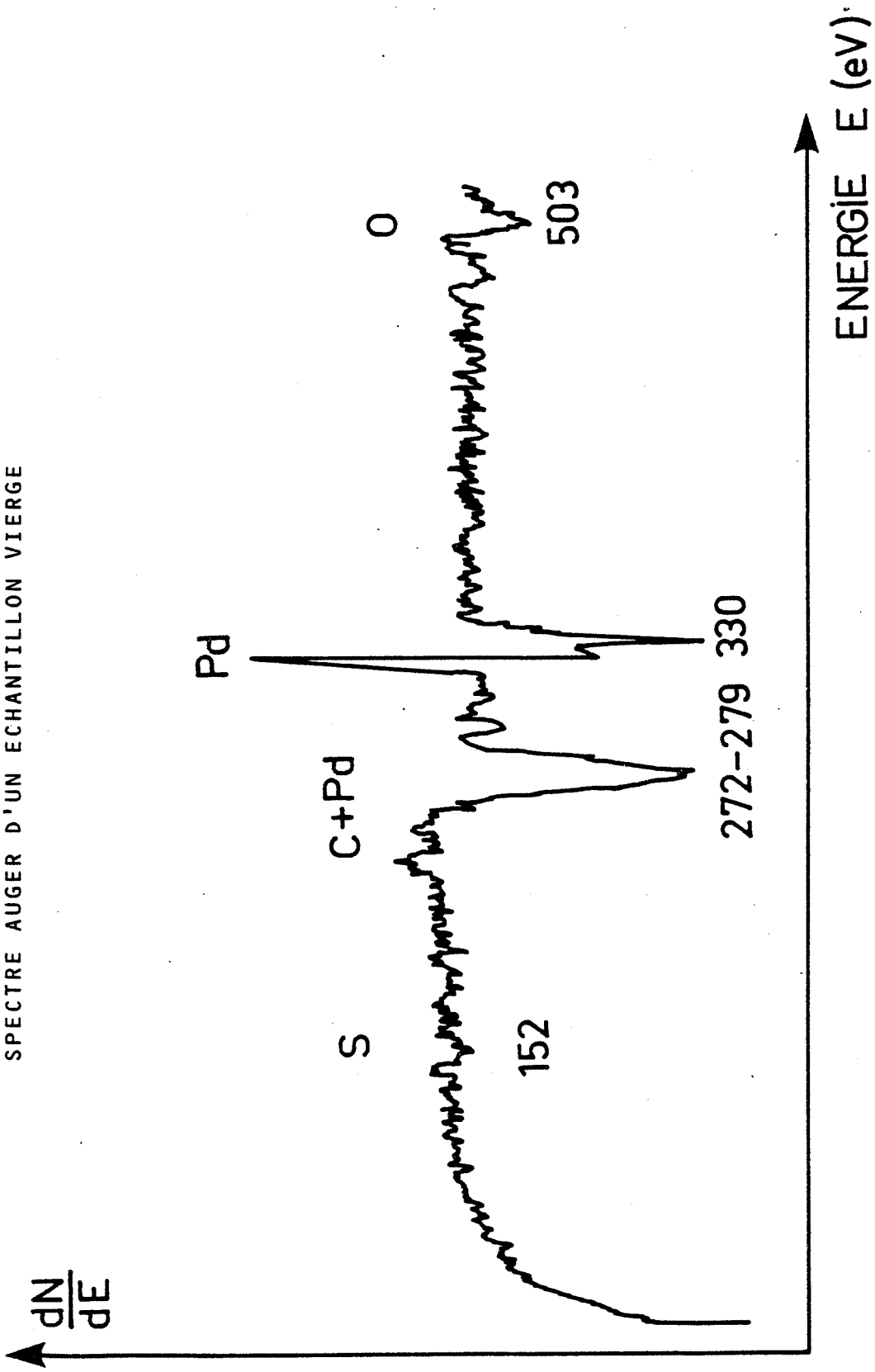


Figure III - 10

C'est pourquoi nous avons choisi la méthode la plus simple tout en sachant qu'elle donne des quantités sous évaluées. Ceci n'est pas important dans notre cas puisque nous voulons surtout connaître les variations de chacune de ces espèces et nous verrons par la suite que ces variations sont suffisamment importantes pour pouvoir être estimées par cette méthode.

Il est possible d'avoir des informations sur les couches les plus profondes en procédant à l'abrasion ionique de la surface. Ceci est réalisé grâce à un canon d'ions argon. La vitesse d'abrasion pour l'or est d'environ 500 Å pour trois heures.

#### III-2-2-1 Caractérisation de la surface d'un échantillon vierge

Un échantillon vierge de tous traitements (2 mm x 2 mm) est placé dans l'enceinte AUGER. L'analyse a été effectuée avec une vitesse de balayage en énergie de 1 eV/seconde, une énergie primaire de 3 k eV, un courant primaire de l'ordre de  $10^{-8}$  A, une modulation de 3 volts. La pression d'argon dans l'enceinte est d'environ  $4 \cdot 10^{-3}$  Pa.

Le spectre de l'analyse avant abrasion est représenté sur la figure III-10. Nous pouvons constater la présence de quatre pics situés à 152, 272, 330 et 503 eV qui correspondent respectivement à la présence de soufre, de carbone, de palladium et d'oxygène.

Par la méthode de calcul qui vient d'être proposée, nous avons quantifié les résultats obtenus soit directement, soit après différents temps d'abrasion de la surface. La figure III-11 donne le pourcentage atomique de chaque élément analysé ainsi qu'une évaluation du profil de concentration de chacun d'eux.

Avant abrasion, la surface est essentiellement recouverte de carbone. Ensuite viennent le palladium, l'oxygène et le soufre. Au fur et à mesure que l'abrasion progresse, les impuretés diminuent jusqu'à apparition du palladium pratiquement pur.

ANALYSE AUGER : ABRASION IONIQUE

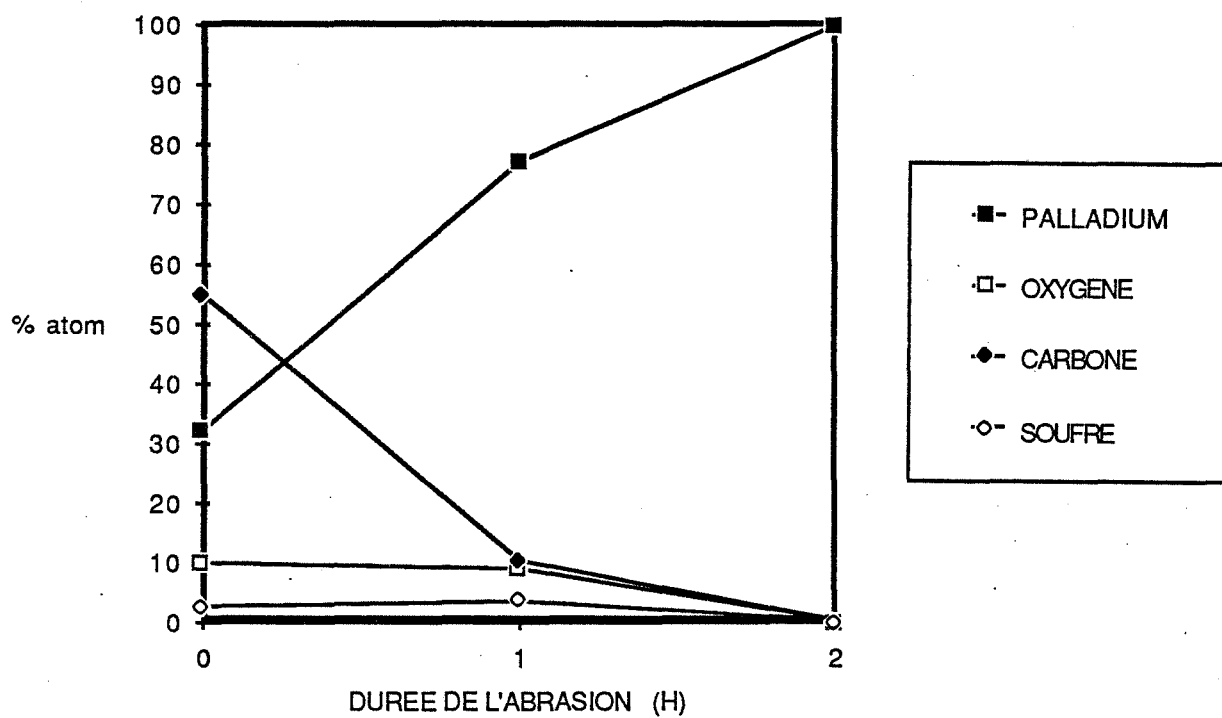


Figure III - 11

Il est intéressant de remarquer la forte teneur en carbone et nous pouvons essayer d'établir une relation entre cet élément et la désorption en CO et CO<sub>2</sub> observée par thermodésorption au cours des montées en température.

III-2-2-2 Influence d'un traitement thermique sous vide sur l'évolution des impuretés

A partir d'une même feuille de palladium sont préparés deux échantillons E<sub>0</sub> et E<sub>T1</sub>. E<sub>0</sub> est l'échantillon vierge de référence, E<sub>T1</sub> a subi un traitement thermique sous vide ( $P < 10^{-4}$  Pa) jusqu'à 900°C comparable à celui d'une thermodésorption. E<sub>0</sub> et E<sub>T1</sub> sont ensuite analysés par la spectrométrie AUGER et les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

Pourcentage atomique	E <sub>0</sub>	E <sub>T1</sub>
C	54	14
O	6	6,6
S	2,9	15

Nous pouvons constater que l'échantillon traité E<sub>T1</sub> ne possède presque plus de carbone par rapport à l'échantillon E<sub>0</sub>. Quant à l'oxygène, sa teneur n'a pratiquement pas varié et le soufre est le seul élément (à part le palladium) dont la concentration augmente.

En ce qui concerne le carbone, ce résultat n'est guère surprenant si l'on tient compte d'un certain nombre de travaux (23,25) qui font état d'une telle procédure pour éliminer cet élément de la surface des métaux. L'oxygène gazeux résiduel ( $P_{O_2} = 10^{-5}$  Pa), serait à l'origine d'une oxydation du carbone. Une telle hypothèse est en parfait accord avec nos observations faites en thermodésorption et relatives aux départs de CO et de CO<sub>2</sub> au-dessus de 500°C.

ENERGIE



S DISSOUS

S SEGREGE DANS LES JOINTS DE GRAINS

COMPOSE SOUFRE

S ADSORBE SUR LA SURFACE

S

1/2 S<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>

## ETAT DU SOUFRE DANS LES METAUX

FIGURE III - 12 (d'après [57] )

De plus, dans notre cas, il faut signaler que lors des expériences de thermodésorption, nous avons toujours enregistré une très faible diminution de la pression partielle en oxygène sur le spectromètre de masse au moment de la désorption de CO et de CO<sub>2</sub> vers 600°C.

Si la diminution du carbone paraît logique, l'augmentation du soufre semble être plus problématique. Il est très peu probable que cet élément puisse provenir d'une contamination par l'extérieur puisque nous avons pris de grandes précautions au niveau de la pureté des gaz utilisés.

Par contre, nous savons que le soufre est présent non seulement à la surface d'un échantillon vierge, mais également dans le volume.

Par ailleurs, un certain nombre de données thermodynamiques récemment publiées dans la littérature (57-60) tendent à montrer que les niveaux énergétiques du soufre présent dans un métal diffèrent suivant les positions qu'il occupe.

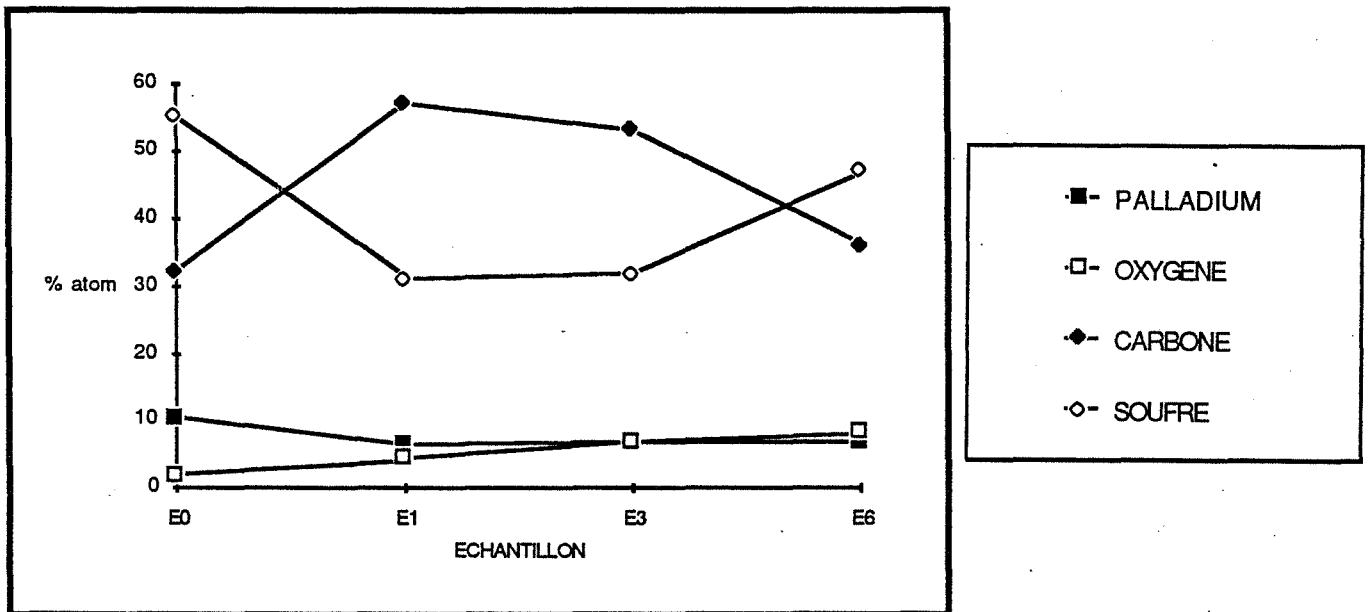
La figure III-12 illustre un tel résultat et l'on peut constater que le soufre à l'état adsorbé est beaucoup plus stable que le soufre dissous.

Il est alors possible d'imaginer que, par suite de l'activation thermique provoquée par l'élévation de température et que par suite de la vacance de certains sites due à la désorption du carbone, le soufre dissous dans le volume puisse migrer vers la surface.

L'augmentation de la concentration en soufre observée par la spectrométrie AUGER correspondrait donc à une évolution de cet élément dans le sens d'une plus grande stabilité thermodynamique ; en l'occurrence l'état adsorbé.

En résumé, l'influence d'un traitement thermique sous vide peut avoir des conséquences totalement opposées suivant le type d'impuretés considérées : le carbone diminue mais le soufre augmente. Il est alors possible de se poser la question du type d'influence que peut exercer un traitement au gaz hydrogène, c'est pourquoi nous avons réalisé l'étude suivante.

# ANALYSE AUGER



INFLUENCE DES TRAITEMENTS  
A L'HYDROGENE SUR L'EVOLUTION DES IMPURETES

Figure III - 13



III-2-2-3 Influence des traitements successifs à l'hydrogène sur l'évolution des impuretés

Nous avons analysé des échantillons qui ont subi un nombre variable de cycles d'adsorption d'hydrogène à 150°C sous 6650 Pa d'hydrogène. En particulier, les échantillons  $E_0$ ,  $E_1$  et  $E_3$  ont respectivement subi aucun traitement, un traitement et trois traitements à l'hydrogène.

Les résultats sont représentés sur la figure III-13. L'échantillon  $E_0$  est vierge, il est donc fortement pollué par le carbone ; par contre il contient assez peu de soufre (< 3 %).

Lorsqu'on lui fait subir un traitement à l'hydrogène, sa concentration en carbone diminue alors que celle en soufre augmente légèrement (échantillon  $E_1$ ).

Deux traitements supplémentaires ne font qu'augmenter la proportion en soufre, quant au carbone, il ne varie pratiquement plus (échantillon  $E_3$ ).

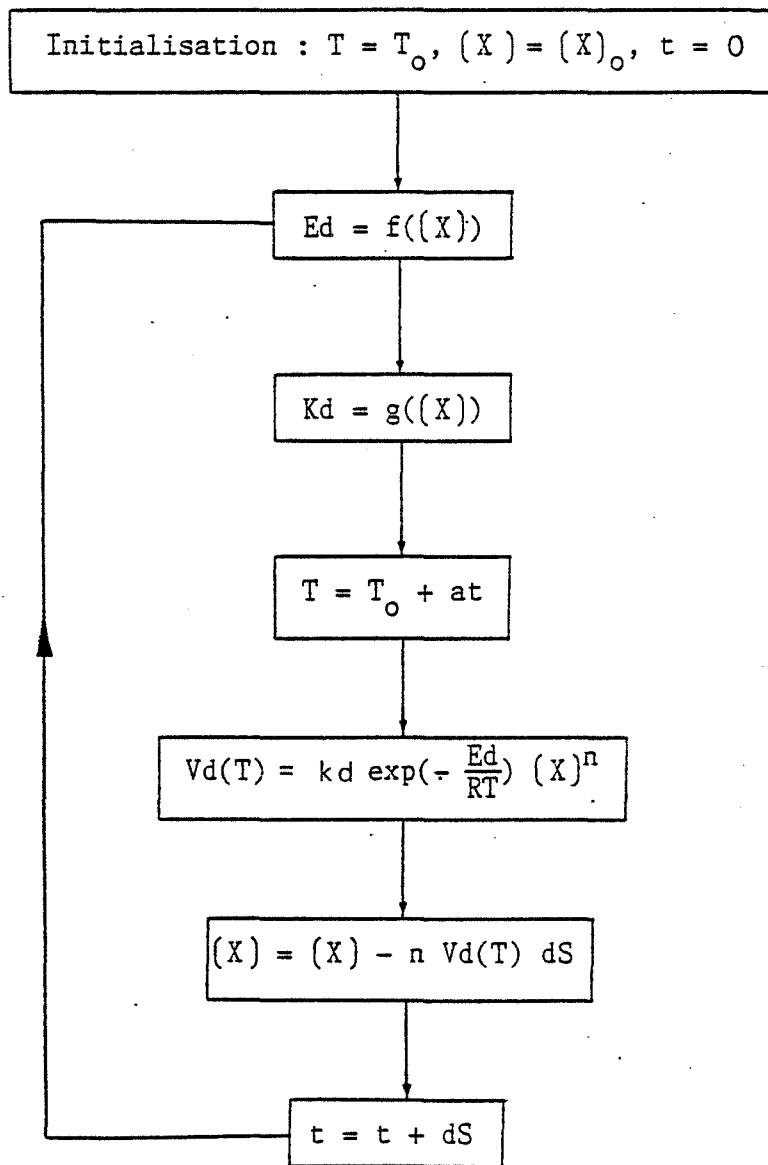
L'échantillon  $E_6$  a subi des traitements plus nombreux (six) et avec des pressions en hydrogène supérieures (40 k Pa). Sa concentration en soufre est encore supérieure à celle des trois autres puisque nous avons trouvé 8,5 atomique %. En ce qui concerne la concentration en carbone, elle est anormalement élevée, mais cela peut provenir du fait que cet échantillon provient d'un lot particulier sur lequel nous avons observé de fortes teneurs pour cet élément.

Malgré les incertitudes qui peuvent être liées à ces mesures, il ressort les points suivants :

- l'oxygène ne varie pratiquement pas,
- le carbone semble légèrement diminuer avec les traitements, mais pas de manière aussi importante que celle provoquée par un traitement thermique,
- le soufre est encore une fois la seule espèce dont la concentration augmente régulièrement avec le nombre de traitements au gaz hydrogène.

Nous pouvons alors être tenté d'établir une corrélation entre la concentration des différentes impuretés à la surface du métal et l'évolution de l'état énergétique sur laquelle vient s'adsorber l'hydrogène. Un tel état

ALGORITHME DE CALCUL DES PICS DE THERMODESORPTION



$T_0$  = température de début d'expérience,  
 $(X)_0$  = concentration initiale en adsorbat,  
 $a$  = vitesse de chauffage,  
 $dS$  = pas de calcul = incrément de temps,  
 $t$  = temps écoulé depuis le début de l'expérience.

Figure III - 14

énergétique, représenté par l'énergie d'activation de désorption  $E_d$ , peut être évalué à partir des spectres de thermodésorption.

### III-3 QUANTIFICATION DES EXPERIENCES DE THERMODESORPTION

Dans le cas de l'hydrogène adsorbé sous forme atomique H, on a nécessairement une désorption du second ordre du type :



La vitesse de désorption  $V_d$  peut s'exprimer par la relation :

$$V_d = k_d \cdot \exp \left( -\frac{E_d}{R.T} \right) \cdot |\ll H - s \gg|$$

Dans ces conditions, nous avons vu qu'il est possible d'exprimer l'énergie d'activation  $E_d$  en fonction du facteur de fréquence  $k_d$ , de la concentration initiale en H - s et de la vitesse de montée en température (voir Chapitre II, paragraphe II-3). En fait, l'exploitation d'une telle formule n'est pas aisée à manipuler et elle nécessiterait en particulier des expériences réalisées avec des vitesses de montée en température différentes. Pour palier ce problème, nous avons adopté une méthode d'essais et erreurs déjà exploitée par J.C. LE THIESSE (61).

Cette méthode informatique consiste à introduire des valeurs numériques de  $E_d$ ,  $k_d^\circ$  et  $(H - s)_0$  dans l'expression de la vitesse jusqu'à parfaite identification des courbes calculées et des courbes expérimentales en fonction de la température.

En fait dans notre cas, il est possible d'évaluer directement la valeur de  $(H - s)_0$  qui est proportionnelle à la surface des pics. Le coefficient de proportionnalité a été établi en réalisant un étalonnage de notre appareil. Cet étalonnage consiste à faire désorber une quantité connue d'hydrogène comme nous l'avons indiqué au paragraphe III-1-2.

SIMULATION DES SPECTRES DE THERMODESORPTION

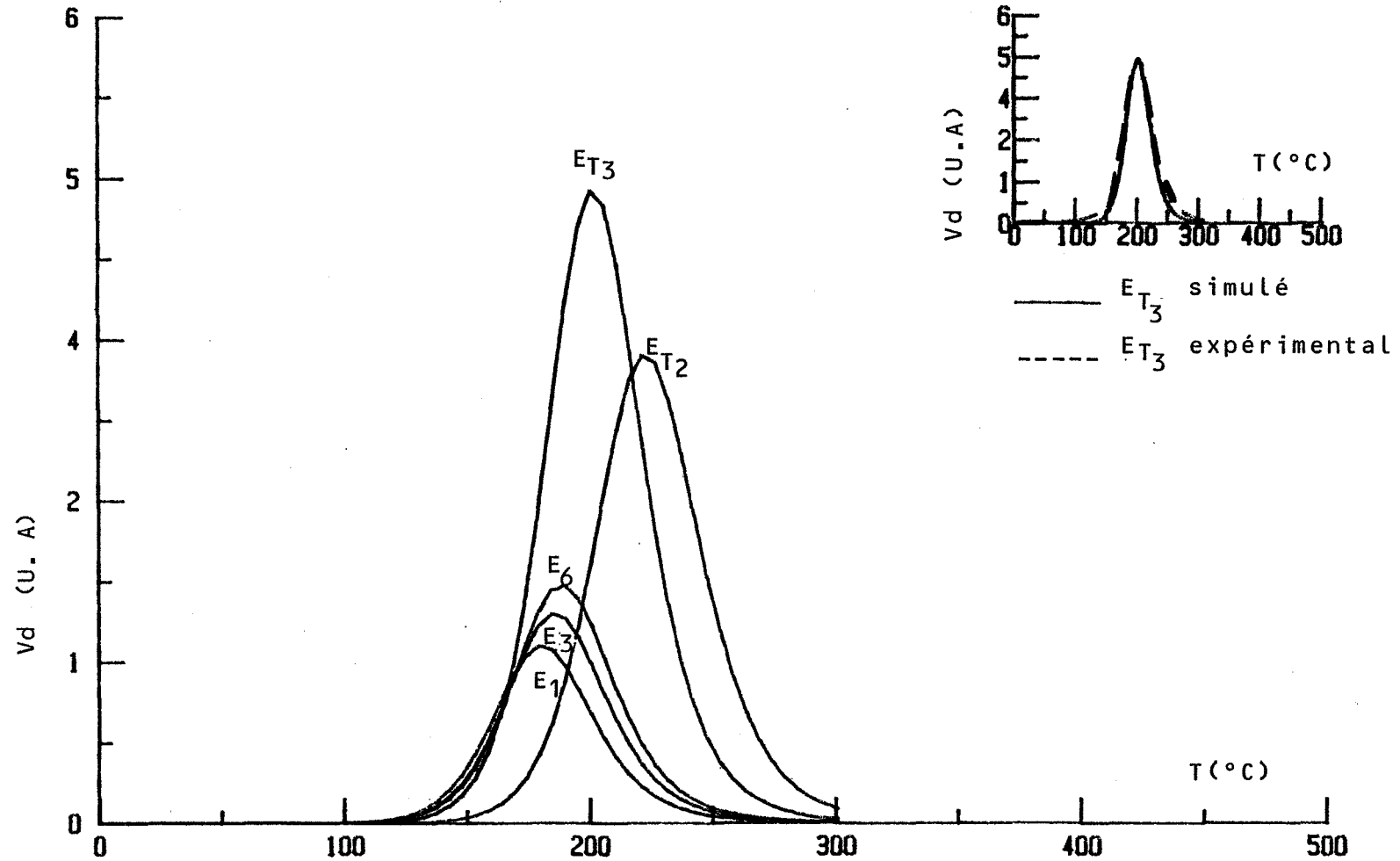







Figure III - 15

Nom de l'échantillon	E <sub>1</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>T2</sub>	E <sub>T3</sub>
TRAITEMENT	 T <sub>M</sub> = 175°C	 T <sub>M</sub> = 185°C	 T <sub>M</sub> = 192°C	 T <sub>M</sub> = 225°C	 T <sub>M</sub> = 200°C
[X] <sub>0</sub> (μmole/m <sup>2</sup> )	453	542	615	1267	1567
% C	55	32	47	26	4
% S	4,5	7	8,5	11	19
Ed (kJ/mole)	119,1±0,2	121,2±0,2	122,5±0,2	134,8±0,2	135,8±2
kd (s <sup>-1</sup> )	1.10 <sup>9</sup>	1.10 <sup>9</sup>	1.10 <sup>9</sup>	1.10 <sup>9</sup>	5.10 <sup>9</sup>

QUANTIFICATION DES EXPERIENCES DE THERMODESORPTION

TABLEAU III - 2

CORRELATION ENTRE L'ENERGIE D'ACTIVATION  
DE DESORPTION ET LA CONCENTRATION EN SOUFRE

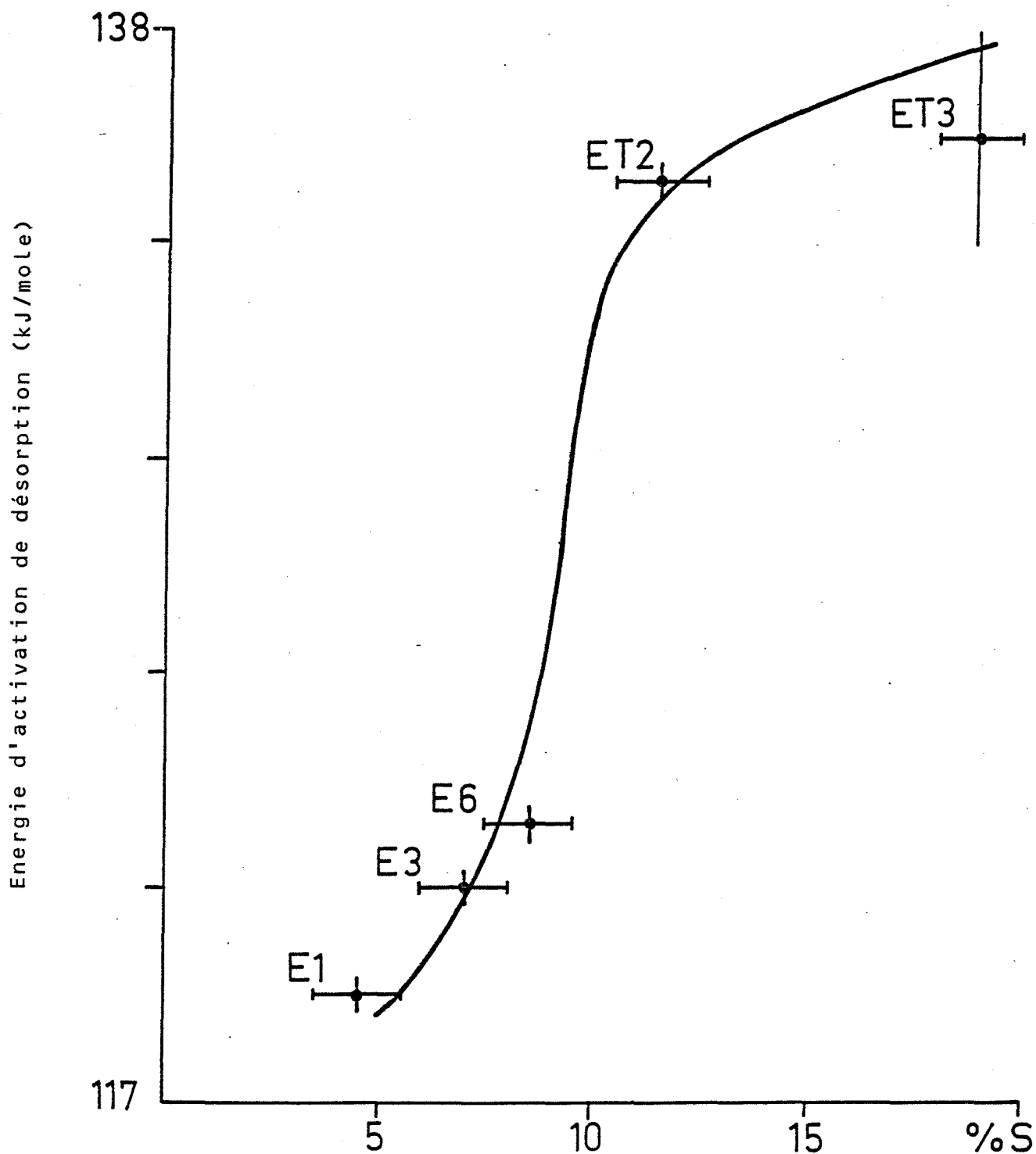


Figure III - 16

CORRELATION ENTRE LA CONCENTRATION  
EN CARBONE ET L'ENERGIE D'ACTIVATION DE DESORPTION

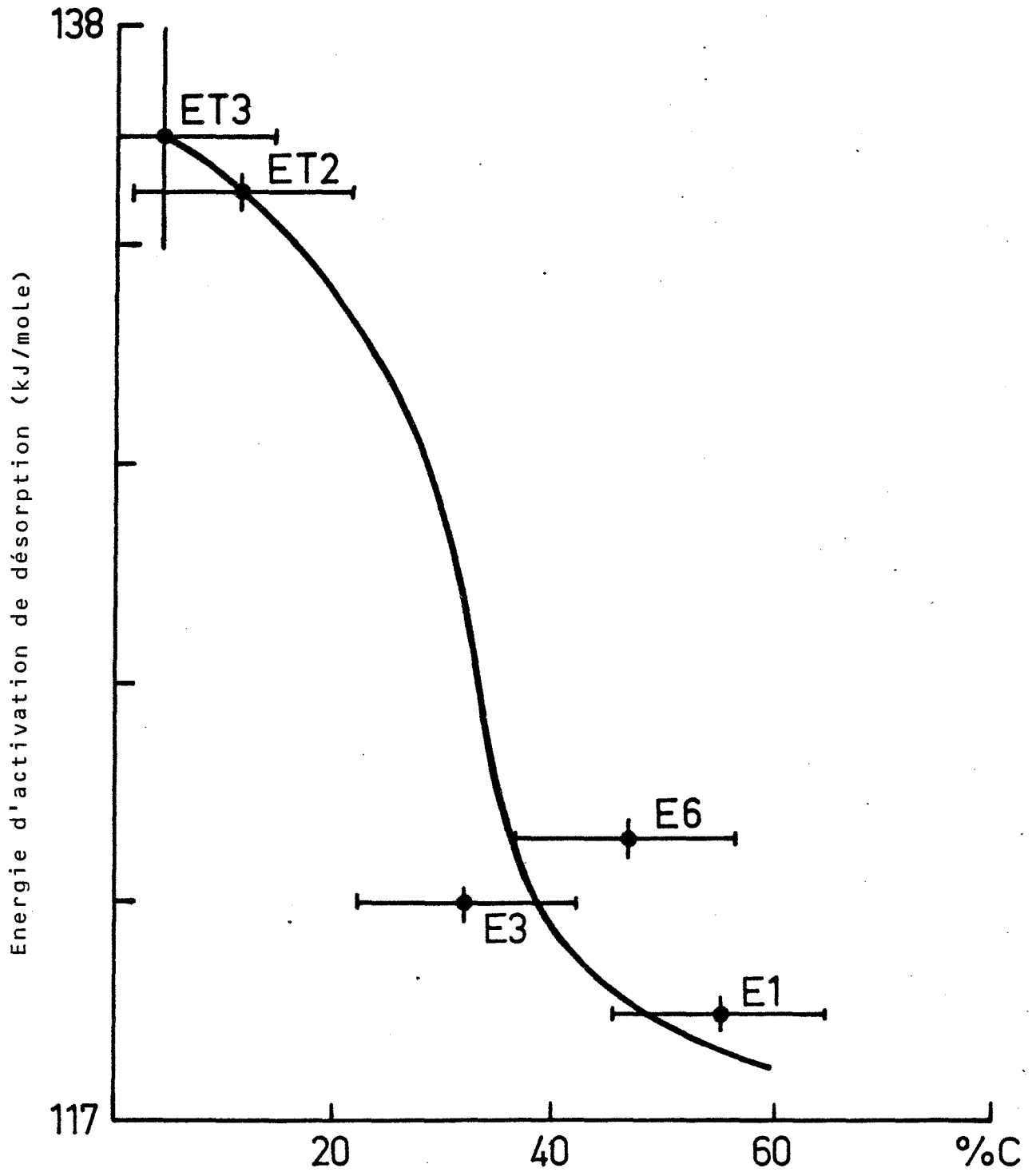


Figure III - 17

Dans ces conditions, il ne reste plus que deux paramètres inconnus, à savoir  $E_d$  et  $k_d$ . Dans de nombreux cas, la valeur de  $k_d$  est considérée comme constante et égale à  $k.T/h$ , soit  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  à 473 K. En fait, ce paramètre dépend de l'entropie d'activation de désorption qui peut varier avec l'état de la surface.

Le programme informatique (voir figure III-14), prévu pour un micro ordinateur HP 86, permet de résoudre ce problème dans de bonnes conditions et avec une très bonne précision des courbes théoriques (figure III-15) et expérimentales. Les résultats obtenus de cette manière sont reportés dans le tableau III-2.

Il est à signaler que certains résultats relatifs à la thermodésorption de l'hydrogène à partir de palladium ont déjà été publiés et que les valeurs de  $E_d$  calculées par différentes méthodes sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans ce travail à savoir 100 kJ/mole (18,21).

L'erreur calculée sur  $E_d$  correspond à un déplacement de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  sur la position du pic, sauf pour l'échantillon  $E_{T3}$  pour qui ce déplacement vaut  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Il est alors intéressant de tracer l'évolution de l'énergie d'activation de désorption en fonction des concentrations en carbone ou en soufre.

En ce qui concerne le soufre, les résultats sont reportés sur la figure III-16 et nous pouvons constater une croissance continue de l'énergie de désorption avec la concentration en soufre.

Dans le cas du carbone (figure III-17), c'est l'effet inverse qui se produit. Il semble même y avoir complémentarité entre le soufre et le carbone.

En conclusion de ces derniers paragraphes, nous sommes amenés là encore à constater que la concentration des impuretés à la surface de l'échantillon évolue sur la simple action de l'hydrogène et que la valeur de ces concentrations semble déterminer celle de l'énergie d'activation de désorption de l'hydrogène.



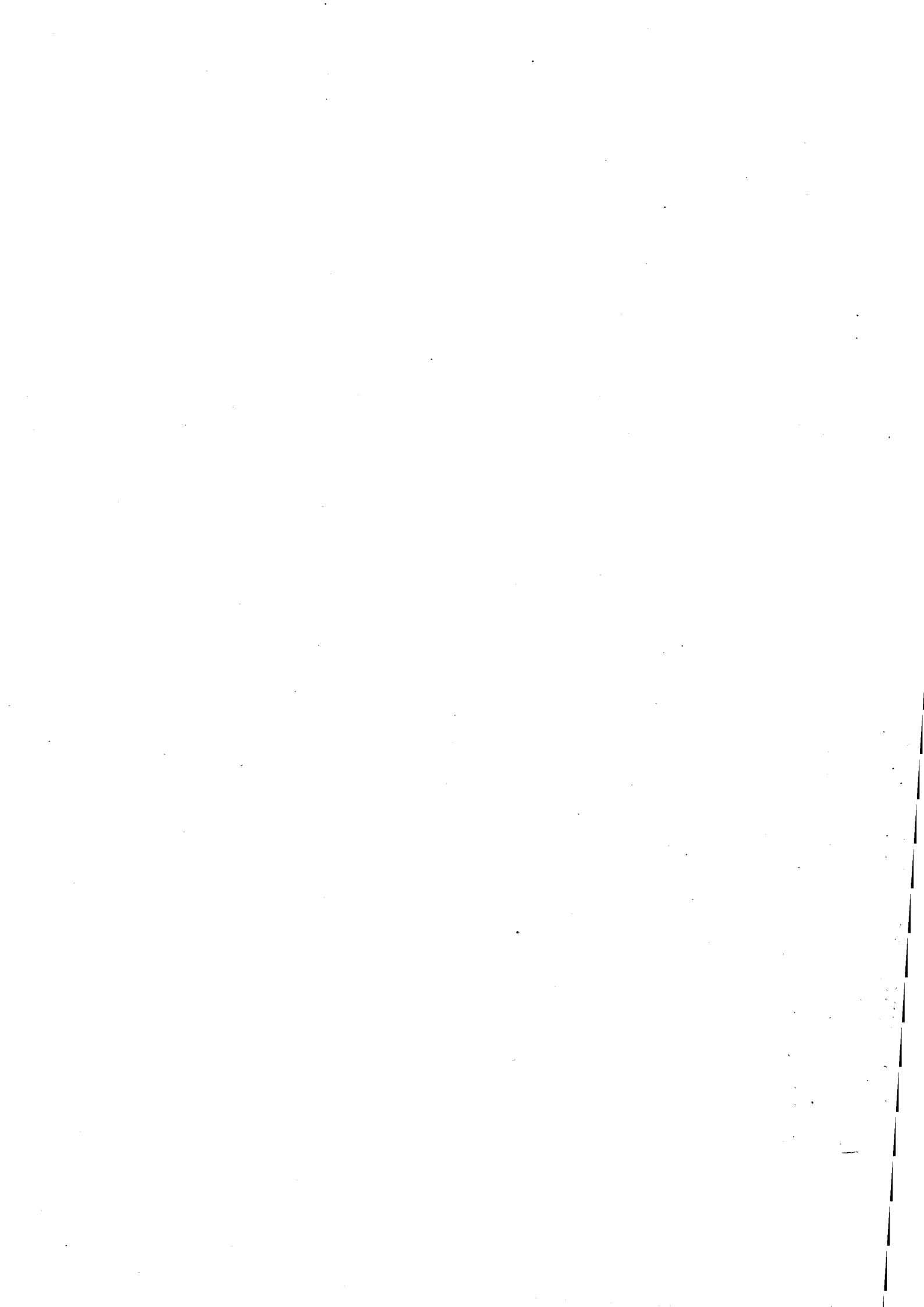
Une telle évolution des états de la surface du palladium ne peut provenir que d'une véritable réaction chimique à caractère irréversible qui intervient entre l'hydrogène et certaines de ces impuretés.

Si la spectrométrie AUGER s'est révélée très utile comme méthode d'analyse ponctuelle entre les différents traitements thermiques ou gazeux à l'hydrogène, elle ne permet pas de suivre le phénomène en temps réel et d'en déterminer la nature. C'est pourquoi nous avons envisagé d'utiliser des techniques comme la thermogravimétrie et la microcalorimétrie qui permettent de suivre les éventuelles réactions entre l'hydrogène et les impuretés du palladium.

## **CHAPITRE IV**

**\* \* \***

# **ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE ET MICROCALORIMETRIQUE DES INTERACTIONS ENTRE L'HYDROGENE ET LE PALLADIUM**



## Chapitre IV

### ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE ET MICROCALORIMETRIQUE DES INTERACTIONS ENTRE L'HYDROGENE ET LE PALLADIUM

#### IV-1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

##### IV-1-1 Description de l'appareillage et mode opératoire

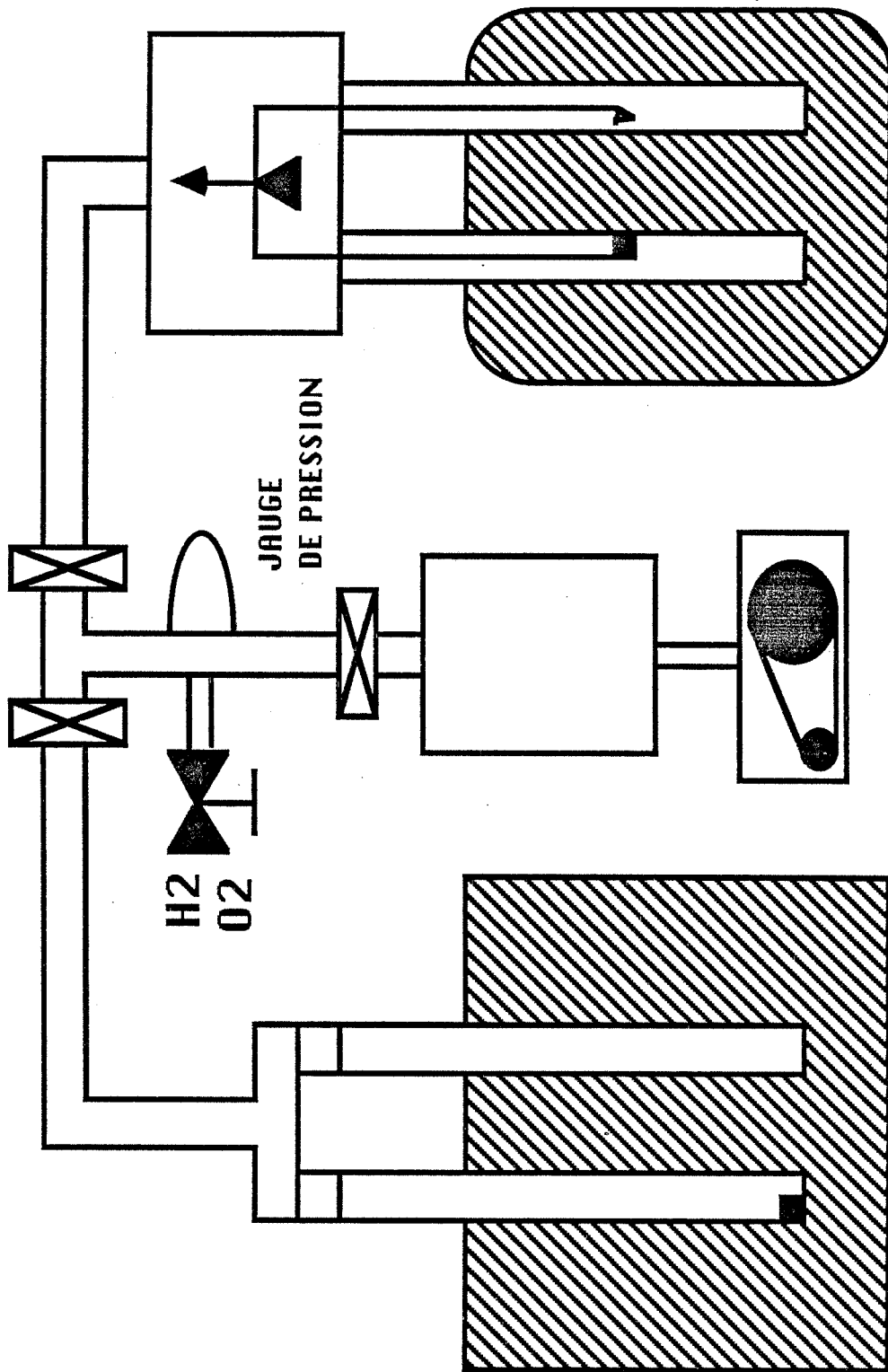
L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps et à une température donnée. Elle a été utilisée pour suivre l'adsorption de l'hydrogène sur le palladium massif.

La balance utilisée est fabriquée par la société SETARAM. Elle est de type MTB-10-8. La sensibilité maximale donnée par le constructeur est théoriquement de 0,1 microgramme. En fait, l'expérience montre qu'il est difficile de descendre en-dessous de 10 microgrammes malgré toutes les précautions que nous pouvons prendre. Cette sensibilité reste toutefois suffisante pour suivre dans de bonnes conditions la fixation de l'hydrogène dont les quantités se situent entre 50 et 100 microgrammes.

Cette technique permet, grâce à un four régulé, de travailler de façon isotherme. Un groupe de pompage, constitué d'une pompe turbomoléculaire LEYBOLD de type TURBOVAC 150 l/s et d'une pompe à palettes, permet d'obtenir des pressions résiduelles de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa dans l'appareillage (figure IV-1).

Outre l'intérêt que présente cette technique pour l'aspect cinétique des phénomènes, il est possible de quantifier certains résultats obtenus par microcalorimétrie. Cet aspect sera repris en détail dans le paragraphe IV-2-1.

COUPLAGE MICROCALORIMETRE ET THERMOBALANCE



MICROCALORIMETRE

GROUPE DE  
POMPAGE

THERMOBALANCE

Figure IV - 1

Les études isothermes ont été effectuées à 150°C sous une pression statique d'hydrogène de 40 kPa. L'échantillon dont la masse initiale est de 0,36 gramme est relié à la suspension en quartz de la balance par l'intermédiaire d'un fil de platine.

Etant donné la faible sensibilité du dispositif, nous avons travaillé sous une pression d'hydrogène de l'ordre de 40 kPa. La valeur de cette pression a été choisie de façon à se prémunir d'une éventuelle formation d'hydrure de palladium qui selon les données thermodynamiques doit se réaliser à partir de 112 kPa à 150°C (8,11,62).

Après équilibrage de la balance, l'échantillon est dégazé à température ambiante puis à 150°C lorsqu'une pression partielle inférieure à  $10^{-2}$  Pa est atteinte. Après une douzaine d'heures, l'hydrogène est alors introduit dans le réacteur au moyen d'une vanne de microfuite ; ceci afin de minimiser les perturbations mécaniques au niveau de la balance.

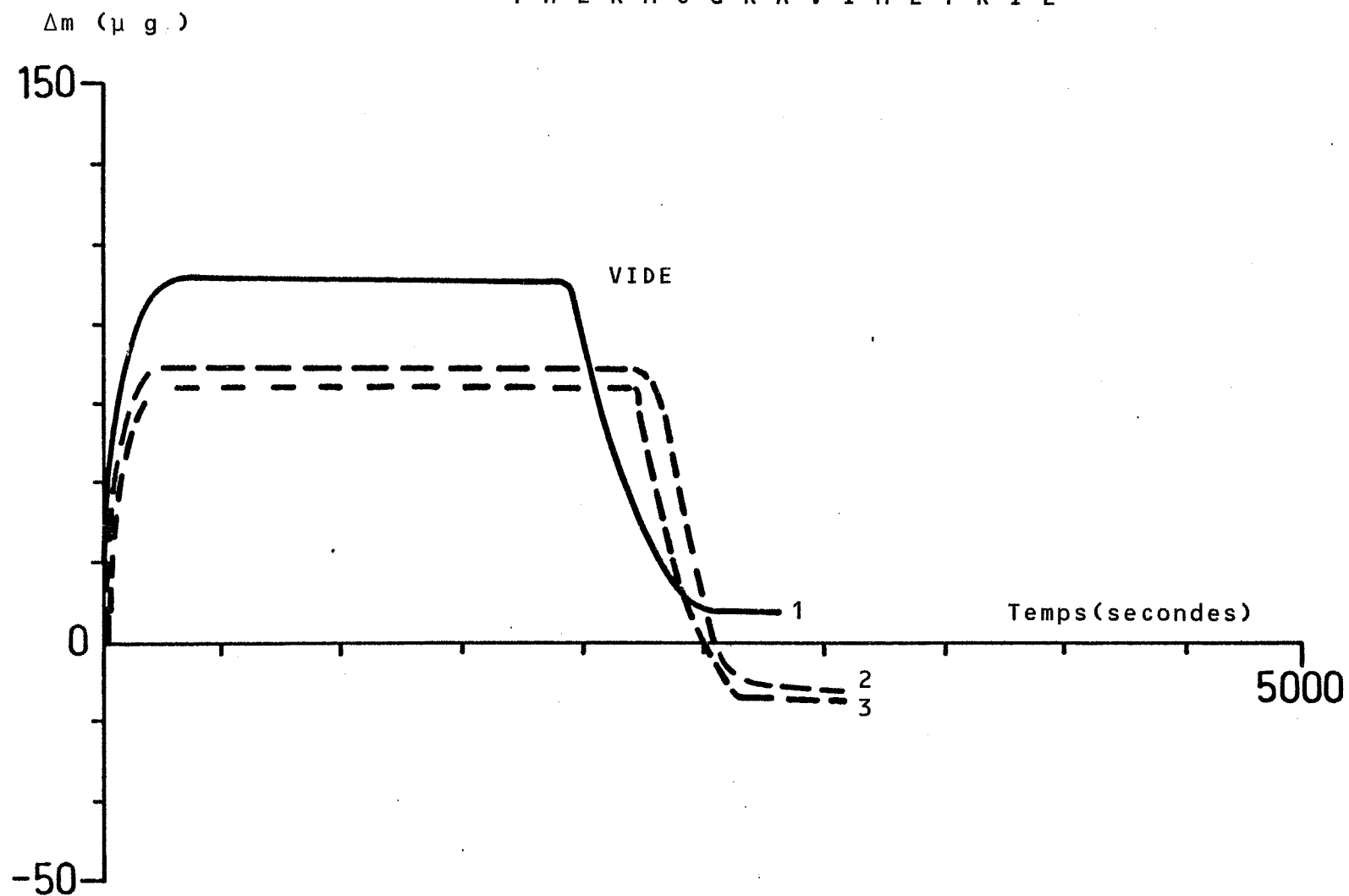
#### IV-1-2 Résultats expérimentaux

Pour se rapprocher des expériences de diffusion, nous avons enregistré la prise de masse de l'échantillon en fonction du temps pour trois introductions successives d'hydrogène. La durée des expériences est limitée à trente minutes et les temps de pompage entre chaque introduction d'hydrogène sont de l'ordre de quinze minutes.

Malgré les faibles prises de masse enregistrées, les résultats reportés sur la figure IV-2 montrent encore une fois une évolution des courbes en fonction du nombre d'introductions d'hydrogène.

Nous retiendrons de ces informations que la cinétique de fixation de l'hydrogène est relativement rapide par rapport au phénomène de perméation et que l'état d'équilibre est atteint au bout de 300 secondes environ.

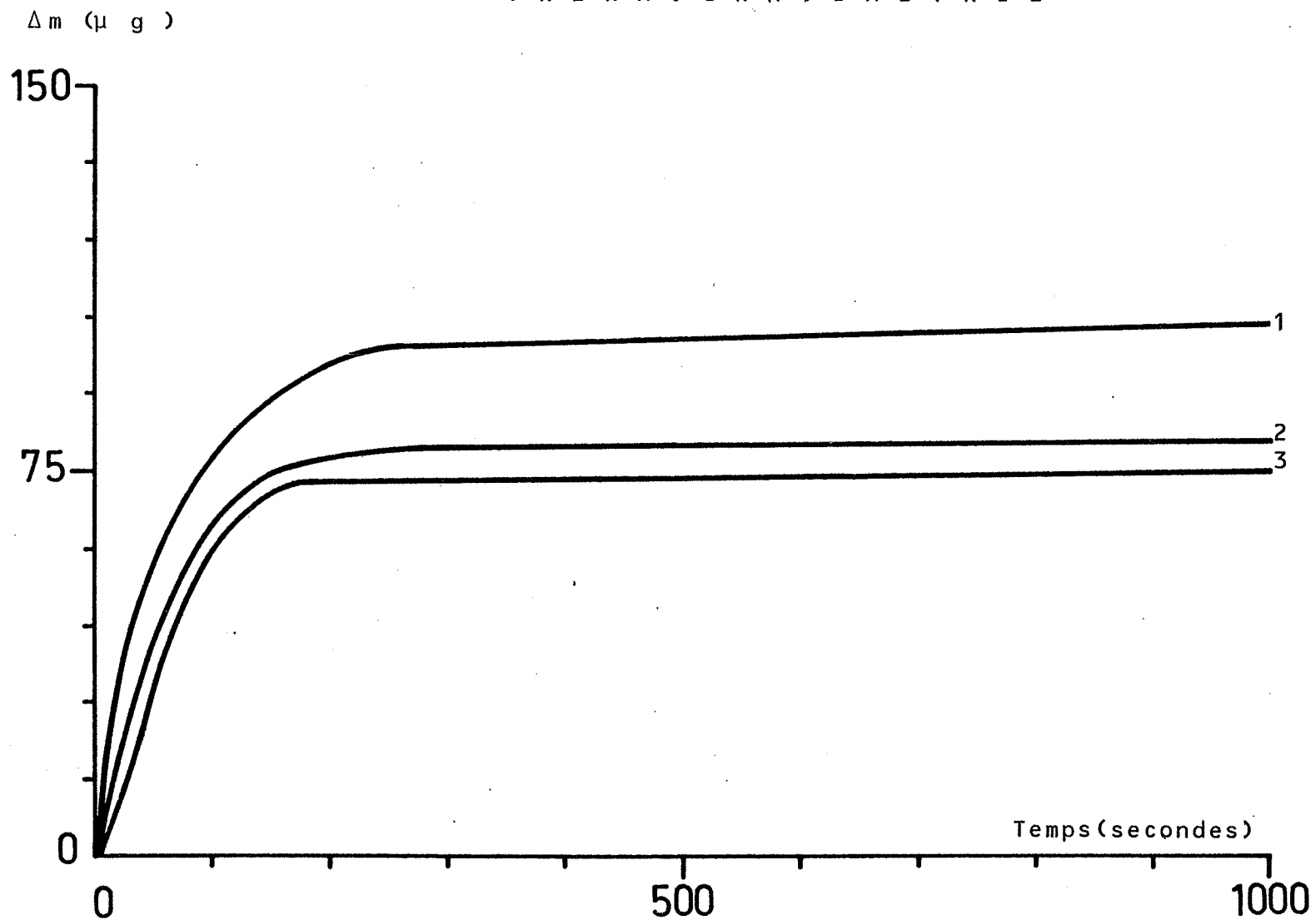
T H E R M O G R A V I M E T R I E



CINETIQUES SUCCESSIVES (1, 2 et 3) D'ADSORPTION DE L'HYDROGENE  
SUR LE PALLADIUM.

Figure IV - 2

T H E R M O G R A V I M E T R I E



EFFET DE "LOUPE" SUR L'ORIGINE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION  
DE L'HYDROGENE SUR LE PALLADIUM.

Figure IV - 3



Le phénomène est réversible aux incertitudes près. Un effet de loupe réalisé au voisinage du temps zéro, montre que la vitesse à l'origine diminue avec le nombre de cycles (figure IV-3).

En aucun cas, ces résultats ne sont significatifs d'une éventuelle réaction avec les impuretés. Seule une expérience réalisée sur une longue durée (15 heures environ) permet de déceler une légère diminution de la masse de notre échantillon au cours du traitement à l'hydrogène (figure IV-4). Une telle perte de masse qui se retrouve après pompage pourrait être attribuée au départ progressif d'un composé formé entre l'hydrogène et les impuretés par exemple.

Compte tenu de la sensibilité de la balance pour l'hydrogène, ce résultat doit être pris avec beaucoup de précautions et il nous a semblé plus sûr d'exploiter une technique plus adaptée à notre problème comme la microcalorimétrie.

## IV-2 ANALYSE MICROCALORIMETRIQUE

Compte tenu de la faible masse moléculaire de l'hydrogène, il pouvait apparaître plus judicieux de s'intéresser aux effets thermiques liés aux éventuelles réactions de surface, qu'aux variations de masse correspondantes.

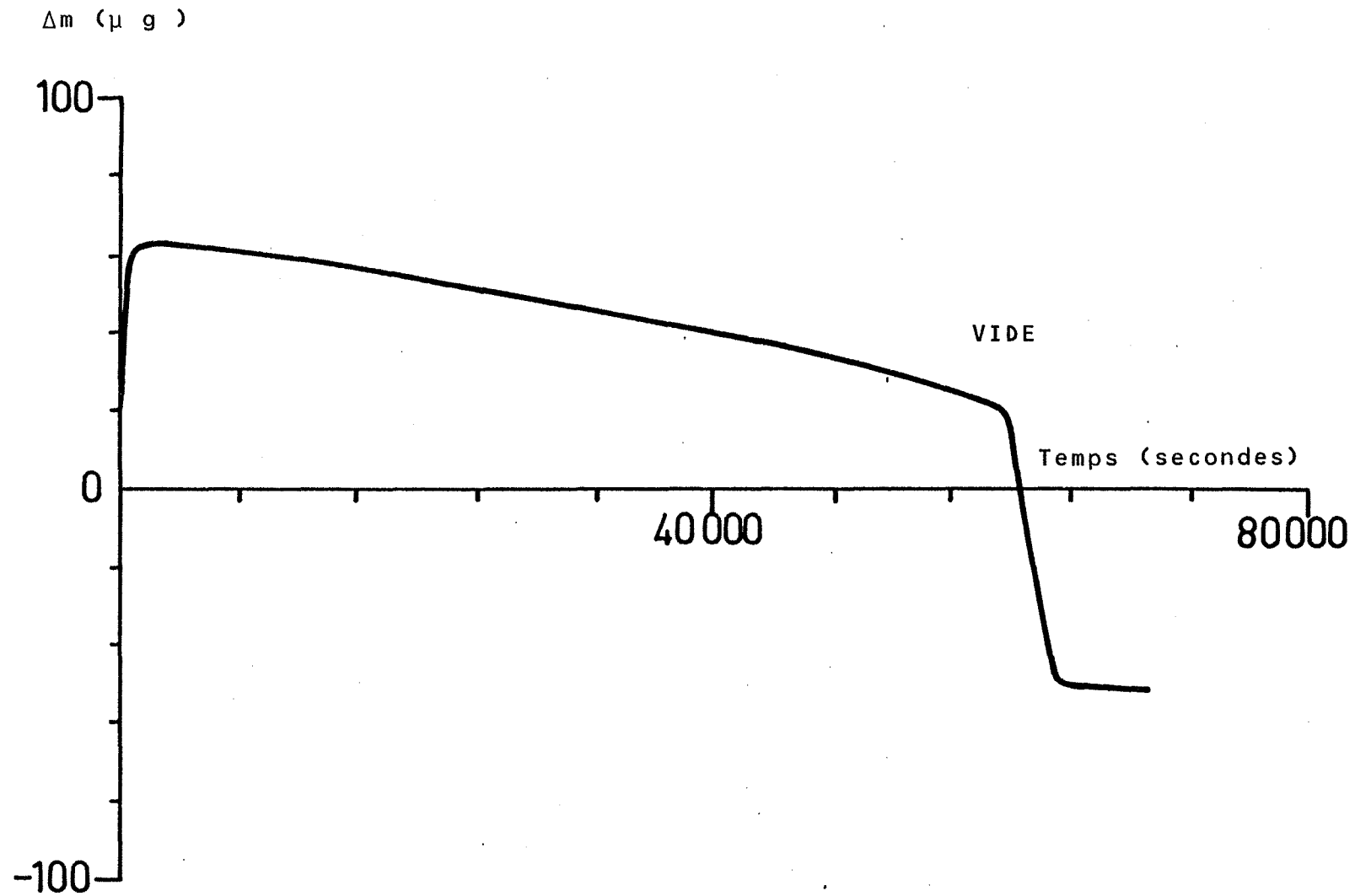
La microcalorimétrie est parfaitement adoptée à ce type de problème qui fait intervenir des réactions hétérogènes de type solide gaz.

Nous rappellerons brièvement le principe d'une telle technique.

### IV-2-1 Description de l'appareillage

L'appareil utilisé est un microcalorimètre à flux de type TIAN et CALVET et commercialisé par la société SETARAM. Ce modèle permet de travailler de la température ambiante à 800°C. Un montage différentiel, constitué par deux

T H E R M O G R A V I M E T R I E



EXPERIENCE DE THERMOGRAVIMETRIE SUR UNE LONGUE DUREE.

Figure IV - 4

cellules de mesure montées en opposition, permet de s'affranchir des variations de température du local.

Lorsqu'une réaction se produit avec une puissance thermique  $W$  dans l'une des deux cellules, le signal  $D$  délivré par la pile du microcalorimètre est relié à  $W$  par l'équation de TIAN qui s'écrit :

$$W = \frac{P}{g} \cdot D + \frac{\mu}{g} \cdot \frac{dD}{dt}$$

$P$  est la conductance thermique provoquée par les thermocouples,  $g = D/\Delta\theta$  où  $\Delta\theta$  est l'écart de température entre les deux enceintes,  $\mu$  est la capacité calorifique de l'enceinte réactionnelle.

On définit la constante de temps  $\tau$  de l'appareil par :

$$\tau = \frac{\mu}{P}$$

alors 
$$W = \frac{P}{g} \cdot \left\{ D + \tau \frac{dD}{dt} \right\}$$

L'étalonnage du calorimètre consiste à déterminer les constantes  $P/g$  et  $\tau$  de l'appareillage. Le calcul du flux thermique  $W$  à chaque instant est alors immédiat.

#### Procédure utilisée pour l'étalonnage du microcalorimètre

Une puissance constante est produite au moyen d'une carotte chauffante placée dans la cellule et soumise à une tension constante  $V$ . En régime quasi-stationnaire, c'est-à-dire pour  $dD/dt = 0$ , l'équation de TIAN devient :

$$W = V \cdot I = \frac{P}{g} \cdot D$$

Le calcul de  $P/g$  est alors immédiat si l'on connaît  $V$ ,  $I$  et  $D$ .  $I$  est l'intensité du courant qui traverse la résistance.

La constante de temps  $\tau$  est obtenue en annulant la puissance  $W$ , l'équation de TIAN devient alors :

$$\frac{P}{g} \cdot \left\{ D + \tau \cdot \frac{dD}{dt} \right\} = 0$$

L'intégration donne :

$$D = D_m \cdot \exp(-t/\tau)$$

La valeur du temps  $t_{\frac{1}{2}}$  nécessaire pour que le signal revienne de la valeur  $D_m$  à la valeur  $D_m/2$  permet de déduire  $\tau$  :

$$\tau = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\text{Ln}2}$$

La carotte chauffante a été utilisée car sa résistance (398  $\Omega$ ) est très supérieure à celle des connexions électriques, ce qui justifie que toute la puissance est bien dissipée à son niveau.

De plus, elle est d'une géométrie similaire au palladium lorsqu'il est descendu, enroulé sur lui-même, dans le tube. Le contact thermique de l'échantillon avec la cellule est supposé lui aussi, assez voisin.

L'étalonnage a été réalisé dans les mêmes conditions que nos expériences à savoir dans l'un des deux tubes de quartz. Ces deux tubes étant reliés au groupe de pompage et au dispositif d'introduction des gaz (figure IV-1).

A 150°C, température de nos prochaines expériences, la procédure d'étalonnage a donné les résultats reportés dans le tableau IV-1.

Pour la constante de temps, nous avons trouvé  $\tau = 294$  s.

Dans notre cas, les résultats cinétiques sont suffisamment lents pour que l'on puisse négliger le terme  $\tau \cdot dD/dt$  devant  $D$ . Il s'ensuit que le

signal fourni par l'appareillage est directement proportionnel à l'énergie W dégagée dans la cellule de mesure ; ce rapport étant égal à 44 mW/V.

Tableau IV-1

U en Volts	0,59	1	1,57	2,35	3,54
I en A	1,46	2,48	3,90	5,87	8,84
P en mW	0,86	2,48	6,12	13,8	31,3
D en mV	20	55	138	323	727
$\frac{P}{g}$ en $\frac{mW}{V}$	43	45	44	43	43

Il est intéressant de remarquer que l'aire sous tendue par la courbe réponse du calorimètre en fonction du temps est proportionnelle à la quantité de chaleur Q dégagée par la réaction :

$$Q = \int W \cdot dt$$

Dans notre cas (conditions isobare), Q s'identifie à la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système. Pour pouvoir quantifier telle grandeur et la ramener à l'unité moléculaire, nous avons réalisé un couplage entre la microcalorimétrie et la thermogravimétrie (figure IV-1). Les deux techniques sont distinctes, mais elles utilisent les mêmes groupes de pompage et la même atmosphère gazeuse, de façon à se retrouver dans des conditions expérimentales parfaitement identiques.

Dans le cas de l'adsorption ou de la désorption d'une espèce connue X de masse moléculaire  $M_x$ , la balance permet de connaître le nombre de moles ayant réagi :

$$n = \frac{\Delta m}{M_x}$$

avec  $\Delta m$  l'accroissement de masse enregistré.

L'enthalpie molaire  $\Delta H_M$  de la réaction, peut alors s'exprimer par :

$$\Delta H_M = \frac{\Delta H}{n}$$

#### Procédure expérimentale

L'échantillon de masse 0,3 g est introduit dans l'un des tubes laboratoire du microcalorimètre à la température ambiante. Il est ensuite dégazé sous une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa pendant trois heures. Le tube est alors plongé dans le microcalorimètre préchauffé à  $150^\circ\text{C}$ . Une fois l'équilibre thermique atteint, c'est-à-dire au bout de quinze heures environ, on introduit dans le réacteur une pression d'hydrogène égale à 40 kPa.

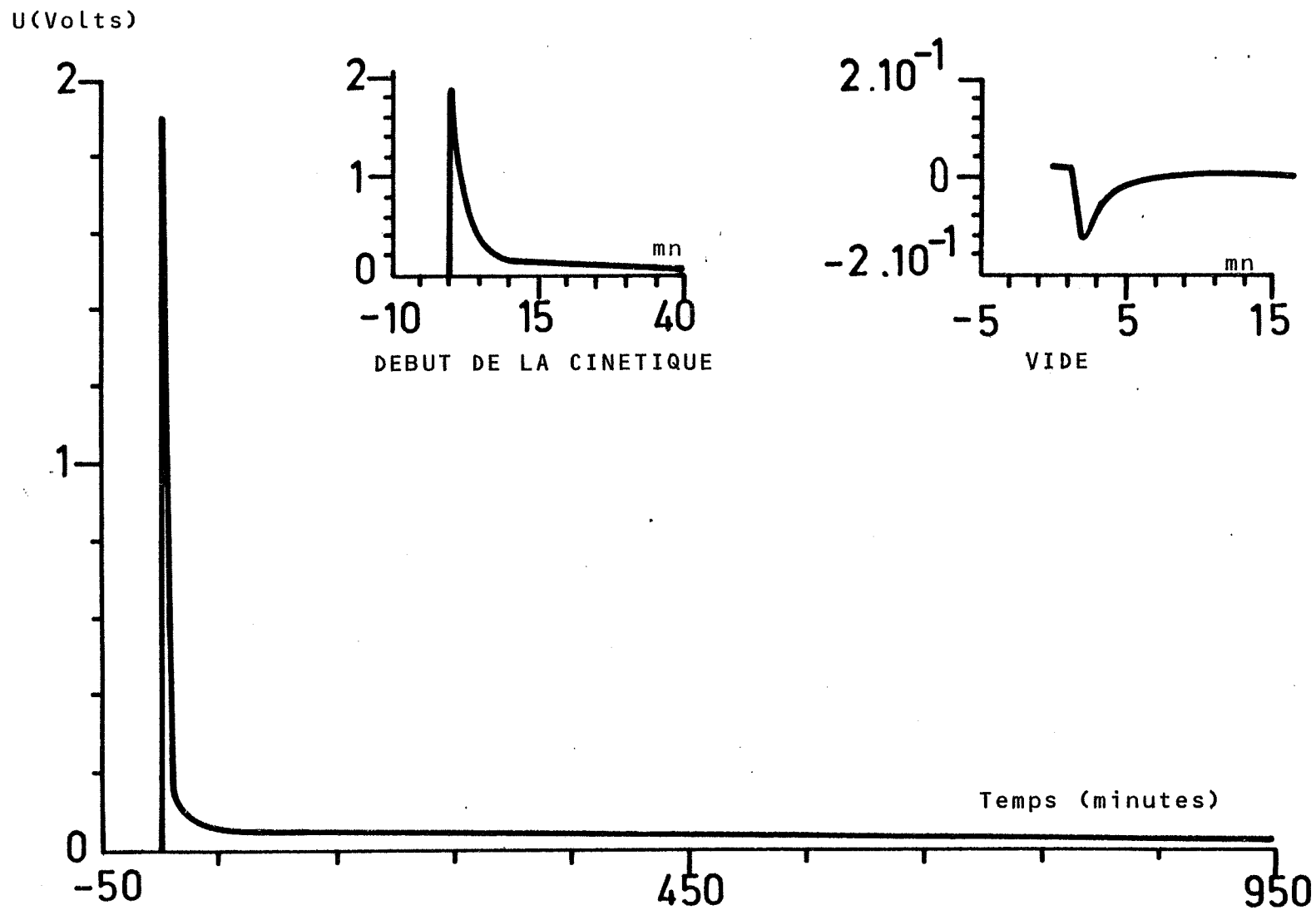
Le flux thermique est alors enregistré de façon continue en fonction du temps.

Avant chaque nouvelle introduction d'hydrogène, l'échantillon est dégazé sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Pa pendant 15 minutes à  $150^\circ\text{C}$ .

#### IV-2-2 Résultats expérimentaux concernant le système palladium hydrogène

Le protocole indiqué dans le paragraphe précédent est similaire à celui pratiqué pour les expériences cinétiques de perméation. Nous sommes donc dans les conditions de pression et de température pour lesquelles il peut y avoir adsorption et dissolution de l'hydrogène dans le palladium. Ces deux phénomènes sont réputés pour être exothermiques avec un  $\Delta H$  de 40 k J/mole (5). Nous savons par ailleurs que les phénomènes sont réversibles à  $150^\circ\text{C}$ .

M I C R O C A L O R I M E T R I E



CINETIQUE D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE L'HYDROGENE  
SUR LE PALLADIUM MASSIF

Figure IV - 5

Une première introduction d'hydrogène est à l'origine d'un important signal exothermique qui s'étale sur une durée de vingt quatre heures (figure IV-5), ce qui implique une réaction relativement lente.

Au moment de la désorption du gaz, c'est-à-dire au moment du pompage, nous pouvons noter un très faible signal endothermique en aucun cas comparable avec le précédent au niveau de la durée et de l'intensité.

Ce résultat implique une réaction à caractère irréversible qui ne peut pas s'expliquer par une simple adsorption ou dissolution de l'hydrogène.

Si l'on compare les courbes à celles obtenues en thermogravimétrie, (figure IV-2), nous pouvons constater que le signal microcalorimétrique correspond à la cinétique d'un phénomène plus lent que celui observé en thermogravimétrie. L'adsorption de l'hydrogène est en effet pratiquement terminée au bout de 300 secondes alors que pour une même durée, on note encore une forte activité thermique dans le microcalorimètre.

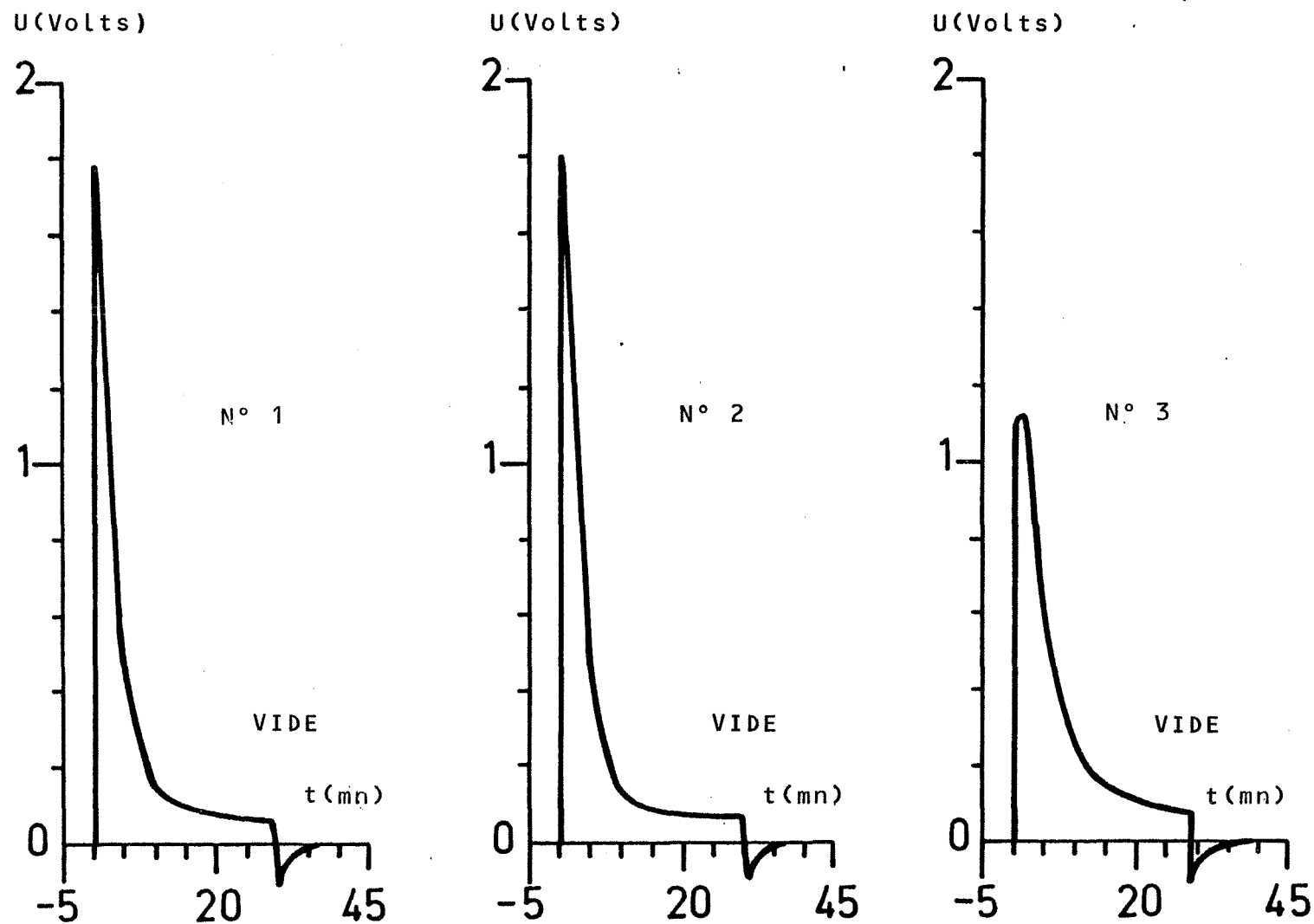
Par contre, les cinétiques de désorption sont du même ordre de grandeur et le phénomène est pratiquement terminé au bout de 500 secondes environ dans les deux cas. Cela signifie qu'il existe une nouvelle et importante activité de l'hydrogène vis-à-vis de la surface de palladium après chaque pompage et cela implique nécessairement une certaine régénération de la surface.

Il est intéressant de remarquer qu'une deuxième introduction d'hydrogène donne encore un important dégagement thermique (figure IV-6). Il faut toutefois noter que les quantités de chaleur détectées ne cessent de décroître en fonction du nombre de traitements gazeux, mais aussi en fonction des traitements thermiques et ce problème sera évoqué au paragraphe IV-4.

Grâce à l'étalonnage du microcalorimètre, nous avons pu évaluer les quantités de chaleur dégagées au cours d'une première introduction d'hydrogène et au cours de la désorption. Ces quantités valent respectivement 24 et 0,96 Joules. Pour quantifier ces résultats, nous avons admis que tout l'hydrogène adsorbé contribue à la réaction exothermique enregistrée. Cette quantité d'hydrogène a été évaluée à 100 microgrammes pour des échantillons dont la masse initiale est de 0,3 gr. Nous trouvons ainsi une variation d'enthalpie molaire au moins égale à 480 kJ/mole.



M I C R O C A L O R I M E T R I E



CYCLES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE L'HYDROGENE SUR LE PALLADIUM MASSIF.

Figure IV - 6

En aucun cas, cette valeur élevée ne peut être attribuée à la simple adsorption ou dissolution de l'hydrogène dans le palladium qui, on le sait, a été évaluée par différents auteurs (7,8) à 42 kJ/mole.

Par contre, cette dernière valeur est beaucoup plus proche de celle qui a été évaluée à partir de la désorption de l'hydrogène et qui est égale à 20 kJ/mole, toujours pour 100 microgrammes d'hydrogène désorbé.

Tout cela constitue naturellement un ordre de grandeur dans l'hypothèse où seul l'hydrogène initialement fixé et en équilibre avec la phase gazeuse peut réagir. En fait, l'origine d'un tel phénomène thermique peut être attribué à une réaction plus complexe susceptible de faire intervenir d'autres éléments solides comme les impuretés ou d'autres éléments contenus dans l'atmosphère gazeuse environnante.

En ce qui concerne les impuretés présentes dans l'atmosphère gazeuse, leur importance a été signalée par certains auteurs (63) qui insistent particulièrement sur les conséquences au niveau des réactions de surface pendant la formation de certains hydrures métalliques.

Faute de pouvoir évaluer directement l'action des impuretés présentes à la surface du palladium, nous avons tenté de nous affranchir de certaines d'entre elles. Cela a pu être réalisé par l'obtention de couches minces de palladium déposées par évaporation thermique sur des supports de téflon.

#### IV-3 ETUDE DES COUCHES MINCES DE PALLADIUM : ROLE DU SOUFRE SUR LES INTERACTIONS PALLADIUM HYDROGENE

##### IV-3-1 Réalisation et caractérisation des couches

Ces couches minces de palladium sont obtenues par évaporation thermique sous vide de palladium massif de même nature que le précédent. Cela est réalisé dans un évaporateur où l'on peut obtenir une pression résiduelle de  $10^{-3}$  Pa.

# ANALYSE AUGER

## ANALYSE DES COUCHES MINCES DE PALLADIUM

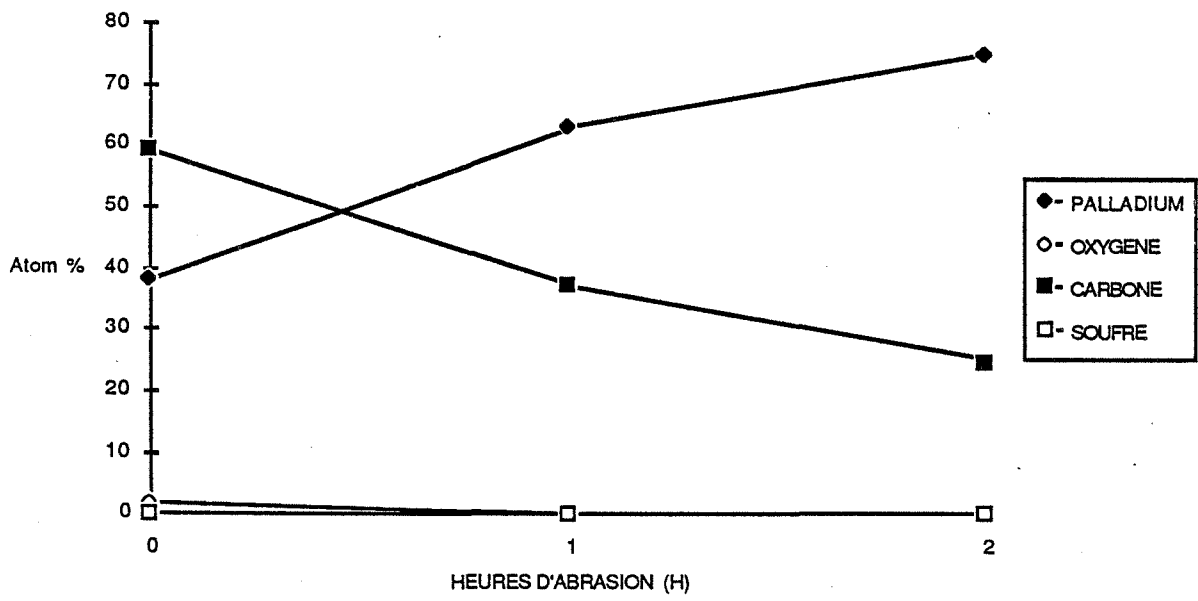


Figure IV - 7

L'échantillon massif est chauffé dans un creuset en tungstène à la température de fusion du palladium, soit 1552°C.

Le support constitué d'une membrane de téflon de 16 mm de diamètre et de 0,1 mm d'épaisseur est placé au-dessus du creuset à une distance de 25 mm. Les temps d'évaporation sont de l'ordre d'une minute.

Notre dispositif comporte une microbalance à quartz (Veeco QM 311) dont l'élément sensible joue le même rôle que notre support. Cela permet d'évaluer directement la quantité de palladium déposé et par suite son épaisseur qui se situe aux alentours de 1000 Angstroem. Une analyse par activation chimique confirme par ailleurs qu'il s'agit bien d'une couche de palladium.

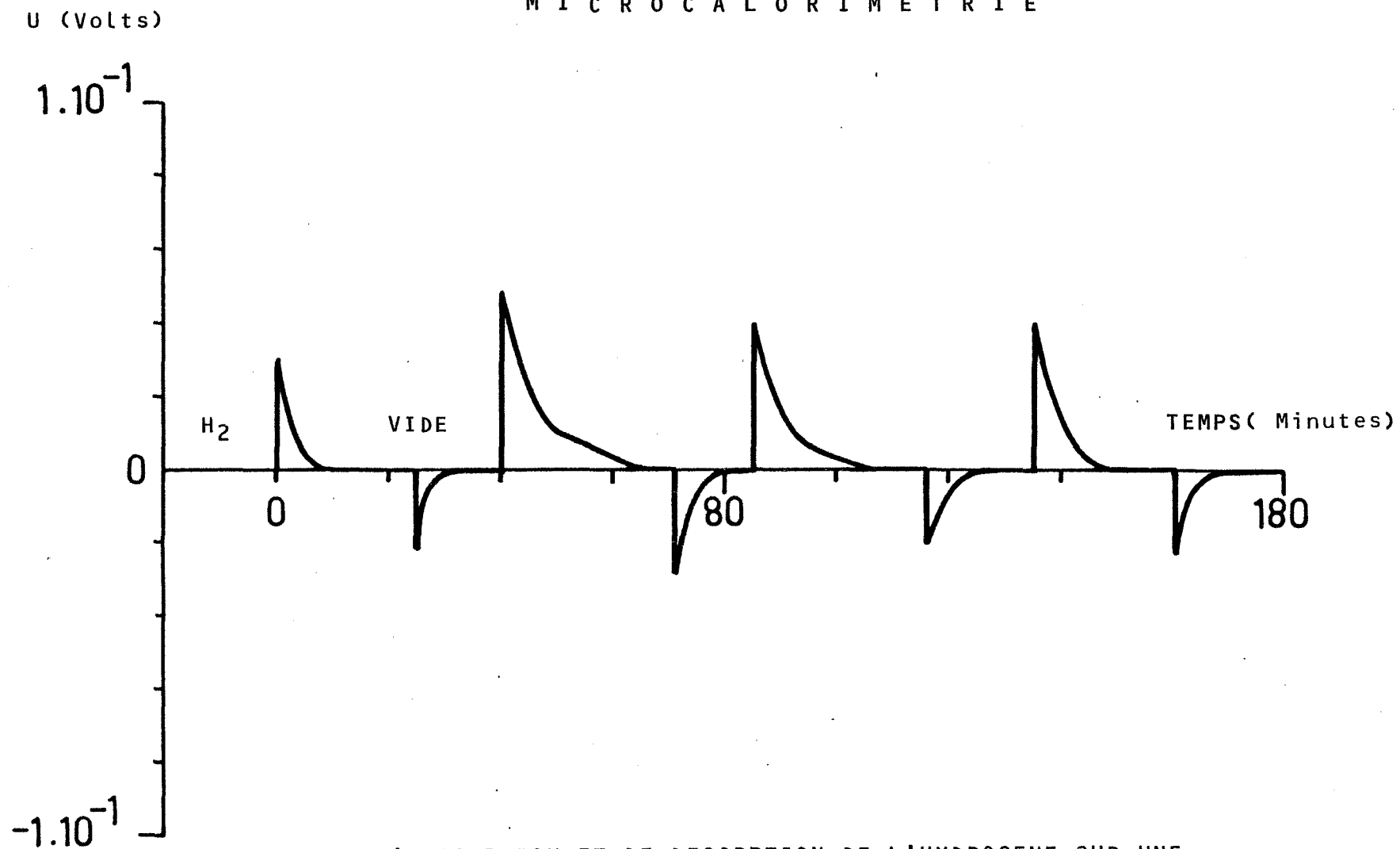
Le choix d'un support en téflon a été dicté par le fait que ce matériau présente une bonne tenue mécanique à la température de 150°C, qu'il est inerte chimiquement et perméable à l'hydrogène.

L'ensemble de ces propriétés est tel que notre échantillon a pu être étudié en microcalorimétrie, mais aussi en diffusion.

Ces échantillons ont été analysés par spectrométrie AUGER avant tout traitement thermique ou gazeux. Les résultats sont reportés sur la figure IV-7. Il est intéressant de constater l'absence totale de soufre dans la limite de sensibilité de cette technique, c'est-à-dire inférieure à 1 %. Nous retrouvons par contre du carbone et de l'oxygène. Il est à noter l'absence du tungstène qui constitue l'élément du creuset.

Le soufre présent dans le matériau massif initial ne se retrouve donc pas dans les couches minces et cela peut s'expliquer par le fait que le soufre et le palladium ne possèdent pas les points de fusion identiques. Cette méthode de purification permet ainsi de s'affranchir de la présence d'au moins une impureté. Le carbone ou l'oxygène sont les éléments plus difficiles à éliminer dans la mesure où ils sont présents dans l'atmosphère résiduelle de notre réacteur.

M I C R O C A L O R I M E T R I E



CYCLES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE L'HYDROGENE SUR UNE  
COUCHE MINCE DE PALLADIUM.

Figure IV - 8

IV-3-2 Etude microcalorimétrique de l'action de l'hydrogène sur les couches minces de palladium

Ces couches minces ont été étudiées en microcalorimétrie de la même façon que les échantillons massifs et les résultats sont reportés sur la figure IV-8.

Au moment de l'introduction de l'hydrogène, nous observons dans ce cas de très faibles signaux exothermiques et le phénomène apparaît alors comme réversible au moment du pompage.

Ces signaux sont du même ordre de grandeur que ceux observés sur un échantillon massif au moment du pompage de l'hydrogène soit 1 J. De nouvelles introductions de ce gaz n'ont pas d'influence sur l'amplitude des signaux.

Le soufre apparaît ainsi comme responsable des signaux calorimétriques intenses, observés au moment de l'introduction de l'hydrogène sur le palladium massif. Il nous a alors semblé intéressant de confirmer ce rôle du soufre au niveau de la perméation de l'hydrogène à travers une couche mince de palladium.

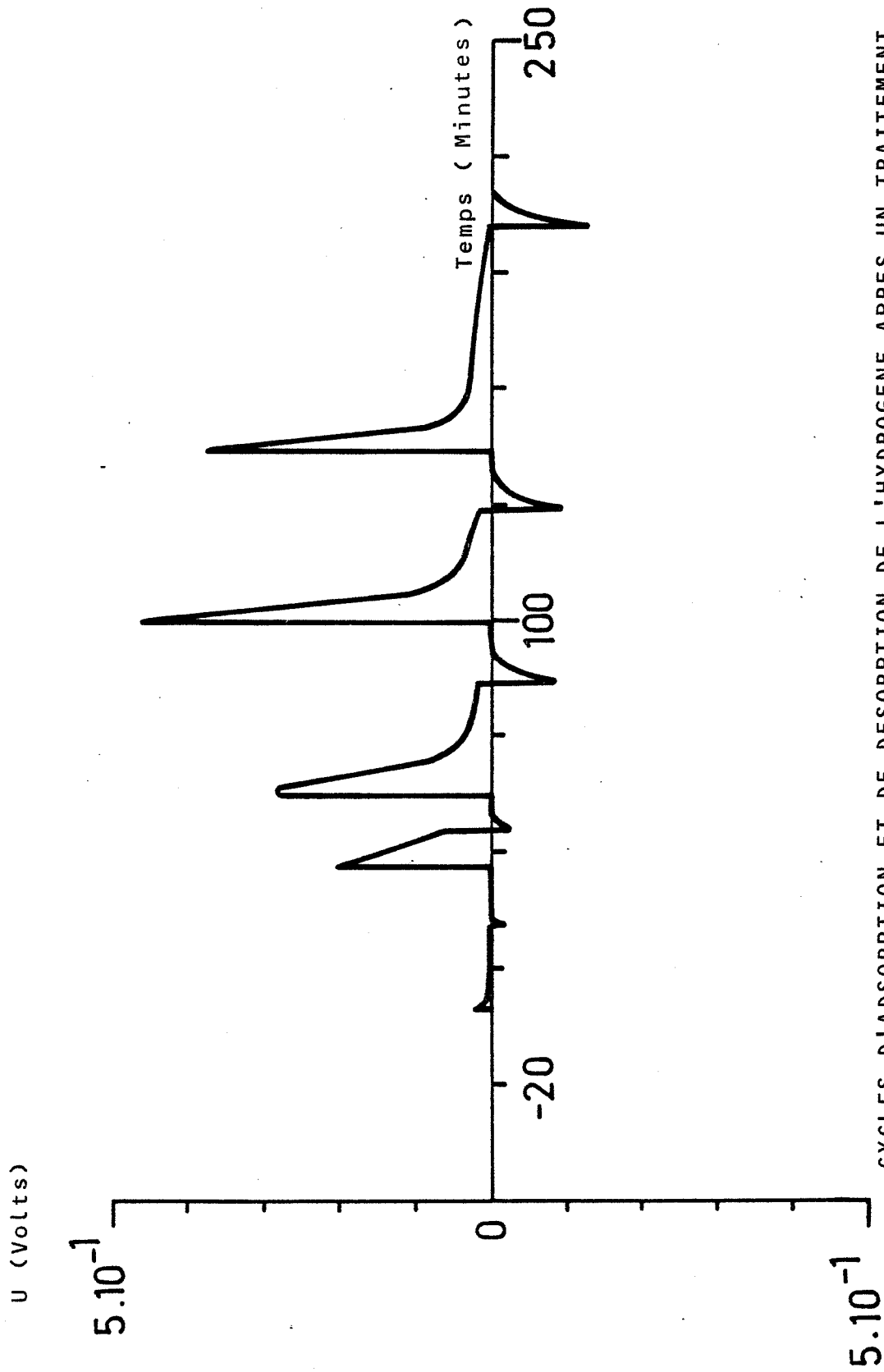
IV-3-3 Etude de la diffusion de l'hydrogène à travers une couche mince de palladium

Compte tenu de la relation établie entre la concentration en soufre et la cinétique de perméation de l'hydrogène dans les feuilles de palladium, nous avons repris des expériences de diffusion en utilisant une couche mince de palladium sur du téflon.

Des expériences préliminaires nous ont permis de vérifier la bonne perméabilité du téflon à l'hydrogène. Il s'ensuit que nos résultats obtenus avec les couches minces de palladium sont significatifs d'une perméation dans le métal.

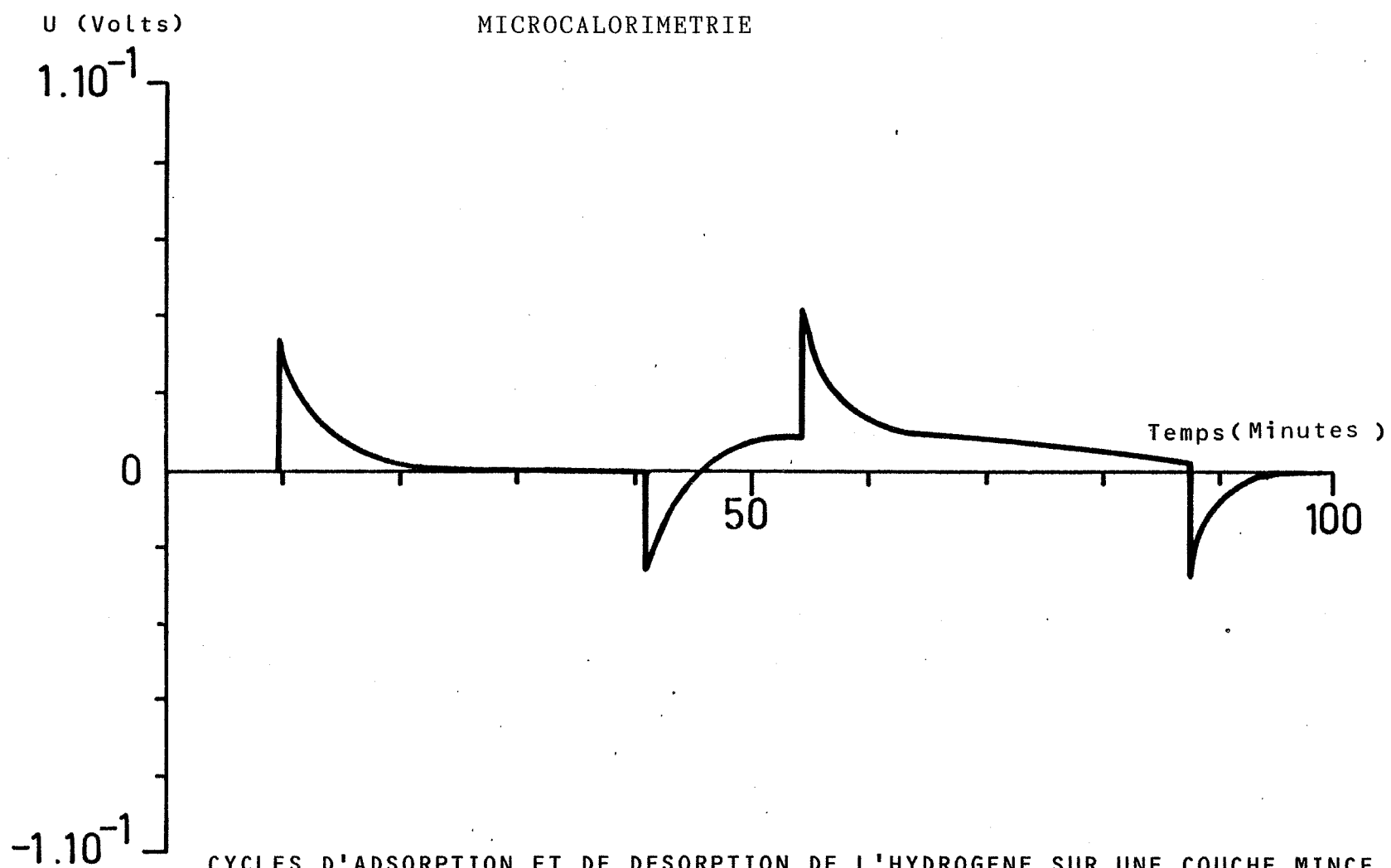
Nous avons pu vérifier une parfaite stabilité des cinétiques de perméation en fonction du nombre d'introductions d'hydrogène et cela va dans le sens de

M I C R O C A L O R I M E T R I E



CYCLES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE L'HYDROGENE APRES UN TRAITEMENT  
A H<sub>2</sub>S SUR LE PALLADIUM MASSIF.

Figure IV - 9



CYCLES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE L'HYDROGENE SUR UNE COUCHE MINCE  
TRAITEE AVEC  $H_2S$ .

Figure IV - 10



nos conclusions précédentes à savoir que le soufre est responsable de l'affaiblissement des cinétiques de diffusion. Les réponses sont naturellement plus rapides que dans le cas d'un échantillon massif et cela laisse supposer un rôle non négligeable de l'épaisseur de la membrane. Ce dernier point sera abordé dans le Chapitre V .

#### IV-4 INFLUENCE D'UN TRAITEMENT GAZEUX OU D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES INTERACTIONS HYDROGENE PALLADIUM

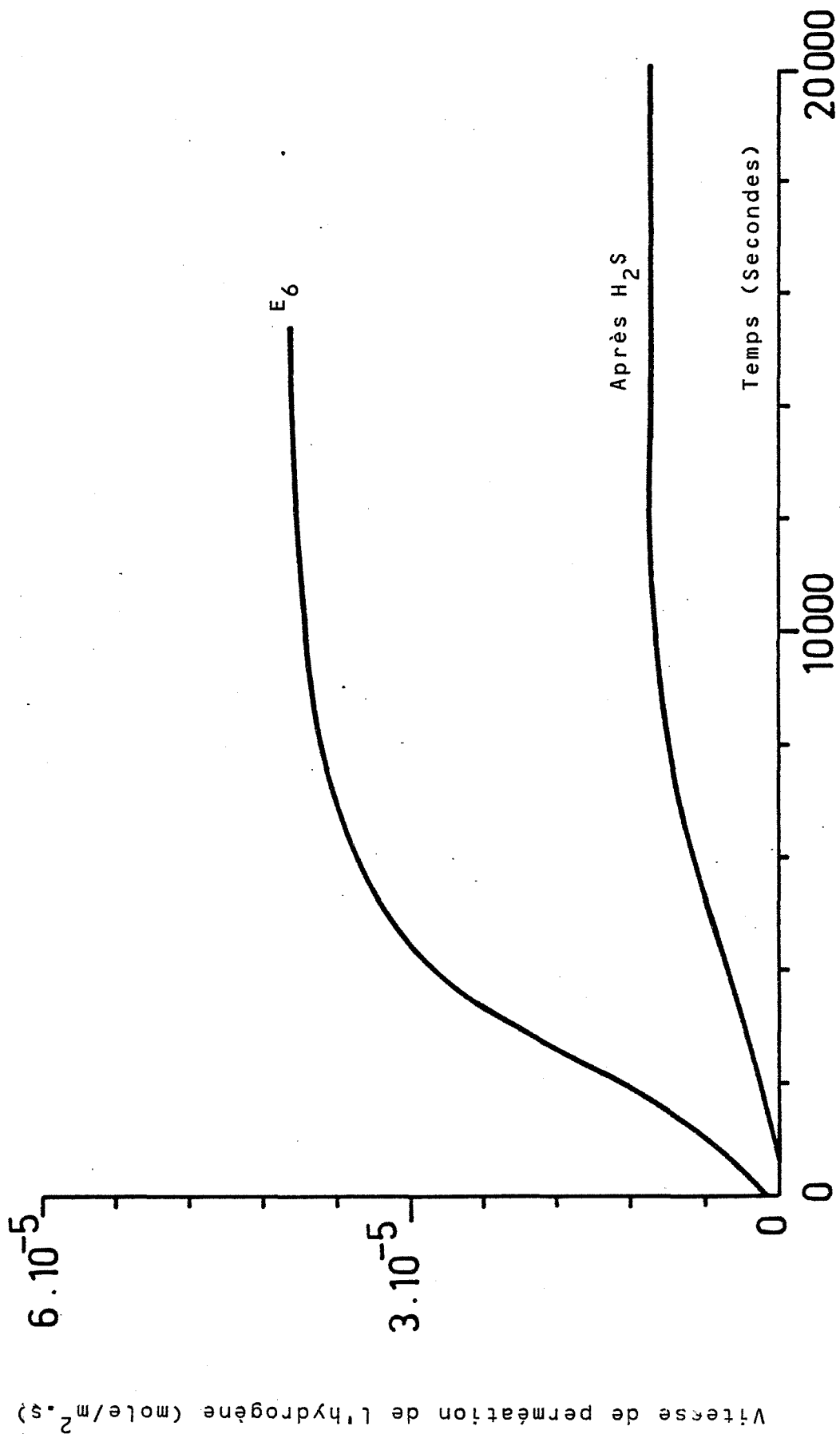
##### IV-4-1 Influence d'un traitement à H<sub>2</sub>S sur les couches minces et sur le palladium massif

Il n'est pas exclu de penser qu'en présence de gaz H<sub>2</sub>S sous des teneurs relativement fortes, il y ait décomposition de ce gaz à la surface du métal et par suite un enrichissement en soufre. Cela nous a conduit à réaliser les expériences suivantes sur des échantillons massifs et sur des couches minces.

Dans les deux cas, les échantillons placés dans le calorimètre et initialement dégazés sont soumis à une atmosphère d'hydrogène sulfuré dans l'azote et sous une pression partielle de 53 Pa. Ce traitement dure une heure. A nouveau dégazé, les échantillons sont alors soumis à des traitements à l'hydrogène.

Les résultats concernant le matériau massif sont reportés sur la figure IV-9. La première introduction se traduit par un très faible signal exothermique si on le compare avec celui obtenu sur un échantillon vierge. Cette influence n'est pas permanente car nous observons les amplitudes croissantes avec le nombre d'introductions d'hydrogène et les derniers signaux sont représentatifs de la réponse d'un échantillon vierge.

Il en est tout autrement si l'on considère les résultats obtenus sur une couche mince (figure IV-10) et dans ce cas aucun signal exothermique important n'a été enregistré, même après cinq introductions successives d'hydrogène.



INFLUENCE D'UN TRAITEMENT A H<sub>2</sub>S SUR LA CINETIQUE DE PERMEATION DE L'HYDROGENE.

Parallèlement à cette étude, nous avons vérifié que l'action de l'hydrogène sulfuré pourrait bien être à l'origine d'un accroissement de la teneur en soufre à la surface du palladium massif. C'est ainsi que, des résultats par spectrométrie AUGER nous ont permis de mettre en évidence des concentrations en soufre comprises entre 15 et 20 % selon les plages analysées sur l'échantillon et après une exposition au gaz  $H_2S$ .

Nous pouvons donc retenir de cet ensemble d'expériences, que la teneur en soufre à la surface de l'échantillon conditionne l'activité de l'hydrogène sur le palladium et des effets thermiques qui en découlent.

Par ailleurs, des expériences de diffusion ont été réalisées sur des échantillons riches en soufre qui ont été préalablement traités dans une atmosphère composée de 1000 ppm d'hydrogène sulfuré dans l'azote. Dans ce cas, la cinétique de perméation de l'hydrogène est notablement ralentie comme le montre la figure IV-11.

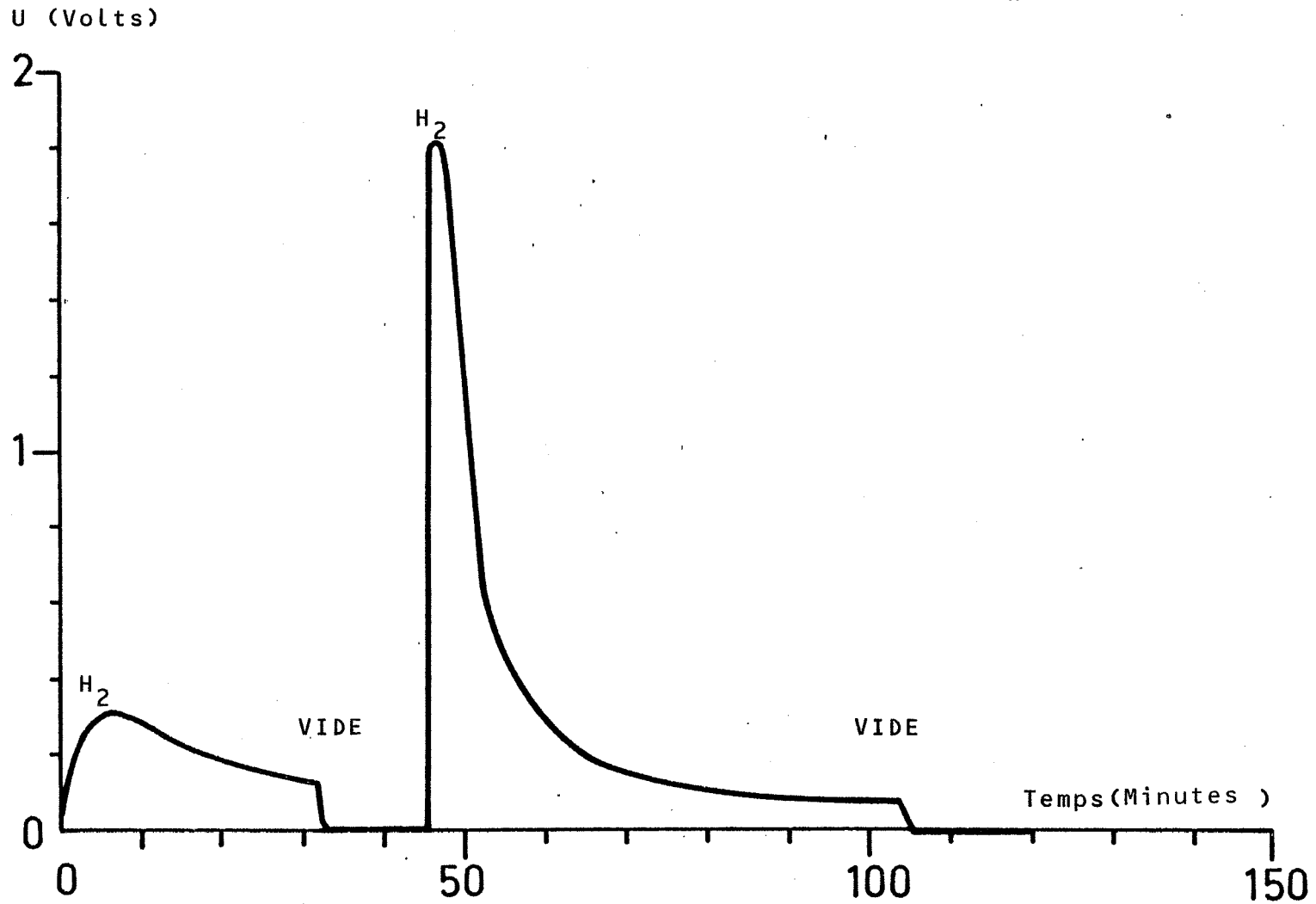
Avant d'aborder une discussion et un essai d'interprétation de nos résultats, il nous a paru judicieux de présenter quelques expériences complémentaires susceptibles d'apporter plus de précisions au sujet de ces phénomènes. C'est ainsi que nous allons décrire l'influence d'un traitement thermique sur l'activité calorimétrique de l'hydrogène avec le palladium.

#### IV-4-2 Influence d'un traitement thermique sur le palladium massif

Nous avons vu, dans le Chapitre III, qu'un traitement thermique à  $900^\circ C$  sous vide était responsable d'une forte teneur en soufre à la surface du palladium et il pouvait paraître intéressant d'évaluer une telle conséquence sur les signaux microcalorimétriques.

Pour cela, un échantillon de palladium massif, placé dans le réacteur en quartz du microcalorimètre est initialement dégazé à température ambiante pendant trois heures puis soumis à un traitement thermique à  $900^\circ C$  dans un four annexe du calorimètre. Ce traitement réalisé, le tube laboratoire est refroidi puis placé dans le microcalorimètre à  $150^\circ C$ .

M I C R O C A L O R I M E T R I E



CYCLES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE L'HYDROGENE SUR UN ECHANTILLON MASSIF  
TRAITE SOUS VIDE A 900°C.

Figure IV - 12

M I C R O C A L O R I M E T R I E

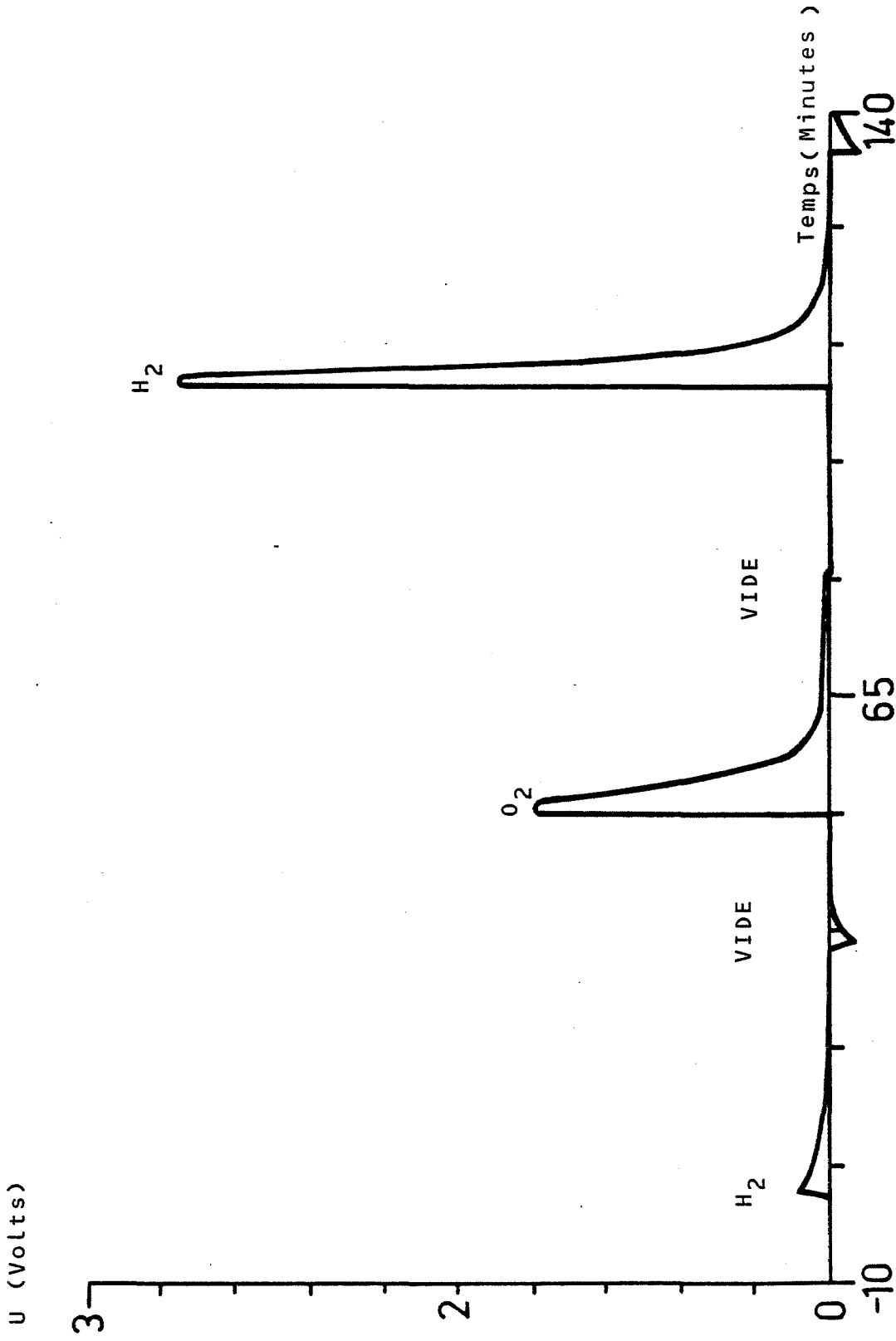


Figure IV - 13

Après l'obtention de l'équilibre thermique, une première introduction d'hydrogène donne un signal calorimétrique peu intense comme l'indique la figure IV-12. Lors du pompage du gaz, le signal n'est pas réversible.

Si l'on effectue des introductions supplémentaires d'hydrogène, nous pouvons observer à nouveau des dégagements thermiques très intenses et totalement irréversibles lors du pompage du gaz.

Ce résultat confirme les conclusions déduites des expériences avec l'hydrogène sulfuré, à savoir qu'une forte teneur en soufre provoque un blocage dans le réacteur entre l'hydrogène et le palladium au moment de la première introduction du gaz et que cet effet de passivation de la surface, disparaît au fur et à mesure de nouvelles introductions d'hydrogène.

Il en va tout autrement si l'on opère plusieurs cycles de températures à 900°C (au moins cinq) et il sera alors nécessaire de réaliser un traitement à l'oxygène pour dépassiver la surface.

Ces derniers résultats, illustrés sur la figure IV-13 seront commentés au moment de la discussion.

#### IV-5 DISCUSSION ET ESSAI D'INTERPRÉTATION DES RESULTATS

L'ensemble des résultats microcalorimétriques que nous venons de présenter, peut se résumer de la façon suivante :

a) Les échantillons massifs de palladium dont la teneur en soufre ne dépasse pas 9 %, sont à l'origine d'un fort dégagement thermique en présence d'hydrogène. Ce phénomène qui n'est pas réversible au moment du pompage de l'hydrogène peut toutefois être reproduit au moment d'une nouvelle introduction de gaz.

b) Les échantillons sous forme de couches minces ne permettent en aucun cas de reproduire les résultats précédents et les flux thermiques sont alors

très faibles et du même ordre de grandeur à l'adsorption comme à la désorption de l'hydrogène.

Si l'on imagine une simple interaction entre l'hydrogène et le palladium et si l'on exclut la formation d'un hydrure, le mécanisme peut être décrit dans les deux cas par une adsorption dissociative de l'hydrogène puis par une dissolution. Or de telles étapes sont réputées pour être réversibles à 150°C et cela est parfaitement justifié par les expériences de thermodésorption qui mettent en évidence le départ de l'hydrogène résiduel dans le matériau. En effet, la quantité d'hydrogène résiduel a été évaluée à 450 micromoles/m<sup>2</sup>, soit 1 % de la valeur initiale introduite qui a été estimée par thermogravimétrie.

Par ailleurs, nous avons déjà signalé que la valeur minimale de l'enthalpie de réaction (480 kJ/mole) était bien trop importante par rapport à celle annoncée par de nombreux auteurs (42 kJ/mole).

En ce qui concerne les différences observées en microcalorimétrie sur les deux types d'échantillons, elle pourrait s'interpréter au niveau du pic exothermique par une plus grande quantité dissoute dans le matériau massif que dans la couche mince, mais cela ne permettrait pas d'expliquer le caractère parfaitement réversible observé sur les couches minces.

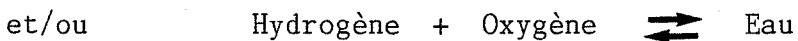
Il semble qu'une simple interaction entre l'hydrogène et le palladium massif ne permet pas d'interpréter les thermogrammes obtenus. Il faut donc faire intervenir d'autres réactions chimiques qui mettent en jeu des éléments autres que le palladium et l'hydrogène.

Ces éléments peuvent être naturellement les impuretés du métal à savoir le carbone, l'oxygène et le soufre.

Le carbone se retrouve dans les deux types d'échantillons avec des proportions identiques et il ne permet pas de distinguer l'échantillon massif des couches minces. Il apparaît donc peu probable que cet élément ait un rôle déterminant à jouer sur ce type de phénomène.

En ce qui concerne l'oxygène et le soufre, ils évoluent dans les deux types d'échantillons, mais il est toutefois intéressant de noter que les couches minces de palladium sont, dans la limite de détection du spectromètre AUGER, exemptes de soufre, ce qui n'est pas le cas avec l'oxygène.

Deux types de réactions peuvent alors apparaître :



En ce qui concerne la première réaction, le soufre est celui présent dans le métal. Du point de vue thermodynamique, une telle réaction est parfaitement possible à 130°C.

Dans l'hypothèse du soufre gazeux  $S_2$ , l'enthalpie libre de réaction est  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  et vaut à 130°C :

$$\Delta G_{130^\circ\text{C}}^\circ = - 69,3 \text{ kJ/mole}$$

avec une enthalpie de réaction de :

$$\Delta H^\circ = - 86 \text{ kJ/mole}$$

Dans l'hypothèse du soufre solide, ces deux grandeurs ont pour valeurs respectives - 50,7 et - 20 kJ/mole.

En ce qui concerne la réaction avec l'oxygène, elle est aussi thermodynamiquement possible puisque :

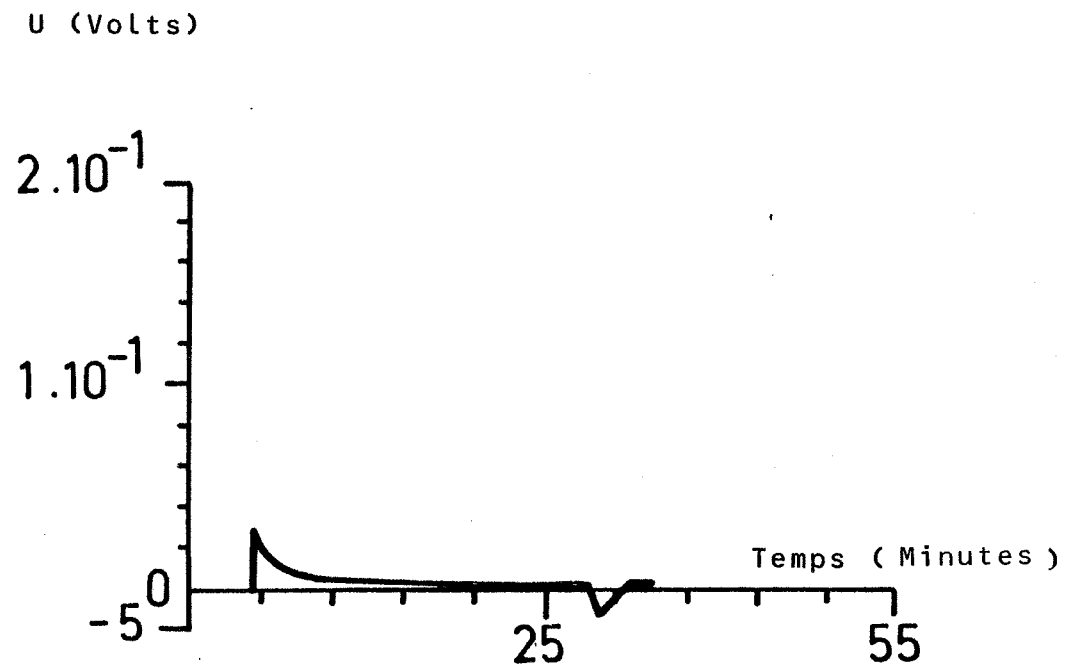
$$\Delta G_{130^\circ\text{C}}^\circ = - 224,7 \text{ kJ/mole}$$

et 
$$\Delta H^\circ = - 243 \text{ kJ/mole}$$

pour une température de 130°C.



M I C R O C A L O R I M E T R I E



ADSORPTION ET DESORPTION DE L'OXYGENE ( $P_{O_2} = 20 \text{ k Pa}$ )  
SUR UN ECHANTILLON MASSIF VIERGE.

Figure IV - 14

Nous avons vu, par ailleurs, dans le paragraphe précédent, que l'oxygène pouvait être aussi à l'origine d'importants phénomènes thermiques.

Comme pour l'hydrogène, ces phénomènes semblent dépendre de l'histoire de l'échantillon puisque l'oxygène est pratiquement sans aucune action sur un échantillon vierge (figure IV-14), alors qu'il devient extrêmement actif sur un échantillon "passivé" par plusieurs traitements thermiques à 900°C et initialement traité à l'hydrogène (figure IV-13). Dans ce cas, l'oxygène a pour rôle de régénérer l'échantillon solide, puisque de nouvelles introductions d'hydrogène donnent alors des signaux calorimétriques intenses.

Ce résultat montre toute l'importance de l'oxygène sur les réactions qui peuvent exister à la surface du palladium.

Pour en revenir à notre problème concernant l'interprétation des thermogrammes obtenus en présence d'hydrogène, les deux réactions précédemment décrites apparaissent comme thermodynamiquement possibles si l'on exprime que la quantité d'hydrogène concernée est très supérieure à celle évaluée par thermogravimétrie et qui correspond dans ce cas à une valeur d'équilibre.

Il n'est pas exclu de penser, en effet, qu'à l'issue de la formation d'hydrogène sulfuré ou à la formation d'eau, il y ait une désorption de ces espèces jusqu'à l'obtention d'un équilibre avec la phase gazeuse. Une telle désorption régénère nécessairement des sites libres et la réaction peut alors se poursuivre.

Dans de telles conditions, il n'est pas possible d'évaluer, comme nous l'avons fait précédemment, l'enthalpie moléculaire de la réaction et il n'y a pas nécessairement incompatibilité entre les valeurs évaluées expérimentalement et les données thermodynamiques relatives à ces deux réactions.

Ce mécanisme pose tout de même le problème du bilan massique de notre échantillon. Les expériences de thermogravimétrie font en effet apparaître un bilan massique légèrement négatif et relatif par conséquent à un trop faible départ d'hydrogène sulfuré ou d'eau. Cela nous amène donc à penser que la plus grande partie de la réaction ne se fait pas au détriment de notre échantillon par consommation de ses impuretés, mais qu'elle est réalisée à

partir des composés adsorbés provenant de la phase gazeuse. Cette hypothèse n'est pas incompatible en ce qui concerne la formation de l'eau, si l'on admet qu'il existe toujours dans le réacteur une pression partielle en oxygène non négligeable.

Compte tenu de la géométrie de notre appareillage microcalorimétrique, il existe en effet une perte de charge importante entre le dispositif de pompage et le réacteur.

Le soufre semble pourtant jouer un rôle essentiel puisqu'une telle réaction devient pratiquement négligeable tout particulièrement lorsque cet élément est absent. Il faut donc imaginer que sa présence à la surface du palladium aura un rôle promoteur au niveau de la formation d'eau. Ce rôle promoteur peut s'interpréter sur la base d'une plus grande quantité d'hydrogène adsorbé à la surface du palladium. Le soufre est alors à l'origine d'une modification énergétique des sites d'adsorption de l'hydrogène ou bien il constitue lui même un site d'adsorption privilégié pour ce gaz. Ce résultat est en parfaite concordance avec nos conclusions du Chapitre III qui met en évidence une plus grande énergie de désorption de l'hydrogène lorsque la teneur en soufre augmente à la surface du palladium. Une plus grande rétention de l'hydrogène en surface serait ainsi l'origine d'une plus faible diffusion de cet élément.

Ce rôle promoteur ou inhibiteur du soufre a souvent été observé sur de nombreux métaux. MARCUS affirme que dans certains cas (57-60) des teneurs relativement faibles peuvent conduire à de fortes variations du pouvoir adsorbant de certaines espèces.

L'hypothèse d'un tel mécanisme permet par ailleurs, de justifier l'aspect irréversible des thermogrammes. Au moment du pompage, il y a complète désorption d'une eau faiblement liée au solide et régénération des sites d'adsorption pour l'hydrogène.

Il s'ensuit qu'une nouvelle introduction d'hydrogène pourra être à nouveau à l'origine d'un intense signal calorimétrique.

Le problème reste par contre entier en ce qui concerne le rôle des traitements thermiques ou gazeux, comme avec l'hydrogène sulfuré, et qui sont à

l'origine d'une plus grande teneur en soufre à la surface. Il semble qu'une teneur critique en soufre soit à l'origine d'une passivation de la surface. Cette teneur se situe aux alentours de 12 %. La formation d'un sulfure pourrait expliquer un tel comportement.

L'oxygène apparaît lui aussi comme un agent très actif et une étude systématique de son action serait indispensable pour comprendre son rôle exact.



## **CHAPITRE V**

**\* \* \***

# **MODELISATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE A TRAVERS LE PALLADIUM**



## Chapitre V

### MODELISATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE

#### A TRAVERS LE PALLADIUM

#### INTRODUCTION

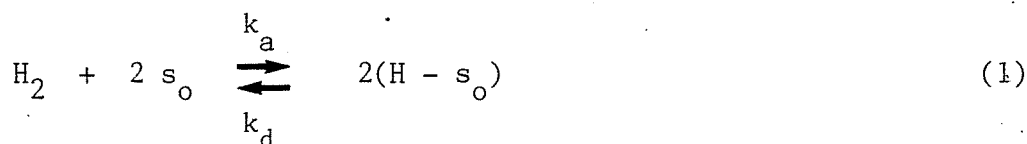
Nous venons de voir que la perméation de l'hydrogène à travers le palladium était nécessairement conditionnée par l'épaisseur de la membrane d'une part et par les états de surface d'autre part. Ces observations impliquent donc un mécanisme cinétique complexe que nous avons essayé de modéliser.

#### V-1 MODELE REACTIONNEL

Dans l'hypothèse où la processus diffusionnel en phase gazeuse peut être minimisé, cinq étapes élémentaires peuvent constituer le mécanisme réactionnel de la perméation de l'hydrogène à travers une membrane de palladium depuis l'adsorption du gaz sur la face externe du métal jusqu'à son arrivée sur le détecteur du spectromètre de masse.

Ces cinq étapes sont :

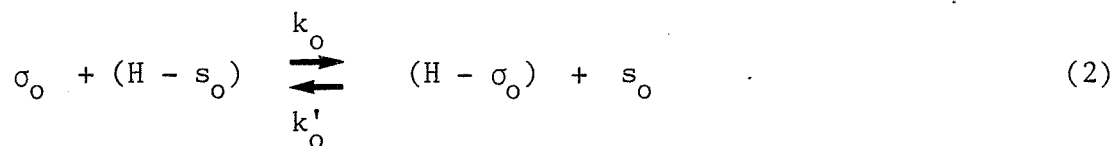
- l'adsorption dissociative de l'hydrogène selon



avec  $\text{s}_0$  un site d'adsorption à l'interface externe notée "0".



- le passage dans le volume

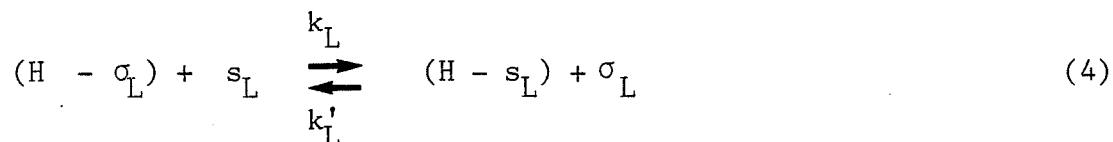


avec  $\sigma_o$  un site d'accueil pour la particule dans le volume.

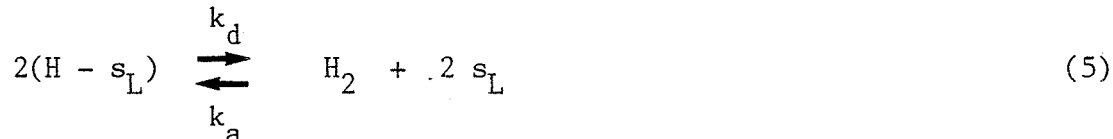
- la diffusion de l'hydrogène atomique



- le passage à l'état adsorbé sur la face interne notée "L", L représentant l'épaisseur de la membrane



- la désorption du second ordre de l'hydrogène atomique



La vitesse de chaque étape s'exprimant respectivement par :

$$V_a = k_a \cdot P_{H_2O} \cdot (1 - \theta_o)^2 - k_d \cdot \theta_o^2$$

$$V_o = k_o \cdot \theta_o \cdot (C_o^o - C_o) - k'_o \cdot C_o \cdot (1 - \theta_o)$$

$$V_D = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{pour } 0 \leq x \leq L$$

$$V_L = k_L \cdot C_L \cdot (1 - \theta_L) - k'_L \cdot \theta_L \cdot (C_L^o - C_L)$$

$$V_d = k_d \cdot \theta_L^2 - k_a \cdot P_{H_2L} \cdot (1 - \theta_L)^2$$

avec  $\theta_o = |H - s_o|$  et  $C_o = |H - \sigma_o|$

Le système cinétique s'exprime alors par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\theta_o}{dt} = 2 V_a - V_o \\ \frac{dC_o}{dt} = V_o - V_D)_{x=0} \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 0 \leq x \leq L \\ \frac{dC_L}{dt} = V_D)_{x=L} - V_L \\ \frac{d\theta_L}{dt} = V_L - 2 V_d \end{array} \right.$$

Ce système cinétique est naturellement extrêmement complexe à résoudre et il est exclu de chercher des solutions à partir de l'approximation des cas purs qui impliquent nécessairement un régime d'état stationnaire.

Il faut en effet se rappeler que les courbes de vitesses en fonction du temps obtenu après perméation (figure III-1) sont d'allures sigmoïde et que l'état stationnaire n'est obtenu qu'au bout de 2 à 3 heures environ pour un échantillon massif.

La plus simple des solutions envisageables consiste à supposer un processus limitant de diffusion à condition de ne pas traiter ce processus dans l'approximation de WAGNER qui implique l'état stationnaire dans la zone diffusionnelle concernée (64,65).

Dans ces conditions :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \neq 0$$

et il faut résoudre cette équation.

V -2 REGIME DE DIFFUSION LIMITANTE

Dans ce cas, les étapes 1, 2, 4, et 5 sont considérées comme à l'équilibre et il vient que :

$$C_o = |H - \sigma_o| = \frac{C_o^o \cdot K_o \cdot \sqrt{K_a \cdot P_{H_2O}}}{1 + K_o \cdot \sqrt{K_a \cdot P_{H_2O}}}$$

avec  $K_o = \frac{k_o}{k'_o}$  et  $K_a = \frac{k_a}{k_d}$

et  $C_L = |H - \sigma_L| = \frac{C_L^o \cdot K_L \cdot \sqrt{K_a \cdot P_{H_2L}}}{1 + K_L \cdot \sqrt{K_a \cdot P_{H_2L}}}$

avec  $K_L = \frac{k'_L}{k_L}$

Ces valeurs constituent les conditions aux limites pour l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

et la condition initiale est :

pour  $t = 0$ ,  $C = 0$  pour  $0 \leq x \leq L$

Par souci de simplification et du fait de la très faible valeur de  $P_{H_2L}$  à l'interface "L", nous admettrons que  $C_L \approx 0$ .

Dans ces conditions, la solution d'une telle équation est proposée dans divers ouvrages relatifs à la diffusion (66,67), elle s'écrit :

$$C(x,t) = C_o \cdot \left( 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \left( n \pi \frac{x}{L} \right) \exp \left( - \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 Dt \right) \right)$$

PROFIL DE CONCENTRATION EN REGIME DE DIFFUSION LIMITANTE

CONCENTRATION  
REDUITE

$$\tau = D.T / (L.L)$$

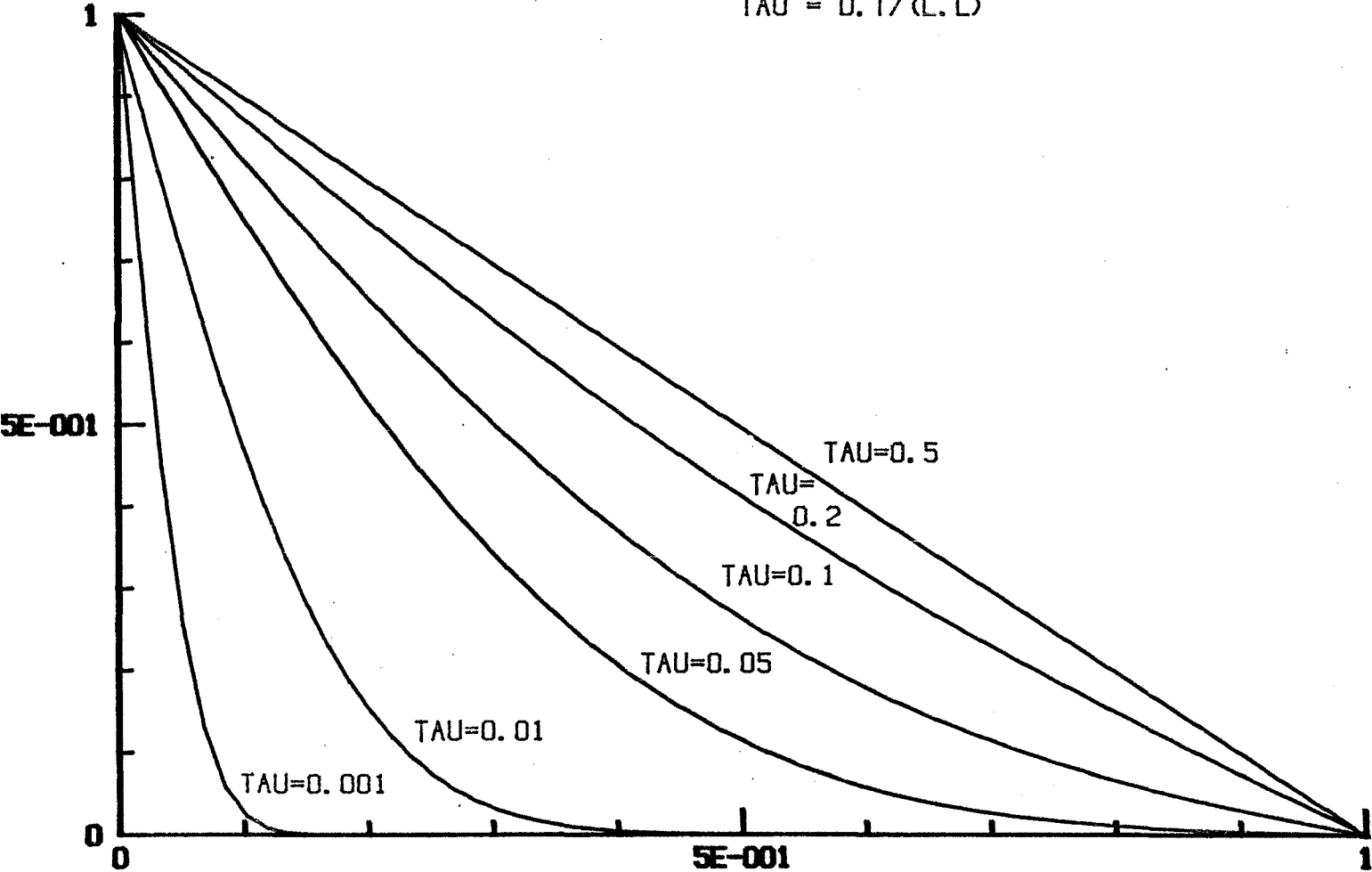


FIGURE V - 1

Cette série converge rapidement et on peut l'exploiter à partir des micro ordinateurs HP 86.

Il est alors possible de tracer le profil de concentration des espèces diffusantes pour différents temps.

Ces courbes, tracées sur la figure V-1 donnent les variations de  $C(x,t)/C_0$  en fonction de  $x/L$  pour différents temps réduits  $\tau = Dt/L^2$ .

Nous pouvons constater que l'état stationnaire, qui se traduit par un profil de concentration linéaire, est atteint pour une valeur de  $\tau$  égale à 0,5.

Il est par ailleurs possible d'exprimer la vitesse de diffusion à l'interface "L" qui s'identifie à la vitesse de désorption  $V_D$  puisque  $d\theta_L/dt = dC_L/dt = 0$

$$\text{Soit } V_D)_{x=L} = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L}$$

et il vient donc

$$V_D)_{x=L} = \frac{D}{L} \cdot C_0 \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \cdot D \cdot t\right) \right)$$

Cette série convergente a donc été calculée là encore pour différentes valeurs de  $\tau$  et les résultats sont reportés sur la figure V-2. Il s'agit de courbes d'allure sigmoïde sur laquelle on peut vérifier que l'état stationnaire est bien atteint pour des valeurs de  $\tau$  voisine de 0,5.

Il est aussi possible de calculer l'abscisse  $t_i$  des points d'inflexions, soit :

$$\frac{d^2V}{dt^2} = 0 \text{ ce qui donne}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n^4 \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 D \cdot t\right) = 0$$

EVOLUTION DE LA VITESSE DE DIFFUSION

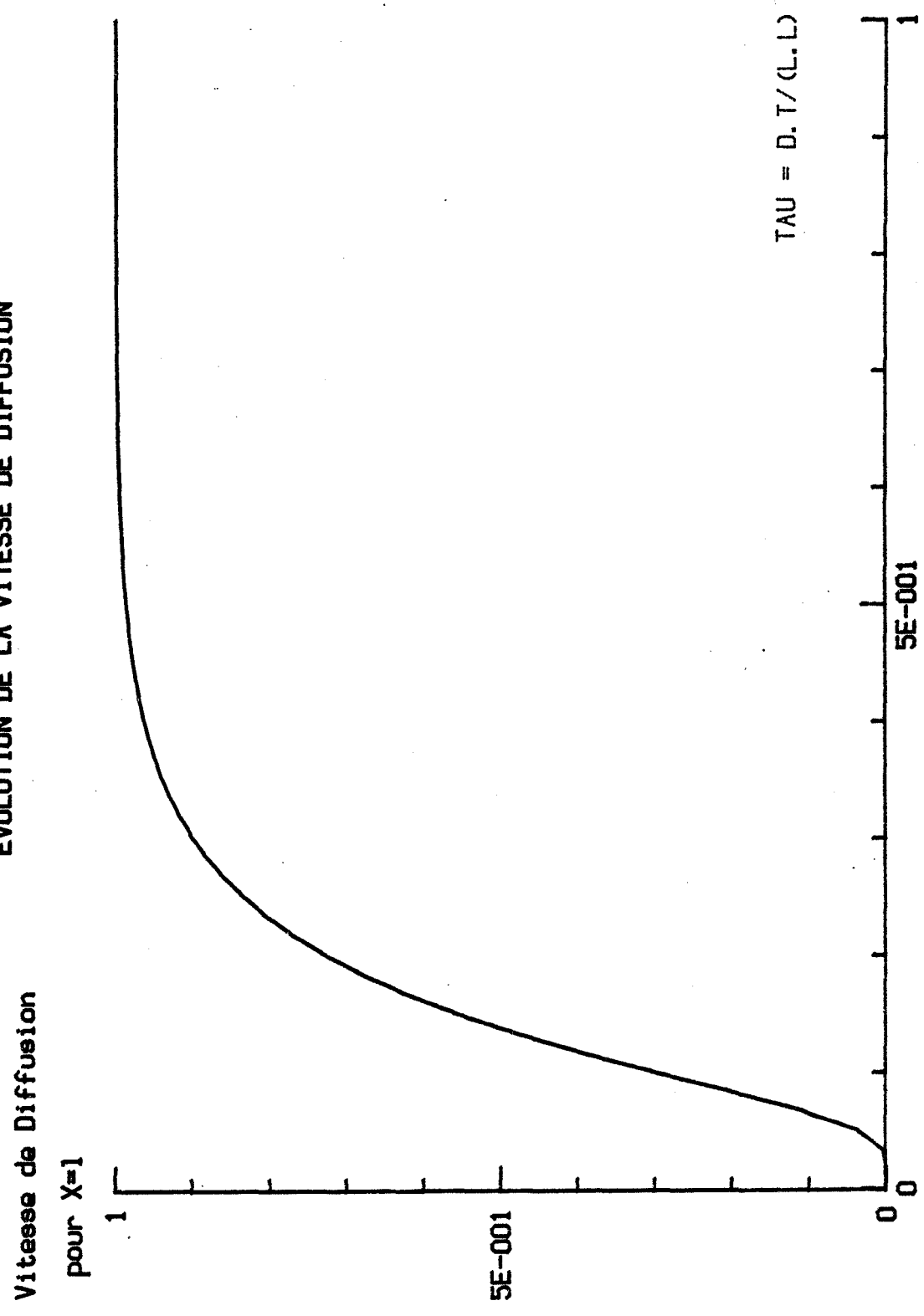


FIGURE V - 2

Cette équation a été résolue numériquement et elle est vérifiée pour  $\tau = D t_i / L^2 = 0,1$ .

Cette relation est particulièrement intéressante car la connaissance de  $t_i$  qui est l'abscisse du point d'inflexion entraîne celle du coefficient de diffusion  $D$ .

Pour une épaisseur donnée, et pour un matériau donné, ce point d'inflexion est un point invariant qui n'est pas fonction des conditions aux limites et en particulier de la valeur de la pression d'hydrogène en amont.

En ce qui concerne la valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium, il est de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (68-70) et nous avons vu que l'état stationnaire était atteint pour  $\tau = 0,5$ , ce qui donne avec  $L = 10^{-4} \text{ m}$  un temps de 5 secondes. Il va de soi que cette faible valeur n'est pas compatible avec nos propres résultats expérimentaux.

De plus, nous savons que le mécanisme de perméation doit faire intervenir les évolutions de l'énergie d'activation des étapes relatives aux processus interfaciaux (Chapitre III), or la vitesse de diffusion est ici proportionnelle à  $D \cdot C_0$  c'est-à-dire à

$$\frac{C_0^0 \cdot K_0 \cdot \sqrt{K_a \cdot P_{H_2O}}}{1 + K_0 \cdot \sqrt{K_a \cdot P_{H_2O}}}$$

avec  $K_0$  et  $K_a$  les constantes d'équilibre relatives aux étapes interfaciales 1 et 2 et qui s'expriment par :

$$K_0 = K_0^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{RT}\right)$$

$$K_a = K_a^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right)$$

Compte tenu de l'expression de  $V_D$ , la seule variable énergétique susceptible d'intervenir au niveau de la vitesse reste donc :  $1/2 \Delta H_a + \Delta H_0$ . Cette somme

PROFIL ENERGETIQUE DE LA MEMBRANE

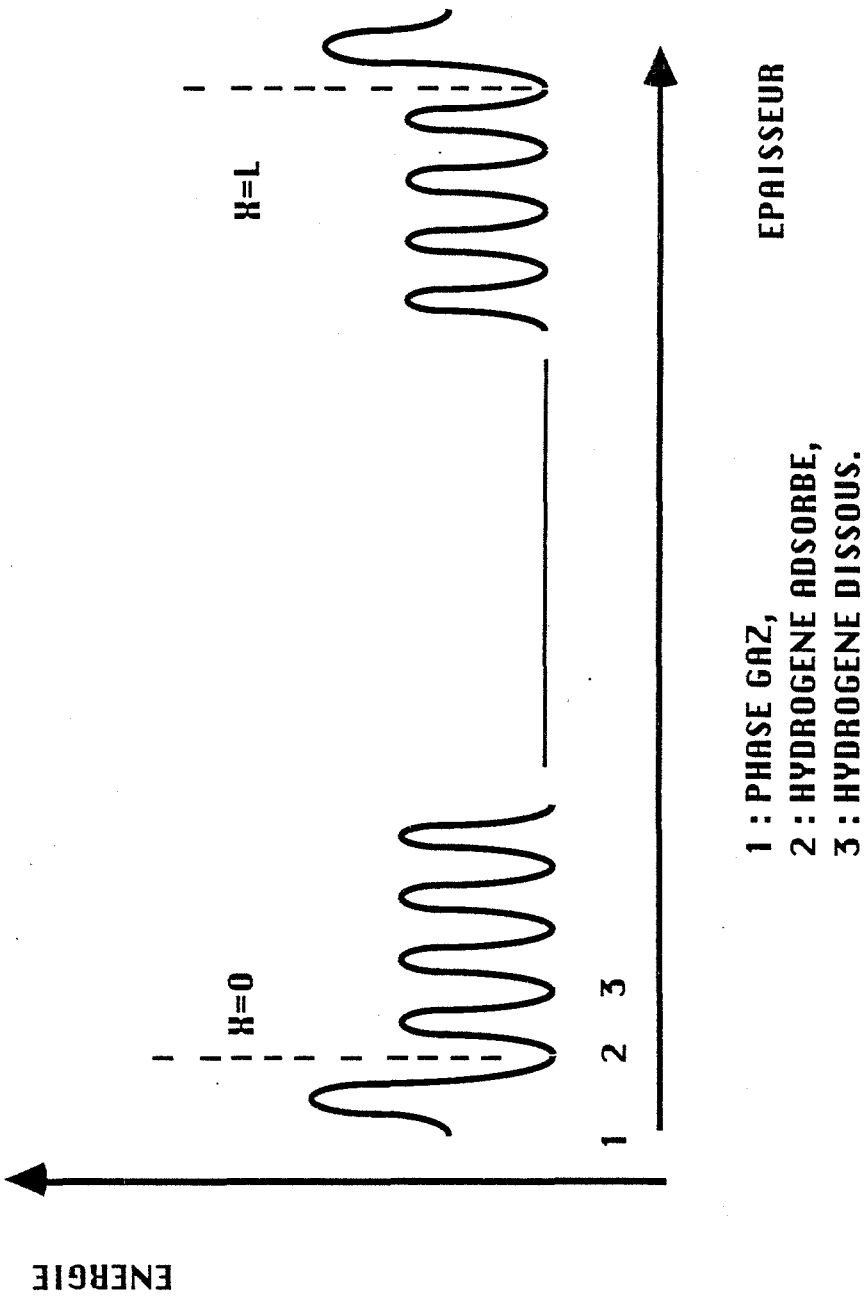


FIGURE V - 3



caractérise la différence d'énergie de la particule diffusante entre l'état gazeux initial et l'état final dans le volume. Si l'on suppose que ces deux états peuvent être pris comme état de référence  $1/2 \Delta H_a + \Delta H_o$  garde une valeur constante quelque soit la variation de l'énergie d'activation de désorption ou d'adsorption.

Ce modèle s'avère donc une fois encore incompatible avec nos expériences.

La solution ne peut donc se trouver que dans la résolution d'un système physique moins simplifié que précédemment.

A ce niveau, il est important de faire le bilan des données numériques que l'on peut obtenir sur un tel système.

La littérature fournit à de nombreuses reprises soit l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion qui peut être évalué à environ  $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $150^\circ\text{C}$  (68-70), soit l'énergie d'activation de diffusion que nous prendrons égale à 23 kJ/mole (71,72).

Il est aussi possible de trouver la valeur du  $\Delta H$  total de la réaction qui s'identifie à  $1/2 \Delta H_a + \Delta H_o$ .

La valeur de  $\Delta H$  est de l'ordre de 42 kJ/mole (8).

Enfin, nos propres expériences de thermodésorption nous ont permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation de désorption soit 120 kJ/mole.

Si l'on adopte un modèle simplifié où l'on néglige les réactions de passage dans le volume, le trajet énergétique de notre particule peut être schématisé par la figure V-3 et il est alors possible d'évaluer la valeur de l'énergie d'adsorption par  $E_a = E_d - |\Delta H| = 78 \text{ kJ/mole}$ .

Nous avons ainsi les données cinétiques suffisantes pour tenter une simulation numérique sur ordinateur si l'on considère que les constantes cinétiques

correspondantes s'expriment par des relations (73) du type :

$$k_i^0 = \frac{k \cdot T}{h} \exp \left( - \frac{E_i}{RT} \right)$$

A partir des ordres de grandeur ainsi obtenus pour les différentes énergies d'activation, il n'apparaît pas judicieux de traiter des cas mixtes de type adsorption-diffusion ou diffusion-adsorption qui excluent chaque fois une étape plus limitante que la diffusion.

Cela nous a donc conduit à envisager un modèle sur l'ensemble du processus.

### V-3 SIMULATION NUMERIQUE DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE A TRAVERS UNE MEMBRANE DE PALLADIUM

#### V-3-1 Méthode utilisée

Traiter le problème dans son ensemble revient à résoudre l'équation de FICK :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{avec } 0 \leq x \leq L \quad (6)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\text{pour } t = 0 \quad C = 0 \quad \forall x$$

et pour  $t > 0$  :

$$- D \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 2 V_a = \text{Vitesse d'adsorption} \quad (7)$$

$$\text{et } - D \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L} = 2 V_d = \text{Vitesse de désorption} \quad (8)$$

Pour pouvoir résoudre numériquement ce système, on réalise une discrétisation de l'épaisseur de la membrane en  $N+1$  plans repérés par l'indice  $i$  qui prend la valeur 0 pour  $x=0$  et la valeur  $N$  pour  $x=L$ .

L'épaisseur de chaque plan est notée  $\delta$  et il s'ensuit que :

$$L = N \cdot \delta$$

Nous pouvons alors exprimer la concentration  $C_{i+1}$  dans le plan  $i+1$  par un développement limité au second ordre en  $\delta$  soit :

$$C_{i+1} = C_i + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_i \cdot \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_i \cdot \delta^2$$

De même pour  $C_{i-1}$  qui s'exprime par :

$$C_{i-1} = C_i - \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_i \cdot \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_i \cdot \delta^2$$

De ces deux relations, on tire :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_i = \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2 \delta}$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_i = \frac{C_{i+1} + C_{i-1} - 2 C_i}{\delta^2}$$

En ce qui concerne le premier terme de l'équation de FICK, on opère là encore une discrétisation du temps définie par :

$$t = n \cdot \Delta t$$

La concentration de la particule dans le plan d'indice  $i$  et au temps  $n \cdot \Delta t$  sera repérée par :

$$C_i^n$$

Dans ces conditions le système 6, 7 et 8 peut s'écrire sous forme discrétisée.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_i^n}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \cdot (C_{i+1}^n + C_{i-1}^n - 2 C_i^n) \text{ pour } i \in (0, N) \quad (9) \\ - D \cdot \frac{C_1^n - C_{-1}^n}{2 \delta} = \text{Vitesse d'adsorption} = 2 V_a \quad (10) \\ - D \cdot \frac{C_{N+1}^n - C_{N-1}^n}{2 \delta} = \text{Vitesse de désorption} = 2 V_d \quad (11) \end{array} \right.$$

$V_a$  et  $V_d$  s'expriment naturellement et comme précédemment à partir des étapes élémentaires correspondantes.

En réalité  $C_{-1}$  et  $C_{N+1}$  sont des concentrations fictives calculables à partir de 10 et 11.

$$C_{-1} = C_1 + \frac{4\delta}{D} \cdot V_a$$

$$C_{N+1} = C_{N-1} - \frac{4\delta}{D} \cdot V_d$$

En reportant dans (9), on trouve les nouvelles conditions aux limites :

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \cdot (2 \cdot C_1 - 2 C_o + \frac{4\delta}{D} \cdot V_a) \quad (12)$$

et

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \cdot (2 \cdot C_{N-1} - 2 C_N - 4 \frac{\delta}{D} \cdot V_d) \quad (13)$$

Le système différentiel à résoudre 9-12 et 13 s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_0}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \cdot (2 \cdot C_1 - 2 C_0 + 4 \frac{\delta}{D} \cdot V_a) \quad (14) \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \cdot (C_{i+1} + C_{i-1} - 2 C_i) \quad i = 1 \text{ à } N-1 \quad (15) \\ \frac{\partial C_N}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \cdot (2 C_{N-1} - 2 C_N - 4 \frac{\delta}{D} \cdot V_d) \quad (16) \end{array} \right.$$

Si l'on pose  $Z = \begin{pmatrix} C_0 \\ C_i \\ C_N \end{pmatrix}$ , le système précédent peut s'écrire sous forme matricielle

$$\frac{dZ}{dt} = H(Z)$$

Ceci est un système différentiel ordinaire, à  $t = 0$ ,  $Z$  est le vecteur nul, on a donc un problème de CAUCHY.

Nous avons utilisé une méthode de RUNGE KUTTA d'ordre 2 pour résoudre ce système.

Cette méthode consiste à choisir un pas de temps  $\tau$  avec la restriction mathématique de convergence :

$$\frac{D \cdot \tau}{\delta^2} \leq \frac{1}{2}$$

Si cette condition n'est pas remplie, les calculs ne convergent pas et la solution numérique oscille autour de la solution théorique. Ces oscillations peuvent s'amplifier pour donner finalement des quantités sans aucune mesure avec le processus réel.

Developpement de la méthode utilisée

A l'instant  $t = n \cdot \tau$  et si l'on connaît le vecteur  $Z^n$  ( $Z^0$  étant connu et déterminé à partir des conditions initiales), il est alors possible de calculer :

$$\overline{Z^{n+1}} = Z^n + \tau \cdot H(Z^n) \quad (A)$$

En exploitant cette relation, cela revient à écrire :

$$\overline{C_o^{n+1}} = C_o^n + \tau \left( \frac{\partial C_o}{\partial t} \right)^n$$

Le terme  $(\partial C_o / \partial t)^n$  étant calculé à partir de la relation (14).

$$\overline{C_i^{n+1}} = C_i^n + \tau \cdot \frac{D}{\delta^2} \cdot (C_{i+1}^n + C_{i-1}^n - 2 C_i^n) \text{ pour } i \in (1, N-1)$$

$$\overline{C_N^{n+1}} = C_N^n + \tau \cdot \left( \frac{\partial C_N}{\partial t} \right)^n$$

Le terme  $(\partial C_N / \partial t)^n$  est calculé à partir de la relation (16).

Enfin, on calcule les concentrations à l'instant  $t = (n+1) \cdot \tau$  par

$$\overline{Z^{n+1}} = Z^n + \frac{\tau}{2} \cdot (H(Z^n) + \overline{H(Z^{n+1})}) \quad (B)$$

Le processus est itératif puisque l'on peut reprendre les calculs à partir de (A) et calculer  $\overline{Z^{n+2}}$  et ainsi de suite.

Connaissant le profil de concentration à chaque pas de temps il est possible de calculer les flux de diffusion en chaque plan de la membrane. En pratique, on se limite à calculer l'évolution des vitesses d'adsorption et de désorption, cette dernière s'identifiant à nos résultats expérimentaux de perméation.

Les calculs sont effectués sur un micro ordinateur IBM PC XT équipé d'un coprocesseur arithmétique 8087 et le programme est rédigé en turbo Pascal.

Le listing informatique est en annexe.

Il faut remarquer que la condition de convergence :

$$\frac{D \cdot \tau}{\delta^2} \leq 0,5$$

impose une contrainte sur le choix du pas d'espace  $\delta$  et du pas de temps  $\tau$ . Si l'on augmente le nombre de plans, il faut travailler sur des incréments de temps plus petits, ce qui implique un plus grand nombre d'itérations pour simuler un même phénomène.

Les calculs sont donc d'autant plus longs que  $\delta$  est petit. Si l'on adopte par exemple  $N = 10$  et  $\Delta t = 0,05$ , la relation de convergence est vérifiée et le temps de calcul nécessaire pour simuler le processus jusqu'à l'obtention de l'état stationnaire est alors du même ordre de grandeur que le phénomène physique, soit trois heures de calculs.

Le choix de  $N$  détermine nécessairement la précision sur les profils de concentration et sur les valeurs des conditions aux limites. On démontre mathématiquement que cette erreur est proportionnelle à  $\delta^2 + \tau$ .

En ce qui nous concerne, nous avons choisi  $N = 10$  après avoir vérifié que pour  $N = 25$ , nous n'avions pas trouvé de différence sur les valeurs des vitesses d'adsorption et de désorption.

Par ailleurs, nous venons de voir que  $\delta$  ne doit pas être pris trop petit pour obtenir des temps de calculs raisonnables. Cela pose le problème de la simulation dans des couches minces où  $L$  et par suite  $\delta$ , quelque soit la valeur de  $N$ , sont nécessairement petits. Les calculs sont alors extrêmement longs et nous sommes limités dans ce travail à simuler la diffusion à travers des échantillons massifs de 0,1 mm d'épaisseur.

Pour pouvoir calculer numériquement les vitesses et si l'on adopte des fractions molaires sans dimension comme le degré de recouvrement, il est nécessaire d'introduire un facteur de dimension qui s'identifie au nombre total de sites  $\theta^0$  par unité de surface. Ce paramètre est calculé sur la base d'un site par atome de palladium sur la face (1.0.0) et nous avons trouvé :

$$\theta^0 = 8.10^{18} \text{ sites/m}^2$$

Cette valeur est assez voisine de celle déterminée expérimentalement ( $9,35 \cdot 10^{18} \text{ sites/m}^2$ ) par certains auteurs (74) sur la face (110) du palladium. En ce qui concerne la pression, nous avons choisi comme état de référence une atmosphère.

Dans ces conditions, la vitesse s'exprime en nombre de moles par mètre carré et par seconde. Cette unité est donc parfaitement compatible avec le flux de diffusion exprimé par la première loi de FICK et par conséquent avec les unités du coefficient de diffusion qui s'exprime en  $\text{m}^2/\text{s}$ .

### V-3-2 Résultats des calculs de simulation

Notre objectif est de pouvoir simuler la vitesse de désorption de l'hydrogène à travers une membrane de palladium au niveau de l'amplitude de la vitesse et au niveau du temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire.

Dans une première approche, nous avons directement exploité les grandeurs cinétiques ou thermodynamiques déjà mentionnées à savoir :

$$E_a = 80 \text{ kJ/mole}, \quad E_d = 120 \text{ kJ/mole} \quad \text{et} \quad E_D = 23 \text{ kJ/mole}$$

avec  $E_a$ ,  $E_d$  et  $E_D$  les énergies d'activation respectives de l'adsorption, la désorption et la diffusion.



SIMULATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE

$E_a=80$   $E_d=120$  et  $E_D=23$  kJ/mole

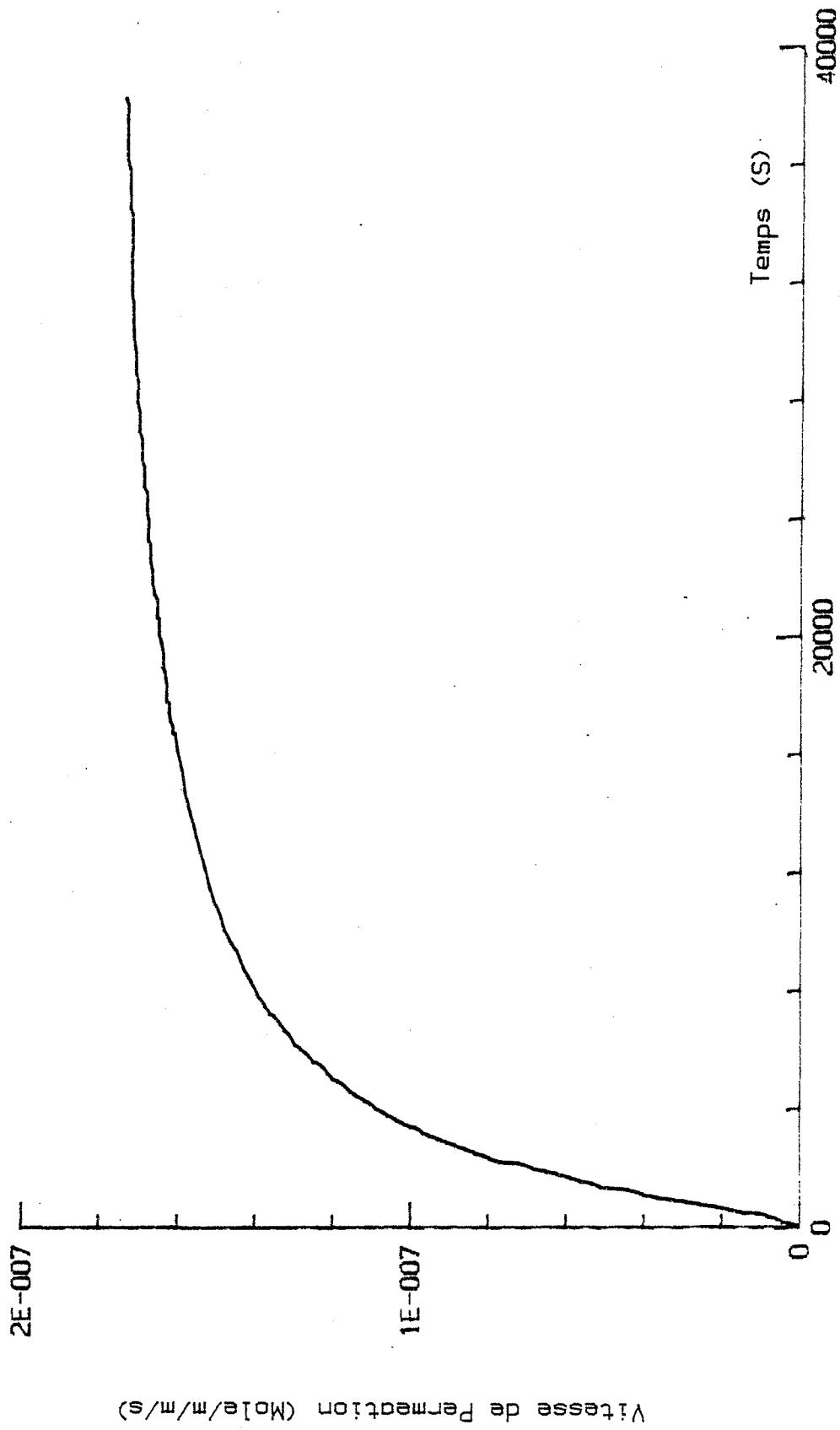


FIGURE V - 4

Les autres paramètres sont la température  $T = 150^{\circ}\text{C}$ , la pression  $P = 0,1$  atmosphère et l'épaisseur de la membrane  $L = 0,1$  mm.

En ce qui concerne, le facteur préexponentiel  $k_i^0$  qui intervient dans l'expression des constantes cinétiques :

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

a été pris égal à  $k \cdot T/h \approx 8,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  à  $150^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats concernant les vitesses de désorption en fonction du temps sont reportés sur la figure V-4. Dans ce cas, on constate que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est d'environ 25 000 secondes, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celui observé expérimentalement ( $10^4$  s).

En ce qui concerne la vitesse, elle est beaucoup trop faible, soit  $10^{-7}$  contre  $10^{-4}$  mole/m<sup>2</sup>/s.

Ces résultats sont importants car ils mettent en évidence une influence considérable des effets de surface sur une membrane relativement épaisse. Il faut noter à ce sujet que le profil de concentration dans l'épaisseur de la membrane est plat à l'état stationnaire et que par conséquent les degrés de recouvrement en hydrogène sur les faces "O" et "L" sont identiques et ont pour valeur 0,96.

Pour mieux saisir l'influence de chaque paramètre et pour tenter une meilleure simulation de nos résultats expérimentaux, nous avons programmé des calculs en faisant varier les paramètres concernés.

a) Influence de l'énergie d'activation d'adsorption pour  $E_d = 120$  kJ/mole et  $E_D = 23$  kJ/mole

Les courbes vitesses de désorption en fonction du temps obtenu pour différentes valeurs de  $E_a$  : 68, 70, 71, 72, 73, 78, 79 et 80 kJ/mole sont

*SIMULATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE  
INFLUENCE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION D'ADSORPTION*

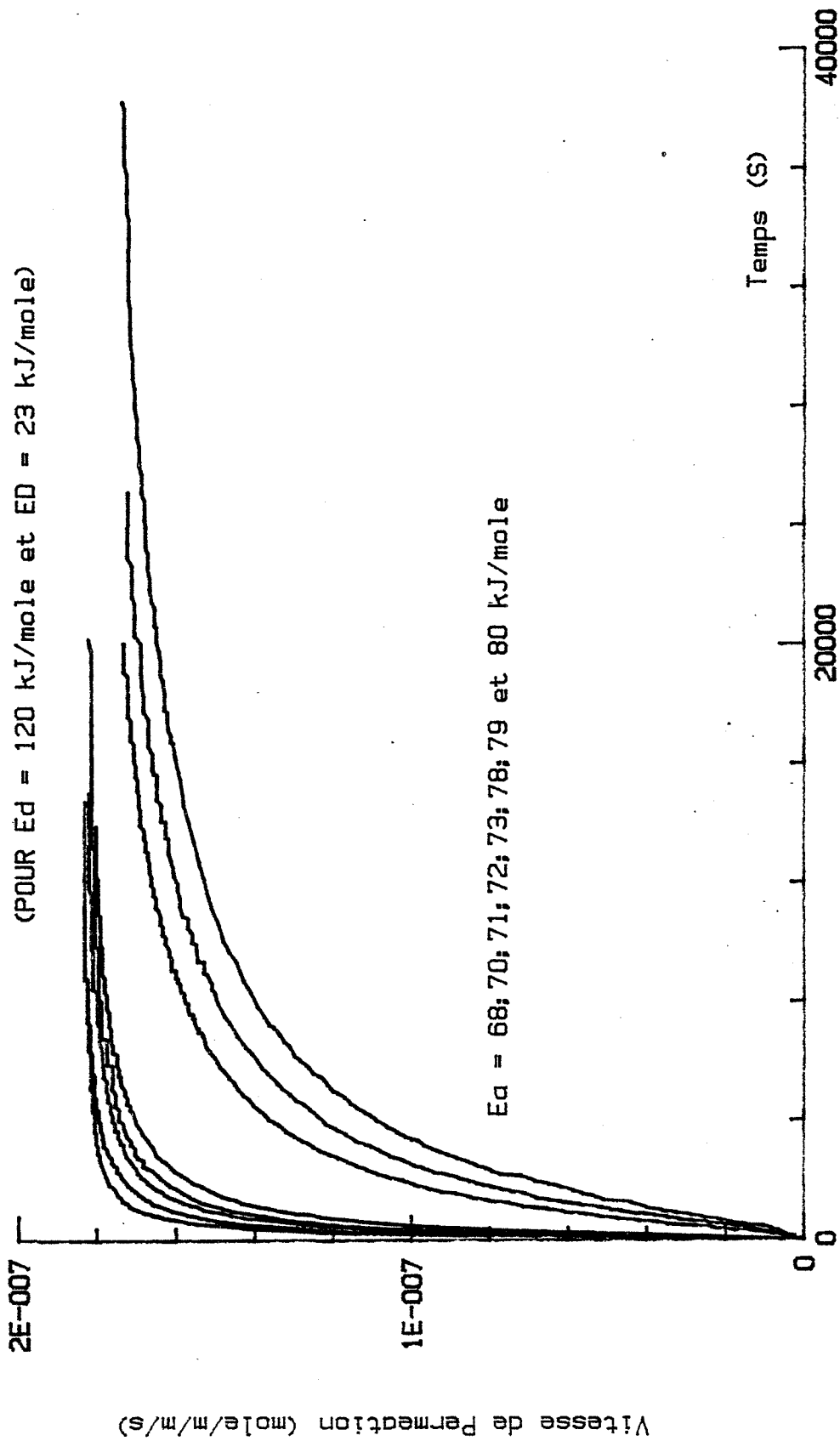


FIGURE V - 5

INFLUENCE DE  $E_a$  SUR LE TEMPS  $T_{st}$

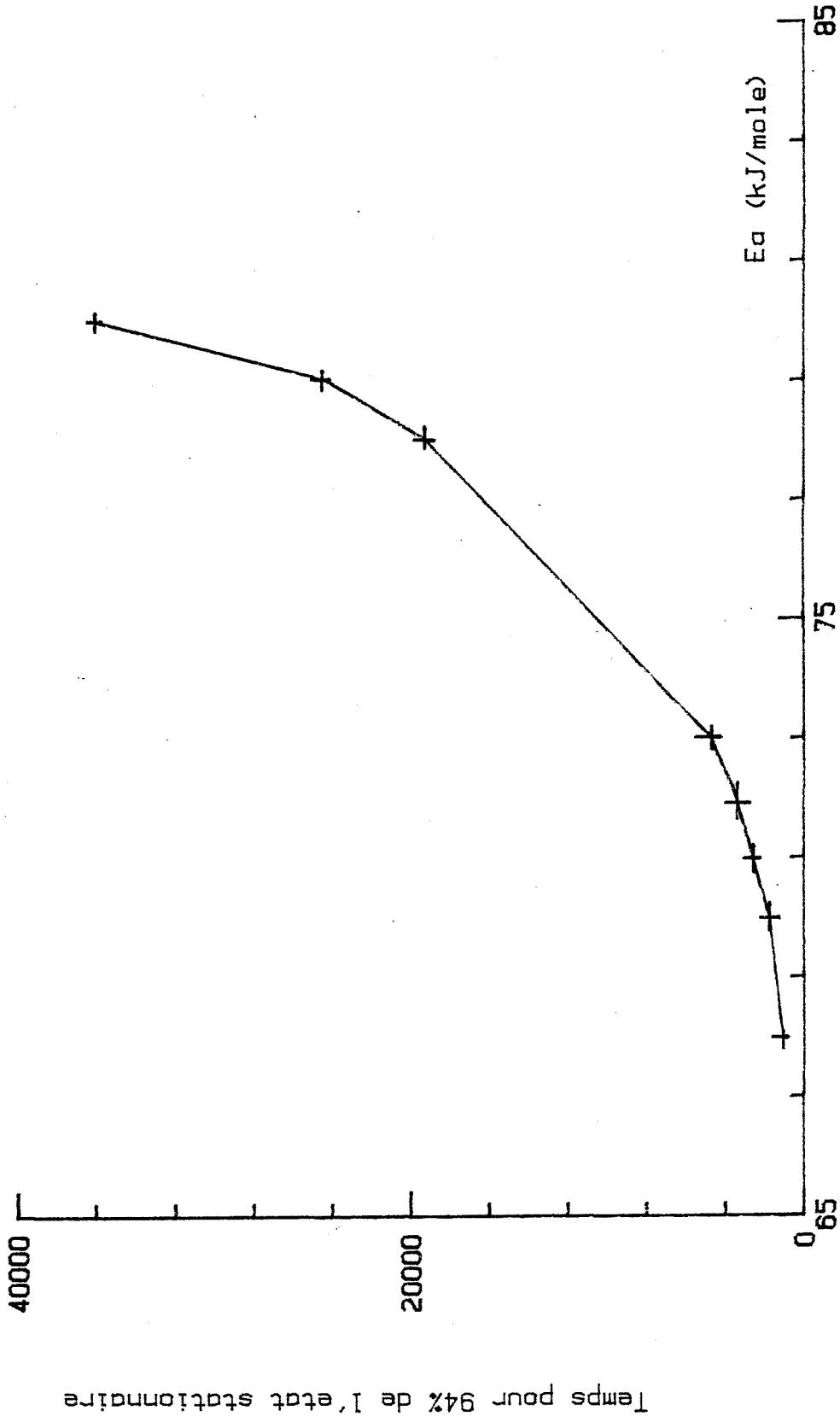


FIGURE V - 6

RELATION SEMI LOGARITHMIQUE ENTRE  $T_{st}$  ET  $E_a$

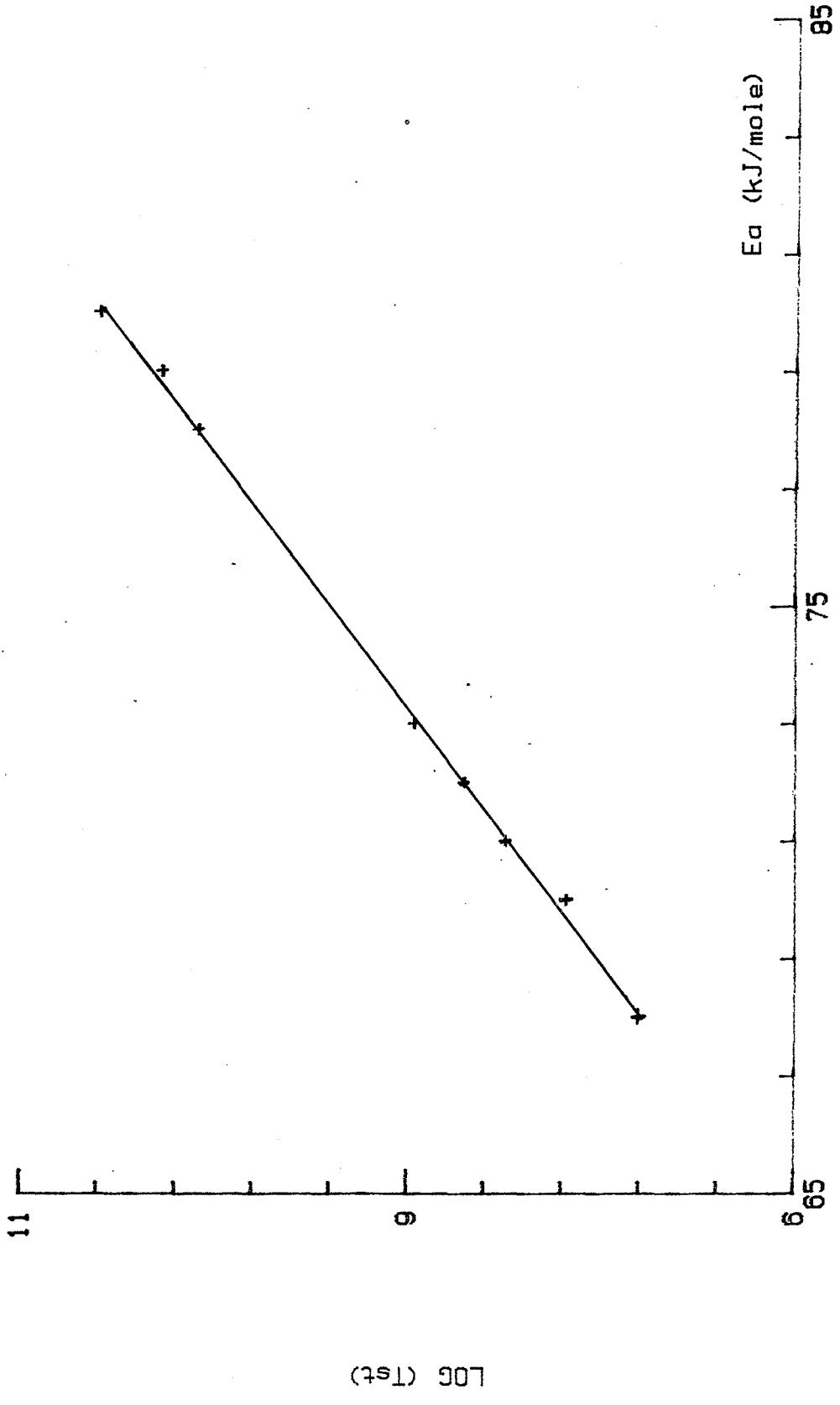


FIGURE V - 7

reportés sur la figure V-5. On constate une importante évolution de la cinétique du processus sans toutefois modifier la valeur de l'état stationnaire soit  $1,825 \cdot 10^{-7}$  mole/m<sup>2</sup>/s. C'est là un résultat intéressant.

Pour pouvoir efficacement exploiter ces courbes, nous avons adopté de relever les valeurs de temps  $t_s$  pour lesquels la vitesse vaut 94 % de la valeur maximale observée qui correspond à la vitesse à l'état stationnaire  $V_{st}$ .

D'un l'hypothèse d'un régime pur de désorption, la vitesse s'exprime par :

$$V = V_{st} = k_d \cdot \theta_L^0 \cdot \frac{1}{\mathcal{N}} \cdot \theta_L^2 \quad \text{avec} \quad \theta_L = \frac{\sqrt{K_a \cdot P}}{1 + \sqrt{K_a P}}$$

Pour  $E_a = 80$  kJ/mole,  $E_d = 120$  kJ/mole et  $P = 0,1$  atm, nous avons

$$V = 1,835 \cdot 10^{-7} \text{ mole/m}^2 \cdot \text{s}$$

La valeur ainsi déterminée est très proche de celle calculée par la simulation numérique ( $1,825 \cdot 10^{-7}$  mole/m<sup>2</sup> s) et ceci confirme l'hypothèse d'un cas pur de désorption.

Ces valeurs sont reportés sur la figure V-6. On note une allure exponentielle croissante du temps  $t_s$  en fonction de  $E_a$  et cela est parfaitement vérifié sur la figure V-7 où nous avons reporté  $\ln t_s$  en fonction de  $E_a$ .

b) Influence de l'énergie d'activation de désorption pour  $E_a = 72$ ,  
 $E_d = 23$  kJ/mole

De la même façon que précédemment, nous avons relevé la vitesse de désorption en fonction du temps pour différentes valeurs de l'énergie de désorption  $E_d$  : 118, 119, 120, 121 et 122 kJ/mole sur la figure V-8.

*SIMULATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE*  
*INFLUENCE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE DESORPTION*

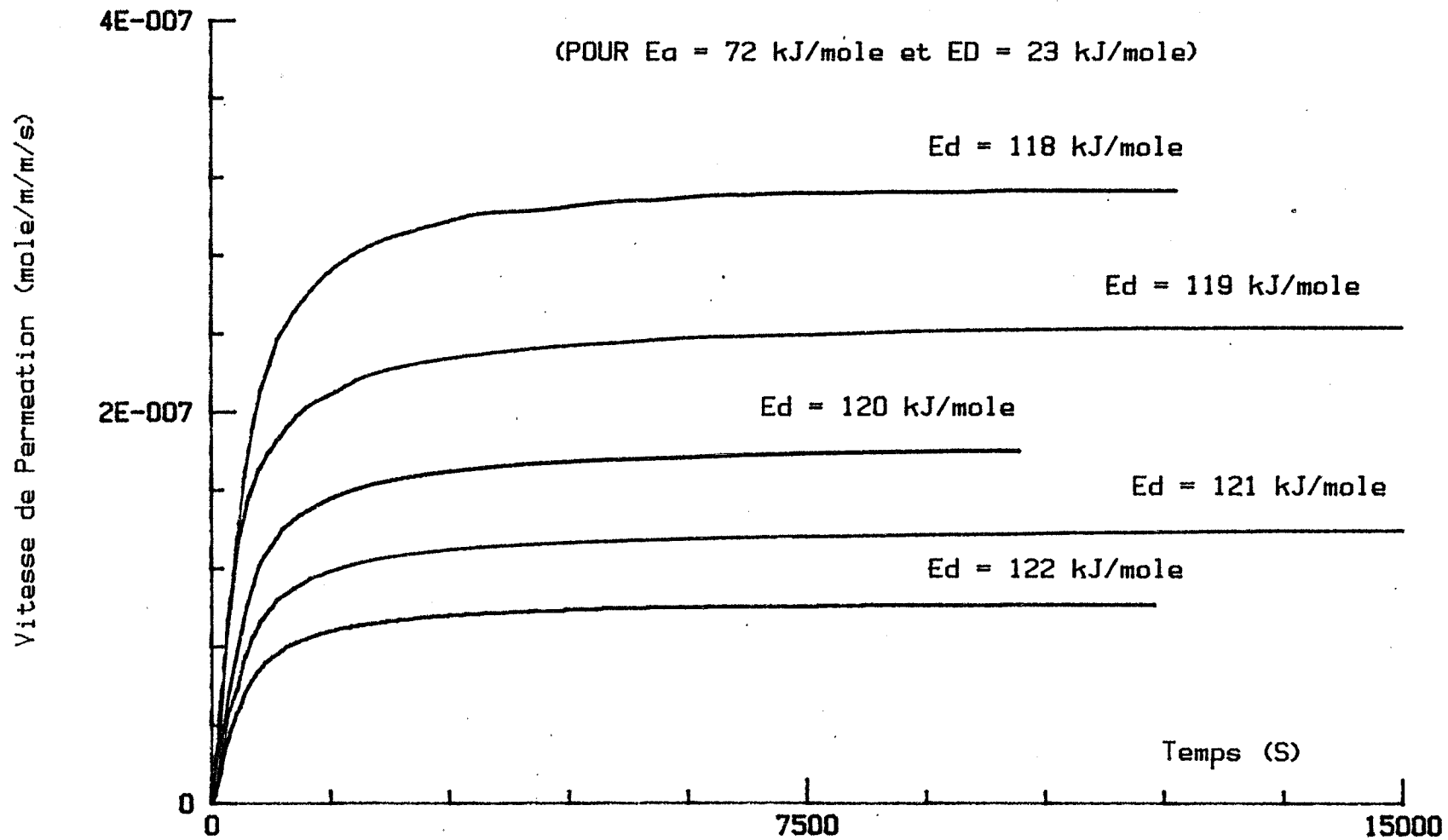


FIGURE V - 8

SIMULATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE  
INFLUENCE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE DESORPTION

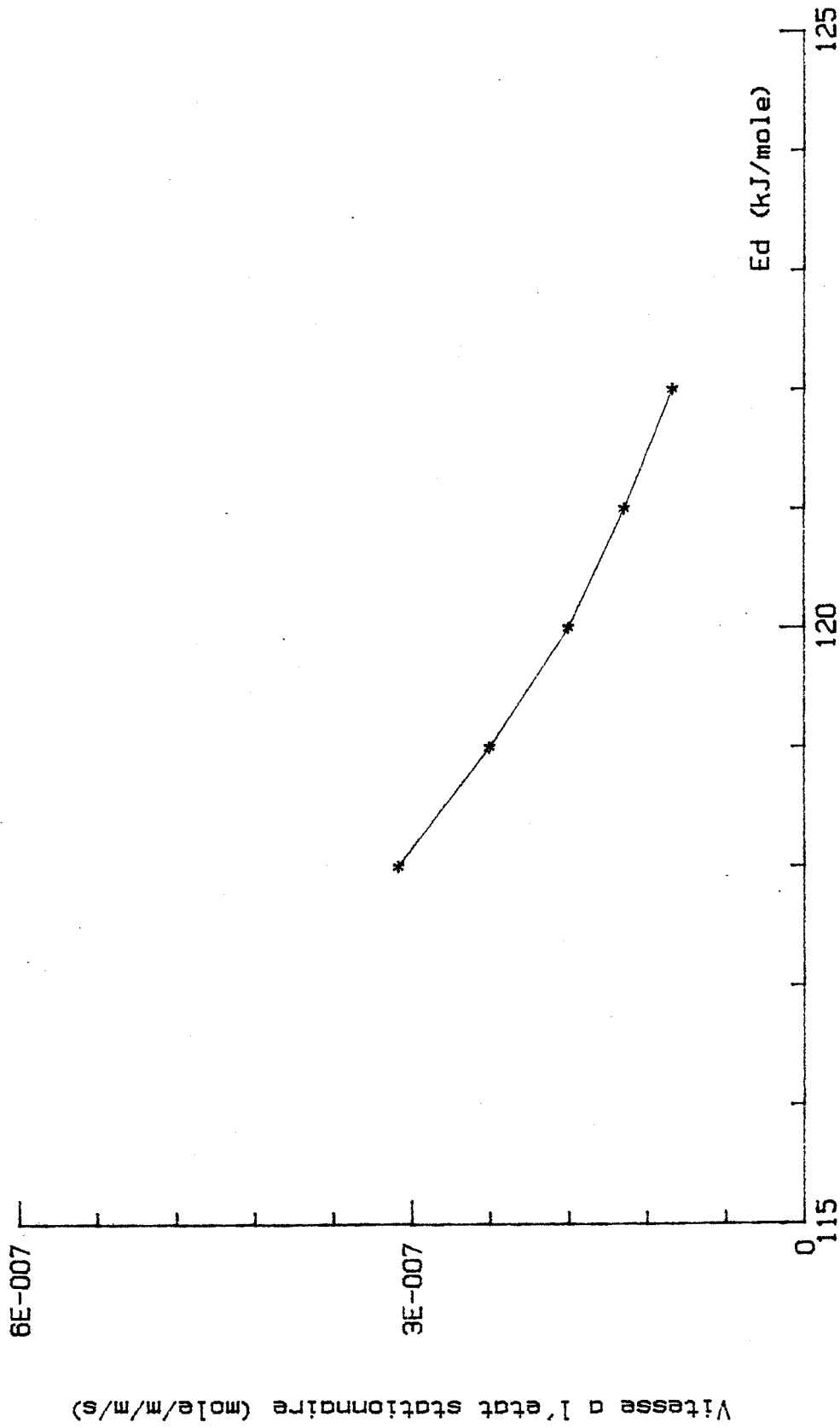


FIGURE V - 9



SIMULATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE  
RELATION SEMI LOGARITHMIQUE ENTRE  $E_d$  ET LA VITESSE  $V_{st}$

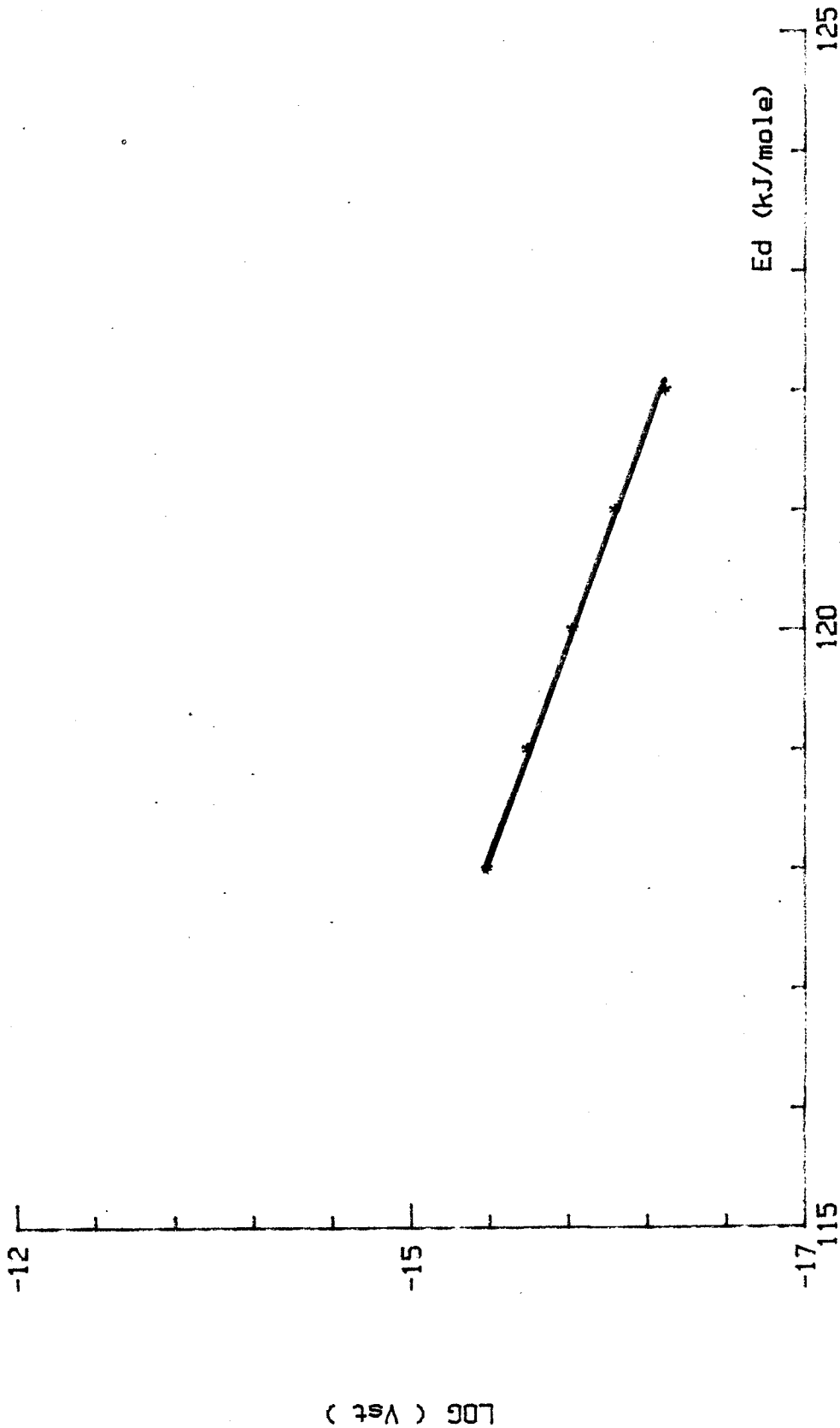


FIGURE V - 10

Cette fois, les résultats mettent en évidence une forte évolution de la valeur de la vitesse maximale atteinte  $V_s$  qui décroît de manière exponentielle en fonction de l'énergie de désorption comme le montrent les figures V-9 et V-10.

c) Influence du coefficient de diffusion pour  $E_a = 74$  kJ/mole,  $E_d = 120$  kJ/mole

Les calculs ont été faits pour  $E_D = 23$  kJ/mole et  $E_D = 25,5$  kJ/mole. Ces valeurs ont été volontairement choisies très inférieures à  $E_a$  de façon à ne pas introduire un régime pur de diffusion et pour rester compatible avec les valeurs annoncées dans certains ouvrages.

Les résultats montrent qu'il n'y a aucune influence.

d) Influence de la pression pour  $E_a = 70$ ,  $E_d = 120$  et  $E_D = 23$  kJ/mole

Deux valeurs de la pression ont été testées ; soit 0,1 et 1 atmosphère. Les résultats sont reportés sur la figure V-11.

On note que la pression est sans influence sur l'état stationnaire, mais qu'elle agit au niveau de la vitesse initiale.

Nous retrouvons des résultats analogues à ceux observés pour l'influence de l'énergie d'adsorption et cela n'a rien d'étonnant si l'on considère que ces deux facteurs interviennent dans le même terme au niveau de l'expression de la vitesse d'adsorption.

e) Influence de l'épaisseur de la membrane

Nous avons testé cette influence pour des épaisseurs variant entre  $0,25 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-3}$  m. La valeur de l'état stationnaire n'est pas modifiée, seul le temps  $t_s$  évolue (figure V-12).

*SIMULATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE  
INFLUENCE DE LA PRESSION*

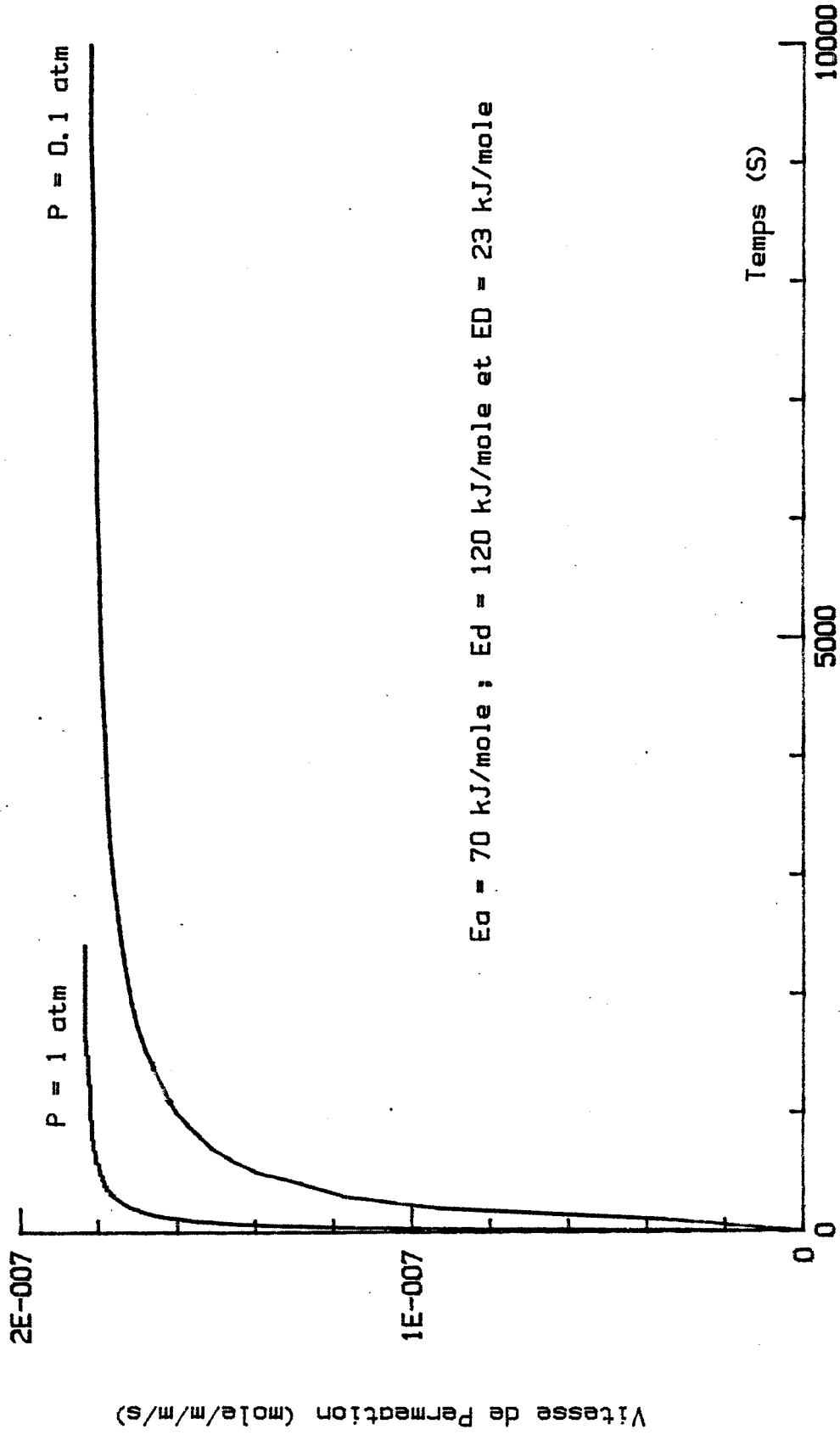


FIGURE V - 11

SIMULATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE  
INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DE LA MEMBRANE

$E_a = 74$  kJ/mole ;  $E_d = 120$  kJ/mole ;  $E_D = 23$  kJ/mole et  $P = 0.1$  atm

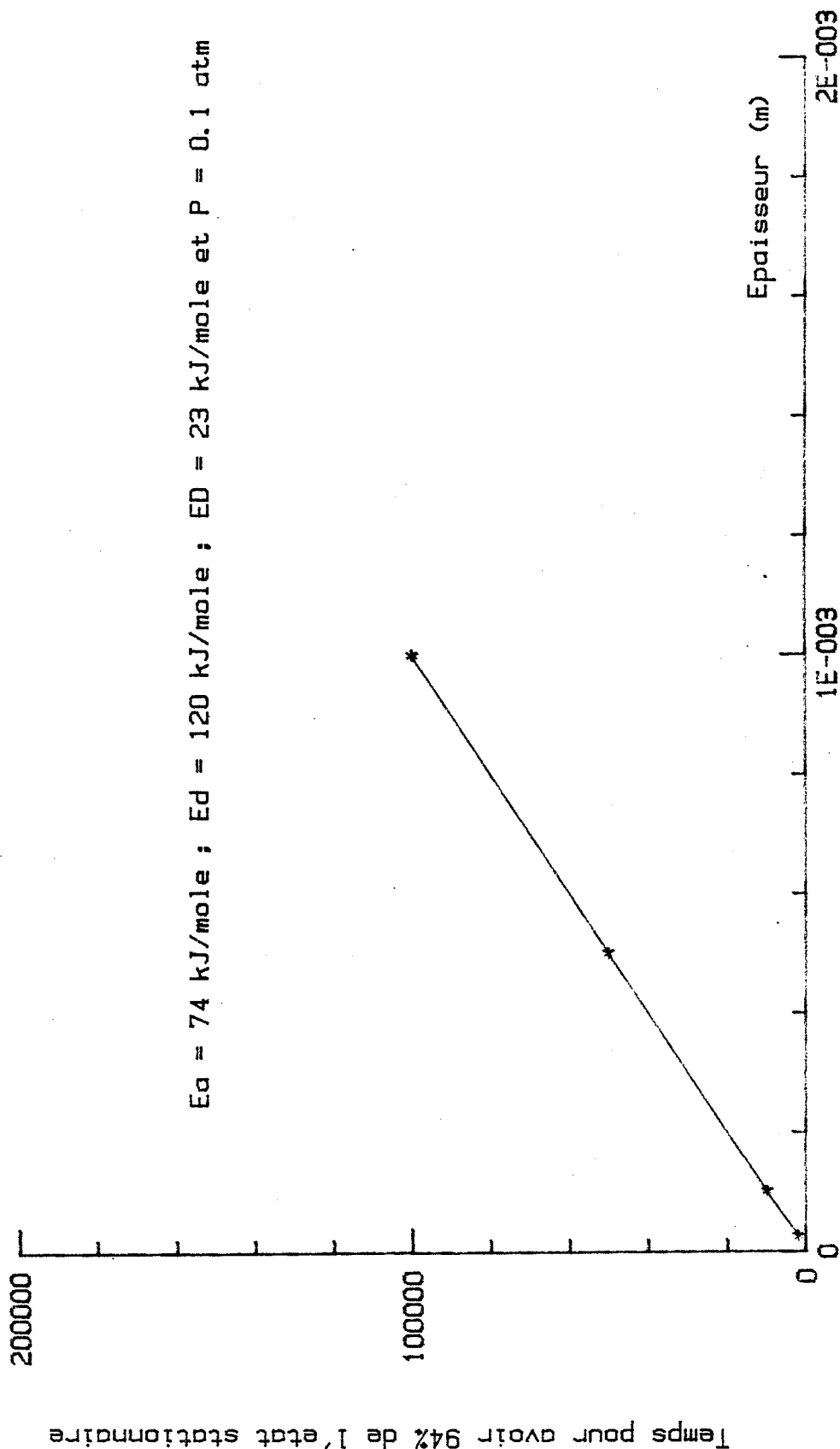


FIGURE V - 12

En conclusion, l'état stationnaire apparaît comme parfaitement contrôlé par la vitesse de désorption qui constitue l'étape limitante. Cela est en parfait accord avec la théorie des cas purs.

Par contre, il est intéressant de remarquer que l'état transitoire est beaucoup plus sensible à une variation de l'énergie d'activation d'adsorption qu'à une même variation de l'énergie de désorption.

A partir de ces différentes informations, nous avons essayé d'ajuster les valeurs de  $E_a$  et de  $E_d$  pour retrouver notre courbe expérimentale au moment de la première introduction.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour :

$$E_a = 80 \text{ kJ/mole} \quad \text{et} \quad E_d = 96 \text{ kJ/mole}$$

Dans ces conditions, la valeur de  $E_a - E_d = -16 \text{ kJ/mole}$ , ne correspond plus à celle du  $\Delta H$  donné dans la littérature et qui est, rappelons le, de  $-42 \text{ kJ/mole}$ .

Parmi les différentes raisons susceptibles d'expliquer un tel écart, nous pouvons citer :

- une erreur au niveau de l'étalonnage du spectromètre de masse et par suite au niveau de la quantification des résultats,
- une erreur au niveau de l'évaluation du facteur préexponentiel  $k_d$  que nous avons admis égal à  $k.T/h$  et qui s'exprime en réalité par  $k.T/h \exp(+\Delta S^*/R)$  (voir Chapitre II),
- la présence d'une étape intermédiaire et que nous avons déjà évoquée, à savoir le passage de la particule adsorbé dans le volume.

Dans cette hypothèse, le schéma énergétique de la particule peut être représenté par la figure V-13.

*PROFIL ENERGETIQUE A*

*L'INTERFACE METAL-GAZ*

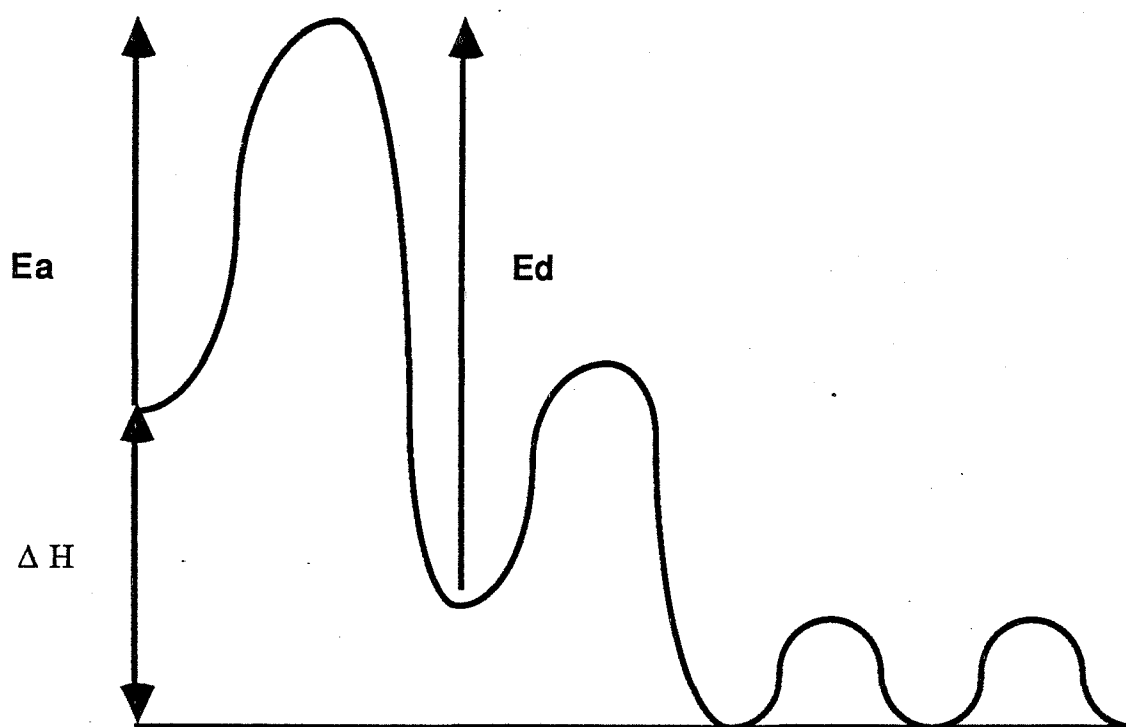


FIGURE V - 13

*SIMULATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE  
INFLUENCE D'UNE AUGMENTATION DES BARRIERES D'ACTIVATION*

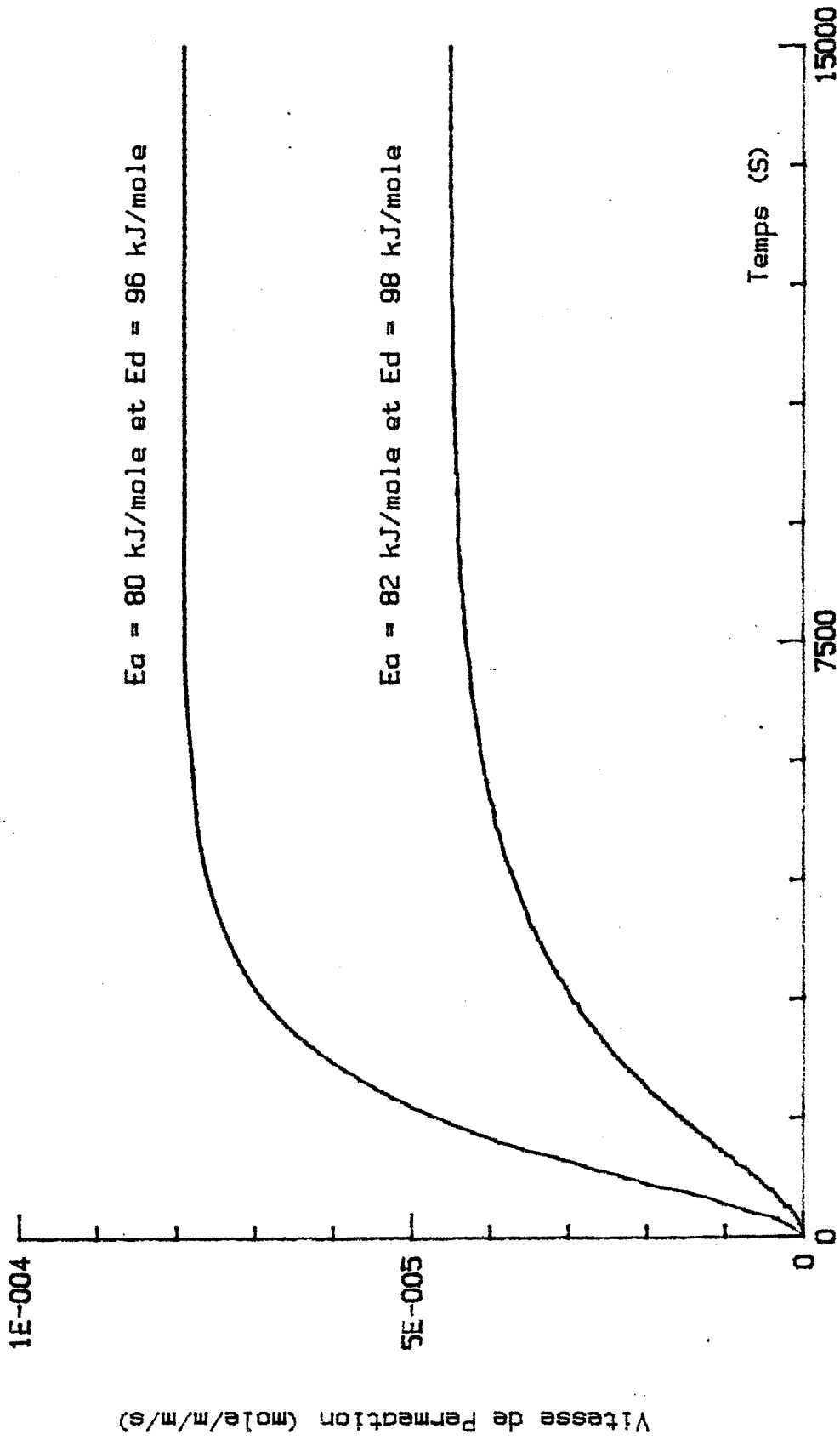


FIGURE V - 14

Afin de confirmer nos résultats de thermodésorption qui prévoient une évolution de 2 kJ au niveau des états de surface entre la première et la troisième introduction d'hydrogène, nous avons calculé des courbes pour les conditions :

$$E_a = 80 + 2 \text{ kJ/mole}$$

et  $E_d = 96 + 2 \text{ kJ/mole}$

Les résultats sont reportés sur la figure V-14 et l'on constate que le rapport des vitesses à l'état stationnaire est égal à 0,57. Cette valeur est voisine de celle déterminée expérimentalement pour l'état stationnaire et à partir des cinétiques n° 1 et 3 ( $V_3/V_1 = 0,5$ ).

Le modèle numérique que nous avons imaginé est donc capable de rendre compte des évolutions des courbes cinétiques observées expérimentalement. De plus, il nous a permis de préciser l'importance relative des différents paramètres qui interviennent sur le processus cinétique de perméation.





## CONCLUSION

Grâce à un dispositif expérimental original et réalisé au laboratoire, nous avons pu mesurer en continu la vitesse de perméation de l'hydrogène gazeux à travers des feuilles minces de palladium.

Il est apparu dès le début de cette étude que la surface pouvait jouer un rôle considérable sur ce type de processus. Nous avons pu mettre en évidence un phénomène d'irreproductibilité des cinétiques de perméation pour les toutes premières expériences et les cinétiques vont toujours dans le sens d'un affaiblissement. Cette évolution nous a amené à supposer que l'état énergétique de l'hydrogène adsorbé sur le palladium pouvait varier.

Nous avons utilisé la thermodésorption pour vérifier cette hypothèse et nous avons pu obtenir un certain nombre de résultats.

Le pic de thermodésorption de l'hydrogène augmente en amplitude lorsque l'échantillon est préalablement chauffé sous vide à 900°C ou exposé plusieurs fois au gaz. De plus, le maximum du pic est décalé vers les températures les plus hautes et il peut se situer, selon les conditions, entre 175 et 225°C.

Par ailleurs, la quantification de ces résultats montre que l'énergie de désorption de l'hydrogène fixé sur le palladium augmente de façon régulière avec le nombre de traitements au gaz hydrogène. Les traitements thermiques sous vide entraînent quant à eux une augmentation plus importante de l'énergie de désorption.

Nous avons alors essayé d'expliquer l'affaiblissement des cinétiques de perméation par l'augmentation de l'énergie d'activation de désorption de l'hydrogène adsorbé. Pour cela, nous avons modélisé le processus de perméation de

l'hydrogène en tenant compte des étapes qui interviennent au niveau des interfaces métal-gaz en plus du phénomène de diffusion dans le volume.

La résolution mathématique du système d'équations différentielles qui décrit le processus a été obtenu par une méthode numérique aux différences finies. La solution numérique confirme l'importance considérable des étapes d'adsorption et de désorption du gaz aux interfaces métal-gaz. En particulier, une augmentation de l'énergie de désorption de 1,6 % suffit pour faire diminuer de moitié le flux de perméation.

Par une méthode d'essais et d'erreurs, nous avons pu ajuster la courbe théorique sur la courbe expérimentale de perméation du gaz. La valeur ainsi obtenue pour l'énergie d'activation de désorption est d'environ 20 % inférieure à celle calculée à partir des expériences de thermodésorption. Toutefois, cette différence peut s'expliquer par les incertitudes de mesure liées au dispositif expérimental ainsi que par la méthode de calcul utilisée. Par ailleurs, notre modèle de perméation est capable de rendre compte de l'évolution observée au niveau des cinétiques expérimentales qui vont en s'affaiblissant. La solution numérique semble donc parfaitement cohérente avec l'expérience.

La mise en évidence d'une évolution de l'état énergétique de l'hydrogène sur le palladium semble liée à la présence d'impuretés à la surface du métal. La spectrométrie AUGER a en effet permis de mettre en évidence la présence de carbone, d'oxygène et de soufre à la surface de nos échantillons. Si les quantités d'oxygène restent à peu près constantes, celles de carbone et de soufre peuvent considérablement varier en fonction des traitements chimiques ou thermiques déjà évoqué plus haut.

Le carbone ne fait que diminuer alors que le soufre ne fait qu'augmenter lorsque ces différents traitements sont appliqués à nos échantillons. Des expériences de perméation ont été réalisées sur des couches minces de palladium et sur des échantillons massifs traités avec  $H_2S$ . Il a alors été possible de relier l'augmentation de l'énergie d'activation de désorption de l'hydrogène avec l'augmentation de la teneur en soufre à la surface du métal.

Une telle influence des impuretés sur l'état énergétique de l'hydrogène à la surface du palladium est importante dans le cas des capteurs MOS à hydrogène. Certains phénomènes concernant la réponse du capteur pourraient bien être la conséquence de la présence d'impuretés sur la grille du transistor MOS.

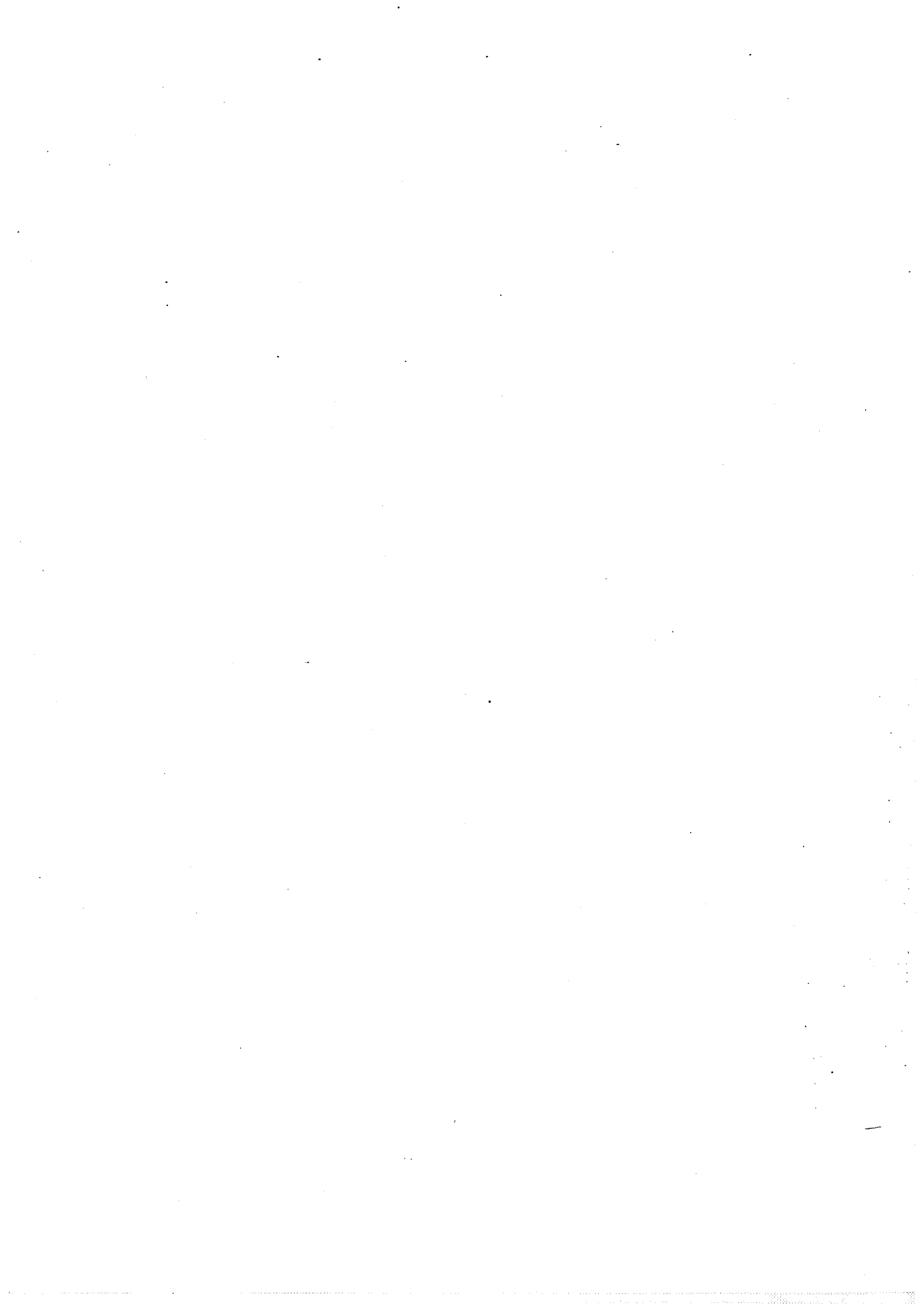
L'évolution des concentrations en soufre et en carbone à la surface de nos échantillons laisse présager l'existence d'une réaction entre le gaz et les impuretés. C'est dans ce sens que nous avons entrepris un certain nombre d'expériences de microcalorimétrie et de thermogravimétrie.

Grâce à la microcalorimétrie, nous avons pu mettre en évidence une réaction très exothermique lorsque le palladium est mis en contact avec de l'hydrogène gazeux. L'intensité de cette réaction est liée à la concentration en soufre à la surface du métal. Le soufre semble une fois de plus être à l'origine d'une réaction particulière à la surface du palladium. L'oxygène gazeux résiduel semble lui aussi impliqué dans cette réaction bien que son rôle n'ait pas été clairement établi.

Nous retiendrons de ces résultats que la présence d'impuretés à la surface du palladium peut conditionner de manière considérable l'activité de l'hydrogène vis-à-vis de ce métal.

En particulier, la cinétique de perméation de l'hydrogène peut être affectée considérablement par la présence de soufre et c'est là un résultat important en ce qui concerne le capteur MOS à hydrogène.

Ce résultat peut également trouver des applications dans le domaine du nucléaire où les membranes à hydrogène font l'objet de nombreuses études. La métallurgie constitue également une discipline qui peut être concernée par nos conclusions.



## Annexe

### PROGRAMME DE SIMULATION NUMERIQUE DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE A TRAVERS UNE MEMBRANE METALLIQUE

Ce programme est rédigé pour être compilé puis exécuté par le logiciel "TURBO PASCAL" sur des micro ordinateurs de type IBM PC ou compatibles.

La configuration du système doit comporter une carte graphique (carte Hercule dans notre cas) ainsi qu'une imprimante matricielle (Epson LX 80) pour pouvoir imprimer les courbes par "Hard Copy". Il est préférable d'utiliser un micro ordinateur qui dispose du coprocesseur arithmétique 8087 car cela permet d'augmenter la vitesse de calcul ainsi que la précision au niveau des résultats numériques. Dans ce cas, il faut utiliser la version Turbo 87 qui utilise les capacités de calcul du coprocesseur.

Lors de la compilation du programme, il faut avoir sur la disquette de travail les routines sources en Pascal pour les fonctions graphiques (Logiciel Turbo Graphic). Si cela n'est pas le cas, il faut placer en tête du programme l'instruction `{SI DUMMY.INC}` qui permet à celui-ci d'être compilé ; cependant, l'exécution se fera sans pouvoir utiliser les possibilités graphiques de Turbo-Pascal.

Il existe trois fichiers qui permettent d'utiliser le programme de simulation :

DIFABD3.PAS est le fichier source Pascal, codé en ASCII et qui peut être modifié à partir de n'importe quel éditeur disponible sur la machine.

DIFABD3.COM est le fichier obtenu à partir de la compilation de DIFABD3.PAS, il est donc directement exécutable et il suffit de frapper DIFABD3 pour lancer le programme.

DIFABD3.DAT est le fichier de données, codé en ASCII. Le programme de simulation va lire toutes les données dont il a besoin dans ce fichier qui contient les commentaires nécessaires à sa compréhension. De même que pour DIFABD3.PAS, ce fichier peut être lu et modifié à partir de tout éditeur normalement disponible sur les IBM PC.

#### UTILISATION DU LOGICIEL DIFABD3.COM

Il faut d'abord s'assurer que les fichiers DIFABD3.COM et DIFABD3.DAT sont sur la même disquette de travail.

Il faut ensuite modifier les données contenues dans le fichier DIFABD3.DAT pour avoir le cas de figure que l'on désire.

Enfin, le lancement du programme se fait en frappant la commande :  
"DIFABD3.COM".

Pendant l'exécution, il est possible de changer certains paramètres ou de visualiser les résultats du calcul ; pour cela, il suffit de frapper une touche quelconque puis de suivre les instructions affichées à l'écran.

FICHER DE DONNEES : DIFABD3.DAT

10  
1E-4  
1E-6  
35000  
80000  
105000  
23000  
23000  
423  
2.1  
0

COMMENTAIRES SUR LES DONNEES  
\*\*\*\*\*

CE FICHER CONTIEND DANS L'ORDRE :

NOMBRE DE PLANS (N) ;  
EPAISSEUR DE LA MEMBRANE (L) EN METRE ;  
PAS D'INCREMENTATION (DELTA) EN SECONDES ;  
TEMPS FINAL POUR L'ARRET DES CALCULS (TF) EN SECONDES ;  
ENERGIE D'ACTIVATION D'ADSORPTION (EAD) EN kJ/mole ;  
ENERGIE D'ACTIVATION DE DESORPTION (EDES) EN kJ/mole ;  
ENERGIE D'ACTIVATION DE PASSAGE EN VOLUME (EVOL) NON UTILISEE DANS DIFABD3 ;  
ENERGIE D'ACTIVATION DE DIFFUSION (EDIFF) EN kJ/mole ;  
TEMPERATURE EN KELVIN ;  
PRESSION EN AMONT EN ATMOSPHERE ;  
PRESSION EN AVAL EN ATMOSPHERE ;



PROGRAM SIMULATION;

(-----)

(\$I TYPEDEF.SYS)  
(\$I GRAPHIX.SYS)  
(\$I KERNEL.SYS)  
(\$I WINDOWS.SYS)  
(\$I AXIS.HGH)  
(\$I POLYGON.HGH)  
(\$I FINDWRLD.HGH)

(-----)

(                   CONSTANTES POUR DEFINIR LA DIFFUSION                   )  
(                   \*\*\*\*\*                   \*)

LABEL

BOUCLE,FIN;

TYPE

VECTEUR = ARRAY[0..1000] OF REAL;  
MATRICE = ARRAY[1..2,1..1000] OF REAL;  
PVECTEUR = ARRAY[0..100] OF REAL;

CONST

KD = 2.81E5;  
AN = 3.5E-10;  
AVOGA = 6.023E23;

VAR

I,J,K,N,CNT,NV,TST,CODE,JJ,IP1 : INTEGER;  
A : PLOTARRAY;  
TF,S,T,L,D,DT,TEMP,DELTA,TAU,PH20,PH2L,THETA,C : REAL;  
EAD,EDS,EVOL,KAD,KDES,KVOL,EDIF : REAL;  
TEMPS : VECTEUR;  
R : CHAR;  
DONNE : TEXT;  
CH : STRING[10];  
IND : ARRAY[1..10] OF INTEGER;  
V : MATRICE;  
P,PRO,H : PVECTEUR;

PROCEDURE SERCUTE;FORWARD;

```
{      DEBUT DE LA FONCTION VITESSE DE DIFFUSION      }  
{      *****      }  
}
```

```
FUNCTION VAD0(THETA : REAL) : REAL;      ( ADSORPTION )  
  BEGIN  
    THETA:=THETA*2.63E-5;  
    VAD0:=KAD*PH20*(1-THETA)*(1-THETA)-KDES*THETA*THETA;  
  END;
```

```
FUNCTION VADL(THETA : REAL) : REAL;      ( DESORPTION )  
  BEGIN  
    THETA:=THETA*2.63E-5;  
    VADL:=KDES*THETA*THETA;  
  END;
```

```
PROCEDURE HH(Z : PVECTEUR);
```

```
  BEGIN  
    H[Z]:=2*D/(DELTA*DELTA)*(Z[I]-Z[0]+2*DELTA/D*VAD0(Z[0]));  
  
    FOR I:=1 TO N-1 DO  
      BEGIN  
        H[I]:=D/(DELTA*DELTA)*(Z[I+1]+Z[I-1]-2*Z[I]);  
      END;  
  
    H[N]:=2*D/(DELTA*DELTA)*(Z[N]-Z[N-1]-2*DELTA/D*VADL(Z[N]));
```

```
  END;
```

```
{      CALCUL DES PROFILS DE CONCENTRATION PAR LA METHODE DE RUNGE KUTTA      }  
{      *****      }  
}
```

```
PROCEDURE RUNGEKUT;
```

```
  VAR
```

```
    COUNT : INTEGER;
```

```
  BEGIN
```

```
    COUNT:=0;
```

```
    WHILE COUNT<TST DO
```

```
      BEGIN
```

```
        IF KEYPRESSED THEN DEROUTE;
```

```
        COUNT:=COUNT+1;
```

```
        T:=T+TAU;
```

```
        HH(P);
```

```
        FOR I:= 0 TO N DO
```

```
          BEGIN
```

```
            PROQ[I]:=P[I]+TAU/2*H[I];
```

```
            P[I]:=P[I]+TAU/2*H[I];
```

```
          END;
```

```
        HH(PROQ);
```

```
        FOR I:= 0 TO N DO
```

```
          BEGIN
```

```
            P[I]:=P[I]+TAU/2*H[I];
```

```
          END;
```

```
      END;
```

```
  END;
```

( FIN DE LA PROCEDURE RUNGE KUTTA )  
( \*\*\*\*\* )

-----  
PROCEDURE INITGRAPH; ( INITIALISATION DU GRAPHIC )  
BEGIN

INITGRAPHIC;  
DRAWBORDER;  
SETEREAKON;  
SETMESSAGEON;

DEFINWINDOW(1,0,0,XMAXGLB,YMAXGLB);  
DEFINWINDOW(2,0,0,XMAXGLB,YMAXGLB);  
DEFINWINDOW(3,0,0,XMAXGLB,YMAXGLB);  
DEFINWINDOW(4,0,0,XMAXGLB,YMAXGLB);  
DEFINWINDOW(5,0,0,XMAXGLB,YMAXGLB);  
DEFINEHEADER(1,'PROFIL DE CONCENTRATION');  
DEFINEHEADER(2,'VITESSE D'ADSORPTION ');  
DEFINEHEADER(3,'VITESSE DE DESORPTION ');

END;

PROCEDURE PROFIL;

VAR

I,J,K : INTEGER;

D : REAL;

BEGIN

FOR I:=0 TO N DO

BEGIN

ACI+1,1I:=I\*DELTA;

ACI+1,2I:=P(I);

END;

INITGRAPH;

FINDWORLD(1,A,N+1,1,1);

WITH WORLD(1) DO

BEGIN

D:=Y1;

Y1:=Y2;

Y2:=D;

END;

SELECTWORLD(1);

SELECTWINDOW(1);

SETBACKGROUND(0);

DRAWBORDER;

DRAWAXIS(-7,7,0,0,0,0,0,0,TRUE);

SETHEADERON;

DRAWPOLYGON(A,1,N+1,0,1,0);

DELAY(12000);

LEAVEGRAPHIC;

( SWAPSCREEN; )

END;

```
PROCEDURE VITESSE(L : INTEGER);
```

```
VAR
```

```
  I,J,K : INTEGER;
```

```
  D : REAL;
```

```
BEGIN
```

```
  FOR I:=1 TO CNT DO
```

```
    BEGIN
```

```
      A(I,1):=TEMPS(I);
```

```
      A(I,2):=VCL(I);
```

```
    END;
```

```
INITGRAPH;
```

```
FINDWORLD(1,A,CNT,1,1);
```

```
WITH WORLD(1) DO
```

```
  BEGIN
```

```
    D:=Y1;
```

```
    Y1:=Y2;
```

```
    Y2:=D;
```

```
  END;
```

```
SELECTWORLD(1);
```

```
SELECTWINDOW(1);
```

```
SETBACKGROUND(0);
```

```
DRAWBORDER;
```

```
DRAWAXIS(-7,7,0,0,0,0,0,0,TRUE);
```

```
{ SETHEADERON;}
```

```
DRAWPOLYGON(A,I,CNT,0,1,0);
```

```
DELAY(10000);
```

```
LEAVEGRAPHIC;
```

```
{ SWAPSCREEN;}
```

```
END;
```

```
PROCEDURE REPART;
```

```
VAR I : INTEGER;
```

```
BEGIN
```

```
  CNT:=0;
```

```
  WRITELN('ENTRER LE TEMPS');
```

```
  READLN(T);
```

```
  FOR I:=0 TO N+2 DO
```

```
    BEGIN
```

```
      WRITELN('ENTRER LA CONCENTRATION DU POINT N° : ',I);
```

```
      READLN(PCI);
```

```
      PROCI:=PCI;
```

```
    END;
```

```
  WRITELN('CALCULS REPRIS...');
```

```
END;
```

```
PROCEDURE DEROUTE;
VAR
  OK : BOOLEAN;
BEGIN
  WRITELN('VOULEZ VOUS CHANGER TAU : 1 ; TRACER LE PROFIL : 2 ');
  WRITELN('VOULEZ VOUS TRACER LES VITESSES : 3 ET 4 ; RIEN : 0');
  WRITELN('VOULEZ VOUS CHANGER TST : 5');
  WRITELN('VOULEZ VOUS REPARTIR D UN NOUVEAUX POINT : 6');
  {#I-}
  READLN(J);
  {#I+}
  OK:= (IORESULT = 0);
  IF NOT (OK) THEN DEROUTE;

CASE J OF
  1 : BEGIN
    WRITELN('NOUVELLE VALEUR DE TAU');
    {#I-} READLN(TAU) {#I+};
    OK:= (IORESULT = 0);
    IF NOT (OK) THEN DEROUTE;
    END;
  2 : PROFIL;
  3 : VITESSE(1);
  4 : VITESSE(2);
  5 : BEGIN
    WRITELN('NOUVELLE VALEUR DE TST');
    {#I-} READLN(TST) {#I+};
    OK:= (IORESULT = 0);
    IF NOT (OK) THEN DEROUTE;
    END;
  6 : REPART;
  0 :BEGIN
    END;
END;
END;
```

( DEBUT DU PROGRAMME )  
( \*\*\*\*\* )

BEGIN

( LECTURE SUR DISQUE DES DONNEES DU PROGRAMME )  
( \*\*\*\*\* )

ASSIGN (DONNE,'DIFABD3.DAT');  
RESET (DONNE);

READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,N,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'N = ',N);  
WRITELN(LST,'N = ',N);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,L,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'L = ',L);  
WRITELN(LST,'L = ',L);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,TAU,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'TAU = ',TAU);  
WRITELN(LST,'TAU = ',TAU);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,TF,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'TF = ',TF);  
WRITELN(LST,'TF = ',TF);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,EAD,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'EAD = ',EAD);  
WRITELN(LST,'EAD = ',EAD);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,EDES,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'EDES = ',EDES);  
WRITELN(LST,'EDES = ',EDES);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,EVOL,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'EVOL = ',EVOL);  
WRITELN(LST,'EVOL = ',EVOL);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,EDIF,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'EDIF = ',EDIF);  
WRITELN(LST,'EDIF = ',EDIF);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,TEMP,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'TEMP = ',TEMP);  
WRITELN(LST,'TEMP = ',TEMP);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,PH20,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'PRESSION AMONT = ',PH20);  
WRITELN(LST,'PRESSION AMONT = ',PH20);  
READLN(DONNE,CH);  
VAL(CH,PH2L,CODE);  
WRITELN(OUTPUT,'PRESSION AVAL = ',PH2L);  
WRITELN(LST,'PRESSION AVAL = ',PH2L);

( FIN DE LA LECTURE SUR DISQUE )  
( \*\*\*\*\* )

```
      { FIN DE LA LECTURE DES DONNEES }  
      { ***** }
```

```
T:=0.;  
TEMPS(0):=0;  
CNT:=0 ;  
DELTA:=L/N;  
TST:=10;  
WRITELN(OUTPUT,'TST = ',TST);  
WRITELN(LST,'TST = ',TST);
```

```
{ INITIALISATION DES CONCENTRATIONS }
```

```
FOR I:=0 TO N DO  
  BEGIN  
    P(I):=0.0;  
    PRO(I):=0.0 ;  
  END;  
P(N+1):=0.; PRO(N+1):=0.; { VALEUR DE THETA EN 0 }  
P(N+2):=0.; PRO(N+2):=0.; { VALEUR DE THETA EN L }
```

```
FOR I:=0 TO N DO  
{ A(I):=I*DELTA; }
```

```
KAD:=KD*TEMP*EXP(-EAD/(8.32*TEMP));  
KDES:=KD*TEMP*EXP(-EDES/(8.32*TEMP));  
D:=2.55E-9*TEMP*EXP(-EDIF/(8.32*TEMP));
```

```
WRITELN (LST,'KAD KDES,D ',KAD,KDES,D); DELAY(1000);
```

```
{ FIN DES INITIALISATIONS }  
{ ***** }
```

{ DEBUT DE LA BOUCLE }

BOUCLE:

WHILE (T<TF) AND (NOT(KEYPRESSED)) DO

BEGIN

IF CNT=1000 THEN CNT:=0 ;

RUNGEKUT;

CNT:=CNT+1;

TEMPS(CNT):=T;

V[1,CNT]:=VAD0(P[0]);

V[2,CNT]:=VADL(P[N]);

CLRSOR;

WRITELN ('ITERATION NUMERO : ',CNT);

FOR I:=0 TO N DO

BEGIN

WRITELN('I ', P[0],I,P[0]);

END;

( CALCUL DES DIFFERENTES VITESSES )

( \*\*\*\*\* )

WRITELN('THETA EN X=0',P[0]\*2.63E-5);

WRITELN('THETA EN X=L',P[N]\*2.63E-5);

( WRITELN('VITESSE-VOLUME',2\*VAD0(P[N+1])-VOL0(P[0],P[N+1]));)

WRITELN('NOMBRE DE POINTS : ',TF/TST/TAU);

WRITELN('ADSORPTION : ',VAD0(P[0]));

WRITELN('DESORPTION : ',VADL(P[N]));

WRITELN(' TEMPS : ',T,' Sec');

END;

DEROUTE;

DEROUTE;

DEROUTE;

DEROUTE;

DEROUTE;

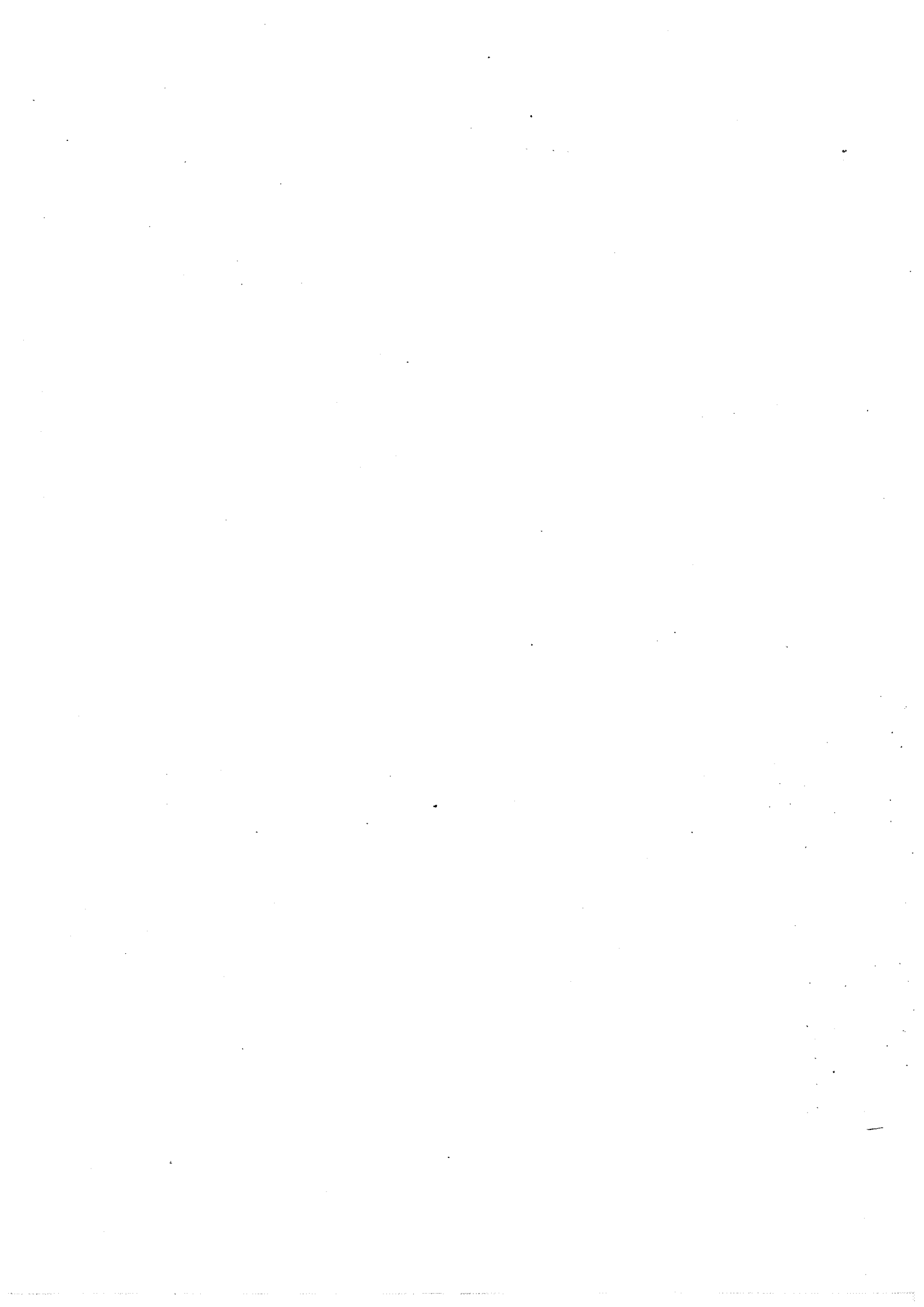
DEROUTE;

DEROUTE;

END.

{#1 DUMMY.INC}





## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G.N. ADVANI, L. ANIS,  
Sensors and Actuators, 25 (1981/82), p. 201.
- 2 - N. YAMAZOE, J. FUICHIGAMI, M.K. KISHIKAWA, T. SEIYAMA,  
Surface Sciences, 86 (1979), p. 335-344.
- 3 - J.F. BOYLE, K.A. JONES,  
J. Electron. Mater., 6 (1977), p. 717.
- 4 - D.N. BUI,  
Thèse de Docteur Ingénieur, ENSME (1985).
- 5 - C. PIJOLAT,  
Thèse d'Etat, Grenoble, (1986).
- 6 - F. CHAUVET,  
Le Vide, les Couches Minces, 214, Nov.-Dec. (1982).
- 7 - PASCAL  
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XIX, Editions MASSON.
- 8 - F.A. LEWIS,  
The Palladium Hydrogene System, Academic Press (1967).
- 9 - R.V. BUCUR,  
Electrochim-Acta, 31(3), (1986).
- 10 - H. ZUCHNER,  
The Journal of The Less Common Metals, 101 (1984), p. 363-372.
- 11 - R. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM,  
Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press (1949).
- 12 - R.V. BUCUR, R.V. FLANAGAN,  
Z. Phys-Chem., (Frankfurt An main), NF, 88 (1974).
- 13 - R.V. BUCUR, V. MECEA,  
Surface Science 54 (1976), P. 477-488.
- 14 - R.V. BUCUR, V. MECEA, E. INDREA,  
The Journal of The Less Common Metals 49 (1976), P. 147-158

- 15 - R.V. BUCUR,  
Surface Science, 62 (1977), p. 519-535.
- 16 - R.V. BUCUR, V. MECEA,  
Surface Technology, 11 (1980), p. 305-322.
- 17 - H. CONRAD, G. ERTL,  
Surface Science, 41 (1974) 435.
- 18 - H. CONRAD, G. ERTL,  
The Journal of Catalysis, 35 (1974), p. 363-368.
- 19 - H. CONRAD, G. ERTL,  
Surface Science, 58 (1976), p. 578.
- 20 - L.G. CATTANIA, K. CHRISTMANN,  
Gazzetta Chimica Italiana, 113 (1983), p. 433-438.
- 21 - N. VAN HIEU, J.H. CRAIG,  
Surface Science, 150 (1985), p. L93-L100.
- 22 - M. KISKINOVA, G. BLIZAKOV, L. SURNEY,  
Surface Science, 94 (1980), p. 169-178.
- 23 - L. SURNEY, M. BLIZNAKOZ,  
Surface Science, 140(1), (1984), p. 249-260
- 24 - I.J. BRAID, J. HOWARD,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans, 2 (1983), 79, p. 253-262.
- 25 - E.C. TOMPKINS,  
Chemisorption of Gases on Metals, Academic Press (1978), p. 10-19.
- 26 - P. BERGVELD,  
IEEE Trans. on Biome. Engine, Vol. 19, n°5 (1972).
- 27 - T.A. FJELDLY,  
Analysis, (1983), V11, n°10, p. 479-485.
- 28 - J.P. COUPUT, B. CORNUT, C. QUET,  
"Proceeding of the second International Meeting on Chemical Sensors"  
(Bordeaux, 1986), p. 447-452.
- 29 - I. LUNDSTROEM, M.S. SHIVARAMAN, C.M. SVENSSON,  
Journal of Applied Physics, Vol 46, n°9, Sept. (1975).
- 30 - I. LUNDSTROEM, T. DISTEFANO,  
Surface Science, 59 (1976), p. 23-32.
- 31 - I. LUNDSTROEM, D. SÖDERBERG,  
Sensors and Actuators, 1 (1981), p. 403-426.
- 32 - I. LUNDSTROEM,  
Sensors and Actuators, 2 (1981, 1982), p. 105, 138.

- 33 - P. CARATGE,  
"Contribution à l'étude d'un microcapteur de type MOS sensible à l'hydrogène", Thèse de 3ème Cycle, Université P. Sabatier, Toulouse (1978).
- 34 - A. SPETZ, F. WINQUIST,  
"Proceeding of the International Meeting on Chemical Sensors" Fukuoka, Japan, Sept. (1983).
- 35 - J.P. COUPUT, B. CORNUT, C. CHAMBU,  
"Proceeding of the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, Japan, Sept. (1983).
- 36 - K. DOBOS, D. KREY, G. ZIMMER,  
"Proceeding of the International Meeting on Chemical Sensors" Fukuoka, Japan, Sept. (1983).
- 37 - K. DOBOS, G. ZIMMER,  
IEEE Transaction Electron Devices, Vol. ED-32, n°7 (1985), p. 1165-1169.
- 38 - A.B. ANTONIAZZI, A.A. HAASZ, O. AUCIELLO, P.C. STANGEBY,  
Journal of Nuclear Materials, 128, 129 (1984), p. 670-675.
- 39 - M.A. PICK, K. SONNEBERG,  
Journal of Nuclear Materials, 131 (1985), p. 208-220.
- 40 - A.I. LICQHIRA, M.E. NOTKIN,  
Vacuum, Vol. 29, n°3 (1978).
- 41 - N. MITSUISHI, T. YUKI, I. ICHIHARA,  
The Journal of the Less Common Metals, 89 (2), (1983), p. 415.
- 42 - D. FORT, J.P.G. FARR, I/R/ JARRIS,  
The Journal of the Less Common Metals, 39 (1975), p. 293-308.
- 43 - S. TANAKI, R. KIYOSE,  
Journal of the Nuclear Science and Technology, 16 (12), (1979), p. 923-925.
- 44 - S. NAMBA, M. YAMAWAKI, M. KANNO,  
Journal of the Faculty of Tokyo (B), Vol. XXXVII, n°3 (1984); p. 491-516.
- 45 - J. Lc. BREEN, L. NANIS, W. BECK,  
Journal of the Electrochemical Society, 113 (1966), p. 1218-1222.
- 46 - J.J. KLEPERIS, S.J. TAKERIS, A.R. LUSIS, J.P. STRADINS,  
Phys. Stat. Sol., (a) 81, (1984), K121.
- 47 - V. BREGER, E. GILEADI,  
Electrochimica Acta, Vol. 16, (1971), p. 177-190.
- 48 - E. HASHIMOTO, T. KINO,  
J. Phys. F. Met. Phys., 13 (1983), p. 1157-1165.
- 49 - P.H. DAWSON,  
Quadripole Mass Spectrometry and its Applications, Elsevier, New-York (1976).

- 50 - A. CORNU,  
Precis de Spectrométrie de masse analytique, Presses Universitaires de  
Grenoble (1975).
- 51 - I. GUILLEMIN,  
Thèse de 3ème Cycle, Grenoble (1984).
- 52 - H. EYRING  
J. Chem. Phys., 3 (1937), p. 107.
- 53 - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING,  
The Theorie of Rate Process, Mc GRAW-HILL, New-York (1941).
- 54 - P.A. READHEAD,  
Vacuum 12 (1962), p. 203.
- 55 - L.E. DAVIS, N.C. MAC DONALD, P.W. PALMERG, G.E. RIACH, R.E. WEWER,  
Handbook of AUGER Electron Sepctroscopie, Second Edition.  
Physical Electronics Industries, Inc 6509 Flying Could Drive Eden Prairie,  
Minnesota 55343.
- 56 - M.P. SEAH,  
Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy,  
edited by Briggs Seah and M.P. SEAH, (1983).
- 57 - P. MARCUS, J. OUDAR,  
Fondamental Aspect of Corrosion Protection by Surface Modification. The  
Electrochemical Society, Inc Penningto, NJ (1984).
- 58 - P. MARCUS, E. PROTOPOPOFF,  
Surface Science, 161 (1985), p. 552-553.
- 59 - E. PROTOPOPOFF, P. MARCUS,  
Surface Science , 169 (1986), p. 237-244.
- 60 - P. MARCUS, A. ELBIACHE, H. CHADLI,  
Applied Surface Sciences, 27 (1986), p. 71-84.
- 61 - J.C. LE THIESSE,  
Thèse d'Etat, Grenoble (1985).
- 62 - P. LAFFITTE, H. BRUSSET,  
Les gaz inertes, l'hydrogène, les halogènes, Editions Masson et Cie (1955),  
p. 103.
- 63 - N. GERARD, C. BAYANE, EL. HAMMIOUI M.,  
Thermochim. Acta, 82 (1), (1984), p. 171-177.
- 64 - C. WAGNER,  
Z. Phys. Chem., 64 (1-4), (1969), p. 49-53.
- 65 - M. BODENSTEIN,  
Z. Phys. Chem., 85, 329 (1913).
- 66 - Y. ADDA, J. PHILIBERT,  
La diffusion dans les solides : Tome I, Presses Universitaires de France,  
Paris (1966).

- 67 - J. CRANCK,  
The Mathematics of diffusion, Oxford Press.
- 68 - A.I. LIVSHITZ, M.E. NOTKIN, Y.M. PUSTVOIT, AA. SAMARTSEV,  
Vacuum, Vol. 29, N°3, (1978).
- 69 - P.P. DAVIS, E. SEYMOUR,  
Journal of the Less Common Metals, 49 (1976), p. 159-168.
- 70 - G.L. HOLLECK,  
The Journal of Physical Chemistry, Vol. 74, n°9, (1970), p. 1957-1961.
- 71 - D.T. HUGHES, I.R. HARRIS,  
Journal of the Less Common Metals, 61 (1978), p. 9-21.
- 72 - G. BROMHOLDT, E. WICKE,  
Z. Phys. Chem. N.F., 56 (1965), p. 133.
- 73 - M. SOUSTELLE,  
C.R. Aca. des Sciences, Paris T. 270, p. 2032-2034 (22 Juin 1970), Série C.
- 74 - M.G. CATTANIA, V. PENKA, R.J. BEHM, K. CHRISTMANN, G. ERTL,  
Surface Science, 126 (1983), p. 382-391.



## TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	
CHAPITRE I : <u>LE CAPTEUR MOS A GRILLE DE PALLADIUM PRINCIPE DU CAPTEUR</u> <u>RAPPELS SUR LE SYSTEME PALLADIUM HYDROGENE</u>	
I-1 RAPPELS SUR LES CAPTEURS A GAZ	3
I-2 RAPPELS SUR LES TRANSISTORS MOS	4
I-3 RAPPELS SUR LE SYSTEME PALLADIUM HYDROGENE	7
I-4 DETECTION DE L'HYDROGENE A PARTIR DU CAPTEUR MOS A GRILLE DE PALLADIUM	16
I-4-1 Historique du capteur	16
I-4-2 Principe de fonctionnement du capteur	17
I-4-3 Problèmes posés par le fonctionnement du capteur et but de la présente étude	20
CHAPITRE II : <u>DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET APPAREILLAGE</u>	
II-1 CHOIX D'UN TYPE D'ECHANTILLON	25
II-2 DISPOSITIF DE MESURE DE LA DIFFUSION DE L'HYDROGENE A TRAVERS UNE MEMBRANE DE PALLADIUM	28
II-2-1 La cellule de diffusion	28
II-2-2 Principe et fonctionnement du spectromètre de masse	32



1°) La source ionique	32
2°) Le filtre quadripolaire	32
3°) Le détecteur ionique	34
4°) Avantages et inconvénients de l'analyseur du spectromètre QMG 111	35
5°) Exploitation des résultats	37
6°) Signification physique du signal enregistré lors d'une expérience de perméation	38
7°) Pilotage du spectromètre de masse et acquisition de données	39
8°) Tests et procédure concernant les mesures de perméation	40
II-3 ANALYSE DE SURFACE PAR THERMODESORPTION	42

CHAPITRE III : ETUDE DES INTERACTIONS PALLADIUM-HYDROGENE  
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

III-1 DIFFUSION ISOTHERME DE L'HYDROGENE A TRAVERS UNE MEMBRANE DE PALLADIUM	47
III-1-1 Mode opératoire	47
III-1-2 Cinétiques de perméation	49
III-2 ANALYSE DES ETATS DE SURFACE DU PALLADIUM	51
III-2-1 Etude de la surface du palladium par thermodésorption	54
III-2-1-1 Caractérisation du palladium avant traitement à l'hydrogène	54
III-2-1-2 Etude des états de surface du palladium après traitement à l'hydrogène	57
III-2-2 Analyse par spectrométrie AUGER	63
III-2-2-1 Caractérisation de la surface d'un échantillon vierge	68
III-2-2-2 Influence d'un traitement thermique sur l'évolution des impuretés	70
III-2-2-3 Influence des traitements successifs à l'hydrogène sur l'évolution des impuretés	74
III-3 QUANTIFICATION DES EXPERIENCES DE THERMODESORPTION	76

CHAPITRE IV : ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE ET MICROCALORIMETRIQUE DES INTERACTIONS ENTRE L'HYDROGENE ET LE PALLADIUM

IV-1	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	83
IV-1-1	Description de l'appareillage et mode opératoire	83
IV-1-2	Résultats expérimentaux	85
IV-2	ANALYSE MICROCALORIMETRIQUE	88
IV-2-1	Description de l'appareillage	88
IV-2-2	Résultats expérimentaux concernant le système palladium hydrogène	93
IV-3	ETUDE DES COUCHES MINCES DE PALLADIUM : ROLE DU SOUFRE SUR LES INTERACTIONS PALLADIUM HYDROGENE	97
IV-3-1	Réalisation et caractérisation des couches	97
IV-3-2	Etude microcalorimétrique de l'action de l'hydrogène sur les couches minces de palladium	101
IV-3-3	Etude de la diffusion de l'hydrogène à travers une couche mince de palladium	101
IV-4	INFLUENCE D'UN TRAITEMENT GAZEUX OU D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES INTERACTIONS HYDROGENE PALLADIUM	104
IV-4-1	Influence d'un traitement à H <sub>2</sub> S sur les couches minces et sur le palladium massif	104
IV-4-2	Influence d'un traitement thermique sur le palladium massif	106
IV-5	DISCUSSION ET ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS	109

CHAPITRE V : MODELISATION DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE A TRAVERS LE PALLADIUM

V-1	MODELE REACTIONNEL	117
V-2	REGIME DE DIFFUSION LIMITANTE	120
V-3	SIMULATION NUMERIQUE DE LA PERMEATION DE L'HYDROGENE A TRAVERS UNE MEMBRANE DE PALLADIUM	127

V-3-1	Méthode utilisée	127
V-3-2	Résultats des calculs de simulation	133
CONCLUSION		151
ANNEXE		155
BIBLIOGRAPHIE		167

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 15 titre III de l'arrêté du 5 Juillet 1984  
relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de

- . Monsieur BISCONDI, Maître de Recherche
- . Monsieur GERARD, Professeur

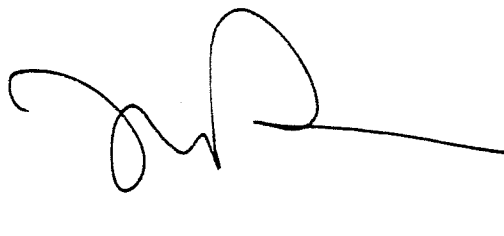
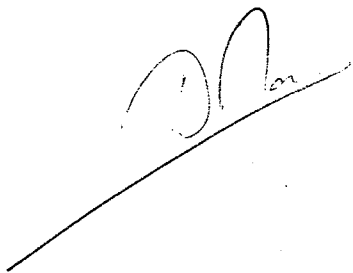
**Monsieur GILLARD Philippe**

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du  
diplôme de DOCTEUR de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de  
l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE, spécialité "Génie  
des Procédés".

Fait à Grenoble, le 30 mars 1987

Le Directeur de l'E.N.S.M.S.E.

Le Président de l'I.N.P.-G







**Nom : GILLARD Philippe**

**Titre de la thèse : ETUDE DES PHENOMENES DE PERMEATION DE L'HYDROGENE A TRAVERS LE PALLADIUM : ASPECT ENERGETIQUE DE LA SURFACE ET ROLE DES IMPURETES**

**Spécialité : GENIE DES PROCEDES**

**Mots clés :**

Palladium	Diffusion
Hydrogène	Etat de surface
Cinétique	Adsorption
Impuretés	Thermodésorption
Soufre	Microcalorimétrie
Carbone	Thermogravimétrie
Oxygène	Spectrométrie AUGER

**Résumé :**

La cinétique de perméation de l'hydrogène gazeux à travers une feuille mince de palladium a été mesurée par spectrométrie de masse. Il a été constaté un phénomène d'affaiblissement des cinétiques de perméation lorsque le métal est soumis à des expositions successives au gaz. L'origine de ce phénomène est liée à une modification de l'état énergétique de la surface du palladium comme le prouvent des expériences de thermodésorption ainsi qu'une simulation numérique sur ordinateur. Cette variation d'énergie a pu être corrélée à la présence de certaines impuretés (Carbone, Oxygène et Soufre) à la surface du métal qui a été analysé par spectrométrie AUGER.

Par ailleurs, des expériences de microcalorimétrie et de thermogravimétrie ont pu mettre en évidence l'existence d'une réaction chimique irréversible à la surface du palladium en présence d'hydrogène pur. Cette réaction semble liée aux quantités de soufre fixé sur le solide ainsi qu'à la présence d'oxygène dans l'atmosphère résiduelle.