



HAL
open science

Développement de membranes métalliques composites pour la purification de l'hydrogène.

Fanny Gaillard

► **To cite this version:**

Fanny Gaillard. Développement de membranes métalliques composites pour la purification de l'hydrogène.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2003. Français. NNT: . pastel-00001154

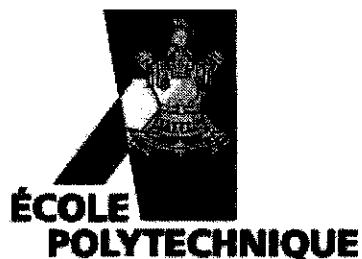
HAL Id: pastel-00001154

<https://pastel.hal.science/pastel-00001154>

Submitted on 27 Jul 2010

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.



Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Fanny GAILLARD

**Développement de membranes métalliques composites
pour la purification de l'hydrogène**

Soutenue le 17 décembre 2003 devant le jury composé de :

Thierry BROUSSE	Ecole Polytechnique, Nantes	Rapporteur
Michel CASSIR	Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris	Rapporteur
Fernand FIEVET	Université Denis Diderot, Paris	
Christophe MAZZARA	Saint Gobain Recherche, Aubervilliers	
Claude ETIEVANT	CETH, Palaiseau	
Philippe BARBOUX	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Directeur de thèse

Cette thèse a été financée par la société CETH et s'est déroulée au laboratoire Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique. Je remercie sincèrement Michel Rosso et Claudine Hermann pour leur accueil. Je tiens ici à rappeler que j'ai particulièrement apprécié le fait que durant chaque année de thèse, ils prennent soin de rencontrer individuellement chaque thésard, afin de faire le point sur leur situations scientifique mais aussi matérielle. Habituellement, les remerciements comptent peu de lignes concernant le directeur du laboratoire, mais je ne pouvais pas passer sous silence le fait que Michel Rosso m'a également été d'un grand service lorsqu'il s'agissait de répondre promptement et de façon claire et précise à mes questions et démêlés avec les divers logiciels informatiques.

Je remercie Fernand Fievet qui a présidé le jury de cette thèse ainsi que Michel Cassir et Thierry Brousse qui en ont été les rapporteurs. Mes remerciements vont également aux examinateurs, Christophe Mazzara et Claude Etievant.

Je tiens également à présenter à Philippe Barboux ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de diriger cette thèse, malgré son contexte on ne peut plus atypique. J'ai pu apprécier ses qualités de critique scientifique et tenter vainement de suivre à l'aide de mon moteur diesel ses calculs mentaux de formule 1...

Un grand merci également au groupe de chimie et à Jean-Pierre Boilot pour son accueil. J'en profite pour dire combien j'ai apprécié le travail de mon esclave de luxe, alias Lauriane Pautrot, sur le plan scientifique mais également sur le plan relationnel, avec sa bonne humeur qui m'a semblée inaltérable.

Je n'oublierai pas de remercier les personnes qui ont contribué à ce travail comme Frédéric Da Costa et Philippe Bujard dont les connaissances et la pertinence en mécanique m'ont été utiles bien des fois. Merci aussi au personnel de CETH qui m'a donné un coup de main à chaque fois que l'occasion s'en présentait, je pense ici à Christophe Puyenchet et à Eric Gernot.

Ce manuscrit n'aurait pas pu voir le jour sans l'appui et le continuel soutien de Dominique de Lapparent, toujours prompt à réagir et à solutionner le moindre problème qui lui est soumis.

Je tiens donc à lui exprimer toute ma reconnaissance, ainsi qu'à Arnaud Deschamps pour m'avoir permis de mener sereinement à bien la rédaction de ce mémoire.

Je tiens également à remercier Nathalie Sanz qui a réalisé les images d'AFM de cette thèse mais aussi Daniel Caldemaison du LMS qui a réalisé des clichés en microscopie électronique à balayage lorsque notre appareil était en panne.

Etant donné qu'un thèse ne représente pas seulement trois années de dur labeur derrière une paillasse et un ordinateur, je tiens à remercier toutes les personnes qui de part leur personnalité ont égayé mon séjour. Je pense ici à Khalid, qui rivalise avec Lauriane en terme de "joyeuseté"... Mais aussi un grand merci à Vincent Fleury pour nos discussions originales, à Marcel Filoche pour le nautisme, à Jacques Peretti et à Philippe Bujard pour leurs continuelles joutes orales concernant une certaine île... et à Rabah pour la délicieuse huile d'olive.

Un grand merci à toute l'équipe des thésards pour leur grand sens de l'organisation et aussi à Samira, qui, me précédant de peu sur le long parcours de l'impétrant, a du subir mes interrogatoires à chaque étape...

Je remercie vivement David grâce à qui j'ai découvert l'école Lam Son et qui ne s'est pas montré trop féroce lors de nos combats sur le tatamis. Un grand merci à Alain pour l'entraînement sportif mais également le soutien personnel, deux choses qui m'ont permis de trouver la force de continuer lorsqu'elle n'était plus là.

Enfin, toute ma reconnaissance et mon amitié vont à l'Affreuse Absente qui m'a propulsée sur ce chemin. Merci Karine, merci pour tout.

Merci à ma famille pour son éternel et inébranlable soutien, son écoute et en particulier à celui qui réussit à laisser passer sans broncher chacune des tempêtes.

Et pour finir, une vie ne suffirait pas à remercier la plus innocente et mon plus cadeau pour le bonheur et la joie qu'elle m'apporte. Peut être sera-ce une petite sœur, je ne peux rien te promettre, Angèle...

CHAPITRE 1 INTRODUCTION – PILES A COMBUSTIBLE ET PURIFICATION DE L'HYDROGENE	1
1.1 CONTEXTE.....	3
1.1.1 Piles à combustibles.....	3
1.1.2 Stockage de l'hydrogène	8
1.1.3 Sources d'hydrogène.....	9
1.2 MEMBRANES DE PURIFICATION	12
1.2.1 Mécanismes généraux de transport des gaz.....	12
1.2.2 Diffusion de H ₂ dans les métaux.....	15
1.2.2.1 Principes théoriques.....	15
1.2.2.2 Exemples de réalisations de membranes de la littérature.....	33
1.3 CONCLUSION	37
CHAPITRE 2 CROISSANCE METALLIQUE SUR SUPPORT DENSE PAR LA TECHNIQUE ELECTROLESS	45
2.1 PRINCIPE DES DÉPÔTS MÉTALLIQUES PAR ÉLECTROLESS.....	47
2.2 ACTIVATION DU SUBSTRAT	56
2.3 DÉPÔTS DE PALLADIUM	64
2.3.1 Considérations électrochimiques	64
2.3.2 Mesures potentiométriques	67
2.3.2.1 Mesures en l'absence de réducteur	68
2.3.2.2 Mesures de potentiel en présence du réducteur	77
2.3.3 Cinétiques de dépôt	86
2.3.3.1 Etude à concentration de palladium fixe, rapport $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ variable	89
2.3.3.2 Etude à rapport $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ fixe et concentration de palladium variable	92
2.3.3.3 Etude pour une quantité de palladium fixe, à volume variable.....	94
2.3.3.4 Calcul des vitesses de dépôt de palladium.....	96
2.3.3.5 Précipitation du bain et adhérence du dépôt	98
2.4 DÉPÔT D'ARGENT	102
2.4.1 Mode opératoire	102
2.4.2 Résultats	102
2.5 TRAITEMENTS THERMIQUES.....	105
2.6 CONCLUSION.....	106
CHAPITRE 3 APPLICATION DE LA TECHNIQUE ELECTROLESS A DES SUBSTRATS POREUX.....	111
3.1 DÉPÔTS.....	113
3.1.1 Activation du substrat	113
3.1.2 Dépôts de palladium	118
3.1.3 Dépôts d'argent	127
3.2 TRAITEMENT THERMIQUE	128
3.3 TESTS.....	130
3.4 CONCLUSIONS.....	132
CHAPITRE 4 ELABORATION DE SUBSTRATS POREUX ADAPTES AUX DEPOTS ELECTROLESS	135
4.1 DÉPÔTS DE NICKEL	137
4.1.2 Principe des dépôts	137
4.1.3 Résultats	142
4.1.3.1 Couche de nickel	142
4.1.3.2 Dépôt de palladium sur nickel fritté	145
4.2 FRITTAGE DE Poudre DE NICKEL.....	152
4.2.2 Mode opératoire.....	152
4.2.3 Caractérisations.....	153
4.2.4 Dépôts de palladium/argent.....	158
4.3 CONCLUSION.....	162

CHAPITRE 5	165
5.1 CARACTÉRISATION	167
5.1.1 <i>Perméabilimètre de Blaine</i>	167
5.1.2 <i>Montage classique</i>	170
5.2 RÉSULTATS	172
5.2.1 <i>Membrane dense</i>	172
5.2.1.1 <i>Membrane de palladium</i>	172
5.2.1.2 <i>Membrane de palladium/argent</i>	180
5.2.2 <i>Membrane de palladium/argent sur support poreux</i>	183
5.3 CONCLUSION	187
CONCLUSION GENERALE	189
ANNEXE	193
BREVET	199

Glossaire

C₁ concentration en amont d'une membrane (mol.m^{-3})

C₂ concentration en aval d'une membrane (mol.m^{-3})

D coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

e épaisseur de membrane (m)

E_{ads} énergie d'activation de l'adsorption de H₂ (kJ.mol^{-1})

E_b énergie de liaison métal-hydrogène M-H (kJ.mol^{-1})

E_{des} énergie d'activation de la désorption de H₂ (kJ.mol^{-1})

E_t énergie d'activation globale de la perméation de l'hydrogène (kJ.mol^{-1})

ΔH_c enthalpie de chimisorption (kJ.mol^{-1})

ΔH_p enthalpie de physisorption (kJ.mol^{-1})

J flux ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ou en (ml.min^{-1})

K_s constante de Sievert ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1/2}$)

P₁ pression en amont d'une membrane (Pa)

P₂ pression en aval d'une membrane (Pa)

Π_H perméabilité d'une membrane à l'hydrogène atomique ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$)

Π_{H₂} perméabilité d'une membrane au dihydrogène ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$)

p_H perméance d'une membrane à l'hydrogène atomique ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$)

p_{H₂} perméance d'une membrane au dihydrogène ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$)

Q_{diss} énergie de dissociation de H₂ en deux H (kJ.mol^{-1})

S solubilité ($\text{mol. m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$)

Chapitre 1

Introduction

–

Piles à combustible et purification de l'hydrogène

CHAPITRE 1	1
1.1 CONTEXTE	3
1.1.1 Piles à combustibles.....	3
1.1.2 Stockage de l'hydrogène	8
1.1.3 Sources d'hydrogène.....	9
1.2 MEMBRANES DE PURIFICATION	12
1.2.1 Mécanismes généraux de transport des gaz.....	12
1.2.2 Diffusion de H ₂ dans les métaux	15
1.2.2.1 Principes théoriques.....	15
1.2.2.2 Exemples de réalisations de membranes de la littérature.....	33
1.3 CONCLUSION.....	37

1.1 Contexte

1.1.1 Piles à combustibles

Dans une optique de préservation de sa qualité de vie et de son environnement, la population mondiale doit diminuer le recours aux énergies fossiles au profit de sources énergétiques renouvelables et moins polluantes. Par ailleurs, de gros efforts de recherche portent sur le développement de systèmes électrochimiques à haut rendement en conversion d'électricité et faiblement polluants : les piles à combustibles. Ce sont des systèmes électrochimiques capables de transformer l'énergie chimique en énergie électrique. Leur découverte revient à Sir William Grove qui mit au point une pile hydrogène/oxygène en 1839.

Une pile à combustible est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte. Les deux électrodes sont alimentées par un combustible et un oxydant gazeux. Si l'on rappelle brièvement le fonctionnement d'une pile à électrolyte acide, à l'anode, le combustible est oxydé, produisant des électrons et des protons. Ces protons traversent la membrane électrolyte et réagissent à la cathode où l'oxydant est réduit pour produire de l'eau. Le courant d'électrons entre l'anode et la cathode permet d'alimenter un circuit externe. Ce système non polluant ne produit donc que de l'eau et des électrons.

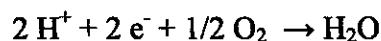
Contrairement aux systèmes tels que les piles alcalines ou les piles au lithium dont les couples redox sont solides, les électrodes des piles à combustibles ne sont pas consommées au fur et à mesure de l'utilisation de la pile. La pile continuera donc à débiter du courant tant que les combustibles lui seront fournis.

Les réactions aux électrode d'une pile à combustible hydrogène/oxygène sont donc les suivantes :

- à l'anode :



- à la cathode :



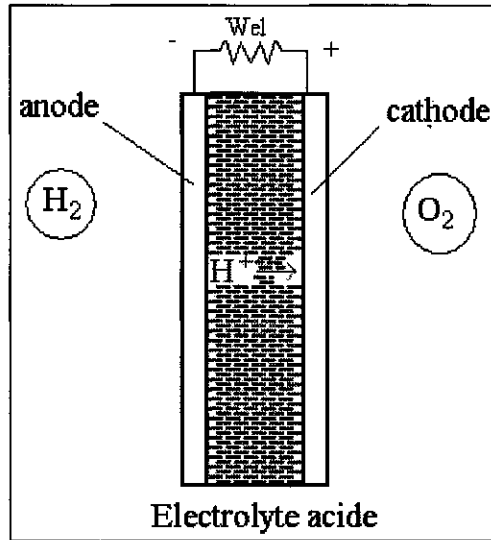


Figure 1 : Principe d'une pile à combustible hydrogène/oxygène à électrolyte acide

● **Principe de fonctionnement** ¹

Lors d'une transformation chimique, le travail maximal disponible ΔG (enthalpie libre de Gibbs) est relié à la chaleur du système ΔH (variation d'enthalpie) au travers de l'équation définie par le second principe de la thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

avec ΔS , la variation d'entropie.

Dans le cas d'une pile à combustible, le travail électrique disponible W_{el} dépend du nombre d'électrons participant aux réactions, de leur charge et du potentiel électrochimique à l'équilibre de la pile :

$$W_{el} = \Delta G = - nFE_0$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday et E_0 le potentiel à l'équilibre de la pile (à intensité de courant nulle).

L'énergie chimique de la réaction ΔG est transformée directement en énergie électrique. Le rendement théorique d'une pile à combustible est donc égal au rapport entre l'énergie produite par la pile ΔG et l'énergie totale du système ΔH :

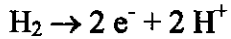
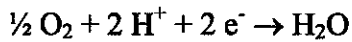
$$\varepsilon^{pile} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Par comparaison, le rendement d'un moteur thermique ², donné par le théorème de Carnot, est égal au rapport du travail réversible fourni sur l'enthalpie totale :

$$\varepsilon^{\text{thermique}} = \frac{W}{-\Delta H} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

où T_2 est la température extérieure et T_1 , la température interne du moteur.

Le rendement d'un moteur thermique peut ainsi monter jusqu'à 40 % mais est le plus souvent inférieur à 20 %. A titre de comparaison, pour une pile hydrogène/oxygène, les réactions mises en jeu sont les suivantes :



$$\Delta G = - 237 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = - 283 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Le rendement théorique de ce type de pile est donc de $\varepsilon = 83 \%$. Toutefois, le rendement réel d'une pile à combustible est plus faible du fait de trois phénomènes :

- les surtensions : les vitesses de réactions aux électrodes sont limitées et les potentiels d'électrodes sont donc différents des potentiels à l'équilibre lorsque la pile débite.
- la résistance électrique de l'électrolyte provoque une chute de potentiel ohmique ($\Delta U = - Ri$) et un échauffement parasite de la pile par effet Joule.
- le rendement faradique correspondant au rapport entre la charge $I \times t$ effectivement débitée et celle résultant de l'utilisation de tout le combustible (2 Faraday par mole d'hydrogène). Ce rapport n'est pas égal à 1 du fait de réactions parasites diminuant le nombre d'électrons effectivement échangés entre les électrodes. Par exemple, il peut y avoir un passage direct du combustible au travers de la membrane électrolyte pour aller réagir directement avec l'oxygène de la cathode.

Le rendement de la pile hydrogène/oxygène est ainsi abaissé à 58 % mais reste tout de même toujours supérieur à celui d'un moteur de type thermique.

• Les différents types de pile ^{3,4}

Les piles à combustibles sont classées par type d'électrolyte. On distingue ainsi les piles à électrolyte échangeur de protons : les PEMFC (Proton Exchange membrane Fuel Cell) et les DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), les AFC (Alkaline Fuel Cell), les PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) et les SOFC (Solid Oxid Fuel Cell). Le Tableau 1 résume les principales caractéristiques de ces différentes piles.

	PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell	DMFC Direct Methanol Fuel Cell	AFC Alkaline Fuel Cell	PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell	MCFC Molten Carbonate Fuel Cell	SOFC Solid Oxid Fuel Cell
électrolyte	membrane échangeuse de protons	membrane échangeuse de protons	solution KOH	acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ dans matrice LiAlO ₂	Oxyde de zircon stabilisé ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
charge transférée	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
température °C	60 - 120	80	60 - 120	150 - 200	600 - 800	600 - 1000
combustible	H ₂ pur	méthanol	H ₂ pur	H ₂	H ₂ , CO, hydrocarbures	H ₂ , CO, hydrocarbures
puissance kW	0,1 à 250	0,1 à 10	20 à 100	40 à 10 000	10kW à 5 000	5 à 2000
densité de puissance mW.cm ⁻²	500 à 1000	50 à 200	250 à 400	200-300	150 à 300	200 à 400
durée de vie h	10 000 à 100 000	1 000 à 10 000	3 000 à 10 000	30 000 à 40 000	10 000 à 40 000	8 000 à 40 000
rendement	50 à 60 %	40 %	47 %	40 %	60 % électrique à 85 % cogénération	60 % électrique à 85 % cogénération
principales caractéristiques	démarrage rapide variation rapide	démarrage rapide variation rapide			corrosion, dynamique de fonctionnement	diffusion électrode / électrolyte, dynamique de fctt
applications	voiture, bus, spatial stationnaire	véhicule, portable	spatial, véhicule	stationnaire, bus	stationnaire	stationnaire

Tableau 1 : Comparatif des différents types de piles à combustibles

Les piles à combustibles se différencient par :

- la nature de l'électrolyte et le porteur de charge ionique :

On distingue les piles à conduction protonique (principalement H^+) et les piles qui, au contraire, laissent passer les anions de la cathode vers l'anode sous forme d'ions OH^- , CO_3^- ou O^{2-} diffusant dans des solutions ; des sels fondus (carbonates) ou des oxydes non stœchiométriques (ZrO_2 dans le cas des SOFC).

- leur température de fonctionnement :

Celle ci peut aller de la température ambiante pour les piles à polymères acides (plutôt $80^\circ C$ du fait de l'échauffement par effet Joule) à $900^\circ C$ pour les piles à membrane céramique oxyde (SOFC). L'avantage de la haute température est que la réaction électrochimique peut se faire directement à partir d'hydrocarbures avec des catalyseurs oxydes peu coûteux. La chaleur générée par ces piles est de la "bonne" chaleur, aisément utilisable en cogénération (électricité-chaleur), ce qui fait que leur rendement peut monter jusqu'à 80 % en conversion totale d'énergie. Le défaut de ces piles est une forte inertie ne permettant pas des variations rapides de régimes. Elles fonctionnent donc en stationnaire. D'autre part, la haute température favorise la corrosion et le vieillissement accéléré de ces piles et en est leur principal défaut actuel.

Au contraire, les piles à polymère acide (PEMFC) nécessitent de l'hydrogène purifié et des catalyseurs à base de métaux nobles. Mais leur facilité de réponse aux changements de régime en font des composants de choix pour les véhicules électriques.

Du fait de sa haute densité de puissance, de son bon rendement énergétique et surtout de sa promptitude au démarrage, la pile à combustible type PEMFC est donc une des plus intéressantes sources énergétiques pour l'alimentation d'un véhicule électrique. Elle a également l'avantage - par rapport aux moteurs thermiques - d'être non polluante et silencieuse. C'est pourquoi de nombreux efforts de recherche à travers le monde portent sur ce système. Toutefois, un des problèmes majeurs réside dans son alimentation en hydrogène. Une solution consiste à utiliser un réservoir contenant l'hydrogène qui sera délivré au fur et à mesure des besoins de la pile. Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont présentés dans le paragraphe suivant.

1.1.2 Stockage de l'hydrogène ⁵

Il existe actuellement différentes façons de stocker l'hydrogène : le stockage par compression, par liquéfaction et le stockage sous forme d'hydrures métalliques.

- **le stockage par compression**

L'hydrogène peut être stocké à température ambiante et sous pression. Il est alors à l'état gazeux et sa densité est faible. Par exemple, à 350 bar, elle est de $23,66 \text{ kg.m}^{-3}$, ce qui correspond à 933 kWh. Le poids du réservoir - d'environ 500 kg - et son encombrement (volume de 1 m^3) destinent ce type de stockage à des applications fixes et non pas à l'automobile.

- **le stockage par liquéfaction**

A pression atmosphérique, l'hydrogène est liquide à -253°C (20 K). Sa densité est alors de 71 kg.m^{-3} , ce qui correspond à 2802 kWh. Le coût énergétique nécessaire à la liquéfaction ainsi que la complexité du réservoir ne sont pas adaptés aux véhicules électriques.

- **le stockage sous forme d'hydrures métalliques**

L'hydrogène réagit de façon réversible avec certains métaux (comme le vanadium ou le palladium) et les alliages métalliques en formant un composé d'insertion (hydrure). Le pouvoir de stockage de ces métaux est très élevé : LaNi_5 peut stocker 120 kg d'hydrogène par m^3 d'adsorbant et le magnésium 130 kg.m^{-3} . Mais, ceci représente - pour LaNi_5 ⁶ - une masse de stockage de $8,31.10^3 \text{ kg}$ par m^3 . Par ailleurs, le coût de ces adsorbants est élevé et il existe un coût énergétique supplémentaire lors de la déhydruration qui est une réaction endothermique.

Le stockage d'hydrogène à bord d'un véhicule semble être donc actuellement problématique. Si l'on ajoute à cela les problèmes d'approvisionnement, une solution consiste à produire l'hydrogène directement à bord du véhicule.

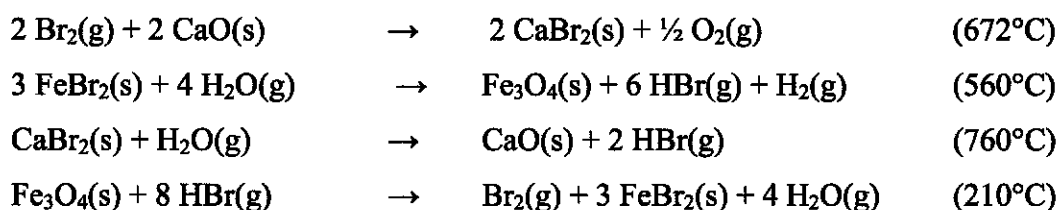
1.1.3 Sources d'hydrogène

Les voies de production de l'hydrogène sont nombreuses et variées. Les principales sont l'eau et les hydrocarbures.

• Production d'hydrogène à partir de l'eau

◆ Décomposition thermique de l'eau

Il existe différents cycles thermochimiques au cours desquels la décomposition thermique de l'eau produit de l'oxygène et de l'hydrogène. On distingue les procédés dits "acide sulfurique" (Iode-Soufre, Sulfure d'hydrogène, Acide sulfurique-méthanol),^{7,8} et le procédé dit "Calcium-Brome" :



◆ Electrolyse de l'eau

Le principe de l'électrolyseur repose sur la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène sous l'action du courant électrique. Afin de rentabiliser ce système, l'électricité est produite à partir d'énergies renouvelables : solaire, éolien et hydraulique. Le rendement effectif de l'électrolyseur est de 4 à 5 kWh de courant électrique dépensé pour la production d'un m³ d'hydrogène.

◆ Photoproduction microbienne d'hydrogène^{9,10}

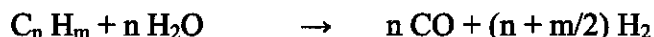
Il existe deux voies de production d'hydrogène par les microorganismes : la photosynthèse par les algues (algue *Oscillatoria sp.* : 0,38 mmole d'hydrogène produit par gramme de cellule sèche et par heure, *Rhodospseudomonas capsulata* : 5,3 mmol.g⁻¹ cellule sèche.h⁻¹) et la fermentation par les bactéries (*Enterobacter aerogens* : 17 mmol.g⁻¹ cellule sèche.h⁻¹).

Cette source d'hydrogène non conventionnelle est toujours à l'étude et semble adaptable à la production sur site mais pour le moment, l'application individuelle est - du point de vue technologique - difficilement envisageable.

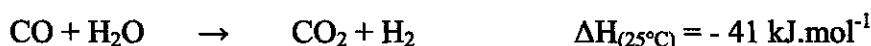
• **Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures** ¹¹

♦ **Le vaporéformage**

Le vaporéformage est la réaction en général endothermique d'hydrocarbures avec l'eau :

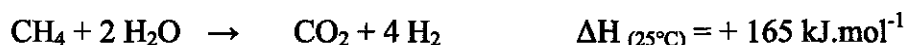


Elle nécessite un catalyseur spécifique de l'hydrocarbure mis en jeu. Un couplage avec la réaction dite "du gaz à l'eau" permet d'éliminer le CO produit lors du vaporéformage :



Cette réaction nécessite un catalyseur type Cr_2O_3/Fe_3O_4 à $500^\circ C$. Les hydrocarbures habituellement utilisés sont le méthane ^{12, 13, 14}, et le propane ^{15, 16}.

Cas du méthane :



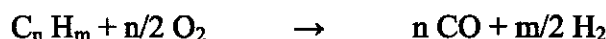
De l'hydrogène peut également être produit par vaporéformage d'alcools, comme le méthanol ^{12, 17} ou l'éthanol ^{18, 19}.

Cas du méthanol :

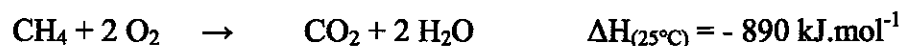
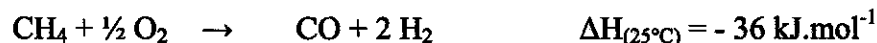


♦ **L'oxydation partielle**

Un hydrocarbure est oxydé par l'oxygène contenu dans l'air selon la réaction générale suivante :

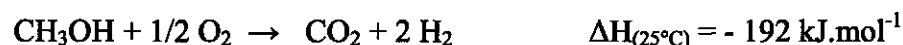


Cette réaction est en général exothermique et se réalise soit en l'absence de catalyseur, mais à haute température, soit à une température plus basse, avec l'aide d'un catalyseur. L'hydrocarbure le plus communément utilisé en oxydation partielle est le méthane ²⁰ :



Ces réactions se font sans catalyseur entre 1200 et $1600^\circ C$ et en présence d'un catalyseur à base de rhodium à partir de $800^\circ C$.

Le méthanol peut lui aussi être oxydé afin de produire de l'hydrogène ²¹ :



♦ *L'autothermique*

Ce procédé combine dans un même réacteur les réactions de vaporéformage (endothermiques) avec celles de l'oxydation partielle (exothermique) afin d'équilibrer le bilan thermique.

• **Autres sources d'hydrogène**

Certains constructeurs automobiles utilisent une autre source d'hydrogène : l'ammoniac, proposée en 1982 par Green L.²² :



Il s'agit en fait d'un moyen de stockage de l'hydrogène étant donné que l'ammoniac a été formé par la réaction inverse.

Enfin, un autre procédé utilise l'oxydation du borohydrure de sodium pour produire l'hydrogène²³ :



Actuellement, les procédés de production d'hydrogène adaptés à l'automobile sont donc le craquage de l'ammoniac et l'oxydation du borohydrure de sodium d'un côté et le réformage d'hydrocarbures ou d'alcools de l'autre. Les premiers posent des problèmes d'approvisionnement et restent donc des cas ponctuels tandis que les seconds sont actuellement les plus prometteurs, surtout qu'ils bénéficient de la connaissance et des circuits de distribution actuels de l'industrie des hydrocarbures.

Le réformage de carburants est donc une solution peu encombrante et plus sûre que le stockage de l'hydrogène. Il permet d'obtenir un mélange gazeux riche en hydrogène qui ne peut toutefois pas alimenter directement une PEM en raison des risques d'empoisonnement. En effet, le catalyseur de platine qui la compose est très sensible aux polluants, notamment au monoxyde de carbone. Le but de mon travail de thèse a donc été de développer un système capable de purifier l'hydrogène issu d'un mélange gazeux afin de l'envoyer ensuite dans le circuit de fonctionnement d'une PEM.

1.2 Membranes de purification

1.2.1 Mécanismes généraux de transport des gaz

Les molécules constituant un mélange gazeux ont une vitesse moyenne $\langle v \rangle$ reliée à leur masse m par la relation suivante :

$$\langle v \rangle = 2 \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température.

Ces molécules sont également définies par leur libre parcours moyen λ , c'est à dire la distance moyenne qu'elles peuvent parcourir sans subir de collision :

$$\lambda = \left(\frac{P \pi d^2 \sqrt{2}}{kT} \right)^{-1}$$

avec P , la pression et d le diamètre moléculaire du gaz.

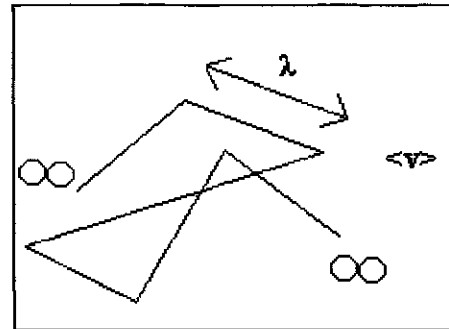


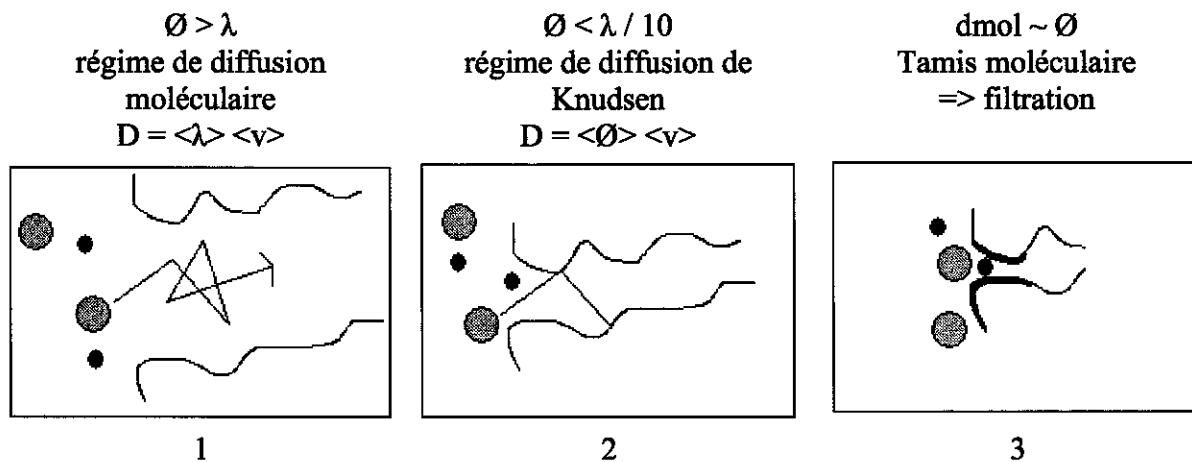
Figure 2 : Schéma du libre parcours moyen du gaz possédant une vitesse $\langle v \rangle$

La vitesse quadratique moyenne $\langle v \rangle$ et le libre parcours moyen λ sont donc deux grandeurs propres à chaque gaz :

Gaz i	Masse molaire g.mol ⁻¹	Diamètre moléculaire nm	Velocité m.s ⁻¹	Vélocité H ₂ / vélocité gaz i	λ à 20°C nm
H ₂	2	0,274	1755	-	174,4
N ₂	28	0,377	471	3,7	92,9
CO	28		471	3,7	92,3
O ₂	32	0,375	440	3,99	99,3
Ar	40	0,366	395	4,4	98,8
CO ₂	44	0,459	376	4,66	61,5

Tableau 2 : Valeurs de la vitesse quadratique moyenne et du libre parcours moyen à 20°C et à pression atmosphérique de quelques gaz²⁴

La vitesse de l'hydrogène est beaucoup plus importante que celle des autres gaz. Toutefois, le calcul du rapport de la vitesse de l'hydrogène par rapport aux autres gaz n'atteint même pas la valeur de 5, ce qui signifie qu'il est difficile de séparer l'hydrogène des autres gaz simplement en les faisant circuler le long d'un très long tube à grande section. Afin d'améliorer cette séparation, on ajoute une paroi poreuse sur laquelle les molécules de gaz vont entrer en collision. Selon le diamètre des pores \varnothing , cette paroi va influencer sur la vitesse et/ou sur le libre parcours moyen des molécules. Les régimes de diffusion seront alors différents :



1) Si le diamètre des pores de la paroi est plus grand que le libre parcours moyen du gaz, les molécules vont pouvoir entrer en collision avec la paroi une fois qu'elle auront pénétré dans les pores. Le coefficient de diffusion est alors proportionnel au produit du libre parcours moyen et de la vitesse. D'après le Tableau 2, ce régime de diffusion moléculaire permet d'obtenir un facteur de séparation de 10 entre l'hydrogène et le CO, mais de grandes longueurs de membranes sont nécessaires. Ce système n'est certainement pas adapté à un véhicule.

2) Si les pores de la paroi ont un diamètre environ 10 fois inférieur au libre parcours moyen, les molécules vont rapidement entrer en collision avec la paroi. Le coefficient de diffusion est alors proportionnel au produit du diamètre des pores par la vitesse, soit un facteur de séparation de 3 à 4 entre l'hydrogène et le CO. Des membranes de ce type ont été réalisées en alumine²⁵ ou en verre fritté²⁶. De nombreuses études portent sur la réalisation de membranes en alumine et silice possédant des pores de taille uniforme : les zéolites^{27, 28}.

3) Enfin, si le diamètre des pores est proche du diamètre des molécules de gaz, il va y avoir une filtration : les plus grosses molécules seront arrêtées et les plus petites – c'est à dire l'hydrogène -

passeront à travers la paroi poreuse. La sélectivité peut alors atteindre un multiple de 100. Des exemples de ce type de membrane existent en zéolites²⁹, en carbone³⁰, en céramique³¹, en silice³² et en verre silicaté³³.

Les membranes poreuses peuvent fonctionner à des températures relativement hautes et laissent traverser l'hydrogène avec une perméabilité élevée. Toutefois, cette perméabilité élevée vis à vis de l'hydrogène l'est également vis à vis d'autres gaz, d'où une faible sélectivité. Ces membranes séparent ainsi au mieux l'hydrogène du monoxyde de carbone avec un facteur de sélectivité de 100 ou 300. Mais une pile à combustible de type PEM (Proton Exchange membrane) ne fonctionne plus au delà de 10 ppm de CO, ce qui signifie que la sélectivité de la membrane doit être de un million, c'est à dire être pratiquement infinie et arrêter totalement le CO. C'est pourquoi de nombreux efforts de recherche portent sur l'élaboration de membranes ayant des diamètres de pores les plus petits possibles, mais cette sélectivité n'est toujours pas atteinte.

Une alternative se situe donc au niveau des membranes non poreuses. La séparation des gaz se fait alors par diffusion dans un matériau dense. Ce matériau peut être métallique (cf 1.2.2 Diffusion de H₂ dans les métaux) ou organique. Les membranes organiques actuelles sont constituées de polymères à base de polysulfone (groupements SO₂)^{34,35} ou de polyamide (groupements CONH)^{36,37}. La sélectivité entre la perméabilité de H₂ et celle de N₂ peut alors atteindre 100. Toutefois, ces membranes ne peuvent pas fonctionner à des températures au delà de 80°C et sont très sensibles à l'oxydation. Elles ne sont donc pas adaptées à notre application.

En effet, la membrane de purification que nous souhaitons mettre au point doit répondre à plusieurs critères ; elle doit notamment être capable de fonctionner à haute température , à l'intérieur d'un réacteur de réformage. Cela a deux avantages : un encombrement total moindre par regroupement de l'étage "réformage" et de l'étage "purification" ainsi que l'augmentation potentielle du rendement des réactions de réformage par soutirage en continu d'un des produits. L'utilisation de membranes métalliques plutôt qu'organiques est donc envisagée car elles devront supporter la température du réacteur.

1.2.2 Diffusion de H_2 dans les métaux

Dans le domaine de la purification de l'hydrogène par membrane métallique, les principaux exemples de réalisations utilisent les métaux du groupe V (tantale, niobium, vanadium)^{38,39} et/ou le palladium^{40,41}. Nous avons donc cherché à savoir quels sont les mécanismes qui régissent la diffusion de l'hydrogène dans les métaux dans l'optique de choisir lequel d'entre eux serait le mieux adapté à notre objectif.

1.2.2.1 Principes théoriques

Le mécanisme de perméation de l'hydrogène au sein d'une membrane métallique se décompose en plusieurs étapes :

- adsorption du gaz à la surface du métal
- dissociation en hydrogène atomique $H_2 \rightarrow 2 H_{ad}$
- diffusion au sein de la membrane : $H_{ad} \rightarrow H_m$
- réassociation de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire : $2 H_{ad} \rightarrow H_2$
- désorption sur la face aval de la membrane

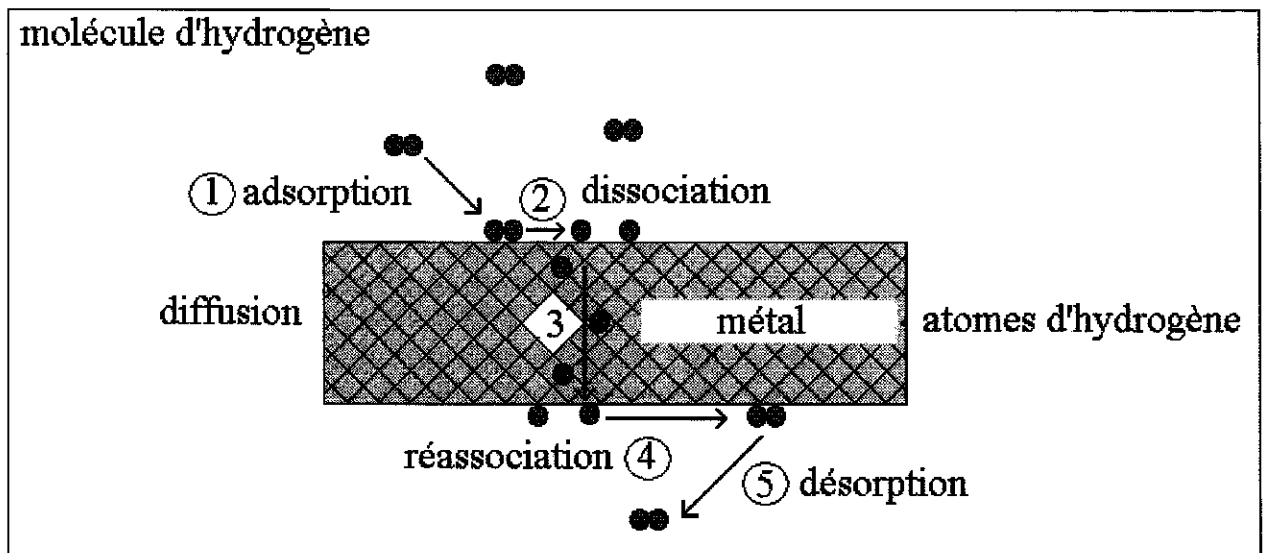


Figure 3 : Mécanisme de perméation de l'hydrogène au sein d'un métal

• **Adsorption et dissociation de l'hydrogène**

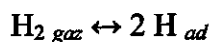
Le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène comporte tout d'abord une étape de physisorption ou adsorption physique qui est une interaction à longue distance puis, une étape de chimisorption qui correspond à la dissociation de H₂ et à la formation d'une liaison covalente ou ionique avec la surface du métal.

La physisorption ⁴²

C'est une interaction de type Van der Waals mettant en jeu des énergies de l'ordre de grandeur d'une énergie de condensation (de 5 à 25 kJ.mol⁻¹). Elle est donc insuffisante pour rompre la liaison H-H (436 kJ.mol⁻¹) ⁴³. Lors de la physisorption, la force d'attraction entre la molécule de gaz et la surface métallique est due aux fluctuations de charges corrélées entre les deux partenaires formant deux moments dipolaires. La structure électronique de H₂ est alors fortement perturbée, mais l'énergie de liaison est faible. On notera ΔH_p, la variation d'enthalpie accompagnant le phénomène de physisorption.

La chimisorption ⁴⁴ (ΔH_c > 80 kJ.mol⁻¹)

Après l'adsorption physique, la structure électronique des partenaires est fortement perturbée, de nouvelles orbitales hybrides se forment et il peut y avoir transfert de charge. Le réarrangement des couches électroniques peut alors mener à la dissociation et à la formation de nouvelles espèces. C'est l'adsorption dissociative, comme dans le cas de H₂ sur un métal de transition : lorsque la surface métallique est exposée à l'hydrogène moléculaire H₂, l'adsorption rapide a lieu, accompagnée par la dissociation des molécules en espèces atomiques H liées à la surface.



adsorbat	Ti	Ta	Nb	W	Cr	Mo	Mn	Fe	Co	Ni	Rh	Pt	Pd
H ₂		188		192 ⁴⁵	188	167	71	134			117 ^{46,47}	109 ⁴⁶	117 ⁴⁶
O ₂				812 ⁴⁵		720					494	293	
N ₂		586		356 ⁴⁵				293					
CO				418 ⁴⁵				192	176		193 ⁴⁶	201 ⁴⁶	180 ⁴⁶
CO ₂	640	703	552	456	339	372	222	225	146	184			
NH ₃	682			301				188		155			
C ₂ H ₄		577		427	427			285		243	209		

Tableau 3 : Enthalpies de chimisorption - ΔH_c ⁴⁷ (kJ.mol⁻¹)

La variation de potentiel énergétique lors de l'adsorption d'une molécule diatomique sur une surface métallique est communément représentée par un diagramme de type Lennard-Jones⁴⁸ :

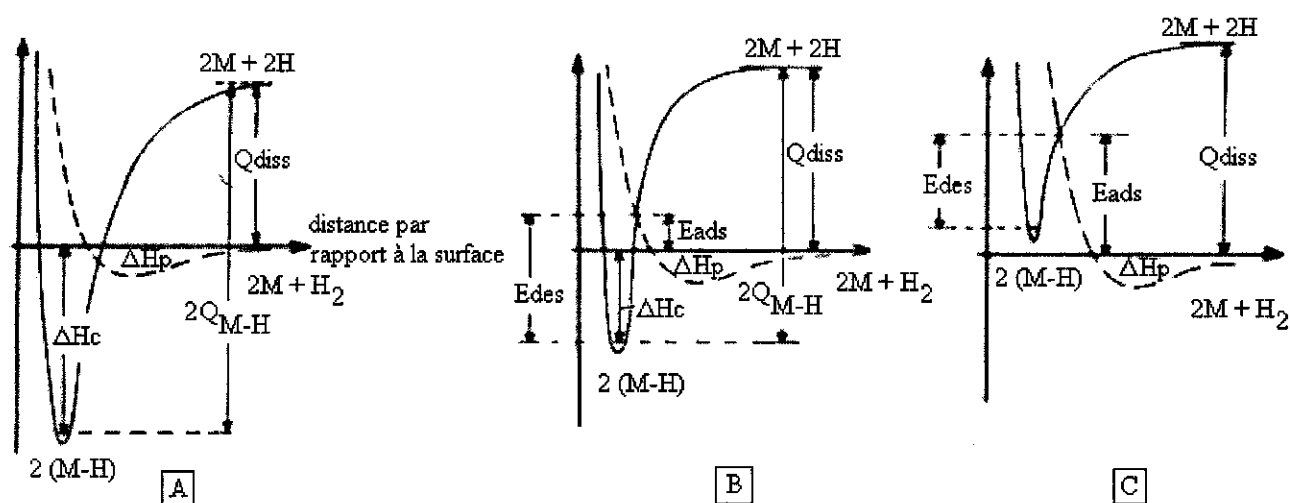


Figure 4 : Potentiel énergétique d'adsorption de l'hydrogène sur une surface métallique⁴⁹ A : exothermique et non activée (métaux de transition), B : exothermique et activée (cuivre) et C : endothermique et activée (argent, or)

La molécule de dihydrogène est physisorbée à la surface du métal avec une enthalpie de physisorption ΔH_p . La chimisorption peut nécessiter un apport d'énergie afin de passer la barrière de potentiel correspondant à l'énergie d'activation E_{ads} . Une fois cette barrière passée, la molécule est chimisorbée avec une enthalpie correspondante ΔH_c , accompagnée par la dissociation de H_2 en 2 H.

Le chemin inverse - correspondant à la désorption - peut être emprunté. Il nécessite une énergie E_{des} qui est la somme de ΔH_c et de E_{ads} . La désorption peut donc également avoir lieu, moyennant une énergie E_{des} .

Sur les diagrammes, une courbe représente l'hydrogène atomique et la seconde, l'hydrogène moléculaire. L'énergie qui les sépare correspond à l'énergie de dissociation de H_2 en deux atomes H liés à la surface ($Q_{diss} = 436 \text{ kJ.mol H}^{-1}$)⁴³.

Si les deux courbes se croisent au dessus du niveau énergétique zéro, l'écart positif correspond à la valeur de l'énergie d'activation E_{ads} nécessaire à la chimisorption. On parle donc de chimisorption et de dissociation activées si la molécule d'hydrogène doit franchir une barrière d'activation (cas où $E_{ads} > 0$: diagrammes B et C). Ce sont les électrons d du métal qui permettent de réduire cette barrière (diagramme A).

D'après G. C. Bond ⁵⁰, au sein d'un métal de transition, une partie des électrons d participe à la liaison métallique tandis qu'une autre se situe dans les orbitales atomiques. Les éléments de transition peuvent donc être classés en fonction du pourcentage de caractère d de leur liaison métallique.

	Ti	V	Ag	Nb	Ta	Cr	Fe	Ni	Pt	Pd	Rh
% d	27	35	36	39	39	39	39,5	40	44	46	50
$Q_{M-H} \text{ kJ.mol}^{-1}$					310	310	283	276	274	272	270

Tableau 4 : Pourcentage de caractère d de la liaison métallique et force de liaison M-H ⁵⁰

C'est ce pourcentage de caractère d de la liaison métallique qui aurait une forte influence sur les caractéristiques d'adsorption ⁵⁰ :

- la valeur de la force de la liaison M-H diminue avec l'augmentation du caractère d du métal, ce qui facilite la formation de la liaison entre le métal et l'hydrogène.
- cette liaison entre le métal et l'hydrogène – du fait de la participation d'électrons d – serait plus longue, engendrant des forces de répulsion plus faibles et donc une barrière énergétique plus basse (Eads) lors de l'adsorption ⁵¹.
- l'enthalpie de chimisorption ΔH_c est reliée à la force de liaison Q_{M-H} par la relation :

$$-\Delta H_c = 2 Q_{M-H} - Q_{diss}$$

et diminue donc aussi lorsque le caractère d augmente. On voit en effet dans le Tableau 3 que le palladium et le platine ont des valeurs d'enthalpie de chimisorption plus basses que celle du tantale. Enfin, d'après Schlapbach L. ⁵², différents facteurs interviennent pour expliquer les fortes capacités d'absorption d'hydrogène de certains métaux : les structures électronique et atomique de la surface métallique ainsi que la faiblesse de la liaison M-H. Ces propriétés sont particulièrement favorables à la dissociation de l'hydrogène. El-Batanouny M. ⁵³ note que l'adsorption de l'hydrogène est bien supérieure sur une surface de palladium (111) que sur une surface de palladium (100), montrant ainsi que la structure cristalline du métal joue un grand rôle dans le mécanisme d'adsorption.

Le palladium est ainsi parmi les métaux de transition qui ont une liaison métallique dont le caractère d est très fort, lui conférant une grande capacité à dissocier l'hydrogène. C'est pourquoi il est largement utilisé pour catalyser la dissociation de H_2 en 2 H, soit seul, soit en couche mince déposée sur du tantale, par exemple ³⁹. Nous avons ici choisi d'utiliser le palladium et nous verrons dans la partie suivante quelles sont ses propriétés de perméation de l'hydrogène atomique, comparées aux autres métaux. En combinant les données concernant la

dissociation de H₂ en deux atomes d'hydrogène aux données de solubilisation et de diffusion de H au sein du métal, une estimation du flux global d'hydrogène à travers une membrane pourra être faite.

• **Diffusion et expression du flux d'hydrogène à travers une membrane**

D'après la première loi de Fick, le flux de gaz J à travers la membrane en régime permanent s'écrit :

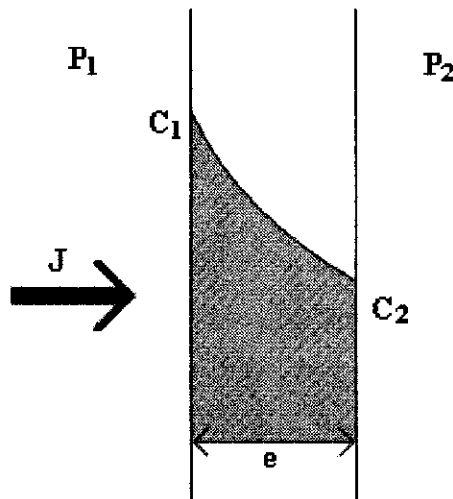
$$J = - D_i \frac{dC_i}{dx}$$

Le flux J dépend donc du coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du matériau considéré, de l'épaisseur de la membrane et de la différence de concentration transmembranaire du gaz. Cette dernière est donnée par la loi de Henry :

$$C_1 = S P_1$$

$$C_2 = S P_2$$

avec C₁, la concentration en amont de la membrane et C₂, la concentration en aval de la membrane.



Avec C₁ et C₂ les concentrations sur les faces amont et aval de la membrane, S la solubilité de l'hydrogène dans le matériau considéré, P₁ et P₂, les pressions amont et aval en gaz.

L'expression du flux en fonction de l'épaisseur de membrane s'écrit donc :

$$J = D (C_1 - C_2) / e$$

Et devient par combinaison avec la loi de Henry :

$$J = D S (P_1 - P_2) / e \tag{I}$$

Où J est le flux de dihydrogène à travers la membrane en mol.m⁻².s⁻¹ ,

D : le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du métal en m².s⁻¹ ,

S : la solubilité de l'hydrogène dans le matériau en mol. m⁻³.Pa⁻¹ ,

P₁ et P₂ : les pressions amont et aval en Pa, e : l'épaisseur de la membrane en m.

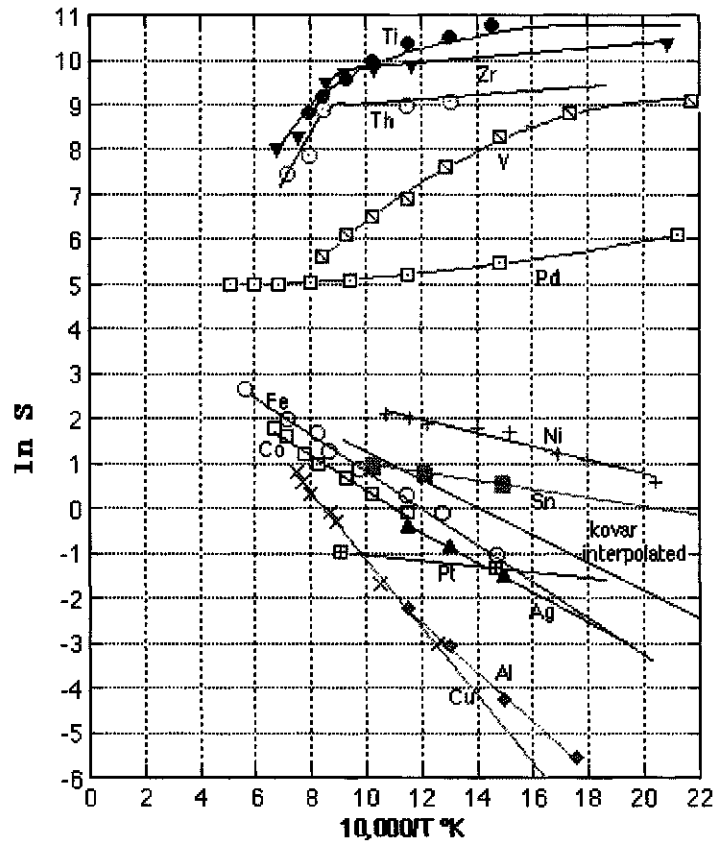
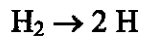


Figure 5 : Solubilité de l'hydrogène : cm^3 d'hydrogène pour 100 g de métal ⁵⁴

D'après Lewis ⁴¹ et Buxbaum ³⁸, si les atomes d'hydrogène dissous sont en équilibre rapide avec les molécules d'hydrogène gazeux, la concentration en hydrogène C est reliée à la pression P en hydrogène par la relation de Sievert et non plus la loi de Henry :

$$C = K_s P^{1/2}$$

Avec K_s , la constante de Sieverts en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$. L'exposant $1/2$ provient de la dissociation de chaque molécule d'hydrogène en deux atomes :



La concentration en hydrogène atomique dissous (H) est reliée à la pression de gaz (H_2) par la loi d'action de masse :

$$K_s^2 = C^2 / P_{\text{H}_2}$$

d'où $C = K_s P_{\text{H}_2}^{1/2}$

Sachant par ailleurs que le flux moléculaire d'hydrogène à travers une membrane est la moitié de celui en hydrogène atomique, on obtient l'équation de Richardsons qui relie le flux aux variations de pressions au travers de la loi de Fick :

$$J_{H_2} = [-DK_s / 2] (P_1^{1/2} - P_2^{1/2}) / e \quad \text{(II)}$$

et dont le premier terme représente la perméabilité à l'hydrogène.

D'après Hurlbert⁵⁵, le terme $P^{1/2}$ implique que le transport de l'hydrogène est limitant et qu'il y a un équilibre entre l'hydrogène gazeux et l'hydrogène adsorbé en surface. Par contre, si les réactions en surface sont lentes, alors, c'est un terme en P^1 qui entre en jeu. Le choix entre les deux comportements donnés par les équations (I) et (II) est assez controversé.

Il apparaît dans de nombreuses études que l'étape limitante est la diffusion de l'hydrogène atomique au sein du métal^{56, 57, 58} pour des épaisseurs de films supérieures à quelques μm . La loi qui régit alors le flux d'hydrogène est donnée par l'équation (II). L'épaisseur de palladium est alors encore suffisamment importante pour que ce soit elle qui influe sur le passage de l'hydrogène et non les phénomènes de dissociation en surface. Quelle est donc l'épaisseur minimale à partir de laquelle le flux sera géré par l'équation (I), c'est à dire que le passage de l'hydrogène à travers la couche sera tellement rapide du fait de la faible épaisseur que la vitesse des phénomènes de surface (adsorption, dissociation...) deviendra alors l'étape limitante ? D'après les travaux de Kishimoto et al⁵⁹, les films dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm obéissent à l'équation (II).

Par contre, les travaux de Nam - portant sur des épaisseurs de 2 μm - montrent que le flux d'hydrogène dépend des phénomènes de surface ; il est donc régi par l'équation (I). De même, certains travaux⁶⁰ montrent que des membranes de 350 nm obéissent à cette équation, mais il s'agit de membranes composées d'un alliage de palladium/argent. Notons que la présence de défauts ou de trous dans une membrane peut nous ramener à une loi de type (I). Or d'après⁶¹, les alliages Pd/Ag - au lieu d'être homogènes - peuvent contenir des couches entièrement ou principalement composées d'argent. Si ces couches sont en surface, elles peuvent entraîner - du fait de leur faible ou nulle proportion de palladium - une diminution du nombre de sites de dissociation de H_2 , étant donné que l'argent ne catalyse pas cette dissociation. Expérimentalement, on observe alors une augmentation de l'énergie d'activation apparente du transport de l'hydrogène. C'est effectivement le cas pour les travaux de Jayaraman⁶⁰ où cette énergie atteint 23 kJ.mol^{-1} contre $15,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour Uemiya⁶¹.

Deux raisons peuvent donc être à l'origine du fait que la membrane citée ci dessus - dont l'épaisseur est de 350 nm - obéisse à la loi donnée par l'équation (I). Les phénomènes de surface y gouvernent le flux d'hydrogène soit à cause de la présence d'argent qui diminue le nombre de sites de dissociation de H_2 , soit simplement parce que l'épaisseur de la couche est déjà suffisamment fine, contrairement aux résultats obtenus par Kishimoto sur des films de 100 nm de palladium pur.

Nous considérerons dans tout ce qui va suivre que le transport de l'hydrogène est l'étape limitante du flux. Ainsi, nous définirons S comme étant la solubilité de H dans le matériau en $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1/2}$ et la perméabilité Π_H comme étant le produit de S par D :

$$\Pi_H = S D$$

$$J_{H_2} = -\frac{1}{2} \frac{\pi_H}{e} (P_1^{1/2} - P_2^{1/2})$$

La **perméabilité** Π_H s'exprime donc en $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$

Ce terme ne dépend pas de l'épaisseur de la membrane mais uniquement de sa composition et de ses propriétés intrinsèques. Il permet donc de comparer entre elles des membranes d'épaisseurs différentes. Par ailleurs, un autre terme pourra être utilisé : la **perméance** p_H , quantité dans laquelle est prise en compte l'épaisseur de la membrane :

$$p_H = SD / e$$

p_H s'exprime en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$.

Dans la littérature, le terme "perméabilité" est utilisé pour désigner la perméabilité d'une membrane à l'hydrogène atomique ou au dihydrogène selon les cas. C'est pourquoi, on notera ici Π_H , perméabilité à l'hydrogène atomique et Π_{H_2} , perméabilité au dihydrogène avec la relation :

$$\Pi_H = 2 \Pi_{H_2}$$

Le flux d'hydrogène à travers une membrane métallique est donc proportionnel à des grandeurs propres au métal qui compose la membrane : la solubilité et le coefficient de diffusion de H. Afin de déterminer quel métal choisir pour réaliser la membrane, il est donc important de comparer D et S pour chacun d'entre eux.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène obéit à la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{(-E_a / R T)}$$

où R est la constante des gaz parfaits : $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

et E_a l'énergie d'activation de la diffusion en J.mol^{-1}

Une autre notation sera utilisée : 'Et' pour "énergie totale", représentant une énergie d'activation 'globale' du transport de l'hydrogène au sein du métal. C'est en fait l'énergie d'activation du transport qui comprend la diffusion et la solubilisation :

$$J_{H_2} = p_{0H} e^{-E_t/RT} \frac{(P_1^{1/2} - P_2^{1/2})}{2}$$

Le Tableau 5 regroupe des valeurs tirées de la littérature pour E_a , l'énergie d'activation de la diffusion, D_0 , le facteur pré exponentiel du coefficient de diffusion, D , le coefficient de diffusion à 400°C et S , la solubilité à 400°C. La solubilité de l'hydrogène dans chaque métal a été recalculée en $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1/2}$ à 400°C à partir de la Figure 5), connaissant par ailleurs la valeur à 400°C de la solubilité du palladium en $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1/2}$.

Les valeurs de perméabilité Π_H à 400°C ont été recalculées à partir de ces données.

Les métaux du groupe V : vanadium, niobium et tantale présentent les meilleurs valeurs de perméabilité à l'hydrogène atomique. Le palladium présente lui aussi une bonne perméabilité à l'hydrogène, environ dix fois inférieure à celle des métaux du groupe V. Mais, par ailleurs, à forte concentration en hydrogène, le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du palladium change et devient dix fois plus élevé qu'à faible concentration (coefficient en phase β , à 25 °C : $D_\beta = 1,5.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, contre $D_\alpha = 1,6.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$)⁴¹.

métal	énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Do (cm ² .s ⁻¹)	D à 400°C cm ² .s ⁻¹	S mol.m ⁻³ .Pa ^{-1/2} à 400°C	estimation $\Pi_H = DS$ à 400°C en mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-1/2}	littérature Π_H perméabilité à 400°C mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-1/2}
palladium	22,2 ⁶² 22,8 ⁴⁴	2,90.10 ⁻³ ⁶² 5,3.10 ⁻³ ⁴⁴ 2,94.10 ⁻³ ⁴⁴	5.10 ⁻⁵ ⁶² 9.10 ⁻⁵ ⁴⁴ 6,9.10 ⁻⁵ ⁶³ 5,15.10 ⁻⁵ ⁴⁰	0,7 mol H par mol de Pd à 30°C pour P 1 atm ⁶⁴ 0,8 ³⁹	4.10 ⁻⁹	1,5.10 ⁻⁸ ³⁸ 1,4.10 ⁻⁸ ⁶⁵
platine						1.10 ⁻⁸ ⁶⁵
nickel à T< Tc (350°C)	39,36 ⁶²	4,8.10 ⁻³ ⁶²	5.10 ⁻⁶ ⁶²	0,03 *	1,5.10 ⁻¹¹	
rhodium						1,5.10 ⁻⁸ ⁶⁵
iridium						1,67.10 ⁻⁸ ⁶⁵
α fer	10,13 ⁶²	7,5.10 ⁻⁴ ⁶²	1.10 ⁻⁴ ⁶²	0,002 *	2.10 ⁻¹¹	1.10 ⁻¹⁰ ³⁸ 8,7.10 ⁻⁹ ⁶⁵
ruthenium						> 1.10 ⁻⁶ ³⁸
niobium	10,22 ⁶²	5.10 ⁻⁴ ⁶²	1.10 ⁻⁴ ⁶²			1,5.10 ⁻⁷ ³⁸
tantale	13,5 ⁶²	4,4.10 ⁻⁴ ³⁹	3.10 ⁻⁵ ⁶²	80 ³⁹	240.10 ⁻⁹	2,5.10 ⁻⁷ ³⁸
vanadium	4,34 ⁶²	3,1.10 ⁻⁴ ⁶²	4.10 ⁻⁴ ⁶²	20 *	8.10 ⁻⁷	
argent		7±3.10 ⁻¹² ⁴⁴		0,001 *		
zirconium				118 *		6.10 ⁻⁷ ³⁸

* à partir de la Figure 5 : Solubilité de l'hydrogène : cm³ d'hydrogène pour 100 g de métal

Tableau 5 : Ea énergie d'activation de la diffusion, Do facteur pré exponentiel, D coefficient de diffusion (à faible concentration en hydrogène : phase α), S solubilité de H et Π_H perméabilité de H dans quelques métaux (calculée à partir de D et S d'une part et valeurs issues de la littérature d'autre part)

IV a	V a	VI a	VII a	VIII a			I a
Ti 22 hcp 9.10^{22} H/cm^3	V 23 bcc 0,132 nm ra a 3,028 Å ⁶⁶ Ea 4,34 ⁶² $\Pi_H 2,5.10^{-7}$			Fe 26 bcc Ea 10,13 ⁶² $\Pi_H 1.10^{-10}$	Co 27	Ni 28 fcc 0,125 nm ra a 3,52 Å Ea 39,36 ⁶²	Cu 29 fcc 0,128 nm ra a 3,61 Å $\Pi_H 10^{-13}$
Zr 40 hcp 0,158 nm ra $\Pi_H 6.10^{-7}$	Nb 41 bcc 0,143 nm ra a 3,3 Å Ea 10,22 ⁶² $\Pi_H > 1.10^{-6}$			Ru 44 hcp 0,133 nm ra a 2,71 c 4,28 Å	Rh 45 fcc 0,134 nm ra a 3,8 Å ⁴¹	Pd 46 fcc 0,137 nm ra a 3,89 Å ⁶⁷ Ea 22,2 ⁶² $\Pi_H 1,5.10^{-8}$	Ag 47 fcc 0,144 nm ra a 4,09 Å
	Ta 73 bcc 0,147 nm ra a 3,3 Å ⁶⁷ Ea 13,5 ⁶² $\Pi_H 1,5.10^{-7}$				Ir 77 fcc a 3,84 Å $\Pi_H 1,7.10^{-8}$	Pt 78 fcc 0,138 nm ra a 3,92 Å ⁴¹ $\Pi_H 1.10^{-8}$	Au 79 fcc 0,144 nm ra a 4,08 Å

a : paramètre de maille cristalline

ra : rayon atomique

$\Pi_H^{38,65}$ perméabilité à 400°C en $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$

Ea : énergie d'activation de la diffusion en kJ.mol^{-1}

Tableau 6 : Métaux regroupés selon la classification périodique

D'après ce tableau, on notera que l'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène au sein du métal est plus faible pour les métaux du groupe V. Il semblerait que ce soit lié à leur structure bcc qui abaisserait l'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène par rapport à d'autres structures cristallographiques.

Le vanadium, le niobium, le tantale et le fer présentent ainsi les Ea les plus faibles⁶². C'est pourquoi le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein de ces métaux est le meilleur. Il en découle ainsi une perméabilité plus grande.

Par ailleurs, Völk et Alefeld⁶² ont comparé des mesures de coefficient de diffusion réalisées par différentes équipes sur différents alliages et il en ressort les résultats suivants :

Le palladium, de structure cristallographique fcc, a pour valeur Ea : 22,2 kJ.mol^{-1} et l'alliage Pd/Cu : 47/53 de structure bcc a pour valeur Ea : 3,38 kJ.mol^{-1} . On pourrait penser que l'abaissement très important de la barrière d'activation est dû aux propriétés du cuivre. Mais, les mesures faites sur le même alliage - de structure fcc cette fois ci - montrent que c'est la structure cristallographique qui est bien responsable de la barrière d'activation : Ea vaut 33,8 kJ.mol^{-1} pour l'alliage Pd/Cu : 47/53 de structure fcc.

Les résultats de Roa et al⁵⁸ vont également dans ce sens : la membrane composée de l'alliage Pd/Cu : 60/40 a une structure cristallographique bcc présentant une meilleure perméabilité à l'hydrogène.

L'hypothèse pour expliquer l'abaissement de la barrière d'activation à la diffusion de H au sein du métal serait que la structure cristallographique bcc est moins compacte :

- dans la structure fcc, il y a un site octaédrique par atome d'hydrogène
- dans la structure bcc, il y a 3 sites octaédriques ou 6 sites tétraédriques par atome d'hydrogène.

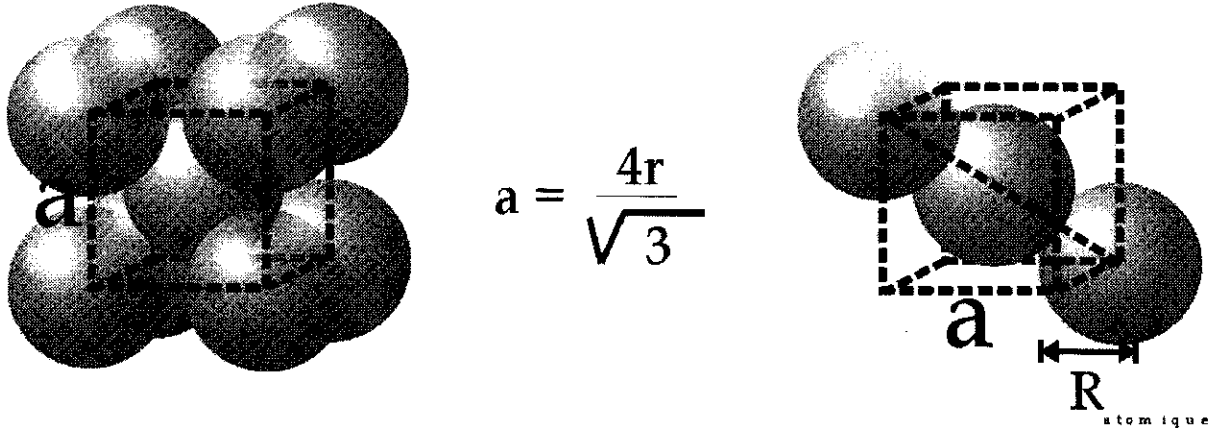


Figure 6 : Structure cristalline type bcc (body centered cubic)⁶⁸

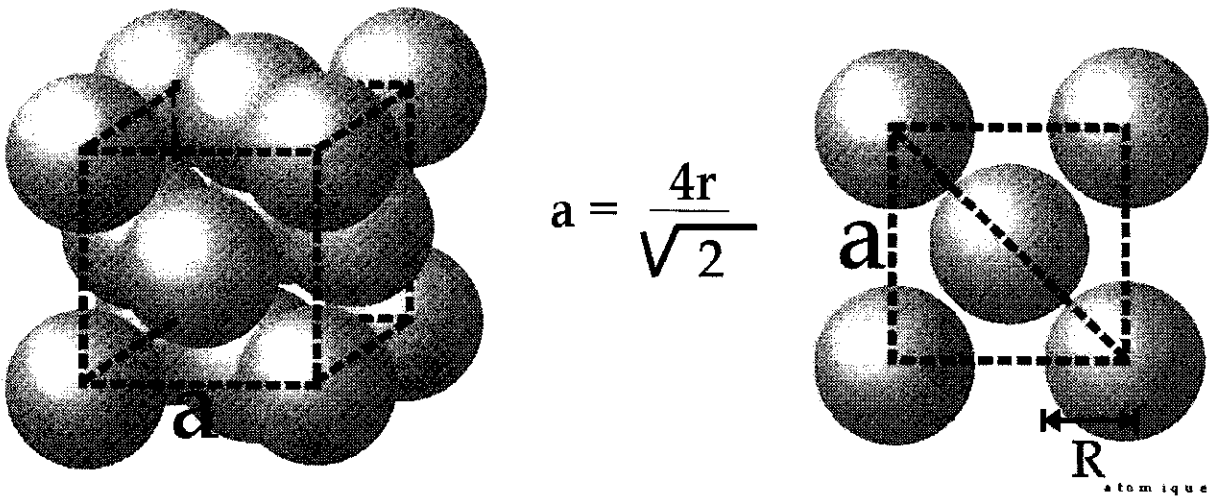


Figure 7 : Structure cristalline type fcc (face centered cubic)⁶⁸

Il a été démontré que l'hydrogène atomique occupe les sites interstitiels au sein du cristal : les sites octaédriques dans le cas du palladium et les sites tétraédriques dans le cas des métaux de structure bcc⁶⁶.

Par ailleurs, soit d , la distance joignant deux atomes de métal. La distance moyenne entre deux sites interstitiels est alors égale à d , pour un cristal fcc, et à $\frac{d}{\sqrt{3}}$ ou $\frac{d}{\sqrt{6}}$ pour un cristal bcc⁶². Dans le

cristal bcc, la distance entre sites interstitiels est donc plus faible. Cela explique que la barrière d'activation de la diffusion soit plus basse.

Nous voyons ainsi que le palladium est environ dix fois moins perméable à l'hydrogène que ne le sont les métaux du groupe V. Par contre, ses propriétés de surface sont largement meilleures : Pick et al. ⁶⁹ ont testé l'effet d'une fine couche de palladium déposée sur du niobium et sur du tantale. Dans les deux cas, elle entraîne une augmentation très notable des cinétiques de dissolution de l'hydrogène. Les cinétiques lentes qu'ils observent sur des surfaces de niobium propres (c'est à dire sans trace d'oxydation) seraient dues à l'occupation préférentielle par l'hydrogène de sites de surface. La dissociation de H₂ est alors rapide mais l'hydrogène atomique reste ensuite très fortement adsorbé en surface, empêchant l'arrivée et l'adsorption de nouvelles molécules d'H₂ ⁵³. Au contraire, la présence de palladium en surface accélère les cinétiques de dissolution car ce métal a une énergie de désorption faible ⁷⁰ qui conduit à une meilleure distribution de l'hydrogène, maintenant ainsi la surface relativement libre et accessible à d'autres molécules d'H₂ ⁶⁹.

Le palladium est donc un des métaux les plus efficaces en ce qui concerne l'adsorption, la dissociation et la recombinaison de l'hydrogène. Cette capacité est liée à sa structure électronique mais également au fait qu'il est moins facilement sujet aux phénomènes d'oxydation que ne le sont les métaux du groupe V ^{71, 72, 73}. En effet, les métaux du groupe V, en milieu oxydant, seront rapidement recouverts d'une couche d'oxyde, formant une barrière à l'adsorption et à la diffusion de l'hydrogène. Ce n'est pas la cas du palladium qui est un métal noble donc stable en milieu oxydant.

Il est donc le plus largement utilisé dans l'élaboration de membranes de purification de l'hydrogène : soit comme couche de catalyse sur un support métallique du groupe V ⁷⁴, soit seul ou en alliage avec d'autres métaux.

A température ambiante, durant l'absorption d'hydrogène jusqu'à un rapport H/Pd de 0,03, le paramètre de maille du palladium varie de 3,891 Å à 3,894 Å ^{66, 75}. Ensuite, l'absorption se poursuit avec une transition de phase et la formation d'une nouvelle phase, plus concentrée en hydrogène : la phase β. Il y a alors au sein du métal deux phases en équilibre : la phase α, faiblement concentrée en hydrogène et la phase β, riche en hydrogène. Lorsque le rapport hydrogène/palladium est de 0,60, le nouveau paramètre de maille est de 4,026 Å. La Figure 8 montre les différentes phases présentes au sein du palladium en dessous de 300°C selon la proportion d'hydrogène contenue.

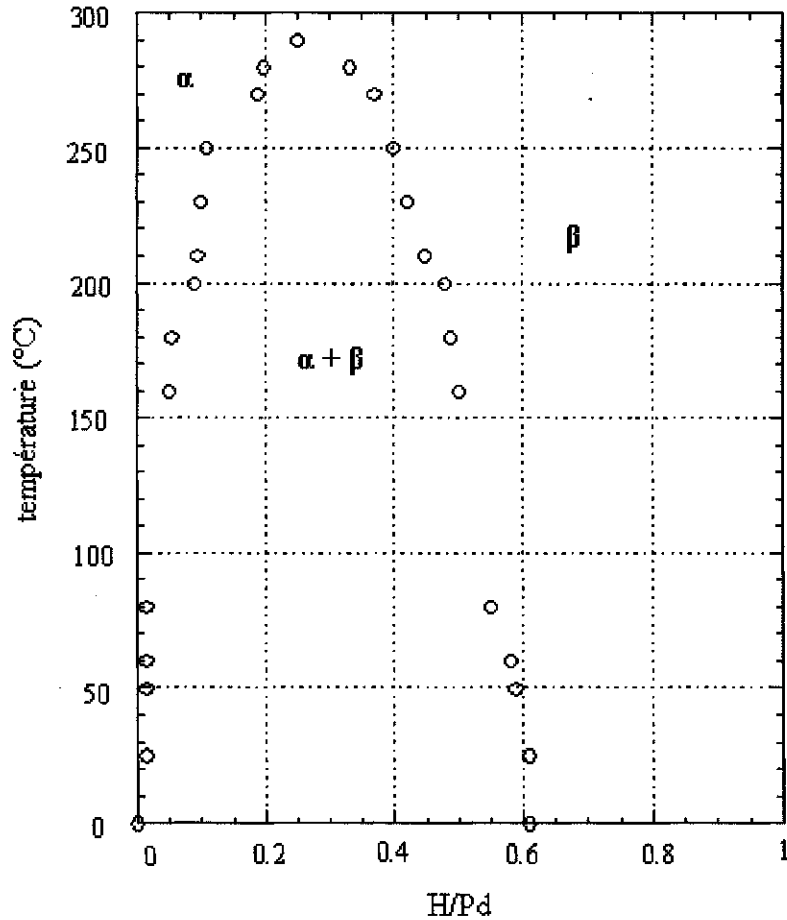


Figure 8 : Diagramme de phase du palladium en fonction de la température et du rapport H/Pd

En présence d'hydrogène et en dessous de 300°C, les deux phases α et β coexistent dans la matrice métallique. Le point critique du diagramme de phase se situe à $T_c = 290$ °C, $P = 0,19$ kPa et pour un rapport H/Pd de 0,257. L'augmentation de volume correspondant au passage de la phase α à la phase β est de 10,4 %⁷⁶. La membrane de palladium subit alors de continuel changements de phase, entraînant des variations du paramètre de maille cristalline et, à terme, des fractures.

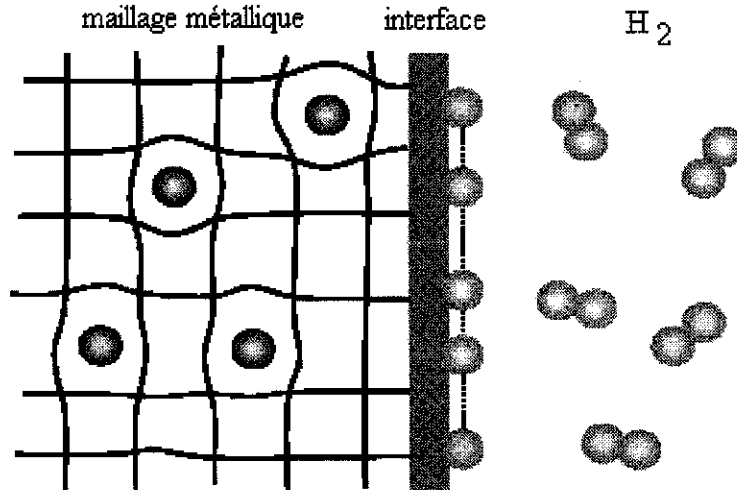


Figure 9 : Modèle de dissociation de l'hydrogène moléculaire et diffusion de l'hydrogène atomique dans le métal ⁷⁷

Au delà de 300°C, une seule phase est présente : la phase β . Il est donc nécessaire de faire fonctionner une membrane de palladium en présence d'hydrogène à une température supérieure à 300°C. Pour cela, il faut une montée en température en présence d'un gaz neutre. Une autre solution consiste à réaliser un alliage de palladium dont les transitions de phase se répercutent moins sur la géométrie du métal, voire ont lieu à une température inférieure à la température ambiante. En effet, un alliage dont le diagramme serait le même que celui présenté en Figure 8, à ceci prêt que la limite de transition de phase se ferait à température ambiante serait plus résistant aux fractures.

Il existe deux types d'alliages : ceux qui contractent la maille et ceux qui la dilatent ⁷⁶. Pour une pression donnée, l'alliage dilatant dissout mieux l'hydrogène et l'alliage contractant moins bien que le palladium pur. Habituellement, différents alliages sont utilisés :

Alliage Palladium/Cuivre

D'après les travaux de Roa et al. ^{58, 78}, l'alliage Pd/Cu possède de bonnes propriétés de perméation de l'hydrogène, en particulier pour un rapport Pd/Cu 60 %/40 % en masse.

Alliage Palladium/Fer

Bryden et al. ⁷⁹ ont montré que le palladium utilisé en alliage avec le fer ne présente pas de transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$. L'augmentation de la proportion de fer dans l'alliage tend à diminuer la taille de la maille cristalline et par la même la solubilité de l'hydrogène, jusqu'à l'annuler à partir de 28 % de fer.

Alliage Palladium/Argent

Habituellement, le palladium est utilisé en alliage avec de l'argent afin d'abaisser la température de transition entre les phases α et β .

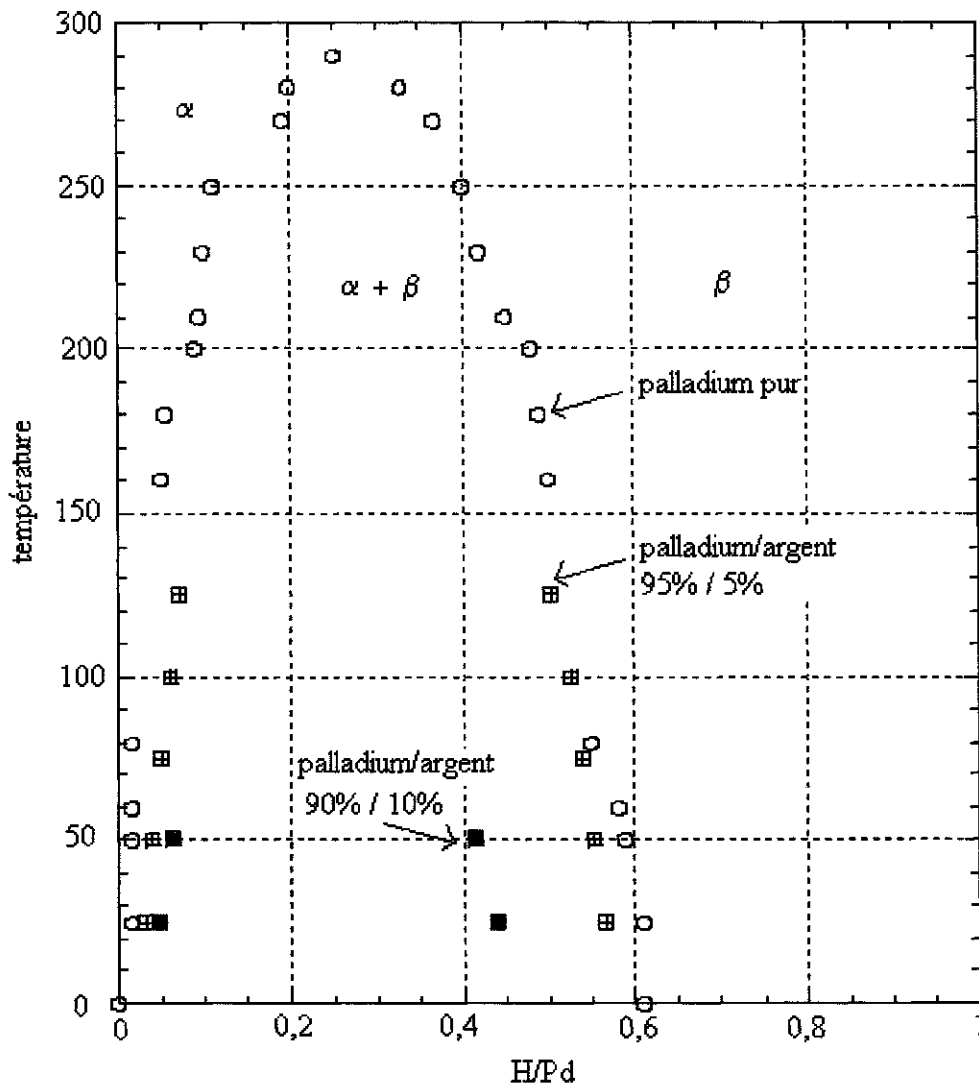


Figure 10 : Diagramme de phase H/Pd en fonction de la teneur en argent ⁸⁰

La Figure 10 montre que l'augmentation de la teneur en argent de l'alliage de palladium entraîne une diminution de la zone de coexistence des phases α et β . Ceci s'explique par le fait que l'ajout d'argent modifie le paramètre de maille du cristal : les bandes 4d vides du palladium se remplissent avec les électrons 5s de l'argent et le volume des sites octaédriques augmente. Ainsi, à 25°C, le paramètre de maille du palladium est de 0,389 nm, celui de l'alliage Pd 95 %/Ag 5 % est de 0,3899 nm et celui de l'alliage Pd 90 %/Ag 10 % est de 0,3907 nm.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène diminue mais le domaine d'existence de la phase α au sein de l'alliage augmente. Le volume de la maille augmentant avec la quantité d'argent, la distance entre deux sites augmente également, entraînant une augmentation de l'énergie d'activation de la diffusion. Par contre, la structure devenant ainsi moins compacte, la solubilité de l'hydrogène augmente.

Les deux paramètres : diffusion et solubilité évoluant de façon contradictoire lorsque la teneur en argent varie, il existe une concentration optimale en argent de 23 % pour laquelle le flux global en hydrogène est le plus élevé, toutes choses étant égales par ailleurs ⁸¹.

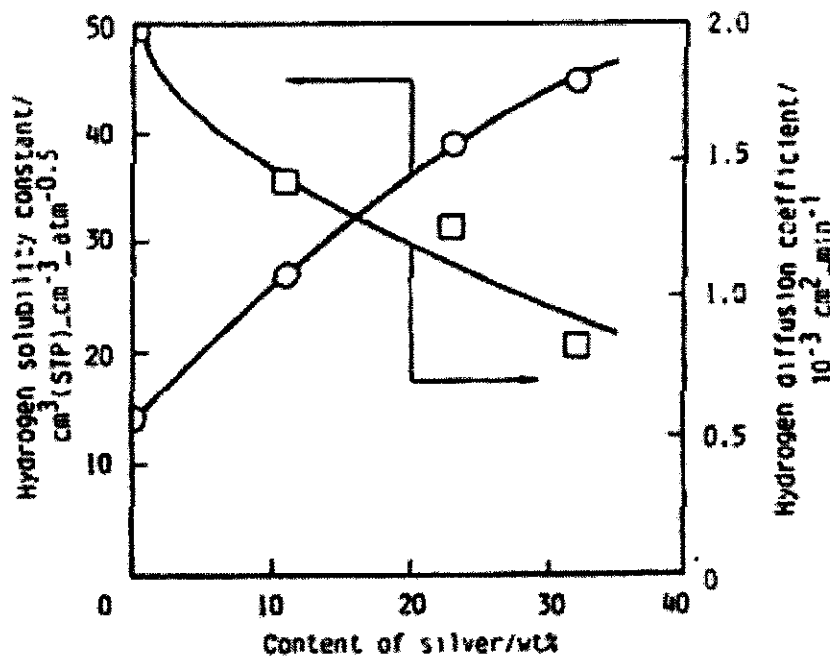


Figure 11 : Evolution de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'hydrogène atomique dans l'alliage de palladium en fonction du pourcentage d'argent ⁸¹

Le tableau suivant est en accord avec ces données : le coefficient de diffusion de l'hydrogène au sein du palladium diminue lorsque la teneur en argent augmente. Ceci est dû à l'augmentation de l'énergie d'activation de la diffusion E_a .

% Ag	$D_0 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$E_a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	$2,94 \cdot 10^{-3}$	22
	$5,3 \cdot 10^{-3}$ ⁴⁴	22,8 ⁴⁴
10	$2,69 \cdot 10^{-3}$	22,2
	$4,3 \cdot 10^{-3}$ ⁴⁴	22,4 ⁴⁴
20	$2,33 \cdot 10^{-3}$	22,3
	$3,4 \cdot 10^{-3}$ ⁴⁴	22,4 ⁴⁴
30	$2,21 \cdot 10^{-3}$	24,7
	$2,3 \cdot 10^{-3}$ ⁴⁴	23,4 ⁴⁴
40	$1,5 \cdot 10^{-3}$	26,4
	$1,9 \cdot 10^{-3}$ ⁴⁴	28 ⁴⁴
50	$1,82 \cdot 10^{-3}$	33,5
	$1,1 \cdot 10^{-3}$ ⁴⁴	32,6 ⁴⁴
60	$1 \cdot 10^{-3}$ ⁴⁴	36,8 ⁴⁴

Tableau 7 : Paramètres de diffusion de l'hydrogène au sein d'alliages palladium/argent ⁸²

Les travaux de Cheng et al. ⁵⁷ montrent que l'ajout de l'argent entraîne deux phénomènes :

- la concentration d'argent en surface de la membrane diminue le nombre de sites palladium capables de dissocier le dihydrogène donc diminue globalement le flux d'hydrogène
- les atomes d'argent alliés au palladium dans l'épaisseur de la membrane entraînent une augmentation du volume de la maille cristalline : pour une concentration en argent de 16,5 % dans le palladium, la distance qui était de 0,2237 nm pour le palladium pur est alors de 0,225 nm. Cela a pour effet d'accélérer le transport de l'hydrogène.

Comparatif des différents alliages de palladium

Knapton A. G. ⁸³ a regroupé les valeurs des perméabilités de différents alliages. Nous les avons reportées sur le graphique suivant :

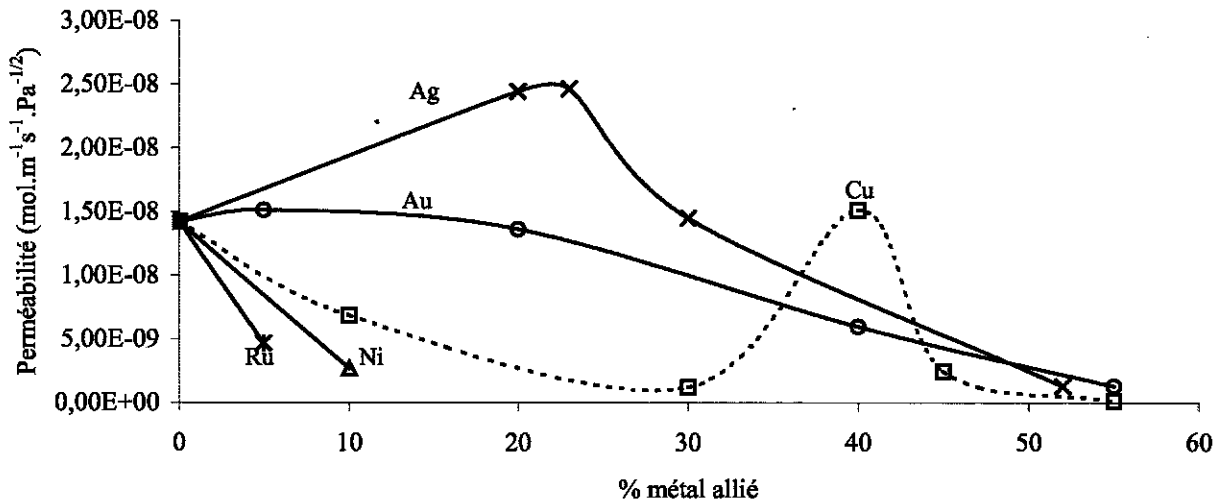


Figure 12 : Perméabilités à l'hydrogène de différents alliages de palladium à $T = 350^{\circ}\text{C}$

et $P = 2,07 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ ⁸³

Les alliages de palladium avec le ruthénium, l'or ou le nickel ont une perméabilité à l'hydrogène moindre que celle du métal pur. Par contre, le cuivre – allié à 40 % - a des propriétés égales à celle du palladium ^{58, 78, 83}. Ceci est lié à la structure bcc de cet alliage. Il est donc intéressant d'utiliser le cuivre en alliage avec le palladium car – sans améliorer la perméabilité à l'hydrogène – il permet d'éviter les fractures liées aux changements de phase $\alpha \rightarrow \beta$. Enfin, l'argent allié au palladium améliore nettement la perméabilité à l'hydrogène, avec un optimum de 23 % d'argent.

Chacun des alliages permet d'abaisser la température à laquelle a lieu la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$, et l'on voit ici que seul l'alliage d'argent permet en plus d'améliorer les propriétés de perméabilité de la membrane. Par ailleurs, les films d'argent sont faciles à déposer. C'est donc l'alliage palladium-argent qui sera utilisé pour mettre en œuvre nos membranes de purification de l'hydrogène.

1.2.2.2 Exemples de réalisations de membranes de la littérature

La Figure 13 présente les résultats obtenus par différentes équipes lors de tests de membranes composées d'un alliage de palladium.

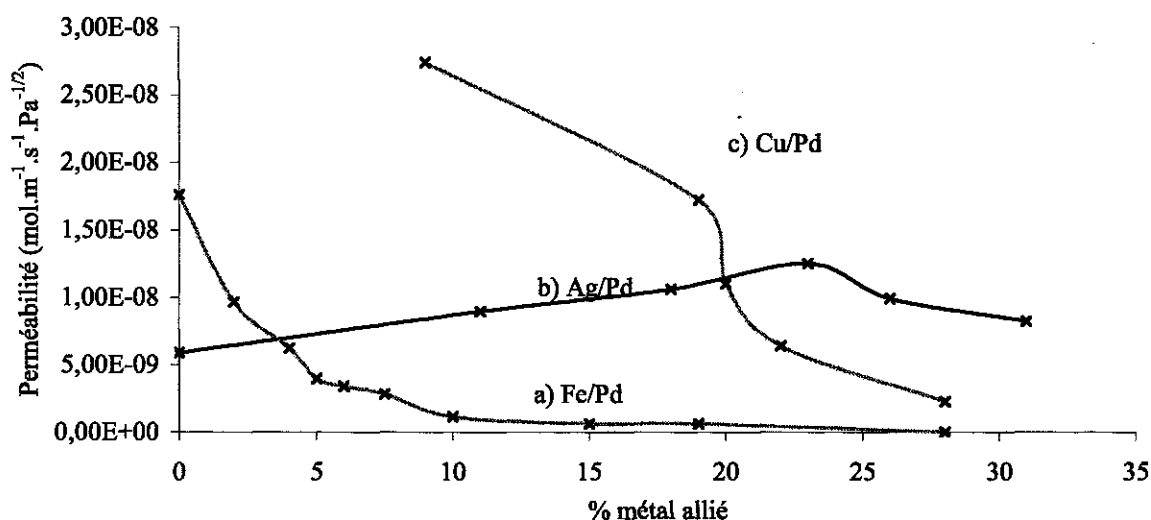


Figure 13 : Effet de la composition de l'alliage sur la perméabilité à l'hydrogène a) à 200°C pour un alliage de Fe/Pd déposé par électrolyse pulsée ⁷⁹, b) à 400°C pour un alliage Ag/Pd déposé par électroless ⁸¹, c) à 500°C pour un alliage Cu/Pd déposé par électroless ⁷⁸

Cette figure permet de voir l'évolution de la perméabilité de chaque alliage en fonction de l'appauvrissement en palladium. Les valeurs mesurées par les auteurs ont été directement converties dans les unités qui nous intéressent et reportées sur le graphique, ou alors elles étaient données en flux et ont été converties en perméabilités connaissant la différence de pression appliquée. Il faut noter que ces mesures, traduites de la littérature, ont été réalisées à des températures différentes. On ne peut donc pas commenter les variations d'un alliage à l'autre, mais uniquement les variations en fonction de la teneur.

En a), il s'agit d'un film d'alliage Pd/Fe préparé par électrolyse pulsée. On voit que l'ajout de fer n'améliore pas la perméabilité de la membrane vis à vis de l'hydrogène et que celle-ci décroît rapidement au fur et mesure que le rapport Fe/Pd augmente.

En b), l'alliage à base d'argent est déposé sur alumine poreuse par électroless successive de Pd et d'Ag. La perméabilité de la membrane ne varie pas linéairement avec la variation de la quantité d'argent. Au contraire, comme escompté précédemment, on voit que la perméabilité est maximale pour l'alliage Pd/Ag 77/23 et que celle-ci est même supérieure à la perméabilité du palladium pur.

Enfin, en c), l'alliage étudié est le palladium/cuivre déposé par bains d'électroless successifs sur alumine. Les tests de perméabilité sont menés à 500°C. Tout comme pour l'alliage de fer, la diminution de la quantité de palladium dans l'alliage entraîne une baisse de la perméabilité de la membrane (car on est en deçà de 40 % de cuivre).

Il n'est pas possible de comparer entre elles les trois courbes, les dépôts ayant été réalisés de façon différentes, par des équipes différentes. On note une forte incohérence des résultats, même pour le palladium pur. Le tableau suivant répertorie quelques travaux de réalisations de membranes par différentes techniques.

ref	procédé d'élaboration de la membrane	e μm	S : H/Pd 27°C	Do $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Ea $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	n	$p_H \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n}$ caractéristique propre à la membrane	Π_H $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n}$	Et H ₂ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Li ⁸⁴	évaporation	0,0225	0,47	$3,9 \cdot 10^{-5}$	36,3				
Li	évaporation	0,0463	0,49	$1 \cdot 10^{-4}$	37,4				
Li	évaporation	0,135	0,52	$9,4 \cdot 10^{-4}$	36,4				
Li	évaporation	25		$3,1 \cdot 10^{-3}$	24,2				
Völk ⁶²	moyenne 30 travaux		0,6	$2,9 \cdot 10^{-3}$	22,2				
Jun ⁸⁵	wet dipping	2				1/2	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$ à 300°C	5
Cheng ⁵⁷	électroless Pd	3				1/2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$ à 450°C	10,3
Li ⁸⁶	électroless Pd	10				1/2	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$2,53 \cdot 10^{-9}$ à 380°C	
Li ⁸⁷	électroless Pd	10				1/2	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-11}$ à 372°C	12,3
Mardilovich ⁸⁸	électroless Pd	11,7				1/2	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$ à 350°C	
Ilias ⁸⁹	électroless Pd	12				1/2	$7 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$ à 500°C	12,99
Mardilovich ⁸⁸	électroless Pd	16				1/2	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$ à 350°C	
Collins ⁹⁰	électroless Pd	17				1/2	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-9}$ à 450°C	14,45
Mardilovich ⁸⁸	électroless Pd	34				1/2	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$4,27 \cdot 10^{-11}$ à 350°C	
Uemiy ⁶⁵	CVD Pd	3,2				1/2	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$	
Hurlbert ⁵⁵	feuille Pd	27				1/2	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-11}$ à 350°C	
Hurlbert ⁵⁵	feuille Pd	50				1/2	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$ à 350°C	
Toisi ⁹¹	feuille Pd	56				1/2	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$ à 350°C	
Hurlbert ⁵⁵	feuille Pd	106				1/2	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-11}$ à 350°C	
Morreale ⁹²	feuille Pd	1000				1/2	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$ à 350°C	13,8
Han ⁹³	feuille Pd/Cu 60 : 40	25				1/2	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$ à 300°C	
Roa ⁵⁸	électroless Pd/Cu 60 : 40	1,5				1/2	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-10}$ à 350°C	
Uemiy ⁶¹	électroless Pd/Cu 94 : 6	18,9				1/2	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-9}$ à 350°C	
Jayaraman ⁶⁰	sputtering Pd/Ag 77 : 23	0,35				1	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$ à 250°C	23
Yildirim ⁹⁴	sputtering Pd/Ag 77 : 23	4				1/2	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$2,96 \cdot 10^{-10}$ à 350°C	6,38
Cheng ⁵⁷	électroless Pd/Ag 84 : 16	1,8				1/2	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$ à 450°C	11,36
Uemiy ⁶¹	électroless Pd/Ag 93 : 7	21,6				1/2	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$ à 350°C	15,5
Uemiy ⁸¹	électroless Pd/Ag 77 : 23	5,8				1/2	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$ à 400°C	
Toisi ⁹⁵	feuille Pd/Ag 77 : 23	50				1/2	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$ à 350°C	

Tableau 8 : Exemples de réalisations de membranes de purification de l'hydrogène à base de palladium

Ce tableau non exhaustif récapitule les principales réalisations de membranes présentes dans la littérature. Il ne semble pas que l'on puisse déduire que tel ou tel mode de préparation de la membrane engendre de meilleures propriétés de perméation. *Pour des raisons de facilité de mise en œuvre et de géométrie des substrats, nous avons choisi ici de nous intéresser au dépôt de la couche métallique par la méthode électroless.*

1.3 Conclusion

Mon travail de thèse est un maillon entre l'étape de transformation d'un carburant et l'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible de type PEM.

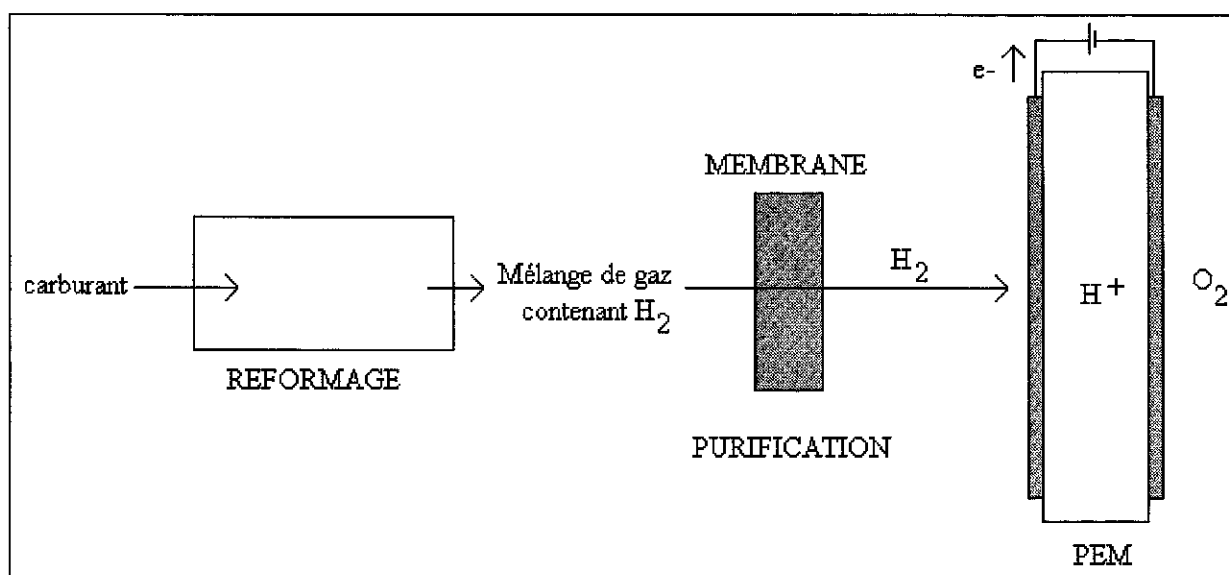


Figure 14 : Positionnement de la membrane de purification

Il s'agit d'étudier et de mettre au point une membrane de purification de l'hydrogène devant répondre à plusieurs exigences :

- La température :

L'hydrogène est produit lors du réformage de carburants à des températures comprises entre 300 et 600°C. L'utilisation de la membrane est envisagée directement à l'intérieur du réacteur de réformage pour deux raisons : un faible encombrement par regroupement de l'étage "réformage" et de l'étage "purification" et une augmentation du rendement de transformation du carburant par soutirage en continu d'un des produits. Une membrane composée d'un matériau métallique est donc nécessaire.

○ La sélectivité :

Dans le cadre de l'alimentation d'un véhicule électrique, la pile à combustible de type PEM est actuellement la mieux indiquée. Elle exige toutefois une alimentation en hydrogène très pur, contenant moins de 10 ppm de monoxyde de carbone. Seule une membrane dense peut atteindre une telle sélectivité.

○ La résistance à l'oxydation :

Les métaux du groupe V et le palladium sont les métaux présentant les meilleures capacités de diffusion de l'hydrogène. Toutefois, le palladium étant un métal noble, il résiste mieux à l'oxydation.

○ La résistance à la pression :

Les réactions de réformage ont lieu sous une pression pouvant aller de 3 à 10 bar. Il est donc nécessaire que la membrane utilisée résiste à ces pressions et donc mesurer une épaisseur suffisante offrant une résistance mécanique à la pression de gaz. Par ailleurs, le flux d'hydrogène au sein de la membrane est inversement proportionnel à l'épaisseur de celle-ci. Il faut donc que celle-ci soit la plus fine possible, au détriment de toute résistance mécanique. Afin d'y remédier, elle sera supportée par un substrat qui, lui-même, ne s'oppose pas au passage de l'hydrogène. Il doit donc posséder des pores laissant largement diffuser le gaz.

La mise en œuvre de cette fine membrane de palladium sur support mécanique poreux peut être envisagée selon différents procédés de dépôt parmi lesquels le plus simple est la méthode électroless.

Dans un premier temps, l'étude de la méthode de dépôt par électroless a été menée sur des substrats "modèles" en acier inoxydable dense ; du point de vue électrochimique d'une part et du point de vue cinétique d'autre part.

Ensuite, ces résultats ont servi à l'application de la méthode sur des substrats poreux commerciaux en inox. Nous verrons alors que ce type de substrat n'étant pas bien adapté, il a fallu mettre en œuvre de nouveaux supports, ce qui est présenté dans le chapitre 4. Enfin, la dernière partie expose les différents tests de perméabilité réalisés en vue de valider les membranes.

- ¹ Lamy C, Leger J. M., "Les piles à combustible : application au véhicule électrique", *Journal de Physique IV*, **1994**, 4, 253.
- ² Wright S. E., "Comparison of the theoretical performance potential of fuel cells and heat engines", *Renewable Energy*, **2004**, 29, 179.
- ³ Lamy C., Leger J. M., Srinivasan S., "Direct methanol fuel Cells : from fundamental aspects to technology development", *Modern Aspect of Electrochemistry*, **2001**, 34, 53, Plenum Press, New York.
- ⁴ Kordesch K., Simader G., "Fuel cells and their applications", **1996**, VCH, Germany.
- ⁵ Association Française de l'hydrogène, "Stockage de l'hydrogène", *Mémento de l'hydrogène* www.afh2.org/archive/fiche_4_4.pdf, Novembre **2002**.
- ⁶ Joubert, J.-M., Černý R., Latroche M., Leroy E., Guénée L., Percheron-Guégan, A. and Yvon K., "A Structural Study of the Homogeneity Domain of LaNi₅", *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, 166, 1.
- ⁷ Lloyd C. Brown, G. E. Besenbruch and K. R. Schultz General Atomics, S. K. Showalter, A. C. Marshall and P. S. Pickard Sandia National Laboratories, J. F. Funk University of Kentucky http://web.gat.com/hydrogen/images/pdf%20files/brown_aiche_paper.pdf
- ⁸ Forsberg C. W., "Hydrogen, nuclear energy and the advanced high-temperature reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2003**, 28, 1073.
- ⁹ Mizoguchi T., Yagi K. Maeda I., Ikuta Y. Matsumoto H., Miura Y., Akano T., Fukatsu K., Miyasaka H., "Hydrogen production by photosynthetic microorganisms", *Energy Conversion and Management*, **1995**, 36, 6-9, 903.
- ¹⁰ Kumar N., Das D., "Enhancement of hydrogen production by Enterobacter cloacae IIT-BT 08", *Process Biochemistry*, **2000**, 35, 589.
- ¹¹ Peña M. A., Gómez J. P., Fierro J. L.G., "Review. New catalytic routes for syngas and hydrogen production", *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 144, 7.
- ¹² Lin Y.-M., Lee G.-L., Rei M.-H., "An integrated purification and production of hydrogen with a palladium membrane-catalytic reactor", *Catalysis Today*, **1998**, 44, 343.
- ¹³ Lin Y.-M., Liu S.-L., Chuang C.-H., Chu Y.-T., "Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming Experimental and modeling", *Catalysis Today*, **2003**, 82, 127.
- ¹⁴ Shu J., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S., "Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag / porous SS membrane reactors", *Applied Catalysis A : General*, **1994**, 119, 305.
- ¹⁵ Chang J.-S., Roh H.-S., Park M. S., Park S.-E., "Propane dehydrogenation over a hydrogen permselective membrane reactor", *Bulletin of Korean Chemical Society*, **2002**, 23, n°5, 674
- ¹⁶ Quicker P., Höllein V., Dittmeyer R., "Catalytic dehydrogenation of hydrocarbons in palladium composite membrane reactors", *Catalysis Today*, **2000**, 56, 21.
- ¹⁷ Zhang X. R., Shi P., Zhao J., Zhao M., Liu C., "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of methanol on Cu/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", *Fuel Processing Technology*, **2003**, 83, 183.
- ¹⁸ Breen J.P., Burch R., Coleman H.M., Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 39, 65.

- ¹⁹ Mariño F. J., Cerrella E. G., Duhalde S., Jobbagy M., Laborde M. A., "Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, **1998**, *23*, n°12, 1095.
- ²⁰ Basile F., Fornasari G., Gazzano M., Kiennemann A., Vaccari A., "Preparation and characterisation of a stable Rh catalyst for the partial oxidation of methane", *Journal of Catalysis*, **2003**, *217*, 245.
- ²¹ Agrell J., Germani G., Järås S. G., Boutonnet M., "Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts prepared by microemulsion technique", *Applied Catalysis A: General*, **2003**, *242*, 233.
- ²² Green L., "An ammonia energy vector for the hydrogen economy", *International Journal of Hydrogen Energy*, **1982**, *7*, n°4, 355.
- ²³ Schlesinger H. I., Brown H. C., Finholt A. E., Gilbreath I. R., Hoekstra H. R., Hyde E. K. "Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen", *Journal of American Chemical Society*, **1953**, *75*, 215.
- ²⁴ Weast R. C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th edition, **1975**, F-206.
- ²⁵ Dong J., Wegner K., Lin Y. S., "Synthesis of ultrathin silicate films on porous ceramic supports", *Proceedings of the fifth international conference on inorganic membranes*, Nagoya, June 22-26, **1998**, 592.
- ²⁶ Prabhu A. K., S. Ted Oyama S. T., "Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases", *Journal of Membrane Science*, **2000**, *176*, 233.
- ²⁷ Lin Y. S., "Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective", *Separation and Purification Technology*, **2001**, *25*, 39.
- ²⁸ Moròn F., Pina M. P., Urriolabeitia E., Menéndez M., Santamaria J., "Preparation and characterization of Pd-zeolite composite membranes for hydrogen separation", *Desalination*, **2002**, *147*, 425.
- ²⁹ Richter H., Voigt I., Fischer G., Puhlfürß P., "Preparation of zeolite membranes on the inner surface of ceramic tubes and capillaries", *Separation and Purification Technology*, **2003**, *32*, 133.
- ³⁰ Itoh N., Haraya K., "A carbon membrane reactor", *Proceedings of the fifth international conference on inorganic membranes*, Nagoya, June 22-26, **1998**, 338.
- ³¹ de Lange R.S.A., Hekkink J.H.A., Keizer K., Burggraaf A.J., "Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques", *Journal of Membrane Science*, **1995**, *99*, 57.
- ³² Nijmeijer A., Bladergroen B. J., Verweij H., "Low-temperature CVI modification of α -alumina membranes", *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, *25*, 179.
- ³³ Ha H. Y., Nam S. W., Hong S.-A., "Fabrication and characterization of alumina-silica composite membranes formed by MOCVD", *Proceedings of the fifth international conference on inorganic membranes*, Nagoya, June 22-26, **1998**, 62.
- ³⁴ Ismail A. F., Lai P. Y., "Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation", *Separation and Purification Technology*, **2003**, *33*, 127.
- ³⁵ Feng X., Shao P., Huang R. Y. M., Jiang G., Xu R.-X., "A study of silicone rubber/polysulfone composite membranes: correlating H₂/N₂ and O₂/N₂ permselectivities", *Separation and Purification Technology*, **2002**, *27*, 211.

- ³⁶ Mohammadi A. T., Matsuura T., Sourirajan S., "Gas separation by silicone-coated dry asymmetric aromatic polyamide membranes", *Gas Separation and Purification*, **1995**, 9, n°3, 181.
- ³⁷ Sanchez J., Joly C., Escoubes M., "Gas transport properties of inorganic/organic composite membranes", *Proceedings of the fifth international conference on inorganic membranes*, Nagoya, June 22-26, **1998**, 164.
- ³⁸ Buxbaum R. E., Marker T. L., "Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium", *Journal of Membrane Sciences*, **1993**, 85, 29.
- ³⁹ Peachey N. M., Snow R. C., Dye R. C., "Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation", *Journal of Membrane Sciences*, **1996**, 111, 123.
- ⁴⁰ Darling A. S., *Platinum Metal review*, **1958**, 2, 16.
- ⁴¹ Lewis F. A., "The palladium hydrogen system", Academic Press Inc, London, **1967**.
- ⁴² Atkins P. W., "Chimie Physique 2", Lavoisier, **1982**.
- ⁴³ Weast R. C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th edition, **1975**, F-215.
- ⁴⁴ Wicke E., Brodowsky H., "Hydrogen in palladium and palladium alloys", in "Hydrogen in metals II", *Topics in applied physics*, Springer- Verlag, **1978**, 29, 73.
- ⁴⁵ Rommel G., "Gaz à très basse pression", traité Génie Mécanique, Techniques de l'Ingénieur, *B4 020*, 1.
- ⁴⁶ Toyoshima I., Somorjai G. A., *Catalysis Review of Science Engineering*, **1979**, 19, 105.
- ⁴⁷ Hayward D. O., Trapnell B. M., "Chemisorption", Butterworth.
- ⁴⁸ Lennard-Jones J. E., *Transaction Faraday Society*, **1932**, 28, 333.
- ⁴⁹ Lipkowski J., Ross P. N., in "Electrocatalysis" : "Hydrogen adsorption at metal surfaces" by Chritmann K., Wiley-VCH, **1998**.
- ⁵⁰ Bond G. C. "Catalysis by metals", Academic Press Inc, London, **1962**.
- ⁵¹ Litovchenko V. G., Efremov A. A., "The enhanced catalytic dissociation of adsorbed hydrogen containing molecules", *Condensed Matter Physics*, **1999**, 2, n°3 (19), 561.
- ⁵² Schlapbach L., "Surface properties and activation", in "Hydrogen in intermetallic compounds II", *Topics in applied physics*, Springer- Verlag, **1992**, 67, 37.
- ⁵³ El-Batanouny M., Strongin M., Williams G. P., "Relationship between electronic structure and hydrogen uptake kinetics", *Physical Review Letters*, **1981**, 46, n°4, 269.
- ⁵⁴ Buxbaum : <http://www.rebresearch.com/H2sol2.htm>
- ⁵⁵ Hurlbert R. C., Konecny J. O., "Diffusion of hydrogen through palladium", *The Journal of Chemical Physics*, **1961**, 34, 655.
- ⁵⁶ Ward T. L., Dao T., "Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes", *Journal of Membrane Sciences*, **1999**, 153, 211.
- ⁵⁷ Cheng Y. S., Peña M. A., Fierro J. L., Hui D. C. W., Yeung K. L., "Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture", *Journal of Membrane Sciences*, **2002**, 204, 329.
- ⁵⁸ Roa F., Block M. J., Way J. D., "The influence of alloy composition on the H₂ flux of composite Pd-Cu membranes", *Desalination*, **2002**, 147, 411.
- ⁵⁹ Kishimoto S., Inoue M., Yoshida N., Flanagan T., *Journal of chemical Society Faraday transaction 1*, **1986**, 82, 2175.
- ⁶⁰ Jayaraman V., Lin Y. S., "Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes", *Journal of Membrane Science*, **1995**, 104, 251.

- ⁶¹ Uemiyama S., Sato N., Ando H., Kude Y., Matsuda T., Kikuchi E., "Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube", *Journal of Membrane Science*, **1991**, *56*, 303.
- ⁶² Völkl J., Alefeld G., "Diffusion of hydrogen in metals" in , "Hydrogen in metals I", *Topics in applied physics*, Springer- Verlag, **1978**, *28*, 321.
- ⁶³ Lombard V., Eichner C., Albert M., *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1937**, *4*, 1276.
- ⁶⁴ Makrides A. C., "Absorption of hydrogen by silver-palladium alloys", *The Journal of Physical Chemistry*, **1964**, *68*, 2160.
- ⁶⁵ Uemiyama S., Kato W., Uyama A., Kajiwara M., Kojima T., Kikuchi E., "Separation of hydrogen from gas mixtures using supported platinum-group metal membranes", *Separation and Purification Technology*, **2001**, *22-23*, 309.
- ⁶⁶ Switendick A. C., "The change in electronic properties on hydrogen alloying and hydride formation", in , "Hydrogen in metals I", *Topics in applied physics*, Springer- Verlag, **1978**, *28*, 101.
- ⁶⁷ Peisl H., "Lattice strains due to hydrogen in metals, , in , "Hydrogen in metals I", *Topics in applied physics*, Springer- Verlag, **1978**, *28*, 53.
- ⁶⁸ <http://www.seg.etsmtl.ca/hbelisle/ets.htm>
- ⁶⁹ Pick M. A., Davenport J. W., Strongin M., Dienes G. J., "Enhancement of hydrogen uptake rates for Nb and Ta by thin surface overlayers", *Physical review Letters*, **1979**, *43*, n°4, 286.
- ⁷⁰ Davenport J. W., Dienes G. J., Johnson R. A., "Surface effects on the kinetics of hydrogen absorption by metals", *Physical review B.*, **1982**, *25*, n°4, 2165.
- ⁷¹ Uchida H., Fromm E., "Effect of palladium and oxygen layers on the hydrogen adsorption rate of tantalum films at 300 K", *Journal of the Less -Common Metals.*, **1983**, *95*, 153.
- ⁷² Uchida H., Fromm E., "Kinetics of hydrogen absorption by titanium, tantalum, tungsten, iron and palladium films with and without oxygen preabsorption at 300 K", , *Journal of the Less -Common Metals.*, **1983**, *95*, 139.
- ⁷³ Andrew P. L., Haasz A.A., "Effect of thin copper and palladium films on hydrogen permeation through iron", *Journal of the Less -Common Metals.*, **1991**, 172-174, 732.
- ⁷⁴ Rothenberger K. S., Howard B. H., Killmeyer R. P., Cugini A. V., Enick R. M., Bustamante F., Ciocco M. V., Morreale B. D., Buxbaum R. E., "Evaluation of tantalum-based materials for hydrogen separation at elevated temperatures and pressures", *Journal of Membrane Science*, **2003**, *218*, 19.
- ⁷⁵ Muetterties E. L., "Transition metal hydrides", New York, **1971**, 21.
- ⁷⁶ Flanagan T. B., Oates W. A., "The palladium-hydrogen system", *Annual Review of Material Science*, **1991**, *21*, 269.
- ⁷⁷ Feng F., Geng M., Northwood D. O., "Mathematical model for the plateau region of P-C isotherms of hydrogen-absorbing alloys using hydrogen reaction kinetics", *Computational Materials Science*, **2002**, *23*, 291.
- ⁷⁸ Roa F., Way J. D., McCormick R. L., Paglieri S. N., "Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation", *Chemical Engineering Journal*, **2002**, *4047*, 1.
- ⁷⁹ Bryden K. J., Ying J. Y., "Nanostructured palladium-iron membranes for hydrogen separation and membranes hydrogenation reactions", *Journal of Membrane science*, **2002**, *203*, 29.
- ⁸⁰ Fazle Kibria A. K. M., Sakamoto Y., "The effect of alloying of palladium with silver and rhodium on the hydrogen solubility, miscibility gap and hysteresis", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2000**, *25*, 853.
- ⁸¹ Uemiyama S., Matsuda T., Kikuchi E., "Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics", *Journal of Membrane Science*, **1991**, *56*, 315.

- ⁸² Holleck G. L., "Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys", *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, *74*, n°3, 503.
- ⁸³ Knapton A. G., "Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes : a review of high permeability materials", *Platinum Metal Review*, **1977**, *21*, 44.
- ⁸⁴ Li Y., Cheng Y.-T., "Hydrogen diffusion and solubility in palladium thin films", *International Journal of Hydrogen Energy*, **1996**, *21*, n°4, 281.
- ⁸⁵ Jun C.-S., Lee K.-H., "Preparation of palladium membranes from the reaction of Pd(C₃H₃)(C₅H₅) with H₂ : wet-impregnated deposition", *Journal of Membrane Science*, **1999**, *157*, 107.
- ⁸⁶ Li A., Liang W., Hughes R., "Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes", *Journal of Membrane Science*, **1998**, *149*, 259.
- ⁸⁷ Li A., Liang W., Hughes R., "Fabrication of dense palladium composite membranes for hydrogen separation", *Catalysis Today*, **2000**, *56*, 45.
- ⁸⁸ Mardilovich I. P., Engwall E., Ma Y. H., "Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes", *Desalination*, **2002**, *144*, 85.
- ⁸⁹ Ilias S., Su N., Udo-Aka U. I., King F. G., "Application of electroless deposited thin-film palladium composite membrane in hydrogen separation", *Separation Science and Technology*, **1997**, *32* (1-4), 487.
- ⁹⁰ Collins J. P., Way J. D., "Preparation and characterization of a composite palladium-ceramic membrane", *Industrial Engineering Chemistry Research*, **1993**, *32*, 3006.
- ⁹¹ Totsi S., Bettinali L., Castelli S., Sarto F., Scaglione S., Violante V., "Sputtered, electroless and rolled palladium-ceramic membranes", *Journal of Membrane Science*, **2002**, *196*, 241.
- ⁹² Morreale B. D., Ciocco M. V., Enick R. M., Morsi B. I., Howard B. H., Cugini A. V., Rothenberger K. S., "The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures", *Journal of Membrane Science*, **2002**, *5466*, 1.
- ⁹³ Han J., Kim I.-S., Choi K.-S., "High purity hydrogen generator for on-site hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2002**, *27*, 1043.
- ⁹⁴ Yildirim Y., Gobina E., Hughes R., "An experimental evaluation of high-temperature composite membrane systems for propane dehydrogenation", *Journal of Membrane Science*, **1997**, *135*, 107.
- ⁹⁵ Totsi S., Adrover A., Basile A., Camilli V., Chiappetta G., Violante V., "Characterization of thin wall Pd-Ag rolled membranes", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2003**, *28*, 105.

Chapitre 2

***Croissance métallique
sur support dense
par
la technique électroless***

CHAPITRE 2	45
2.1 PRINCIPE DES DÉPÔTS MÉTALLIQUES PAR ÉLECTROLESS.....	47
2.2 ACTIVATION DU SUBSTRAT.....	56
2.3 DÉPÔTS DE PALLADIUM	64
2.3.1 <i>Considérations électrochimiques</i>	64
2.3.2 <i>Mesures potentiométriques</i>	67
2.3.2.1 Mesures en l'absence de réducteur	68
2.3.2.2 Mesures de potentiel en présence du réducteur.....	77
2.3.3 <i>Cinétiques de dépôt</i>	86
2.3.3.1 Etude à concentration de palladium fixe, rapport $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ variable	89
2.3.3.2 Etude à rapport $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ fixe et concentration de palladium variable.....	92
2.3.3.3 Etude pour une quantité de palladium fixe, à volume variable	94
2.3.3.4 Calcul des vitesses de dépôt de palladium	96
2.3.3.5 Précipitation du bain et adhérence du dépôt.....	98
2.4 DÉPÔT D'ARGENT	102
2.4.1 <i>Mode opératoire</i>	102
2.4.2 <i>Résultats</i>	102
2.5 TRAITEMENTS THERMIQUES	105
2.6 CONCLUSION	106

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par le réseau PACO. Ce projet, intitulé MMC, portait sur le développement de membranes métalliques composites destinées à la purification de l'hydrogène. La solution étudiée dans le projet consiste à déposer une couche très mince d'un alliage de palladium sur un substrat métallique composite poreux servant à assurer la rigidité mécanique du système. Dans un premier temps, pour des raisons de facilité d'approvisionnement et de soudures, les études ont été menées sur des substrats d'acier inoxydable. Les chapitres 2 et 3 portent ainsi sur la réalisation de dépôts de palladium sur substrats d'inox, - dense, d'une part - afin de mieux cerner les données concernant les dépôts par la méthode électroless, puis poreux d'autre part dans le but de mettre au point une membrane sélective. En raison des problèmes rencontrés avec les substrats poreux commerciaux (taille de pore beaucoup trop élevée), nous avons dû aborder l'étude et l'élaboration de substrats mieux adaptés au dépôt d'une couche mince de palladium par la méthode électroless. Ceci est examiné dans le chapitre 4. Deux voies ont ainsi été étudiées : la réduction de la taille des pores du substrat d'inox poreux commercial par dépôt d'une couche poreuse en surface et par ailleurs, l'obtention directe d'un substrat poreux dont la taille de pore soit satisfaisante par mise en forme et frittage de particules de nickel. Les expériences réalisées sur ces nouveaux substrats sont moins détaillées car elles se basent sur les résultats obtenus avec les substrats d'inox. Enfin, le chapitre 5 expose des résultats préliminaires de mesures de perméabilité réalisées sur différents types de membranes à base de palladium.

2.1 Principe des dépôts métalliques par électroless

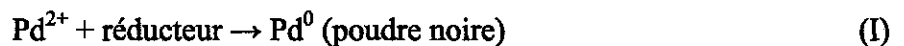
L'électroless est une méthode de dépôt chimique en milieu liquide. Son principe repose sur la réduction autocatalytique contrôlée d'un complexe de sel métallique métastable sur une surface cible :



Cette technique, contrairement à l'électrolyse, ne nécessite pas de courant. Le substrat à métalliser n'est donc lui-même pas forcément métallique. Par ailleurs, contrairement à d'autres méthodes de dépôt comme la PVD (Physical Vapor Deposition : sputtering ou décharge plasma) ou la CVD (Chemical Vapor Deposition), cette méthode n'est pas directionnelle : le sel métallique est en

solution et entre directement en contact avec toute la surface du substrat à recouvrir. On peut donc métalliser des pièces de toute géométrie possible.

Les premiers dépôts métalliques brillants d'alliage nickel/phosphore ont été obtenus par Breteau en 1911 ¹. Puis, le premier brevet concernant le dépôt de nickel par électroless a été déposé en 1916 par Roux ². Toutefois, ces bains d'électroless se décomposaient spontanément. C'est en 1946 que Brenner et Riddell ³ décrivent un bain d'électroless de nickel stable et sans contaminant. Les premières études concernant les bains de palladium ont été faites par Rhoda ⁴ en 1958. La réaction globale de réduction du palladium est la suivante :



La technique de dépôt par électroless est utilisée dans divers domaines comme l'électronique, la bijouterie ou la miroiterie ⁵ :

En électronique, le cuivre est déposé par cette méthode afin de connecter entre elles les deux faces d'un circuit imprimé. Le nickel est quant à lui utilisé comme couche protectrice. Le rôle protecteur de ce métal est aussi mis à profit sur des objets en acier de forme complexe type vannes, pompes ou compresseurs qu'il est difficile de recouvrir par électrolyse. L'électroless est donc largement mise à contribution.

En bijouterie, l'or - qui est connu pour sa résistance à la corrosion - est déposé par électroless sous forme d'une fine couche protectrice. Enfin, en miroiterie, cette technique est utilisée pour déposer l'argent composant la surface des miroirs.

● Sensibilisation et activation

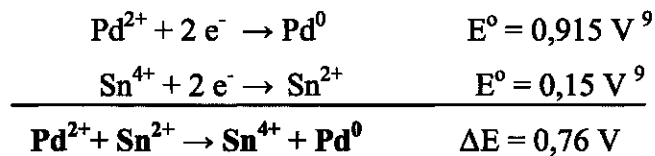
Le dépôt de palladium par électroless se fait à la surface du substrat, d'autant plus facilement que celui ci aura préalablement été activé. L'activation consiste à recouvrir la surface du substrat de petits noyaux de palladium qui vont ensuite servir de "germes" autour desquels va venir réagir le sel de palladium et ainsi croître la couche métallique.

Cette étape sert d'initiation mais intervient également beaucoup sur la rugosité, l'uniformité et l'adhérence du dépôt ultérieur.

La méthodologie la plus communément utilisée consiste en deux étapes : une étape de sensibilisation (par le chlorure d'étain) et une étape d'activation (par le chlorure de palladium). Pratiquement, l'échantillon est placé successivement dans un bain de sensibilisation et dans un bain d'activation. Cette séquence est répétée entre quatre et dix fois.

Lors de la sensibilisation, l'échantillon est mis en présence de chlorure d'étain (SnCl_2) et d'acide chlorhydrique. Les ions Sn^{2+} s'adsorbent à la surface du substrat. Un rinçage à l'eau distillée entraîne leur hydrolyse partielle. L'espèce $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ adhère alors au support. Un excès d'ions Sn^{2+} à la surface du support peut entraîner la formation d'une couche très friable tandis qu'un défaut d'ions Sn^{2+} conduit à une répartition inhomogène des noyaux de palladium ⁶. Par ailleurs, d'après Keuler et al. ⁷, la préparation de la solution d'étain joue un rôle : si le sel métallique est dissous dans l'eau distillée avant d'y ajouter l'acide chlorhydrique, on obtient une solution colloïdale qui favorise une concentration élevée d'étain à la surface du substrat. Par contre, si le sel d'étain est dissous dans l'acide concentré avant l'ajout de l'eau, on obtient une solution vraie et une concentration d'étain en surface de l'échantillon plus faible.

L'activation du support a lieu lors de la réaction redox entre les ions stanniques en surface et les ions palladium du bain ⁸ :



L'étain n'agit pas seulement comme agent réducteur des ions Pd^{2+} mais il stabilise les petits noyaux de palladium lorsqu'ils se forment via une forte adsorption Sn^{4+} . La couche d'activation est ainsi principalement formée d'atomes de palladium et de $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Cohen ¹⁰ a étudié la sensibilisation de films par spectroscopie Mössbauer et a ainsi démontré que la quantité d'étain présente en surface est la même avant et après l'activation par le palladium, mais que les ions Sn^{2+} ont été transformés en ions Sn^{4+} . Par ailleurs, il montre que **les étapes de sensibilisation et d'activation doivent se suivre rapidement dans le temps** car exposé à l'air, l'étain s'oxyde formant une couche imperméable sur laquelle le palladium ne se dépose plus. En effet, les ions divalents Sn^{2+} ne lui seraient alors plus accessibles.

En ce qui concerne l'uniformité des dépôts et le rôle joué par l'étape de sensibilisation, les études de Feldstein ¹¹ montrent qu'il faut utiliser une solution de sensibilisation assez concentrée en acide et dans laquelle on aura rajouté des ions Sn^{4+} .

Le Tableau 1 présente les modes d'activations utilisés par différents auteurs. Le chlorure d'étain est systématiquement utilisé lors de l'étape de sensibilisation, par contre, le sel de palladium utilisé lors de l'étape d'activation diffère. Dans certains cas, il s'agit de chlorure de palladium (symbolisé dans le Tableau 1 par Cl) et dans d'autres, de nitrate de palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (symbolisé par N).

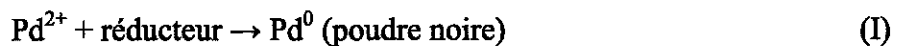
réf.	12	10	11	13	14	7	6	15	16	17
Sensibilisation										
SnCl ₂ -2H ₂ O g.L ⁻¹	16	10	30	1	1	1	1	1,1	1	5
HCl (8N) 35 % ml.L ⁻¹	100	10	50	1	25	1	1		2,5	1
Activation	Cl			N	Cl	N	Cl	Cl	N	Cl
Pd complexé g.L ⁻¹	0,1			0,168	0,09	0,056	0,1	0,9	0,1	0,1
HCl (8N) 35 % ml.L ⁻¹	8			1	25	1	1		2,5	1

Tableau 1 : Comparatif des bains de sensibilisation et d'activation utilisés par différents auteurs

Les travaux de Yeung et al. ¹⁸ montrent l'importance de ces étapes de sensibilisation et d'activation sur le dépôt ultérieur de palladium : sans activation, le temps d'initiation de la réaction d'électroless est de 20 à 45 minutes, alors qu'il est nul pour une surface préalablement activée. Enfin, la distribution des noyaux catalytiques doit être dense et uniforme afin d'obtenir une couche de palladium régulière.

• **Réactions d'oxydo réduction**

Comme nous l'avons vu précédemment, l'équation générale de réduction du palladium s'écrit :



Cette équation peut être remplacée par la suivante, selon les conditions opératoires ⁴ :



Pratiquement, selon les conditions du bain d'électroless, la première réaction peut avoir lieu, entraînant la décomposition du bain. Par contre, en activant la surface à recouvrir et en utilisant un complexe de palladium stabilisé, c'est la seconde réaction qui aura lieu.

Dans le procédé d'électroless, le facteur le plus important est donc le complexe de palladium. La stabilité de ce complexe doit être telle qu'il ne se réduise pas rapidement sous forme de poudre de palladium mais qu'il forme lentement une couche adhérent à la surface cible.

Différents sels de palladium sont utilisés : PdCl₂ ⁴ ou Pd(NO₃)₂ ¹⁹ qui sont ensuite convertis en Pd(NH₃)₄²⁺ par addition d'ammoniaque. Une solution concentrée de NH₄OH stabilise le bain, maintient le pH et sert de solvant en formant les complexes aminés du palladium.

La réaction de réduction du complexe de palladium est donnée par l'équation (III). Les électrons sont transférés aux îlots de palladium et utilisés pour la décomposition du complexe $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ en ammoniac et Pd^0 . Le palladium se dépose ainsi autour des îlots en formant une couche dense et uniforme.

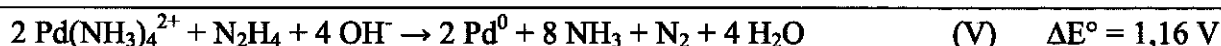


Les électrons sont apportés par un agent réducteur, en général de l'hydrazine^{4, 6, 7, 8} ou de l'hypophosphite de sodium^{20, 21, 22}.

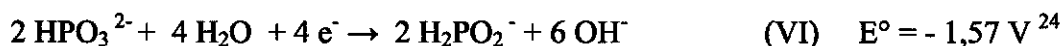
- Réduction par l'hydrazine :



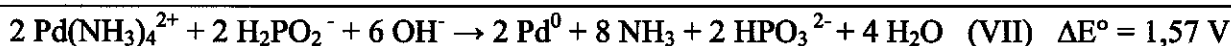
d'où la réaction globale :



- Réduction par l'hypophosphite de sodium :



d'où la réaction globale :



Les travaux de Cheng et Yeung²⁵ ont porté sur la comparaison de ces deux réducteurs. Ils en concluent que la cinétique de dépôt du palladium en présence d'hydrazine est plus rapide, mais que le rendement global du dépôt est moins bon qu'en présence d'hypophosphite de sodium. Par ailleurs, le dépôt en présence d'hydrazine est homogène et adhérent alors que dans le cas de l'hypophosphite de sodium, le palladium se décolle. Enfin, la réduction du sel de palladium par l'hypophosphite de sodium produit une couche métallique contenant entre 1,52 et 1,73 % massique de phosphore²¹ si le pH de la solution n'est pas suffisamment élevé. Les produits de la réduction par l'hydrazine sont quant à eux facilement éliminés. Le réducteur préférentiellement utilisé est donc l'hydrazine.

* valeur calculée à partir des données de complexation du palladium présentées dans le paragraphe 2.3.1

● **Facteurs cinétiques**

Différents facteurs influent sur la cinétique du dépôt de palladium par électroless. Nous allons rapidement voir les principaux.

Effet de la température du bain

La température optimale se situe entre 40 et 70°C. La vitesse du dépôt augmente en même temps que la température mais le bain se décompose spontanément à partir de 70°C. Govind et al.²⁶ ont réalisé des expériences à 23, 40 et 48°C et ils obtiennent un dépôt de respectivement 3,7; 5,5 et 5,9 mg.cm⁻² de palladium sur poreux d'argent en 33 heures de bain à partir de concentrations et volumes identiques.

Effet de la concentration en palladium

La vitesse de dépôt augmente linéairement avec [Pd²⁺] pour atteindre un plateau à la concentration de 0,04 mol.L⁻¹ soit 4,3 g.L⁻¹.

On définit l'efficacité du dépôt comme étant le rapport E :

$$E = \frac{\text{quantité de palladium déposée}}{\text{quantité de palladium présente dans le bain}}$$

Yeung et al.¹⁸ ont montré que - à concentration d'hydrazine fixe - l'efficacité diminue lorsque la quantité de palladium dans le bain augmente. La concentration en hydrazine est donc le facteur limitant.

Toutefois, si elle est trop élevée, il y a précipitation massive du bain et le dépôt est faible. D'autre part, l'hydrazine se décompose rapidement en présence de palladium : pour un bain contenant 10 mM de N₂H₄, 20,5 mM de Pd²⁺ et 9,8 M de NH₄OH, en 10 minutes, 33 % de N₂H₄ sont consommés et en 40 minutes, 50 % ont été consommés. Une bonne solution consiste à ajouter l'hydrazine en plusieurs fois. Par exemple, avec [Pd] = 10,2 mM, [N₂H₄] = 10,2 mM ajoutée en une seule fois, E = 0,65 contre E = 0,78 avec les mêmes concentrations mais en ajoutant l'hydrazine en deux fois.

Effet du rapport hydrazine/palladium

Plus le rapport hydrazine/palladium augmente, plus la vitesse de dépôt est élevée. Un plateau est atteint pour un rapport molaire hydrazine/palladium de 0,5, ce qui est en accord avec l'équation V.

Effet de la durée du bain

La vitesse de dépôt du palladium décroît avec la durée du bain ; il apparaît donc inutile de prolonger le bain au delà de 4 heures. Selon Yeung et al. ¹⁸, la vitesse est constante et de $1,5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ durant les vingt premières minutes puis diminue.

Effet de la concentration en NH_4OH

Plus la concentration en ammoniacque augmente, plus la vitesse de dépôt diminue. Toutefois, à trop faible concentration, le palladium est directement réduit en solution et le bain se décompose. Il est donc nécessaire de maintenir une concentration minimale - de 9,8 M dans le cas de Yeung et al. ¹⁸ Quant à elles, les études de Rhoda ⁴ ont été réalisées pour des concentrations variant entre 0,25 et 13,8 M. Il n'a pas montré de relation proportionnelle entre la concentration en NH_4OH et la vitesse du dépôt. C'est seulement au delà de 5 M qu'il note une augmentation significative de la vitesse.

Autres contributions

L'utilisation d'agent stabilisateur du bain, tel l'Éthylène Diamine Tétracétique Acide semble être un facteur améliorant de même que l'agitation du bain entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt. Toutefois, il n'existe pas d'étude quantitative de l'effet de l'EDTA ou de l'agitation.

Li et al. ²⁷ utilisent une méthode pour consolider leur dépôt. Elle consiste à faire circuler 3 M de NaCl à travers la membrane pendant 10 heures.

Le Tableau 2 récapitule les conditions opératoires proposées dans la littérature. Le sel de palladium utilisé dans tous les cas est PdCl_2 sauf dans les travaux de Shu ¹³.

La dernière colonne répertorie très succinctement les résultats obtenus : la durée (t) du ou des bain(s) si elle est indiquée par les auteurs, l'épaisseur du dépôt obtenue et si l'étanchéité du dépôt a été démontrée (♣).

références	Pd mol.L ⁻¹	Na ₂ EDTA g.L ⁻¹	NH ₄ OH ml.L ⁻¹	N ₂ H ₄ mol.L ⁻¹	T °C	pH	durée du bain, épaisseur du dépôt
⁴ Rhoda 1958	0,04	8	600	0,02	60		t = 2 h, e = 3,5 µm
²⁸ Uemiya 1988	0,03	67,2	770	0,0001			17 bains d'1 h, e = 13 µm, ♣
¹³ Shu 1993	0,02 Pd(NO ₃) ₂	40,1	198	0,0056	60	10,4	t = 20 h, e = 15 µm
²⁹ Collins 1993	0,03	70	390	0,01	70	11	t = 5h30, e = 11 µm ♣
³⁰ Mardilovich 1996	0,02	40,1	198	0,0056	60	10,4	e = 19 µm ♣
¹⁴ Ilias 1997	0,03	40	290	0,01	25	11	t = 30 min, e = 8 µm ♣
²⁷ Li 1998	0,02	67,2	350	0,005	60	11,2	t = 30 h, e = 10 µm ♣
¹⁸ Yeung 1999	0,02	76	650	0,01	50		vitesse 1,5 µm.h ⁻¹ ♣
³¹ Wu 2000	0,02	50	350	0,01	65	11	e = 0,3 µm
¹⁶ Souleimanova 2000	0,02	67	650	0,004	50		e = 2,5 µm
³² Hou 2003	0,02				40		7 bains de 2 h, e = 5,5 µm ♣

Tableau 2 : Modes opératoires utilisés pour le dépôt de palladium par la méthode électroless

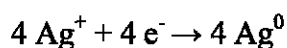
Dans la majorité des travaux, la concentration en ions palladium utilisée est de 0,02 M, double de celle d'hydrazine.

• Cas de l'électroless de l'argent

Comme nous l'avons vu précédemment, il est nécessaire de réaliser un alliage de palladium et d'argent. Pour cela, l'argent est déposé selon la méthode dite du sel de Rochelle ³³.

Le sel d'argent est réduit par le tartrate double de sodium et de potassium tétra hydraté

(K⁺ OOCCH(OH)CH(OH)COO⁻ Na⁺ - 4H₂O) :



Traitement thermique

Afin de réaliser l'alliage de palladium et d'argent, il est nécessaire qu'un des deux métaux diffuse au sein de l'autre. Or l'agitation thermique ⁶ au sein d'un métal devient très importante lorsque la température Tamman de celui-ci est atteinte (elle est définie comme la moitié de sa température de fusion en Kelvin). Si deux métaux sont en contact, l'agitation thermique augmente de façon importante la mobilité des atomes et leur capacité à diffuser. Dans le cas de l'alliage de palladium/argent, les températures de fusion sont les suivantes :

- palladium $T_{\text{fus}} = 1554,9^{\circ}\text{C}$ soit une température Tamman de 914 K (641°C)

- argent $T_{\text{fus}} = 961,78^{\circ}\text{C}$ soit une température Tamman de 617 K (344°C)

Dès 350°C , les atomes d'argent vont donc diffuser au sein de la couche de palladium.

Cheng et al. ¹⁵ réalisent un recuit bien que leur membrane ne soit composée que d'une couche de palladium. En effet, cela augmente la perméabilité vis à vis de l'hydrogène. Le recuit a lieu sous atmosphère d'hydrogène durant 8 heures à 350 et 450°C . La membrane recuite à 350°C donne de meilleurs résultats que celle recuite à 450°C .

Uemiya et al. ³⁴ procèdent différemment en traitant leur membrane durant 12 h sous argon à 500°C .

Enfin, Yeung et al. ³⁵ codéposent du palladium et de l'argent sur de la céramique qu'ils recuisent ensuite sous hydrogène à 400°C pendant deux heures.

Préparation des échantillons

Quel que soit le dépôt métallique envisagé, il est nécessaire de nettoyer le support avant toute opération. D'une part, cela permet une meilleure adhérence de la couche métallique sur le substrat. D'autre part, lorsque la température augmente, cela évite certaines fractures de la couche qui seraient dues à des impuretés.

Quelques modes de nettoyage sont présentés ci après en fonction du type de support à recouvrir :

- verre : trichloréthylène, éthanol

- alumine : solution alcaline aux ultrasons, eau déionisée, puis isopropanol ou ammoniac, isopropanol puis eau ou soude à ébullition suivie d'un rinçage ou acide chlorhydrique, soude et rinçage à l'eau

- inox : tétrachlorométhane aux ultrasons ou soude puis acétone ou ammoniac, puis isopropanol, puis rinçage à l'eau ou solution alcaline aux ultrasons, rinçage à l'eau, suivi d'un rinçage à l'isopropanol

- argent : eau ajoutée d'acide à ébullition pendant 10 minutes

• Conclusion

Du fait de sa simplicité de mise en œuvre et de l'immense diversité des supports envisageables, l'électroless est largement utilisée dans la fabrication de membranes de purification de l'hydrogène. Les substrats sur lesquels le palladium et l'argent sont déposés peuvent être des métaux (acier ^{6, 13, 19}, cuivre ²¹, argent ²⁶), des céramiques ^{14, 17, 29} et même du macor, du verre ^{15, 16, 18, 28} ou des plastiques ⁸.

Cette technique de dépôt a été utilisée dans les travaux présentés ici pour l'élaboration de membranes à base de palladium supportées par un substrat métallique. Dans un premier temps, l'influence de divers paramètres a été étudiée en utilisant des substrats métalliques denses. Puis, des substrats poreux ont servi de support à la croissance métallique afin de réaliser des filtres à hydrogène.

Dans ce chapitre sont présentés les résultats obtenus avec des supports denses, en acier inoxydable. Il s'agit de pièces d'inox dense d'épaisseur 0,3 mm, préalablement nettoyées aux ultrasons en présence d'ammoniaque puis d'acétone.

2.2 Activation du substrat

Préalablement au bain d'électroless, que ce soit d'argent ou de palladium, il est nécessaire d'activer le support à recouvrir. Celui-ci est donc sensibilisé et activé par un certain nombre de séquences de bains de chlorure d'étain et de chlorure de palladium. Pour cela, des plaques d'inox de dimensions 50 x 17,5 x 0,3 mm³ sont plongées simultanément dans chacune des solutions suivantes :

- bain de sensibilisation - pour 1 L de solution :
 - SnCl₂ 1 g
 - HCl à 35 % 1 ml
 - H₂O distillée
- rinçage H₂O distillée
- bain d'activation - pour 1 L de solution :
 - PdCl₂ 0,1 g
 - HCl à 35 % 1 ml
 - H₂O distillée
- rinçage H₂O distillée contenant HCl à 35 % 1 ml.L⁻¹
- rinçage H₂O distillée

Le nombre de séquences utilisées dans la littérature varie entre 1 et 10 : les premiers travaux portant sur l'électroless comportaient une seule séquence de sensibilisation/activation ^{36,37}. Depuis, les travaux plus récents rapportent que le mode opératoire de sensibilisation/activation ne comporte plus une seule séquence mais dix ^{38, 13, 39}. Nous nous sommes donc intéressés au nombre de séquences de sensibilisation/activation et à leur effet. Des plaques d'inox ont ainsi été sensibilisées/activées entre zéro et huit fois. Le dépôt ainsi réalisé a été suivi par diffraction des rayons X.

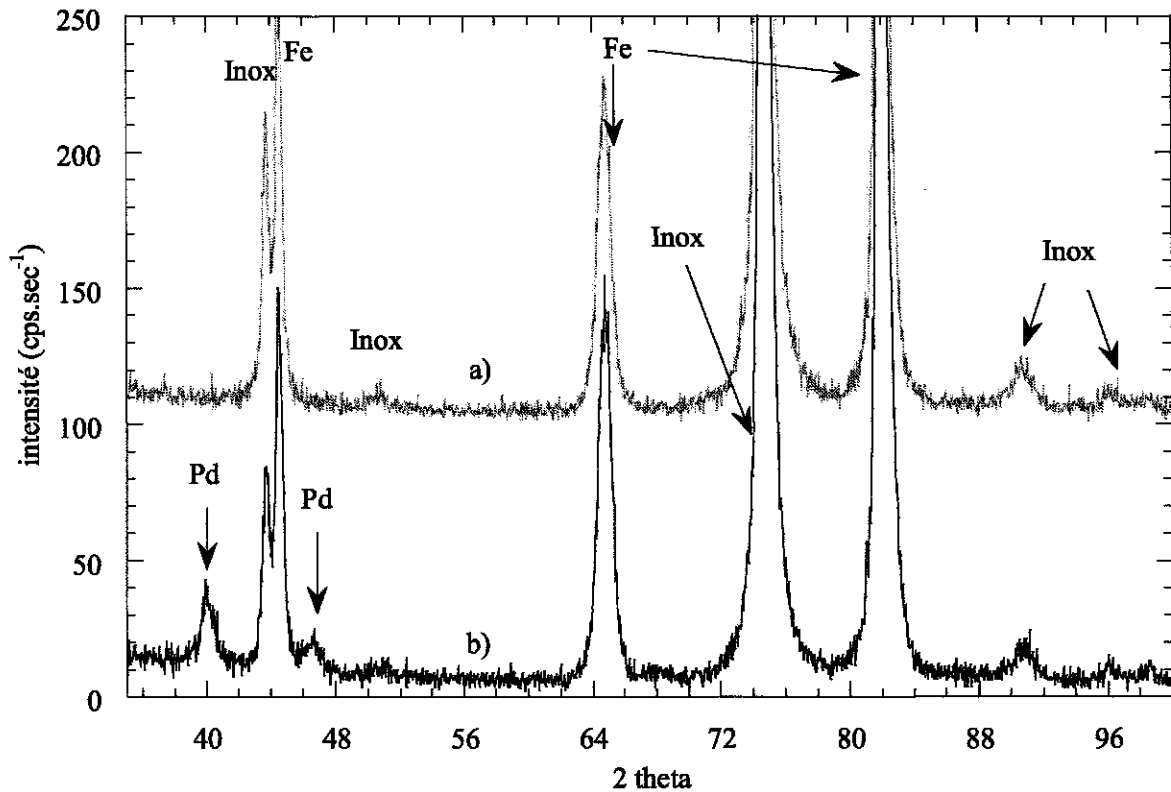


Figure 1 : Diagrammes de diffraction (λ 1,54 Å, pas de 0,04 à 2 sec par pas) d'échantillons d'inox a) avant sensibilisation/activation et b) après 6 cycles de sensibilisation/activation

La Figure 1 présente les diagrammes de diffraction d'un échantillon non activé et d'un échantillon traité par 6 cycles de sensibilisation/activation. Le premier présente les raies de diffraction indexées dans le Tableau 3.

angle 2 theta	intensité (cps.sec ⁻¹)	indexation
43,703	131	inox (1 1 1) [*]
44,533	206	fer (1 1 0) [*]
50,635	7	inox (2 0 0)
64,747	172	fer (2 0 0)
74,773	672	inox (2 2 0)
82,064	493	fer (2 1 1)
90,643	20	inox (3 1 1)
96,199	7	inox (2 2 2)

Tableau 3 : Indexation des pics de diffraction de l'inox vierge

L'inox utilisé présente donc un diagramme composé des raies de diffraction de l'alliage d'inox et des raies de diffraction du fer.

Le diagramme de l'échantillon après 6 cycles de sensibilisation/activation présente les raies indexées dans le Tableau 4.

angle 2 theta	intensité (cps.sec ⁻¹)	indexation
40,034	33	palladium (1 1 1) [*]
43,684	96	inox (1 1 1)
44,514	181	fer (1 1 0)
46,487	14	palladium (2 0 0)
51,01	51	inox (2 0 0)
64,743	197	fer (2 0 0)
74,755	577	inox (2 2 0)
82,043	567	fer (2 1 1)
90,663	18	inox (3 1 1)
96,354	6	inox (2 2 2)

Tableau 4 : Indexation des pics de diffraction de l'inox activé/sensibilisé 6 fois

^{*} fiche 33-0397 JCPDF- International Centre for diffraction Data, 1997.

^{*} fiche 06-0696 JCPDF- International Centre for diffraction Data, 1997.

On distingue de nouvelles raies, dues à la présence de palladium à la surface du substrat. Chaque échantillon a ainsi été analysé et quel que soit le nombre de cycles, le palladium apparaît. L'aire des pics de diffraction du palladium a été calculée et reportée sur la Figure 2.

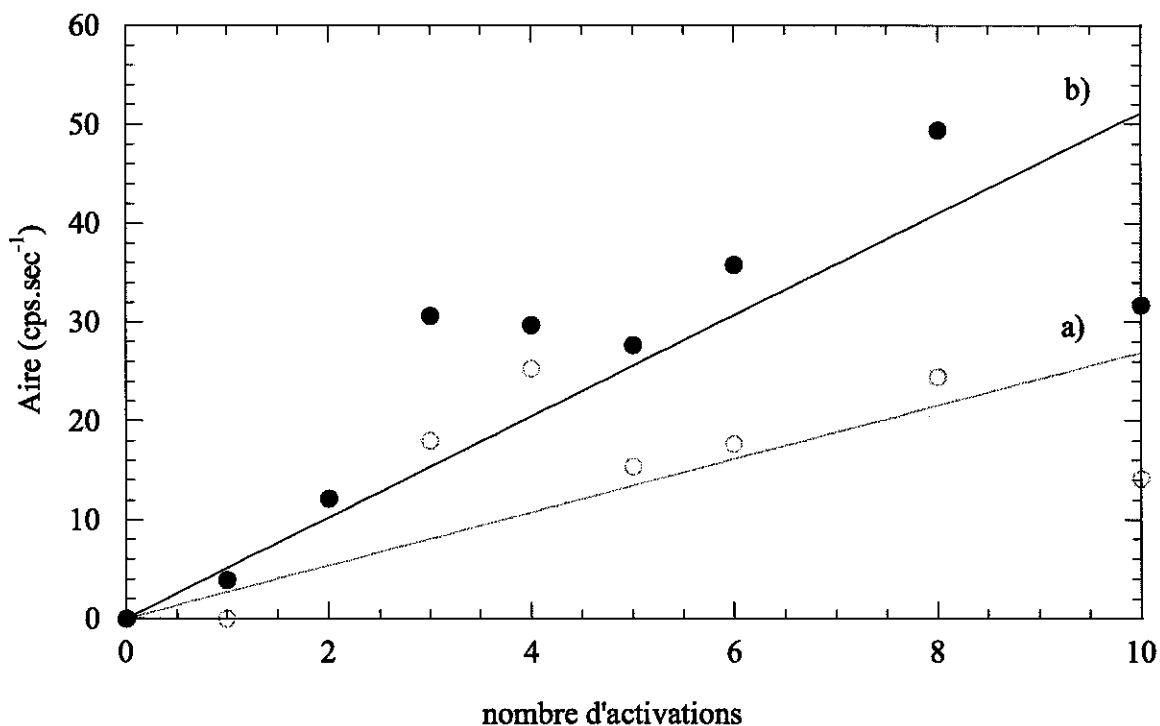


Figure 2 : Aires des pics de diffraction du palladium à $2\theta = a) 46,5$ et $b) 40,01$ en fonction du nombre de bains de sensibilisation/activation

Il apparaît sur le graphique que l'aire relative des pics du palladium augmente approximativement linéairement avec le nombre de séquences sensibilisation/activation. Cela signifie qu'en augmentant le nombre de séquences, la quantité de palladium déposée en surface du substrat augmente.

Afin de vérifier visuellement l'état de surface des substrats, ils ont été observés en MEB et les clichés obtenus sont présentés ci après.

* fiche 46-1043 JCPDF- International Centre for diffraction Data, 1997.

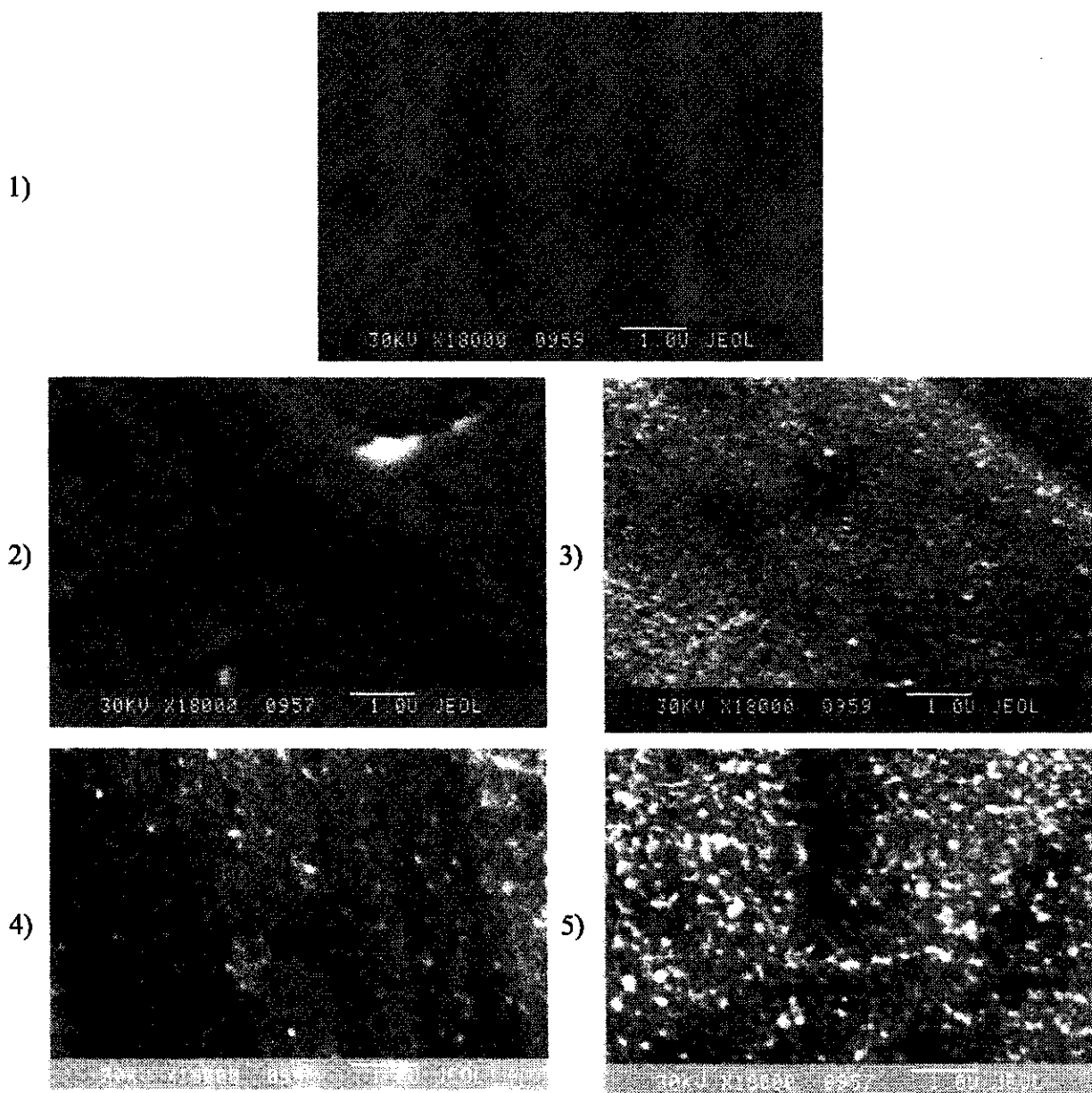


Figure 3 : Photographies au MEB d'échantillons d'inox 1) non activé, 2) activé 1 fois, 3) activé 4 fois, 4) activé 6 fois et 5) activé 8 fois

La surface de l'échantillon non activé 1) est régulière et uniformément grise. Celle de l'échantillon activé une fois 2) présente une surface qui n'est pas aussi régulière, on distingue de petites tâches blanches qui ne sont pas très nettes. Après 4 séquences d'activation, le cliché du support 3) présente des tâches blanches et rondes, uniformément réparties. Ce sont les nodules de palladium que l'on distingue du substrat d'inox. Ces nodules se retrouvent sur le cliché de l'échantillon activé 6 fois 4) mais leur taille semble plus importante. Enfin, le dernier cliché présente des nodules de palladium dont la taille commence à devenir clairement plus importante. Il semble donc qu'au fur et à mesure

des séquences de sensibilisation/activation, le nombre de nodules de palladium présents en surface augmente puis que ces nodules croissent en taille.

On pourrait estimer la qualité des cristallites de palladium (taille, degré de cristallisation) à partir des largeur de raies, par exemple au moyen d'un tracé de la courbe de Williamson-Hall. Mais ce tracé est difficile car le nombre de pics de diffraction est faible. Toutefois, il semble que la taille des domaines de diffraction des nodules de palladium des échantillons soit en moyenne de 3 à 4 nm sauf dans le cas de l'échantillon activé 8 fois où le calcul donne 21 nm. La taille de 3-4 nm est en accord avec la valeur de 4 nm de Sard R. après un cycle de sensibilisation/activation³⁷. Shu et al.¹³ obtiennent des particules de palladium de 50 nm après dix séquences de sensibilisation/activation, de même que Souleïmanova et al.⁴⁰ Ces valeurs sont en accord avec la plage de 20 à 80 nm donnée par Yeung et al.⁴¹ et dans laquelle se situe l'échantillon activé 8 fois.

Ces nodules de palladium vont ensuite servir à catalyser le dépôt électroless ; il est donc important qu'ils soient uniformément répartis à la surface du substrat. Par contre, la répétition des séquences semble augmenter leur taille, ce qui ne paraît pas être un facteur propice à la formation ultérieure d'une couche métallique mince et uniforme. En effet, plus ces nodules seront grands et plus la surface deviendra irrégulière. Un nombre de séquences de 6 a donc été choisi car il permet d'obtenir suffisamment de nodules de palladium, de taille moyenne.

Les séquences de bains de sensibilisation et d'activation permettent donc effectivement de déposer une couche d'accroche avant électroless sous la forme de nodules de palladium. Le nombre de séquences est fixé à six, en accord avec les résultats de Collins et al.⁴²

Nathalie Sanz (PMC) a réalisé des images à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) d'un échantillon d'inox uniquement sensibilisé et d'un échantillon sensibilisé et activé six fois.

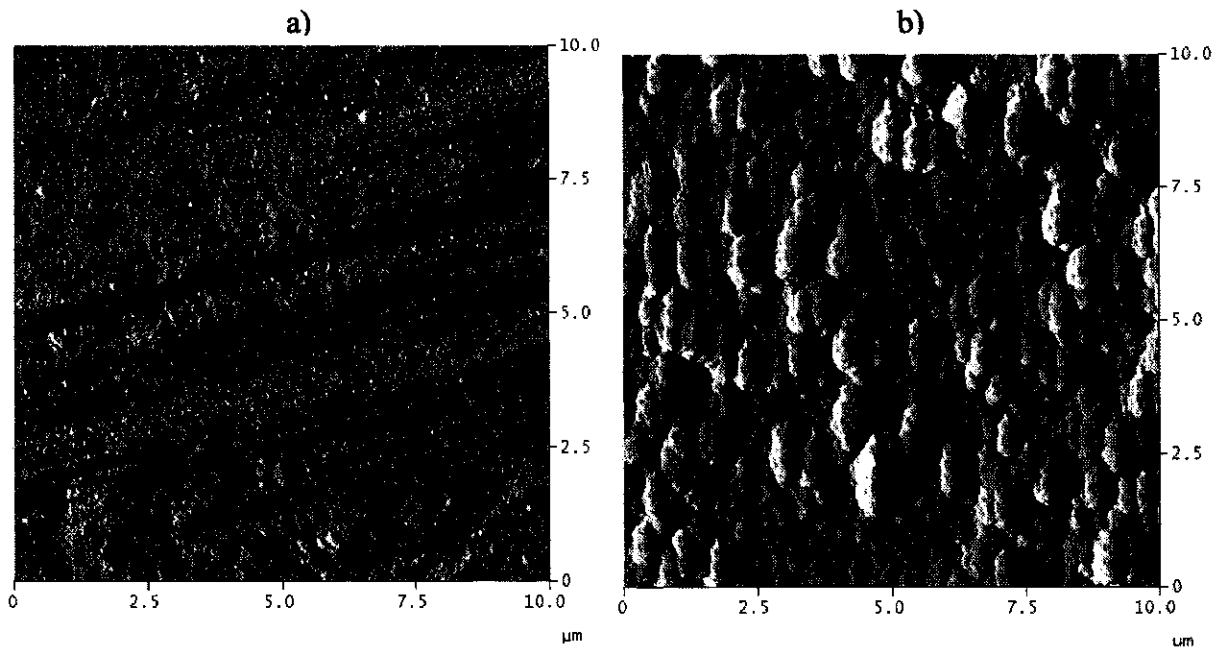


Figure 4 : Imageries AFM du support d'inox a) sensibilisé b) sensibilisé et activé 6 fois

La surface de l'échantillon sensibilisé – c'est à dire uniquement trempé dans le bain de chlorure d'étain – présente de petits amas sphériques dont le diamètre est situé entre 36 et 46 nm. Ce sont certainement des nodules d'oxyde d'étain rapidement formés par oxydation des ions Sn^{2+} au contact de l'air ⁴³. Par ailleurs, le substrat présente une rugosité initiale de 95 nm. L'image de l'échantillon sensibilisé et activé 6 fois est difficile à interpréter étant donnée la rugosité initiale du substrat combinée avec la taille importante des nodules. Elle semble être une convolution de la taille des nodules déposés et de la pointe AFM.

Deux types d'échantillons ont été ainsi comparés lors du dépôt de palladium par électroless : l'un non traité et l'autre ayant préalablement été traité par 6 cycles de sensibilisation/activation. La composition exacte du bain est décrite dans la partie 2.3. Deux concentrations en sel de palladium ont été ici utilisées : 0,0139 M et 0,0278 M. L'échantillon - préalablement traité ou non - est placé dans un bain d'électroless de palladium durant 2h30. L'efficacité est calculée par le rapport de la quantité de palladium déposée sur la quantité de palladium présente dans le bain. Les résultats sont regroupés sur la Figure 5.

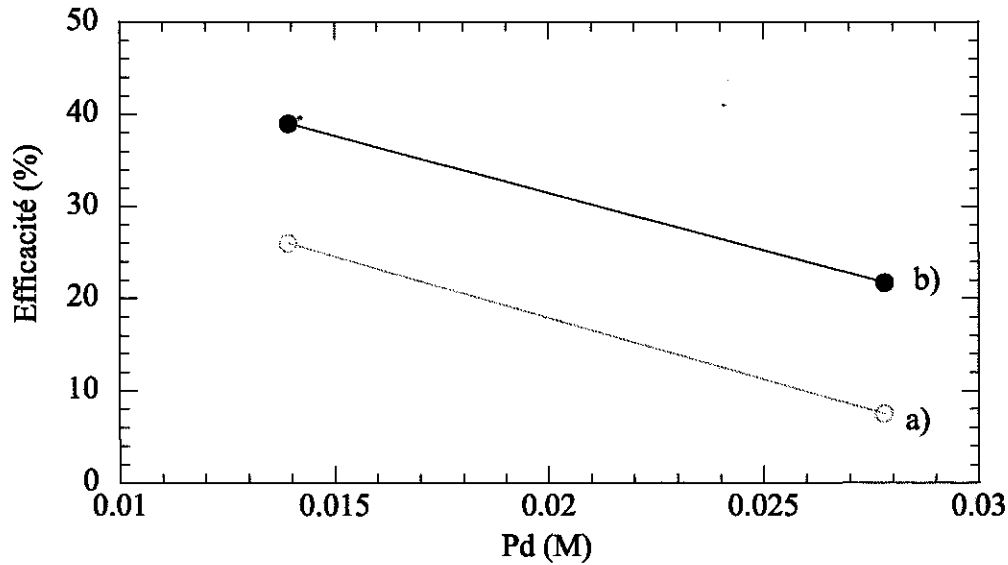


Figure 5 : Effet de l'activation sur l'efficacité en fonction de la concentration en palladium : a) inox dense non activé et b) inox dense activé

Tous paramètres étant égaux, l'efficacité du dépôt de palladium est plus élevée lorsque le substrat a été préalablement activé : on améliore entre 1 fois et demi et trois fois l'efficacité du bain avec un support activé. Le même effet est observé par Yeung et al.⁴¹ et Shu et al.¹³ dont l'efficacité du bain est respectivement multipliée par 1,3 et 2 lorsque le support a été préalablement activé.

La présence de noyaux de palladium à la surface du substrat a donc bien un effet activateur sur la réduction des ions Pd^{2+} en Pd^0 . Cet effet est également observé lors des dépôts d'argent.

Dans la suite des travaux, le protocole de sensibilisation/activation (6 cycles) est donc systématiquement suivi avant de réaliser tout dépôt électroless, de palladium comme d'argent.

2.3 Dépôts de palladium

2.3.1 Considérations électrochimiques

La réussite d'un dépôt par électroless est entièrement dépendante de la stabilité du bain, en particulier des ions Pd^{2+} . En l'absence d'agent stabilisateur, la réaction mise en jeu est la suivante :



Le potentiel du couple peut être calculé à 25°C et pour $[\text{Pd}^{2+}] = 0,0139 \text{ mol.L}^{-1}$ grâce à la relation de Nernst :

$$E_{\text{Pd}} = E_{\text{Pd}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\text{Pd}^{2+})$$

On obtient $E_{\text{Pd}} = 0,859 \text{ V}$.

Le réducteur utilisé est l'hydrazine, dont les deux formes acido-basiques correspondent aux équations suivantes :



Le pKa du couple $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2\text{H}_4$ est de 8,1. Si le pH de la solution est inférieur à 8,1, ce sera la réaction (VIII) qui aura lieu alors que si le pH est supérieur à 8,1, c'est la réaction (IV) qui sera mise en jeu. Les potentiels sont calculés pour $[\text{N}_2\text{H}_4] = 5,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- à $\text{pH} < 8,1$, le potentiel est donné par l'équation suivante :

$$E_{\text{N}_2\text{H}_5^+} = E_{\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^5}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \right)$$

On a $K_a = ([\text{N}_2\text{H}_4] [\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{N}_2\text{H}_5^+]$ d'où $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = ([\text{N}_2\text{H}_4] [\text{H}_3\text{O}^+]) / K_a$

$$E_{\text{N}_2\text{H}_5^+} = E_{\text{N}_2\text{H}_5^+}^0 - 0,06 \text{ pH} - 0,015 \text{ pKa} - 0,015 - 0,015 \log [\text{N}_2\text{H}_4]$$

$$E_{\text{N}_2\text{H}_5^+} = -0,333 - 0,06 \text{ pH}$$

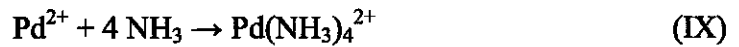
- à pH > 8,1, le potentiel est donné par l'équation suivante :

$$E_{\text{N}_2\text{H}_4} = E_{\text{N}_2\text{H}_4}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{[\text{N}_2\text{H}_4] [\text{OH}^-]^4} \right)$$

$$E_{\text{N}_2\text{H}_4} = E_{\text{N}_2\text{H}_4}^0 - 0,015 \log [\text{N}_2\text{H}_4] + 0,06 (14 - \text{pH})$$

$$E_{\text{N}_2\text{H}_4} = - 0,286 - 0,06 \text{ pH}$$

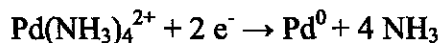
Le pouvoir réducteur de l'hydrazine est donc beaucoup plus fort en milieu basique. C'est pourquoi l'ammoniaque est utilisée. Il faut alors prendre en compte la formation d'un complexe entre les ions palladium et l'ammoniaque. En considérant celui qui est décrit dans la littérature, on a :



La constante de stabilité de ce complexe est :

$$\beta_4 = [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] / ([\text{Pd}^{2+}] [\text{NH}_3]^4) \text{ avec } \log \beta_4 = 30,5^{44}$$

Ce n'est donc plus simplement l'ion Pd^{2+} qui est en solution mais le complexe $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ dont la réaction de réduction est :



Le potentiel est donné par : $E_{\text{Pd}} = E_{\text{Pd}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(\text{Pd}^{2+})$

ce qui donne, avec l'aide de β_4 : $E_{\text{Pd}} = E_{\text{Pd}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4} \right)$

$$E_{\text{Pd}} = E_{\text{Pd}}^0 - 0,03 \log \beta_4 + 0,03 \log [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] - 0,12 \log [\text{NH}_3]$$

Sachant que la concentration en ammoniaque est donnée par la constante de basicité K_b dont la

valeur est de $1,8 \cdot 10^{-5}$: $K_b = \left(\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right)$, on obtient :

$$E_{\text{Pd}} = E_{\text{Pd}}^0 - 0,03 \log \beta_4 + 0,03 \log [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] - 0,12 \log [\text{NH}_4^+] + 0,12 \log K_b + 0,12 \text{ pOH}$$

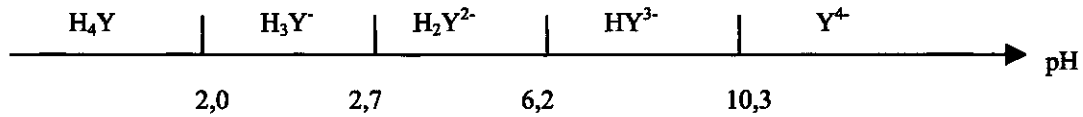
$$E_{\text{Pd}} = E_{\text{Pd}}^0 - 0,03 \log \beta_4 + 0,03 \log [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] - 0,12 \log [\text{NH}_4^+] + 0,12 \log K_b + 0,12 (14 - \text{pH})$$

Dans les conditions opératoires que nous utilisons, c'est à dire $[\text{NH}_4^+] = 5,8 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Pd}^{2+}] = 0,0139 \text{ mol.L}^{-1}$, nous considérons que tout le palladium est complexé, ce qui donne :

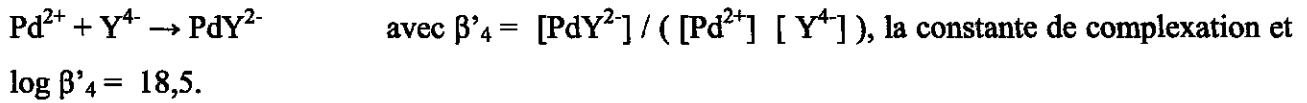
$$E_{\text{Pd}^{2+}(\text{NH}_3)_4} = 0,963 - 0,12 \text{ pH}$$

La présence d'ammoniaque abaisse donc de façon notable le potentiel du couple Pd^{2+}/Pd .

L'utilisation d'un agent stabilisateur, tel l'Éthylène Diamine Tétracétique Acide (EDTA) dans les bains d'électroless de palladium est fréquente. L'EDTA est un tétracide que l'on peut symboliser par H_4Y . Il possède donc quatre constantes d'acidité représentées sur l'échelle de pH ci dessous :



Les bains d'électroless que nous utilisons, du fait de la présence d'ammoniaque, ont un pH compris entre 10 et 12. On ne considère donc que la forme quatre fois déprotonée Y^{4-} . Elle n'influe pas sur le potentiel de l'hydrazine. Par contre, elle se complexe au palladium suivant la réaction :



$$E_{Pd} = E_{Pd}^0 + 0,03 \log [Pd^{2+}] = E^0 + 0,03 \log ([PdY^{2-}] / (\beta'_4 * [Y^{4-}]))$$

L'EDTA est introduit dans le bain sous la forme Na_2EDTA c'est-à-dire sous forme H_2Y^{2-} . Il faut alors relier la concentration en H_2Y^{2-} - qui est connue - à celle en Y^{4-} via les constantes d'acidité :

$$K_1 = \frac{[Y^{4-}][H_3O^+]}{[HY^{3-}]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[HY^{3-}][H_3O^+]}{[H_2Y^{2-}]}$$

$$\text{On obtient alors } K_1K_2 = ([Y^{4-}] * [H_3O^+]^2) / [H_2Y^{2-}]$$

$$\text{donc } [Y^{4-}] = K_1K_2 * [H_2Y^{2-}] / [H_3O^+]^2$$

$$E = E_{Pd}^0 + 0,03 \log [PdY^{2-}] - 0,03 \log \beta'_4 + 0,03 pK_1 + 0,03 pK_2 - 0,03 \log [H_2Y^{2-}] - 0,06 \text{ pH}$$

Sachant que $pK_1 = 10,3$; $pK_2 = 6,2$, et $[Na_2EDTA] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ on obtient :

$$\mathbf{E(Pd) = 0,829 - 0,06 \text{ pH}}$$

Le tracé des variations du potentiel rédox E de chaque espèce en fonction du pH (diagramme de Pourbaix ⁴⁵) est présenté sur la Figure 6. Les bains d'électroless de palladium ont un pH situé entre 10,4 et 11,2.

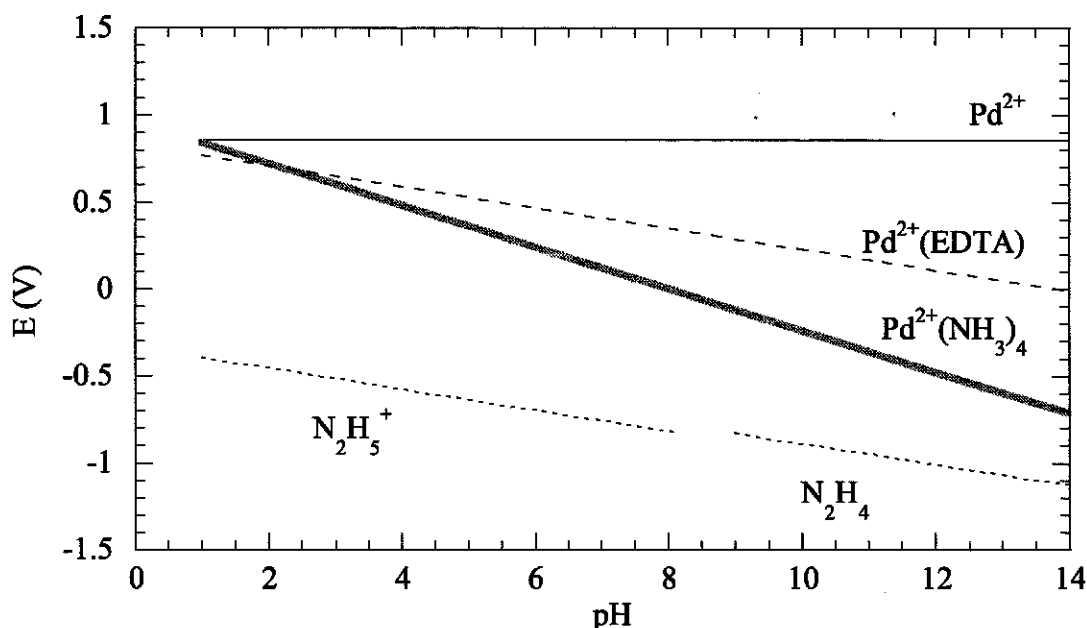


Figure 6 : Diagramme potentiel-pH

Ce type de diagramme fait apparaître les domaines de prédominance ou d'existence des espèces. Il permet ainsi de prévoir les réactions qui auront lieu dans la solution. On peut voir sur ce diagramme que la complexation du palladium, en le stabilisant, abaisse la valeur de son potentiel redox. Elle évite ainsi une précipitation massive du métal en solution. Si l'on observe ces courbes, on constate que l'EDTA ne devrait pas jouer de rôle car le complexe qu'il forme avec le palladium est moins stable que celui de l'ammoniaque. Mais l'expérience contredira cette prédiction et il est donc probable que l'EDTA joue un rôle plus important dans la complexation du palladium.

2.3.2 Mesures potentiométriques

Des mesures de potentiels ont été réalisées en plongeant deux électrodes dans la solution d'électroless. La première est un fil de platine, qui par échange incessant d'électrons avec les solutés atteint un potentiel d'équilibre :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\text{ox}}{\text{red}}$$

Le système de référence utilisé – à potentiel fixe – est une électrode au calomel saturé. La valeur de son potentiel à 25°C est de 0,25 V, positive par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes permet d'obtenir - après correction - la valeur du potentiel de la solution étudiée par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Une solution type est préparée, appelée solution A :

pour 1 L de solution A : PdCl₂ 2,466 g
 NH₄OH 0,446 L
 EDTA 37,5 g
 H₂O 0,554 L

Des expériences ont été menées sur 60 ml de cette solution pour connaître l'influence de différents facteurs sur la valeur du potentiel de la solution en l'absence de réducteur : la concentration en palladium, en EDTA, la température et l'effet de l'activation.

2.3.2.1 Mesures en l'absence de réducteur

• Influence de la concentration en palladium

Le potentiel de la solution A est mesuré après ajouts successifs de PdCl₂ jusqu'à la concentration finale de 0,0139 M (soit 2,466 g.L⁻¹), ceci en l'absence d'EDTA. Les résultats sont présentés sur la Figure 7.

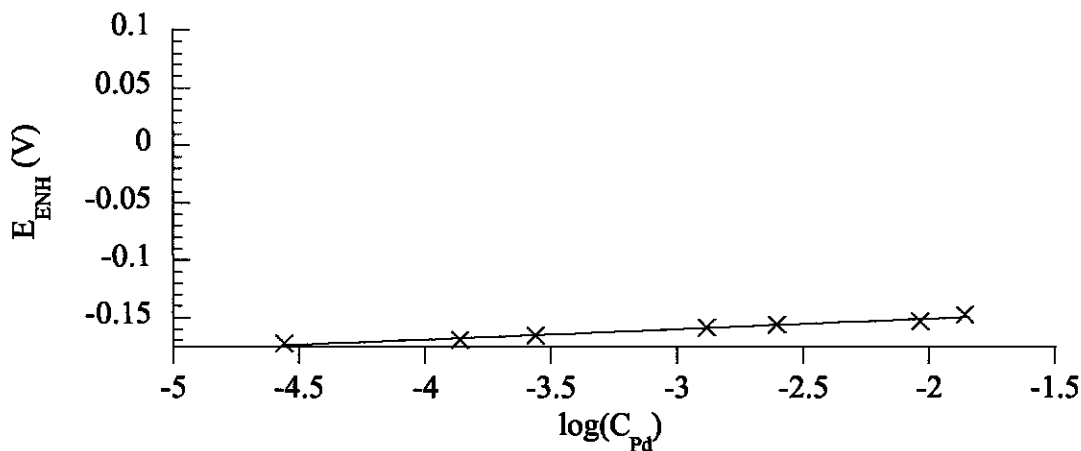


Figure 7 : Evolution du potentiel de la solution à 25°C en fonction de la concentration en palladium

Le potentiel évolue linéairement avec $\log(C_{Pd})$ selon l'équation suivante :

$$E = - 0,133 + 0,0089 \log (C_{Pd})$$

alors que les calculs théoriques, pour ces concentrations et à pH 11, devraient donner :

$$E = - 0,3009 + 0,03 \log (C_{Pd})$$

Le potentiel mesuré expérimentalement a donc une pente trois fois plus faible que ce que donne le calcul.

Il semble que la complexation du palladium ne soit pas tout à fait celle que la littérature envisage. D'autres expériences ont donc été menées dans le but de comprendre un peu mieux cette complexation.

Sachant que la solution A contient non seulement des ions NH_4^+ mais aussi des ions OH^- , afin de distinguer leurs effets, nous avons dans un premier temps fait évoluer le pH de la solution en ajoutant progressivement de petites quantités de soude (de 1.10^{-11} à 1.10^{-3} M). La solution initiale est composée de PdCl_2 (0,0139M) dissous dans une petite quantité de HCl (0,1M).

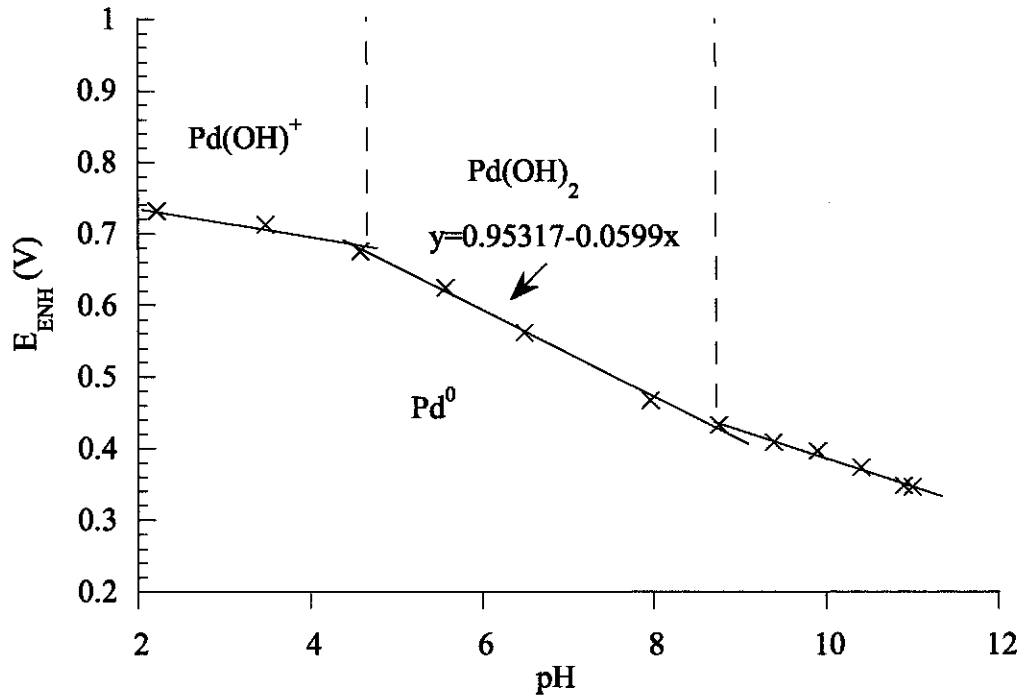
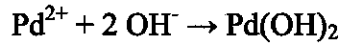


Figure 8 : Evolution du potentiel à 25°C en fonction du pH

L'ajout de soude entraîne une augmentation du pH et parallèlement, une évolution du potentiel de la solution. D'après Pourbaix M. ⁴⁵, le complexe $\text{Pd}(\text{OH})_2$ se forme facilement mais il est également possible d'obtenir $\text{Pd}(\text{OH})^+$ ⁴⁶. L'évolution du potentiel en fonction du pH présente trois zones :

- entre pH 2 et pH 4, où la quantité d'ions OH^- dans la solution est faible. La solution est colorée en brun limpide. Le complexe le plus vraisemblable est alors $\text{Pd}(\text{OH})^+$.
- entre pH 4 et pH 9, la solution devient trouble (apparition d'un précipité), tout en gardant la même coloration. Parallèlement, l'évolution du potentiel observée sur la Figure 8 change de pente, ce qui évoque la formation d'un nouveau complexe, certainement celui évoqué par Pourbaix ⁴⁵ et Goldberg ⁴⁶ : $\text{Pd}(\text{OH})_2$ qui précipite.
- au delà de pH 9, la pente semble à nouveau changer, mais la solution reste la même qu'entre pH 4 et 9. La formation d'un complexe $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$ serait envisageable.

Considérons que le complexe formé entre les pH 4 et 9 soit Pd(OH)₂ :



dont la constante de solubilité s'écrit : $K_s = [\text{Pd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$

$$E = E_0 + 0,03 \log [\text{Pd}^{2+}] \quad \text{s'écrit alors :} \quad E = E_0 + 0,03 \log \left(\frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} \right)$$

$$E = E_0 + 0,03 \log K_s - 0,06 \log K_e - 0,06 \text{ pH}$$

$$E = E_0' - 0,06 (\text{pH}) \tag{X}$$

$$\text{d'où } E_0' = 0,915 + 0,03 \log K_s - 0,06 \log K_e$$

La Figure 8 permet de mesurer une pente dont l'ordonnée à l'origine est de 0,95317, correspondant à la valeur expérimentale de E_0' . On en déduit $\log K_s = -26,73$. Cette valeur est en bon accord avec celle de -26,1 donnée par Goldberg⁴⁶. Par ailleurs, la pente mesurée sur la Figure 8 est de 0,0599, très proche de la pente théorique de l'équation (X). L'hypothèse selon laquelle entre pH 4 et 9, le complexe formé est Pd(OH)₂ semble être la bonne.

Nous avons ensuite ajouté des quantités croissantes d'ammoniaque à cette solution de palladium et de soude, ce qui permet d'étudier la complexation par NH₃, indépendamment des variations de pH. Lors des ajouts d'ammoniaque, le changement de volume fait très légèrement varier la concentration en palladium, c'est pourquoi l'évolution du potentiel a été tracée en fonction de [Pd]/[NH₃]₄ (le complexe formé communément admis dans la littérature étant Pd(NH₃)₄²⁺, cf équation IX).

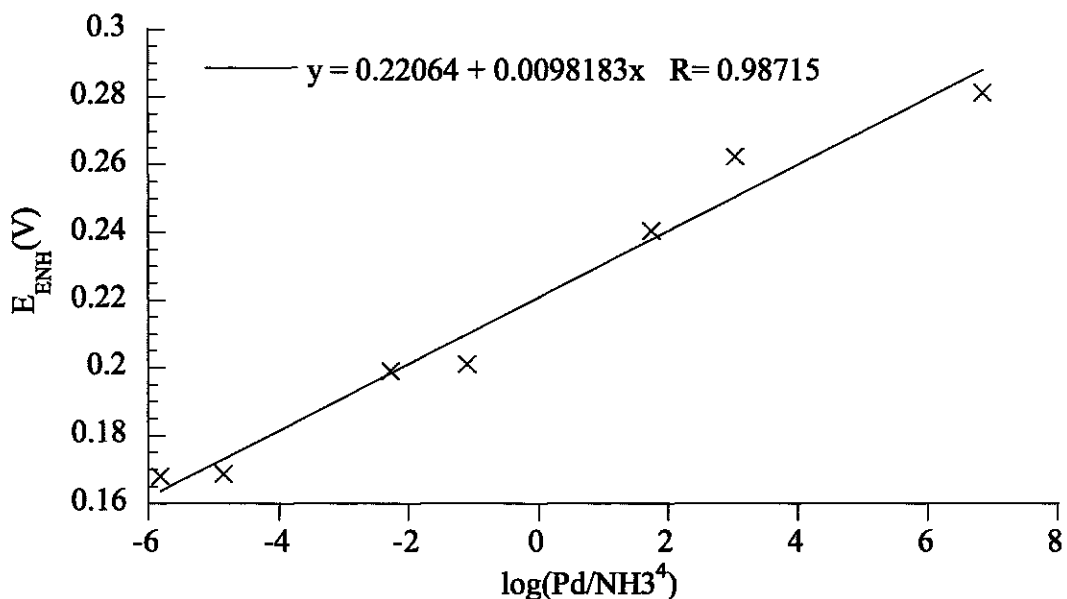


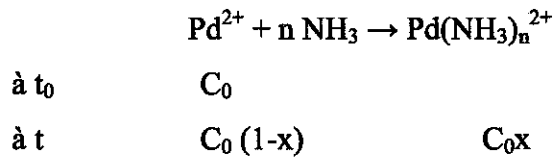
Figure 9 : Evolution du potentiel à 25°C en fonction de $\log (\text{Pd}/\text{NH}_3^4)$

L'évolution du potentiel mesuré varie avec une pente de 0,01, sachant que l'expression du potentiel, dans le cas de la formation du complexe $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est :

$$E_{\text{Pd}} = E'_{\text{Pd}} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{NH}_3]^4} \right)$$

avec une pente de 0,03. Ce résultat indique que l'hypothèse admise selon laquelle le complexe est $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est fautive et explique très certainement les résultats présentés sur la Figure 7.

Nous avons donc reformulé l'expression du potentiel en fonction de la complexation avec l'ammoniaque :



La constante de complexation peut alors s'écrire :

$$K = \left(\frac{C_0x}{C_0(1-x)(\text{NH}_3)^n} \right) \quad \text{d'où} \quad [\text{Pd}^{2+}] = C_0(1-x) = \left(\frac{C_0x}{K(\text{NH}_3)^n} \right)$$

L'expression $E = E_0 + 0,03 \log [\text{Pd}^{2+}]$ devient alors $E = E_0 + 0,03 \log \left(\frac{C_0x}{K(\text{NH}_3)^n} \right)$

L'expression de la constante de complexation permet ensuite d'exprimer x :

$$x = \left(\frac{K(\text{NH}_3)^n}{1 + K(\text{NH}_3)^n} \right) \quad \text{ce qui donne :} \quad E = E_0 + 0,03 \log \left(C_0 \left(\frac{K(\text{NH}_3)^n}{1 + K(\text{NH}_3)^n} \frac{1}{K(\text{NH}_3)^n} \right) \right)$$

d'où :

$$E = E_0 + 0,03 \log \left(C_0 \left(\frac{1}{1 + K(\text{NH}_3)^n} \right) \right)$$

quand $[\text{NH}_3] \rightarrow 0$, alors $E \rightarrow E_0 + 0,03 \log C_0$,

c'est à dire $E = E_0 + 0,03 \log [\text{Pd}^{2+}]$, ce qui est logique, en l'absence d'ammoniaque.

quand $x \rightarrow 1$, alors l'expression de Pd^{2+} devient $[\text{Pd}^{2+}] = \left(\frac{C_0}{K(\text{NH}_3)^n} \right)$

et $E = E_0 + 0,03 \log \left(\frac{C_0}{K(\text{NH}_3)^n} \right)$ devient $E = E_0' - 0,03 n \log (\text{NH}_3)$

Le tracé du potentiel E en fonction de $\log (\text{NH}_3)$ donne une droite dont la pente permet d'estimer n , le nombre de (NH_3) complexés par Pd^{2+} .

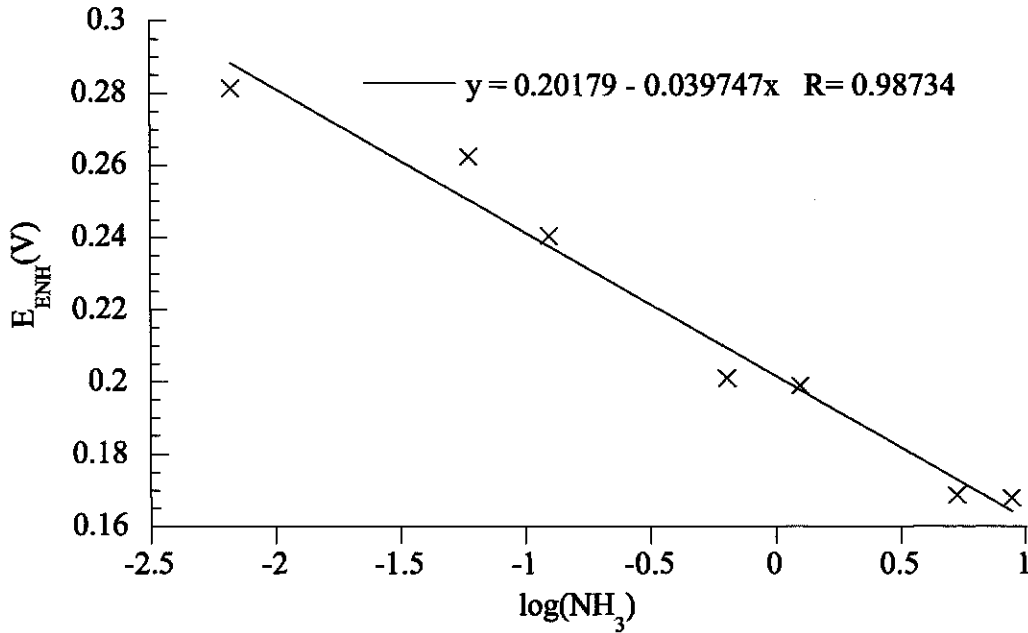


Figure 10 : Evolution du potentiel de la solution à 25°C en fonction de $\log(\text{NH}_3)$

La pente calculée est de $-0,0397$ d'où $n = -0,0397 / -0,03$

$$n = 1,3$$

Ce résultat étonnant montre que le palladium ne forme pas un complexe avec 4 NH_3 , mais plutôt un seul. Toutefois, selon l'hypothèse d'une molécule d'ammoniaque par palladium, il nous est impossible de tracer $E \text{ Pd}(\text{NH}_3)_1$ en fonction du pH, ne connaissant pas la valeur de β_1 .

• **Influence de la concentration en EDTA**

A la solution précédente sont ajoutées des fractions d'EDTA jusqu'à la concentration finale de 0,1M.

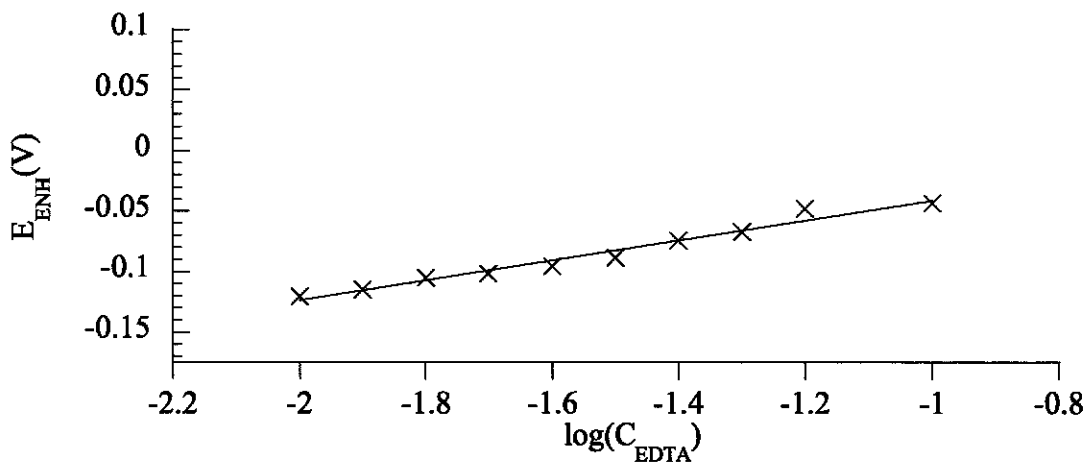


Figure 11 : Evolution du potentiel à 25°C en fonction de la concentration en EDTA

Le potentiel évolue linéairement avec $\log(C_{EDTA})$ selon l'équation suivante :

$$E = + 0,04 + 0,08 \log (C_{EDTA})$$

Les calculs, pour ces concentrations et à pH 11, donnent :

$$E = + 0,139 - 0,03 \log (C_{EDTA})$$

Le potentiel ne varie donc pas de la façon prédite par les calculs en fonction de la concentration en EDTA. Cette observation est en accord avec le fait que le complexe qui se forme préférentiellement est $Pd^{2+}(NH_3)_4$ et non $Pd^{2+}(EDTA)^{4-}$.

• Influence de la température

La solution A est portée de 20 à 70°C et le potentiel est mesuré pour chaque température.

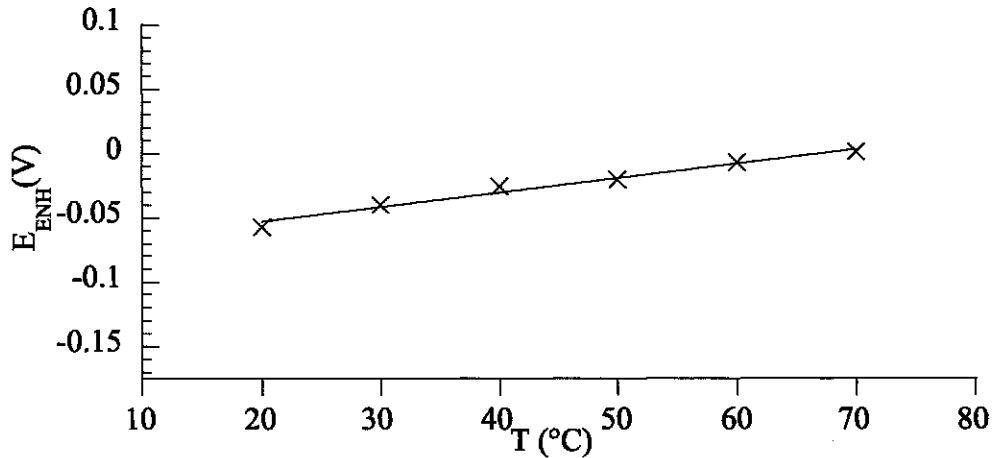


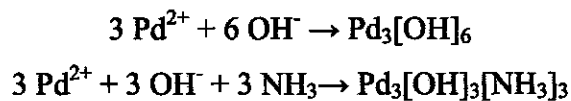
Figure 12 : Evolution du potentiel en fonction de la température du bain

L'élévation de température entraîne une augmentation du potentiel de la solution selon l'équation suivante, obtenue par le lissage linéaire des points expérimentaux :

$$E = - 0,07 + 0,001 T$$

Les calculs théoriques donnent une pente négative quel que soit l'état de complexation du palladium. Il y a donc très certainement une autre espèce que celles envisagées précédemment (NH₃, EDTA) qui entre en jeu, modifiant le potentiel de la solution.

Globalement, les pentes obtenues sont trois fois plus faibles que ce les calculs indiquent. Il pourrait se former un trimère, par exemple :



• Influence de l'activation

L'effet de l'activation sur le potentiel a été testé en remplaçant l'électrode de platine par des plaques d'inox dense activées un certain nombre de fois.

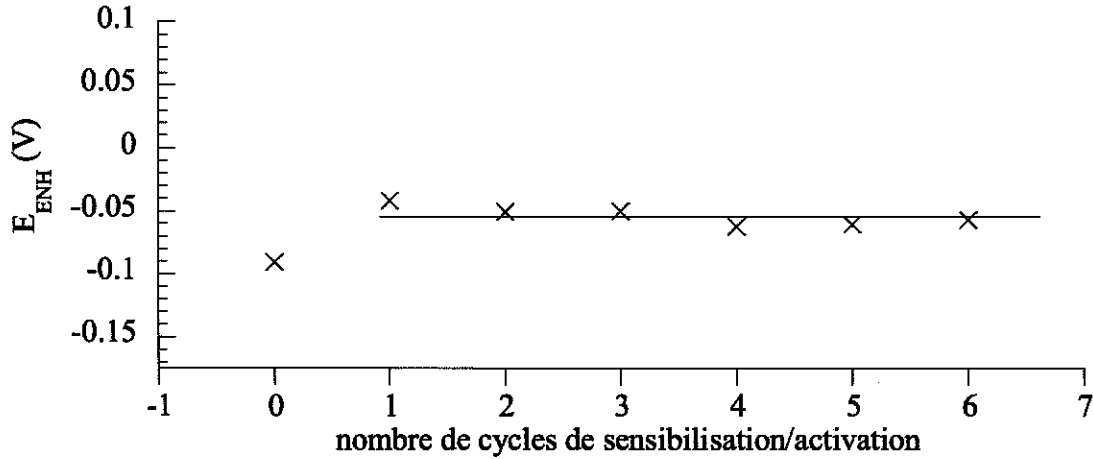


Figure 13 : Evolution du potentiel à 50°C en fonction du nombre de cycles de sensibilisation/activation du substrat d'inox dense

Les valeurs de potentiel mesurées sont les mêmes, quel que soit le nombre de cycles de sensibilisation/activation du substrat. Seule la plaque qui n'a pas été activée est à un potentiel légèrement plus bas. Nous avons vu que les cycles de sensibilisation/activation permettent l'accrochage, à la surface du substrat, de nodules de palladium. Plus le nombre de cycles est élevé et plus la quantité de nodules accrochés en surface augmente. La présence de palladium à la surface du substrat a donc un léger effet sur la valeur du potentiel, mais sa quantité, non : en augmentant le nombre de cycles, on augmente la quantité de nodules de palladium, sans effet sur la valeur du potentiel.

Par ailleurs, ces mesures ont permis de connaître l'influence du changement d'électrode (électrode composée de la plaque d'inox à la place de l'électrode de platine). La valeur du potentiel de la solution A à 50°C mesuré en y plongeant une électrode de platine a été porté sur la Figure 14 ainsi que celles mesurées en y plongeant une plaque d'inox non activée et une plaque d'inox activée.

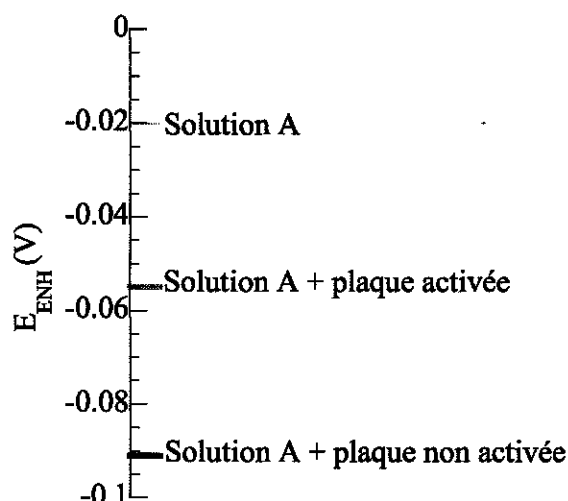


Figure 14 : Comparatif des valeurs de potentiels mesurées à 50 °C : solution A, plaque d'inox non activée plongeant dans la solution A et plaque d'inox activée plongeant dans la solution A

On constate une différence de 0,07 V entre les potentiels mesurés avec l'électrode de platine et "l'électrode" d'inox. Pourtant les deux électrodes plongent dans des solutions strictement identiques. Cela montre que les électrodes utilisées n'ont pas le même comportement électrochimique et que le potentiel mesuré avec une plaque d'inox en tant qu'électrode est donc une valeur résultant de deux composantes : le potentiel de la solution et le potentiel de la plaque d'inox. Enfin, le potentiel mesuré en plongeant une plaque activée dans la solution est légèrement différent de celui mesuré avec une plaque non activée. On visualise alors l'effet de la présence de palladium à la surface de la plaque-électrode.

2.3.2.2 Mesures de potentiel en présence du réducteur

L'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturé et la contre électrode est constituée par une plaque d'inox dense après 4 cycles de sensibilisation/activation.

A 60 ml de la solution A sont ajoutés, au temps t_0 , 326 μl d'hydrazine 1M soit une concentration finale de $5,43 \cdot 10^{-3}$ M. Ceci correspond à un rapport $\frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Pd}}$ de 0,4.

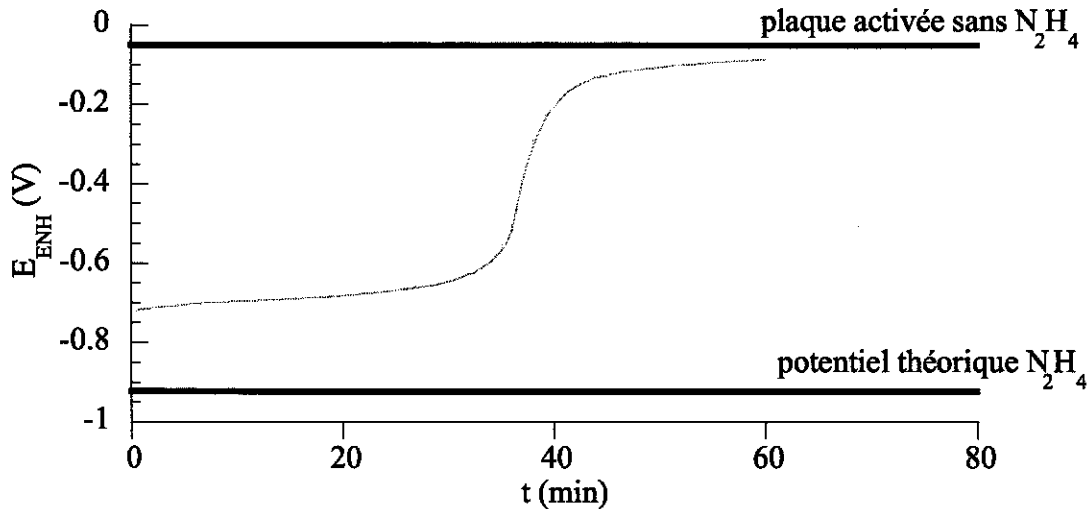


Figure 15 : Evolution du potentiel à 50°C après ajout de 326 μl d'hydrazine à la solution A

La Figure 15 montre l'évolution du potentiel de la solution en fonction du temps, après ajout de 326 μl d'hydrazine au temps t_0 . La courbe obtenue peut être divisée en trois zones :

- de 0 à 35 minutes, la valeur du potentiel reste fixe, aux alentours de - 0,7 V
- de 35 à 45 minutes, le potentiel augmente brusquement jusqu'à - 0,1 V
- au delà de 45 minutes, la valeur du potentiel est à un plateau de - 0,1 V.

La valeur du potentiel du couple $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ et celle de la plaque d'inox activée plongée dans la solution A en l'absence d'hydrazine ont également été tracées. On peut ainsi voir que lorsque l'hydrazine est ajoutée à la solution A dans laquelle plonge la plaque d'inox, le potentiel mesuré durant les 35 premières minutes est très proche de celui du couple $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$, puis augmente pour atteindre celui de la plaque en l'absence de réducteur.

De nombreuses réactions rédox entrent en jeu, mais l'évolution du potentiel que l'on observe correspond aux réactions dont les cinétiques sont les plus rapides. En début d'expérience, le potentiel mesuré est donc celui du couple $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$, puis l'hydrazine réagit et est progressivement épuisée. On mesure alors la même valeur de potentiel que lorsque la plaque plonge dans la solution sans réducteur avec une légère baisse de la concentration en palladium.

La même expérience que la précédente a été menée, mais en ajoutant une quantité plus faible d'hydrazine : 40 μl soit une concentration finale de $6,67 \cdot 10^{-4}$ M et un rapport $\frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Pd}}$ de 0,05.

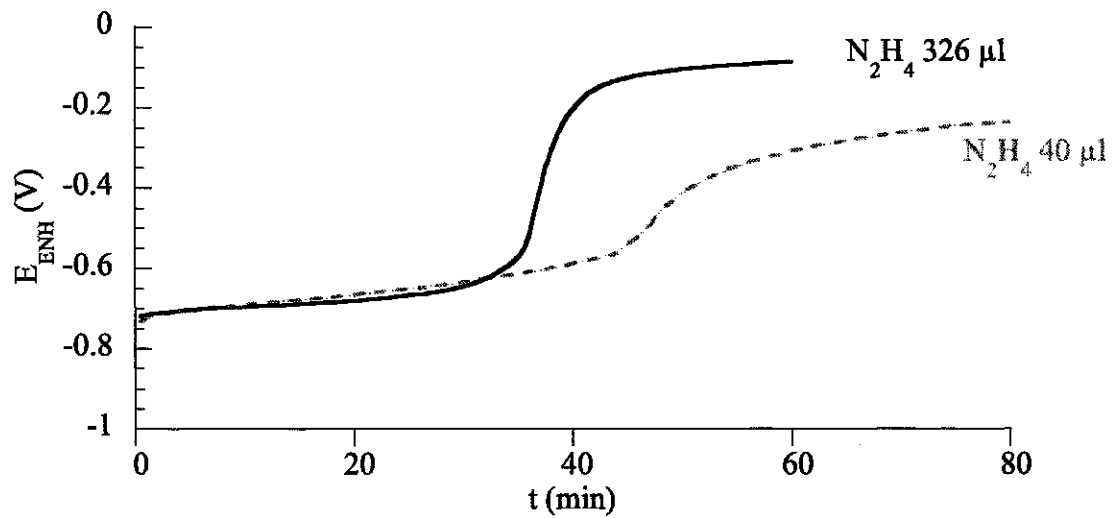


Figure 16 : Evolution du potentiel à 50°C en fonction de la quantité de réducteur ajoutée

En ajoutant une quantité de réducteur moindre, l'évolution du potentiel mesuré est la même. Le potentiel mesuré en début d'expérience est identique quelle que soit la quantité d'hydrazine. Par contre, le plateau atteint est différent. Cette différence de valeur finale de potentiel entre ces deux expériences peut avoir deux origines, en sachant que lors de ces bains, le palladium est réduit en surface du substrat et s'y dépose. Au bout de 60 minutes de bain, la plaque d'inox est recouverte d'une quantité plus importante de palladium dans le cas où 326 μl d'hydrazine ont été ajoutés. Cela modifie les propriétés de la plaque et notamment la valeur de son potentiel. Par ailleurs, si le palladium se dépose sur le substrat, parallèlement, la solution s'appauvrit en palladium et la valeur de son potentiel change également. Il n'est pas possible de savoir laquelle de ces variations influence majoritairement – s'il y en a une - le potentiel mesuré. La mesure faite est en effet une mesure de différence de potentiel entre la plaque d'inox et la solution et les deux évoluent en même temps.

Il doit tout de même exister une concentration limite en hydrazine pour laquelle le potentiel mesuré bascule de la valeur du potentiel de la solution A à la valeur de celui du couple $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$. Afin de déterminer cette concentration limite, l'expérience suivante a consisté à ajouter des quantités croissantes d'hydrazine dans la solution A à 50°C et de mesurer l'évolution de potentiel engendrée.

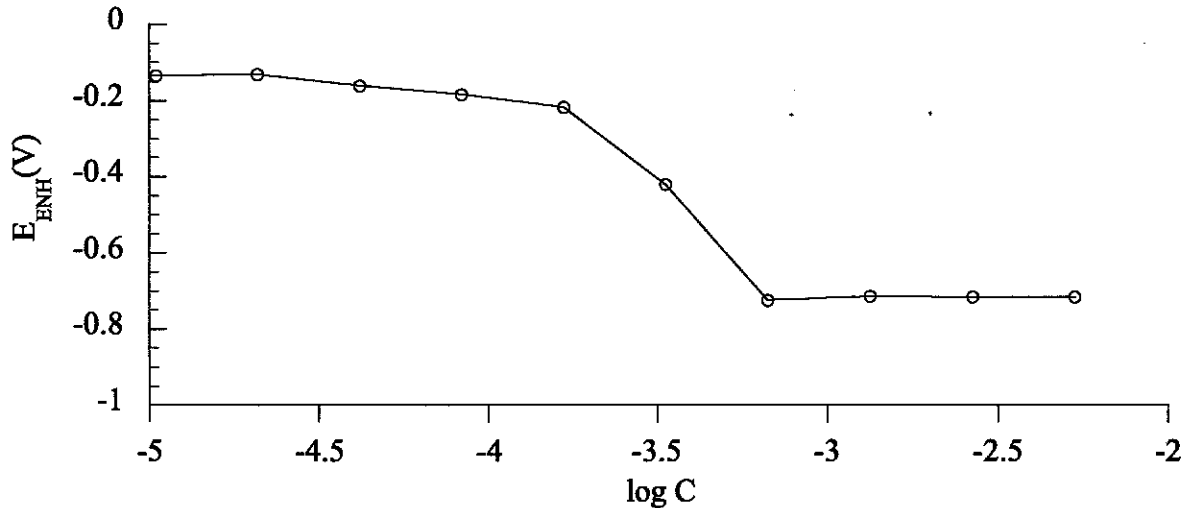


Figure 17 : Evolution du potentiel à 50°C en fonction de la concentration en hydrazine

Le tracé montre clairement trois zones : à très faible concentration d'hydrazine, le potentiel est aux environs de - 0,1 V. Il diminue doucement en fonction de la concentration, puis une valeur limite est atteinte pour laquelle le potentiel chute brutalement à - 0,7 V. Il reste ensuite à cette valeur lorsque la concentration d'hydrazine continue d'augmenter.

La concentration d'hydrazine à laquelle cette valeur de potentiel est atteinte est de $0,6667 \cdot 10^{-3}$ M. Afin d'expliquer cette évolution, nous avons calculé la variation du potentiel du couple N_2H_4/N_2 en fonction de la concentration en hydrazine. Les résultats sont portés sur la figure ci dessous ainsi que les valeurs de potentiel de la solution A sans hydrazine et d'une plaque d'inoc activée plongeant dans la solution A sans hydrazine.

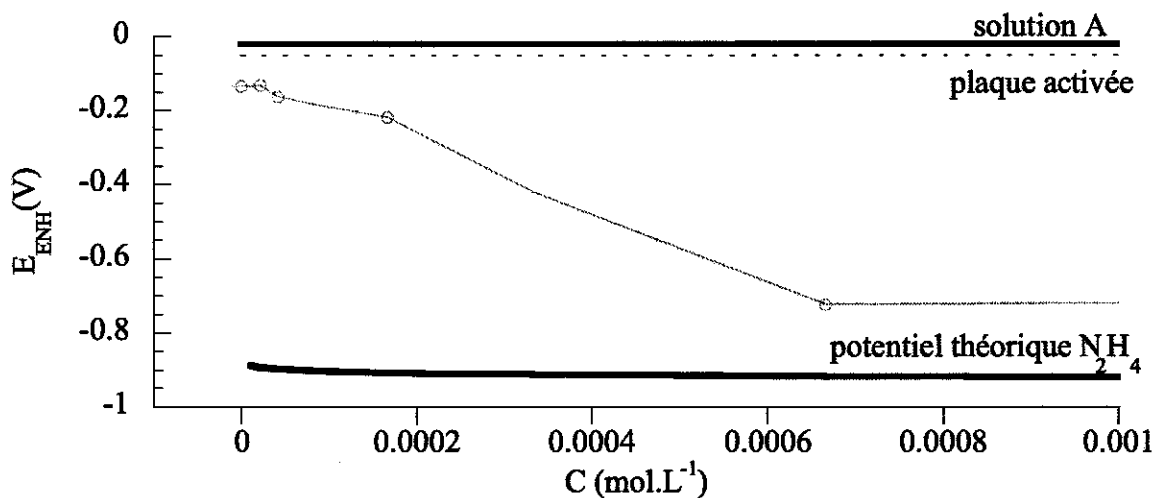


Figure 18 : Evolution du potentiel à 50°C en fonction de la concentration en hydrazine, comparé au potentiel théorique de l'hydrazine et aux valeurs de potentiel mesurées en l'absence d'hydrazine de la solution A et d'une plaque d'inox activée plongée dans la solution A

On constate que la valeur de potentiel mesurée à faible concentration en hydrazine est proche de celle de la plaque plongeant dans la solution A en l'absence d'hydrazine. Cette valeur est très élevée par rapport à celle – théorique - du couple N_2H_4/N_2 aux mêmes concentrations en hydrazine.

Il faut prendre en compte différents facteurs :

Il faut rappeler que la variation de potentiel enregistrée en ajoutant l'hydrazine à la solution A est une mesure de potentiel hors équilibre car elle est réalisée en présence d'ions Pd^{2+} ; il y a donc forcément consommation de cette hydrazine, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on calcule le potentiel du couple N_2H_4/N_2 . L'hydrazine étant consommée, le potentiel du couple N_2H_4/N_2 est atteint à partir d'une concentration plus élevée.

Pour comparaison, l'expérience inverse a été faite : des quantités croissantes de palladium sont ajoutées à la solution A contenant déjà l'hydrazine (80 μ l soit une concentration de $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) jusqu'à $[Pd^{2+}] = 0,0139 \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport final $\frac{N_2H_4}{Pd}$ de 0,1. La manipulation est réalisée à température ambiante. Les valeurs de potentiel portées sur la Figure 19 sont celles mesurées juste après chaque ajout de palladium (avant que la réduction ne commence).

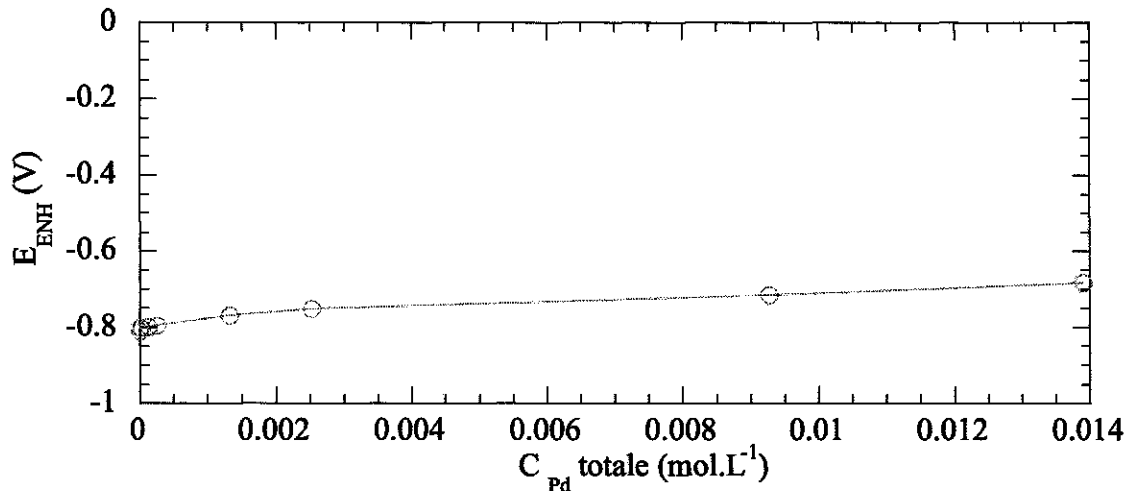


Figure 19 : Evolution du potentiel à 25°C en fonction de la concentration totale de palladium ajouté

Cette expérience montre que le potentiel mesuré reste relativement stable lorsqu'il est mesuré immédiatement après les ajouts de palladium. Cela confirme que le potentiel mesuré est principalement dû au couple N_2H_4/N_2 . Comme le montre la Figure 20, il augmente très légèrement, par le double effet de la consommation d'hydrazine et de l'augmentation temporaire de la concentration en palladium.

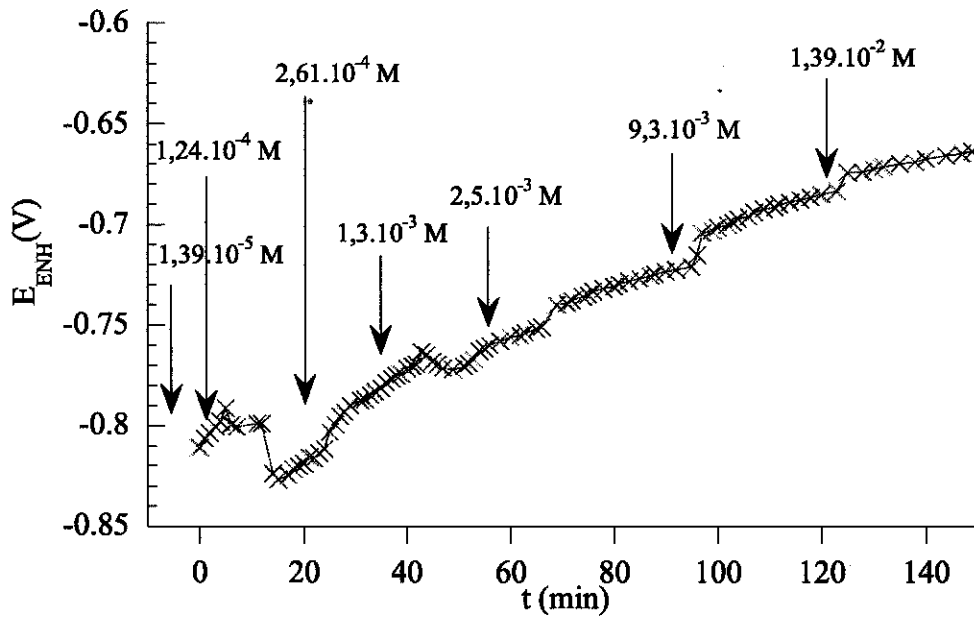


Figure 20 : Evolution du potentiel à 25°C en fonction du temps lors d'ajouts successifs de palladium (la concentration totale en Pd obtenue après chaque ajout est indiquée)

Cette figure permet de constater que le potentiel évolue peu dans la gamme de temps étudiée. Par contre, si le délai après l'ajout de palladium est suffisamment long, la valeur du potentiel évolue nettement, comme l'indique la Figure 21.

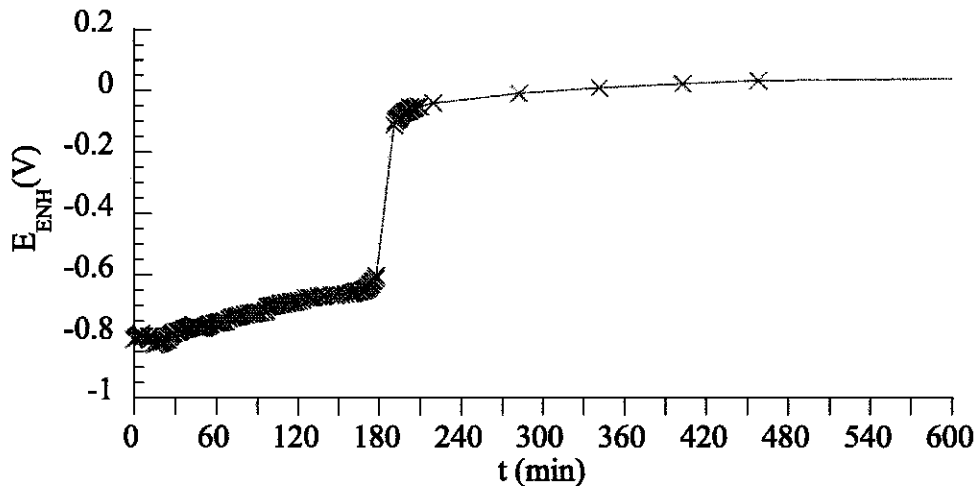


Figure 21 : Evolution du potentiel à 25°C en fonction du temps, après ajouts successifs de palladium à une solution d'hydrazine (rapport final : $\frac{N_2H_4}{Pd} = 0,1$)

Ce graphique présente trois zones : une première zone entre t_0 et $t = 3$ heures, où la variation de potentiel est relativement faible ; une seconde zone - très brève - où la valeur du potentiel passe

brutalement de - 0,6 V à 0 V et enfin, une troisième zone présentant un plateau de la valeur du potentiel, aux environs de 0 V.

En début d'expérience, le couple majoritairement présent dans la solution est N_2H_4/N_2 et la valeur de potentiel alors mesurée est en bon accord avec celle d'une plaque d'inox plongeant dans une solution A contenant de l'hydrazine n'ayant pas encore réagi (cf Figure 16, entre t_0 et $t = 30$ minutes). Ensuite, l'ajout de palladium n'influe que très légèrement sur cette valeur de potentiel. Au fur et à mesure de la réduction du palladium par l'hydrazine, la concentration de cette dernière diminue, ce qui, exprimé en logarithme, se traduit par une variation brusque du potentiel.

Le potentiel mesuré ensuite correspond à celui de la plaque d'inox recouverte de palladium plongeant dans la solution A (cf Figure 16 au delà de $t = 40$ minutes).

On retrouve la même allure de courbe si l'on compare l'évolution du potentiel de la solution A après ajouts successifs de palladium et après que la totalité de celui ait été ajoutée avec l'évolution de potentiel observée lorsque tous les réactifs sont ajoutés à t_0 (cf Figure 22).

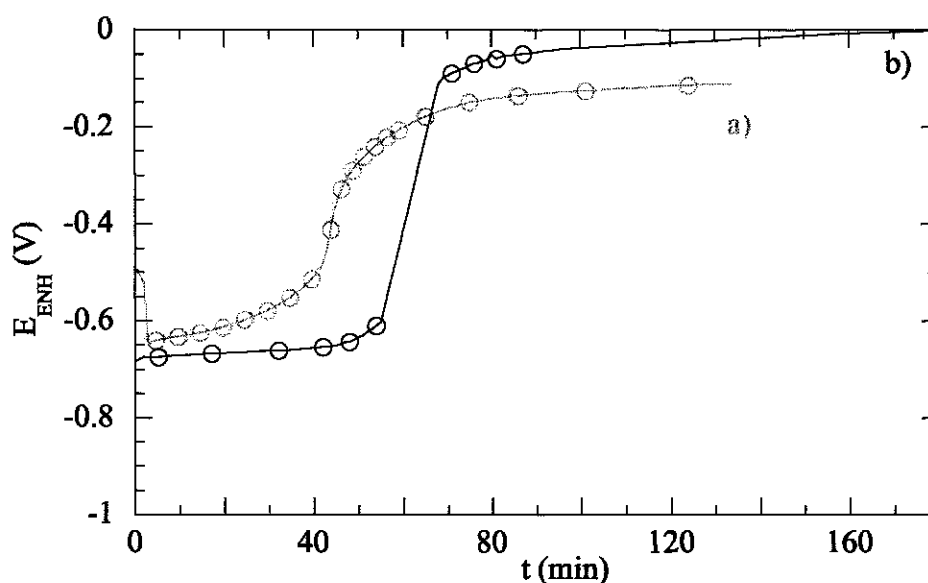


Figure 22 : Evolution du potentiel a) à 50°C lors de l'ajout de tous les réactifs à t_0 et b) à 25°C après le dernier ajout de palladium lors d'ajouts successifs

La légère différence observée entre les deux courbes peut avoir plusieurs origines : la différence de température auxquelles ont été réalisées les deux expériences, une légère dégradation de l'hydrazine avant les ajouts de palladium dans le cas b) ou alors tout simplement l'erreur liée à la mesure, ou encore une combinaison des trois.

Des mesures ont donc été réalisées à 50°C, en plongeant une plaque d'inox activée dans la solution A ne contenant pas de palladium mais à laquelle sont ajoutés à t_0 , 80 μ l d'hydrazine 1M.

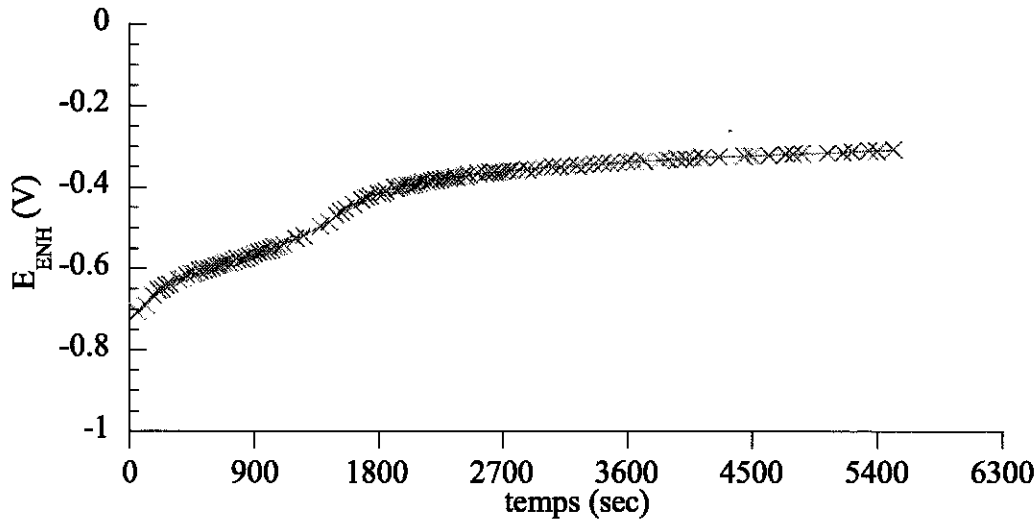


Figure 23 : Evolution du potentiel de la solution A à 50°C en présence d'une plaque d'inox activée et d'hydrazine (et en l'absence de palladium et d'EDTA)

La valeur de potentiel initialement mesurée est de $-0,7$ V, puis augmente lentement vers un plateau à $-0,3$ V. En l'absence de palladium, le potentiel mesuré est celui du couple $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ et l'on constate donc qu'il n'est pas stable, augmentant légèrement. Cela signifie qu'une partie de l'hydrazine réagit, par oxydation par l'air ou par l'eau présente dans la solution.

Ceci pourrait donc être la cause, ou une des causes, de la différence de temps de latence observée sur la Figure 22.

En dernier point, nous avons voulu connaître l'effet de l'EDTA sachant que nous avons vu dans le paragraphe 2.3.1 que le complexe EDTA/Pd avait peu de chance de se faire. Toutefois, nous n'avons pas pu comparer la complexation du palladium par une molécule de NH_3 avec celle d'un palladium par un EDTA sur le diagramme potentiel-pH de la Figure 6, c'est pourquoi, les expériences suivantes ont été réalisées.

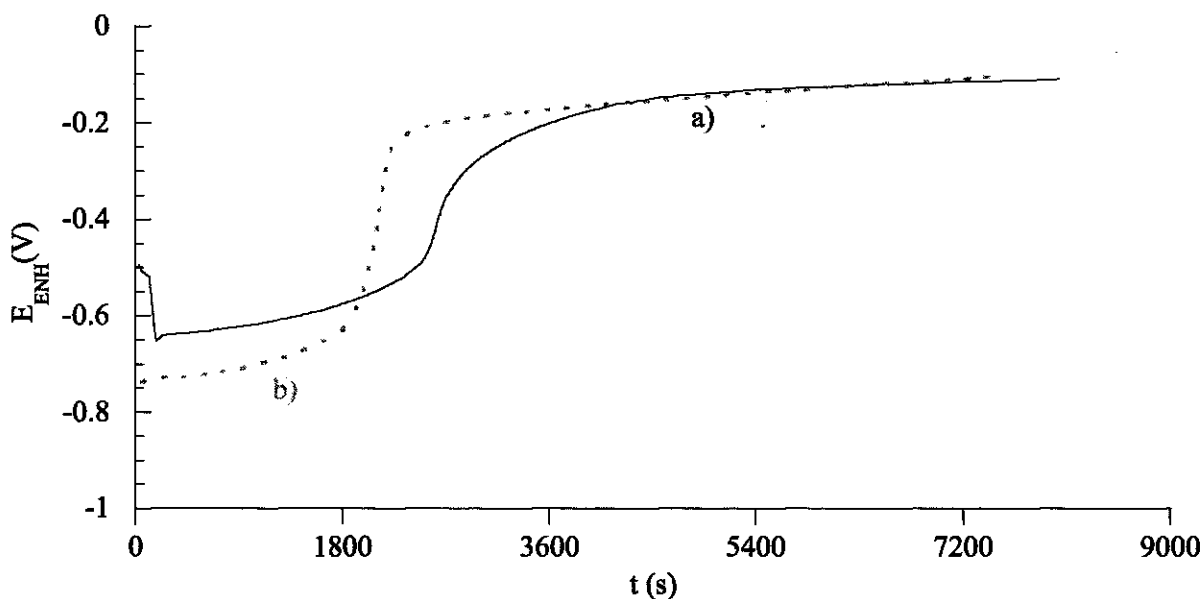


Figure 24 : Evolution du potentiel de la solution A contenant du palladium et de l'hydrazine a) en présence d'EDTA et b) en absence d'EDTA

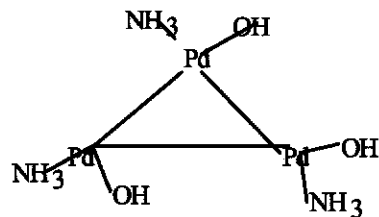
Lors de cette expérience, l'hydrazine 1 M (80 μ l) a été ajoutée à t_0 . On constate que l'évolution de potentiel est sensiblement la même en présence et en absence d'EDTA. Ce sel n'influerait donc pas sur le potentiel de la solution.

Toutefois, une autre expérience a été menée en plongeant deux plaques d'inox activé dans deux béchers distincts : l'un contenant la solution A, de l'hydrazine et de l'EDTA ; l'autre bécher ayant un contenu identique mais sans EDTA. On observe alors que dans le bain ne contenant pas d'EDTA, le palladium réduit (coloration noire) précipite au bout de cinq minutes. Par contre, dans le bécher contenant de l'EDTA, aucune précipitation n'est observée. Cet effet est corroboré par les rendements de dépôts sur plaque obtenus : 10 % en l'absence d'EDTA contre 51 % en présence d'EDTA.

L'EDTA joue donc effectivement un rôle dans le procédé électroless, même s'il n'affecte pas les potentiels des couples redox. On peut cependant penser qu'il influe sur l'énergie de surface du palladium et qu'il modifie les mécanismes de croissance de la phase métallique solide, un peu comme un surfactant.

Ces travaux mènent à plusieurs constatations, parfois surprenantes comparées à ce qui existe dans la littérature :

Tout d'abord, la complexation de l'ion Pd^{2+} est assez complexe, dans les conditions de bain que nous utilisons. En effet, le potentiel de la solution étudiée ne varie pas en fonction de la concentration en palladium selon la pente escomptée. Cette première constatation nous a amenés à soupçonner la formation d'un trimère de palladium. Afin d'infirmier ou de confirmer cette hypothèse, d'autres mesures ont été réalisées en fonction du pH et de la concentration en ammoniacque. Il apparaît que la formation du complexe $Pd(NH_3)_4^{2+}$ communément admise ne soit pas prédominante lors de nos mesures. Au contraire, les résultats montrent qu'une seule molécule d'ammoniacque se complexe par molécule de Pd^{2+} . Ces expériences ne nous ont toutefois pas permis de conclure quant à la formation du trimère. Dans l'hypothèse où il se formerait effectivement, étant donnée la forte complexation des ions OH^- au palladium, on peut imaginer la structure suivante :



Toutefois, aucune affirmation ne peut être faite tant que ce complexe n'a pas été isolé et identifié comme tel.

Les mesures potentiométriques en présence de réducteur ont montré que la présence de l'EDTA est nécessaire à la stabilité du bain. Il pourrait complexer le Pd^0 , formant ainsi en solution une barrière à la nucléation des Pd^0 .

Dans la partie suivante, afin de connaître l'influence plus précise de l'hydrazine sur les cinétiques de dépôt, des mesures de prise de masse de palladium en fonction du temps ont été réalisées en faisant varier les conditions du bain.

2.3.3 Cinétiques de dépôt

Les supports d'acier inoxydable dense préalablement nettoyés sont percés à une extrémité d'un trou de diamètre 1 mm. Un fil de nylon y est noué afin de suspendre l'échantillon à une potence. Celle-ci repose sur une balance comme l'indique la Figure 25. L'échantillon plonge entièrement dans un bécher contenant la solution d'électroless. Un bain thermostaté permet d'élever puis de maintenir la température à 50°C.

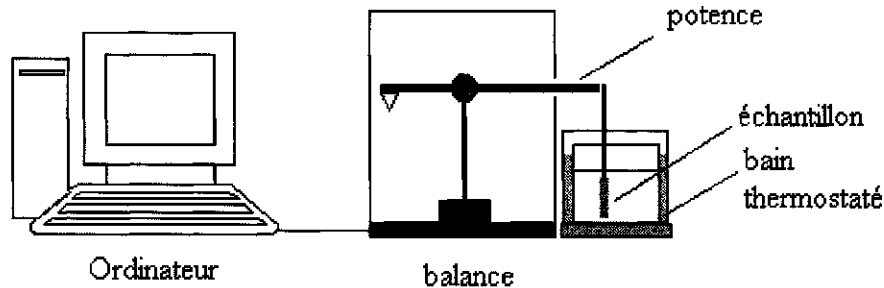


Figure 25 : Schéma du montage de la balance

A différents intervalles de temps, l'échantillon est rapidement remonté hors du bain en fixant le fil de nylon à un goupillon intermédiaire. La mesure de la masse hors bain est réalisée et l'échantillon est aussitôt replongé dans le bécher.

L'échantillon entraîne avec lui une quantité d'eau connue dont la masse est retranchée à la cinétique afin de ramener toutes les courbes à une masse nulle au temps $t = 0$. Deux phénomènes peuvent être à l'origine d'une variation de la quantité d'eau retenue en surface de l'échantillon :

- la présence de palladium changerait la mouillabilité du substrat et entraînerait la rétention d'une quantité plus importante d'eau par rapport à l'inox originel
- au delà de 60 minutes de bain, la couche de palladium se décolle en formant des rouleaux qui restent solidaires du substrat. Ceux-ci peuvent emprisonner une quantité d'eau plus importante qu'une surface lisse.

La première hypothèse est rapidement écartée lors d'un dépôt parfaitement adhérent : la masse d'eau alors entraînée avec l'échantillon n'a pas varié du début à la fin de l'expérience.

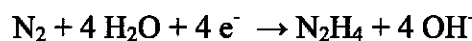
Les cinétiques sont menées dans un volume constant de 50 cm³ - la surface des échantillons étant de 17,5 cm² - soit un rapport V/S d'environ 3 (cm). La concentration en palladium du bain varie en fonction de l'expérience, tout en maintenant toujours constant le rapport Pd/Na₂EDTA. Le Tableau 5 détaille les conditions expérimentales des bains étudiés.

	PdCl ₂ (g)	Na ₂ EDTA (g)	NH ₄ OH 25 % (L)	H ₂ O (L)
1) Pd 0,00695 M	1,23	18,6	0,446	0,554
2) Pd 0,0104 M	1,84	27,9	0,446	0,554
3) Pd 0,0139 M	2,46	37,2	0,446	0,554

Tableau 5 : Conditions opératoires pour 1 L de solution

Pour une concentration en palladium donnée, nous avons étudié l'effet du rapport du nombre de moles $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ en utilisant quatre valeurs de N égales à 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1. L'hydrazine 1 M est ajoutée en une seule fois, au temps t₀. La cinétique est ensuite stoppée au bout de 1 h 45 min.

Lorsque l'hydrazine est ajoutée à la solution, on observe la formation de bulles. Il s'agit d'un dégagement gazeux d'azote, correspondant à la réaction de dégradation de l'hydrazine, soit spontanée (avec l'oxygène dissous dans la solution) :



soit par réaction avec les ions Pd²⁺ :

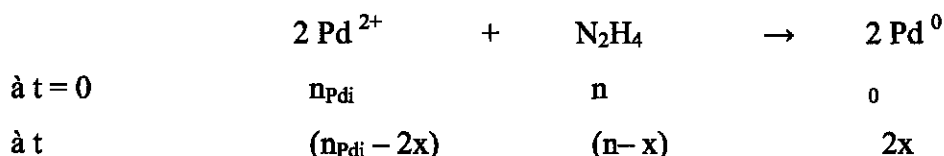


La notation L représente le ou les ligands complexés au palladium, sachant que nous n'avons pas mis en évidence la formation de Pd(NH₃)₄²⁺, contrairement à ce qui se trouve communément dans la littérature.

Pratiquement, on observe un dégagement gazeux durant les 60 à 70 premières minutes de l'expérience, puis il s'arrête, ce qui indique que l'oxydation de l'hydrazine est terminée, soit par absence d'hydrazine soit par épuisement du palladium.

Etant donné que l'arrêt du dégagement gazeux se produit quelle que soit la concentration en palladium et quel que soit l'avancement de la réaction, c'est l'hydrazine qui est épuisée au bout de la première heure de bain.

La décomposition spontanée de celle ci semble être faible car l'avancement maximal de la réaction de réduction du Pd^{2+} est atteint pour chacune des cinétiques, comme le montrent les pesées de palladium (déposé sur le substrat et précipité en solution)



Le tracé des droites $n_{\text{Pd}}(t) = n_{\text{Pd}} - 2x$ et $n(t) = n - x$ permet de calculer, pour une concentration donnée de palladium, l'avancement maximal de la réaction en fonction du rapport $N = \frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Pd}}$ utilisé.

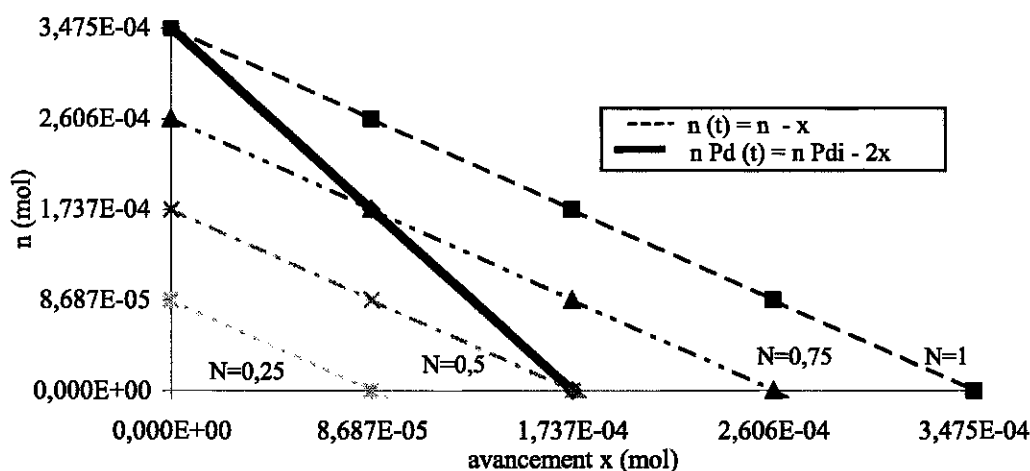


Figure 26 : Avancement théorique (x) de la réaction de réduction du palladium en fonction de la quantité d'hydrazine (n)

Soit une quantité de palladium initiale fixée, n_{Pd} (ici, $n_{\text{Pd}} = 3,475 \cdot 10^{-4}$ mol soit $[\text{Pd}^{2+}] = 0,00695$ M) que l'on met en présence d'une quantité d'hydrazine (n) variant entre $n_{\text{Pd}}/4$ et n_{Pd} . L'hydrazine va être consommée selon l'équation

$$n(t) = n - x$$

Pour les quatre valeurs de n - nombre de moles d'hydrazine initial – on peut tracer la droite $n(t)$, correspondant au nombre de moles d'hydrazine restant en solution en fonction de l'avancement de la réaction. Les quatre droites ainsi obtenues sont tracées en pointillés sur la Figure 26.

De la même façon, on trace $n_{Pd}(t) = n_{Pd_i} - 2x$ pour la valeur initiale de palladium fixée.

Pour un couple de valeurs donné hydrazine/palladium, les droites vont intercepter l'axe des abscisses, donnant la valeur de x maximale que l'on peut atteindre. Pour le couple de valeurs donné, c'est celui qui donne le x minimum (c'est à dire celui qui est en défaut par rapport aux conditions stœchiométriques) qui fixe l'avancement de la réaction.

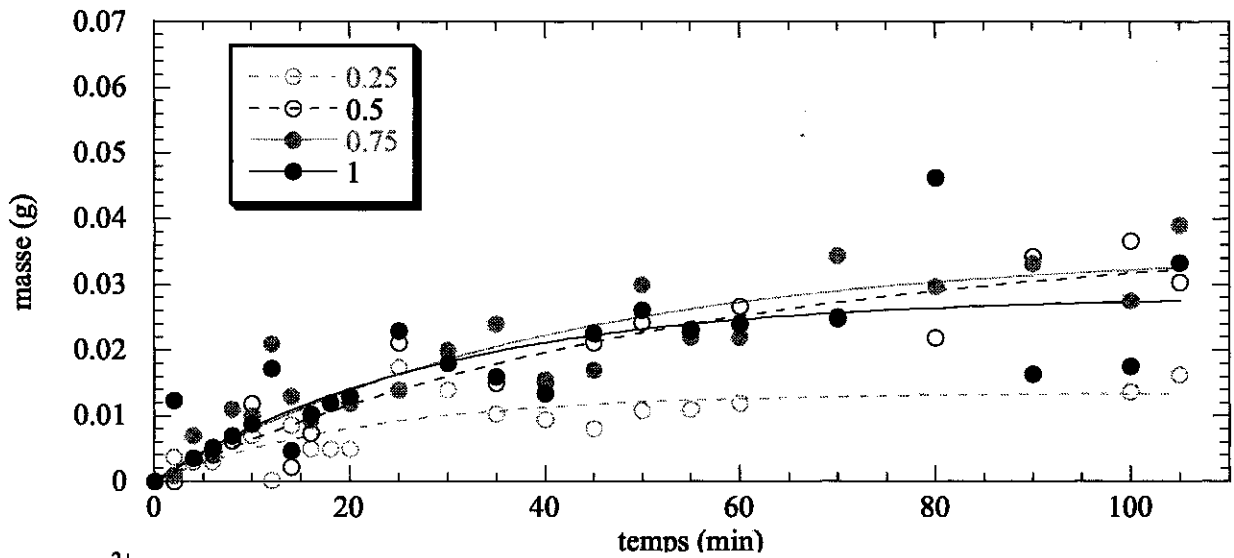
On voit donc ici que dans les cas où $n = n_{Pd_i}$, $n = 0,75 n_{Pd_i}$ et $n = 0,5 n_{Pd_i}$, l'avancement est limité par la quantité de palladium, c'est à dire qu'il est maximal. Pour une quantité n_{Pd_i} de moles d'ions Pd^{2+} , on obtiendra le même nombre de moles n de Pd^0 . Le rendement sera alors de 100 %.

Par contre, dans le cas où $n = 0,25 n_{Pd_i}$, l'avancement est limité par la quantité d'hydrazine, et le rendement de Pd^0 obtenu par rapport aux ions Pd^{2+} sera seulement de 50 %.

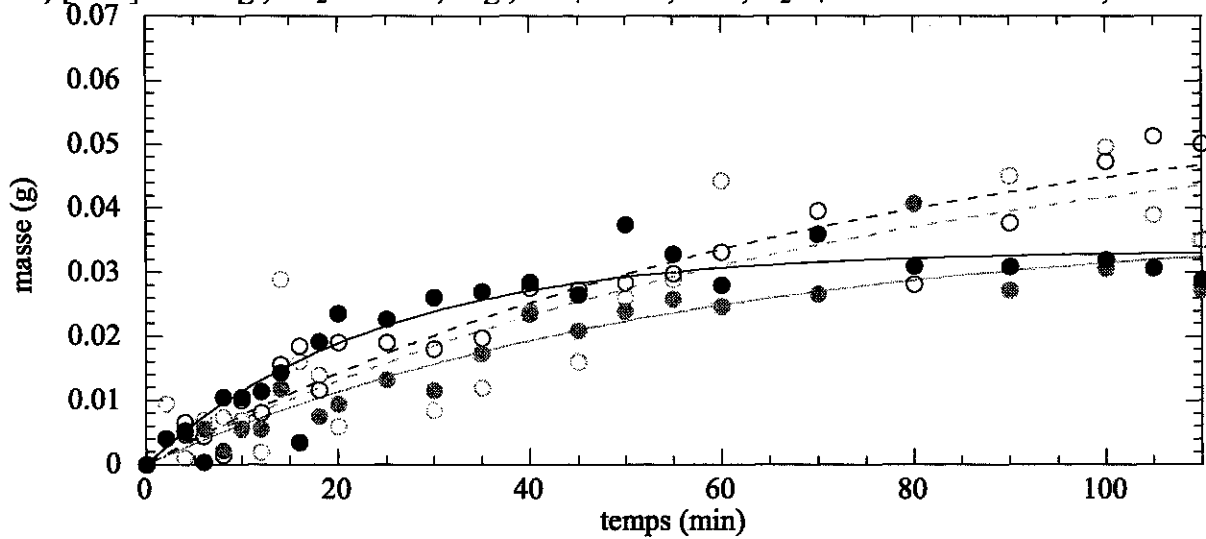
2.3.3.1 Etude à concentration de palladium fixe, rapport $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ variable

Les cinétiques réalisées dans les différentes conditions opératoires sont regroupées sur la Figure 27. La dispersion des mesures est due à plusieurs facteurs : les masses de palladium étudiées sont très faibles, d'où une erreur absolue pouvant être importante et par ailleurs, le film formé adhère plus ou moins au substrat en fonction des conditions. Il arrive qu'il s'enroule sur lui même, tout en restant accroché au support, entraînant avec lui, en sortant du bain, une quantité d'eau très variable.

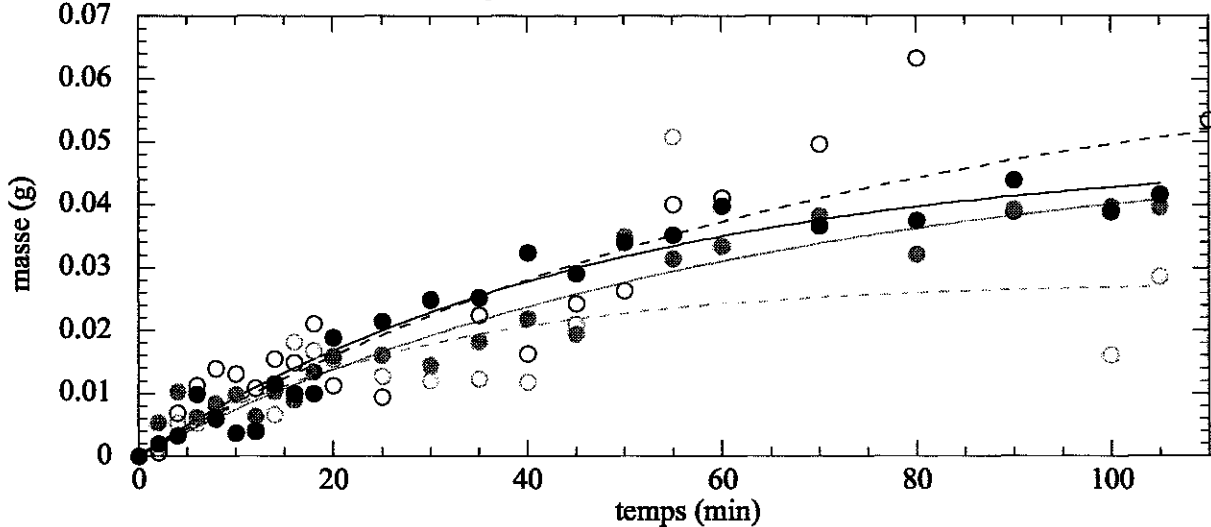
Les chiffres indiqués sur les graphiques suivants ne sont pas exprimés en concentrations mais en masse pour le palladium et l'EDTA et en volume pour l'ammoniaque car la mesure que l'on réalise est une masse de palladium déposée, et non une concentration.



1) $[Pd^{2+}] = 37 \text{ mg}$; $Na_2EDTA \text{ } 0,93 \text{ g}$; $NH_4OH \text{ } 22,3 \text{ ml}$; N_2H_4/Pd variant entre $N=0,25$ et $N=1$



2) $[Pd^{2+}] = 55 \text{ mg}$; $Na_2EDTA \text{ } 1,40 \text{ g}$; $NH_4OH \text{ } 22,3 \text{ ml}$; N_2H_4/Pd variant entre $N=0,25$ et $N=1$



3) $[Pd^{2+}] = 74 \text{ mg}$; $Na_2EDTA \text{ } 1,86 \text{ g}$; $NH_4OH \text{ } 22,3 \text{ ml}$; N_2H_4/Pd variant entre $N=0,25$ et $N=1$

Figure 27 : Cinétiques de dépôt du palladium sur acier inoxydable dense activé en fonction des conditions opératoires pour un volume total de 50 ml

Chaque graphique présenté sur la Figure 27 correspond aux cinétiques réalisées pour une concentration donnée de palladium, soit dans l'ordre : 0,00695 M (soient 37 mg de palladium dans 50 ml de solution), 0,0104 M (soient 55 mg de palladium) et 0,0139 M (soient 74 mg de palladium).

Quatre rapports $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ ont été testés pour chacune de ces concentrations.

Sur le premier graphique, correspondant à une faible concentration en ions Pd^{2+} , on observe que les 4 cinétiques ont globalement la même allure, avec une vitesse de dépôt qui décroît après 30 à 40 minutes de bain. On atteint ensuite un plateau qui correspond à l'épuisement de la solution en hydrazine. La valeur de ce plateau correspond à la quantité de palladium déposée sur le substrat. On constate qu'elle est sensiblement la même pour les cinétiques réalisées avec $N \geq 0,5$. Par contre, elle est logiquement divisée par deux dans le cas où $N = 0,25$. L'hydrazine, en trop faible quantité, ne permet pas de réduire tout le palladium en solution mais seulement 50 % au maximum.

Le second graphique présente les cinétiques réalisées avec une concentration en palladium intermédiaire. Les plateaux atteints sont les mêmes pour $N = 0,75$ et $N = 1$. Par contre, la cinétique pour $N = 0,5$ présente un plateau plus élevé, ce qui signifie qu'une quantité de palladium plus importante s'est déposée dans ce cas. Pourtant, dans ces trois cas, la quantité minimale d'hydrazine nécessaire à la réduction de tous les ions Pd^{2+} est présente. La même quantité de palladium peut donc être réduite. Pratiquement, c'est effectivement ce qui se passe : tout les ions Pd^{2+} sont réduits, mais pas nécessairement au contact de la surface du substrat. Certains sont simplement réduits en solution et l'on observe la précipitation de Pd^0 au fond du bécher. Ces trois cinétiques présentent les mêmes pentes jusqu'au temps $t = 20$ minutes. La vitesse de réduction des ions Pd^{2+} sur la surface est donc la même. Ensuite, cette vitesse décroît plus sensiblement dans les cas où $N = 0,75$ et $N = 1$. Il y a donc moins d'ions Pd^{2+} réduits par unité de temps, alors que la quantité de réducteur est plus importante. Il semble qu'il y ait un flux limite de dépôt d'espèces à la surface de la plaque et que la vitesse de dépôt soit limitée par une réaction de surface. Parallèlement, du Pd^0 a précipité au fond du bécher. L'hydrazine en trop forte proportion entraîne donc la réduction des ions Pd^{2+} dans la solution plutôt que le dépôt.

Sur le dernier graphique sont tracées les cinétiques réalisées avec la plus forte concentration en palladium, c'est à dire 0,0139 M. Les vitesses initiales de dépôt diffèrent : celle de la cinétique réalisée avec $N = 1$ est nettement plus élevée que les autres et le plateau est atteint au bout de 40 minutes. Le même plateau est atteint plus lentement lors de la cinétique réalisée avec $N = 0,75$. Enfin, les courbes correspondant à $N = 0,25$ et $N = 0,5$ présentent une vitesse initiale identique à

celle obtenue avec $N = 0,75$. Les quantités de palladium déposées dans les conditions où $N = 0,25$; $0,75$ et 1 sont les mêmes, ce qui indique qu'il y a une forte précipitation de Pd^0 dans les bains $N = 0,75$ et 1 . Cela ne s'est pas produit dans les cas où l'hydrazine était en proportion stœchiométrique ($N = 0,5$) et en défaut ($N = 0,25$). Il est probable que le dépôt de palladium soit contrôlé par une réaction de surface dont le rendement est évidemment limité par la quantité de surface disponible.

2.3.3.2 Etude à rapport $N = \frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Pd}}$ fixe et concentration de palladium variable

Afin de vérifier l'hypothèse concernant l'effet de surface, nous avons comparé les cinétiques de dépôts pour les trois concentrations de Pd^{2+} utilisées ($\text{Pd}^{2+} = c = 0,0139 \text{ M}$; $\text{Pd}^{2+} = 0,5 c$ et $\text{Pd}^{2+} = 0,75 c$) mais à des rapports $N = \frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Pd}}$ fixes. Les résultats sont tracés sur la Figure 28.

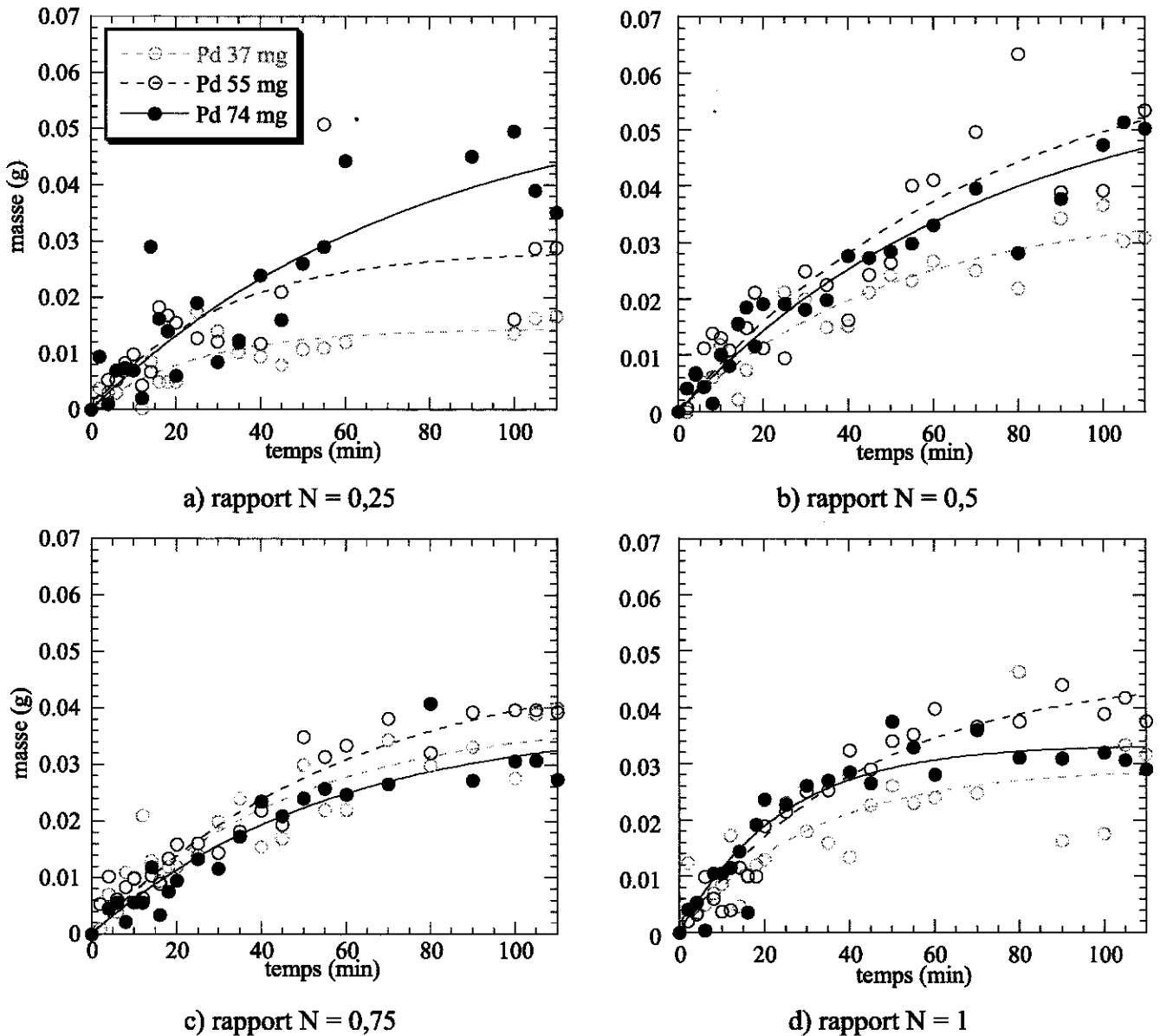


Figure 28 : Cinétiques de dépôt de palladium sur inox dense en fonction de la quantité d'ions Pd^{2+} présente dans le bain (37, 55 et 74 mg) pour $N =$ a) 0,25 ; b) 0,5 ; c) 0,75 et d) 1

On constate que dès que le rapport $N = \frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Pd}}$ est supérieur ou égal à 0,5, les cinétiques de dépôts sont quasiment identiques aux temps courts, c'est à dire que la concentration en palladium n'a pas d'effet sur la vitesse de dépôt initiale.

Cependant, des différences aux temps longs sont observables, difficiles à interpréter. En effet, ces différences prennent en compte l'épuisement de la solution du fait du dépôt mais aussi du fait de la précipitation en solution – d'autant plus importante lorsque la solution est concentrée en palladium. Plusieurs conclusions peuvent ainsi être tirées de ces expériences :

- la concentration en palladium n'a que peu d'effet sur la vitesse de dépôt et la quantité finale de palladium déposée. Il ne sera donc pas nécessaire de surdoser le palladium en solution pour obtenir un meilleur dépôt.
- le rapport $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ qui permet d'obtenir la masse déposée la plus importante est le rapport $N = 0,5$, c'est à dire le rapport stœchiométrique.
- la vitesse de dépôt est contrôlée par la surface et non pas par la concentration de palladium ou d'hydrazine. Si l'on voulait comparer cette réaction d'électroless à une réaction électrochimique, nous sommes dans le cas d'une réaction redox lente où le courant d'échange est contrôlé par l'écart du potentiel avec le potentiel d'équilibre et non par la diffusion des éléments de la solution (loi de Tafel). Ceci est peut être moins vrai lorsque le rapport $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$ diminue ($N = 0,25$, Figure 28 a) où l'on commence à voir une différence de cinétique aux temps courts.

2.3.3.3 Etude pour une quantité de palladium fixe, à volume variable

Lors de ces expériences, une même quantité de palladium (37 mg) a été utilisée pour réaliser des dépôts, en gardant toujours le rapport Pd/EDTA fixe, mais en faisant varier le volume total de la solution : 50 et 100 ml, ce qui équivaut à des concentrations en palladium respectives de 0,00695 M et 0,00347 M.

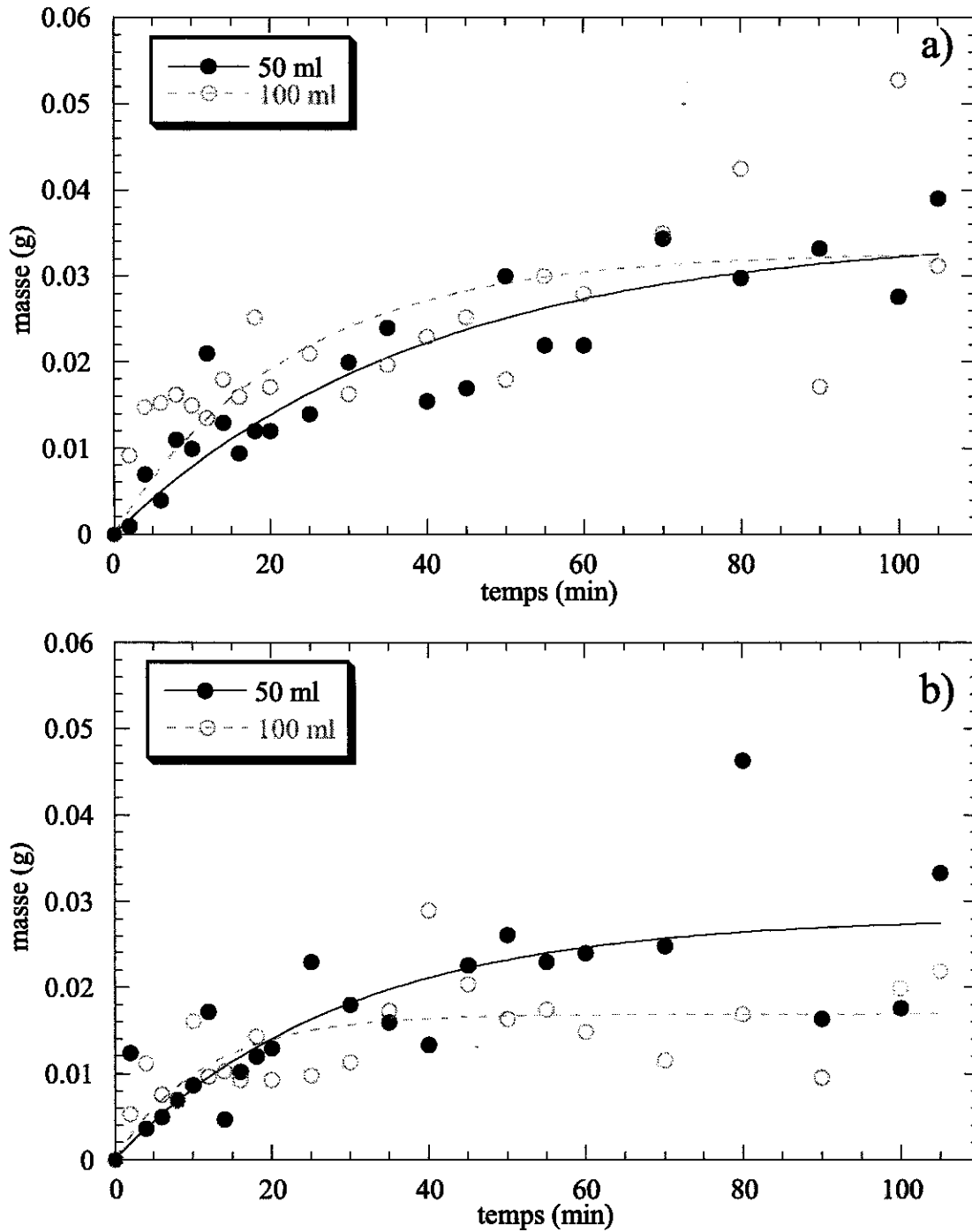


Figure 29 : Cinétiques de dépôt de palladium sur inox dense (masse de palladium 37 mg) pour deux rapports $N = \frac{N_2H_4}{Pd}$: a) $N = 0,75$ et b) $N = 1$, en fonction du volume total du bain de 50 ou de 100 ml

Les cinétiques de dépôt sont plus rapides lorsque le bain est dilué (volume de 100 ml) que lorsque le volume est de 50 ml. Par ailleurs, le rendement de dépôt du palladium est moins bon. Toutefois, on

n'observe pas de précipitation de palladium lors de ces expériences en volume de 100 ml. Ceci est en accord avec le fait que la précipitation est observée dans le cas de bains concentrés.

2.3.3.4 Calcul des vitesses de dépôt de palladium

Nous avons essayé d'affiner notre raisonnement en lissant les courbes de cinétiques avec une loi du premier ordre. Ce sont les courbes qui accompagnent les points sur les figures 27 à 29.

Les vitesses ont été calculées à l'aide de l'équation qui traduit une cinétique du premier ordre :

$$m_{Pd}(t) = m_{\infty} \left[1 - e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \right]$$

où m_{Pd} est la masse de palladium déposée avec un temps caractéristique τ et la masse déposée au bout d'un temps infini est m_{∞} .

Cette loi cinétique est assez arbitraire. Cependant comme le potentiel électrochimique de la solution est fixé par la teneur en hydrazine, on peut penser que le couple redox le plus lent est le couple Pd/Pd²⁺ et que la vitesse de dépôt est contrôlée par la réaction du palladium à la surface du substrat inox et qu'elle est donc proportionnelle à la concentration en palladium dans la solution. D'où la dépendance $\frac{dm_{Pd}}{dt} = -kc$ où k est une constante cinétique. Or la concentration c (calculée en g.L⁻¹)

de palladium restant en solution au bout d'un temps t est donnée par la relation :

$$c = \frac{m_{\infty} - m_{Pd}}{V}$$

Cette relation n'est valable que si l'on néglige la précipitation du palladium dans la solution. Ceci n'est malheureusement pas vrai pour les fortes teneurs en palladium ou en hydrazine. Il s'ensuit la

relation $\frac{dm_{Pd}}{dt} = -\frac{k}{V}(m_{\infty} - m_{Pd})$ qui par intégration mène à la loi cinétique définie ci dessus en

posant $\frac{1}{\tau} = -\frac{k}{V}$. Les résultats de ces lissages sont portés dans le Tableau 6.

Concentration Pd	0,0695 M 34 mg dans 50 ml	0,104 M 55 mg dans 50 ml	0,139 M 74 mg dans 50 ml
N = 0,25	$m_{\infty} = 14,4$ mg $\tau = 25,3$ mn	$m_{\infty} = 28,3$ mg $\tau = 30,2$ mn	$m_{\infty} = 57,4$ mg $\tau = 77,2$ mn
N = 0,5	$m_{\infty} = 36,5$ mg $\tau = 51,7$ mn	$m_{\infty} = 66,6$ mg $\tau = 73,3$ mn	$m_{\infty} = 60,6$ mg $\tau = 74,5$ mn
N = 0,75	$m_{\infty} = 38,2$ mg $\tau = 46,4$ mn	$m_{\infty} = 48,6$ mg $\tau = 59,6$ mn	$m_{\infty} = 37,7$ mg $\tau = 55,6$ mn
N = 1,0	$m_{\infty} = 29,2$ mg $\tau = 31,0$ mn	$m_{\infty} = 46,1$ mg $\tau = 43,4$ mn	$m_{\infty} = 33,3$ mg $\tau = 23,9$ mn

Tableau 6 : Masse de palladium et temps caractéristiques de dépôts de palladium obtenus par lissage des points expérimentaux

La vitesse initiale de réaction est donnée par le rapport $V_0 = \frac{m_{\infty}}{\tau}$. Hormis pour le rapport $N = 0,25$ qui est sous stœchiométrique en hydrazine et où tout le palladium ne peut pas être réduit, on voit que le rendement de dépôt (masse déposée $m_{\infty}/m_{\text{initiale}}$) diminue lorsque la concentration en palladium augmente. On observe aussi que la constante de réaction (proportionnelle à $1/\tau$) diminue quand la concentration de palladium augmente. Ces deux effets peuvent être reliés à la précipitation du palladium de plus en plus marquée lorsque la concentration augmente et dont il n'est pas tenu compte dans les équations.

Les vitesses ainsi calculées sont portées sur la Figure 30. Ont été ajoutées les vitesses de dépôt lors de cinétiques réalisées avec une quantité de palladium de 37 mg pour $N = 0,75$ et 1, mais dans un volume total de bain de 100 ml au lieu de 50 ml, toutes choses étant égales par ailleurs.

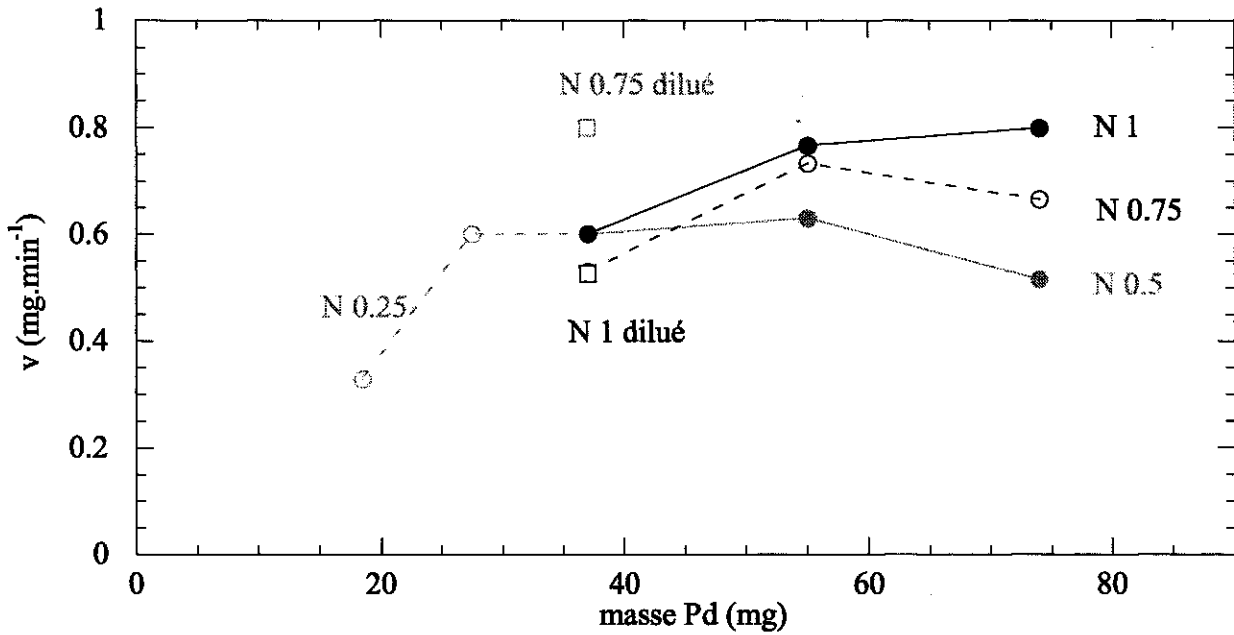


Figure 30 : Vitesses de dépôt du palladium en fonction de la quantité de palladium disponible dans le bain pour les différentes valeurs de N

Les vitesses ainsi calculées se situent entre 0,53 et 0,8 mg.min⁻¹ hormis le point correspondant à la cinétique réalisée avec N = 0,25 et [Pd] = 0,00695 M. La vitesse est alors de 0,33 mg.min⁻¹.

La surface utilisée ici (17,5 cm² de substrat d'inox dense) devient donc limitante lorsque la quantité de palladium disponible se situe entre 18,5 et 27,5 mg pour 50 ml.

2.3.3.5 Précipitation du bain et adhérence du dépôt

Pour un rapport V/S de 2,9 cm, la surface devient limitante entre 370 et 550 mg.L⁻¹ de solution. Au delà, la vitesse de dépôt à la surface du substrat est constante. Toutefois, on observe alors une certaine précipitation en masse du bain, les ions Pd²⁺ étant directement réduits en Pd⁰ dans la solution et non au contact de la surface. Ce palladium a été recueilli et pesé afin de déterminer la proportion de Pd précipité par rapport à la quantité de palladium effectivement disponible dans le bain. Les résultats sont portés sur la Figure 31.

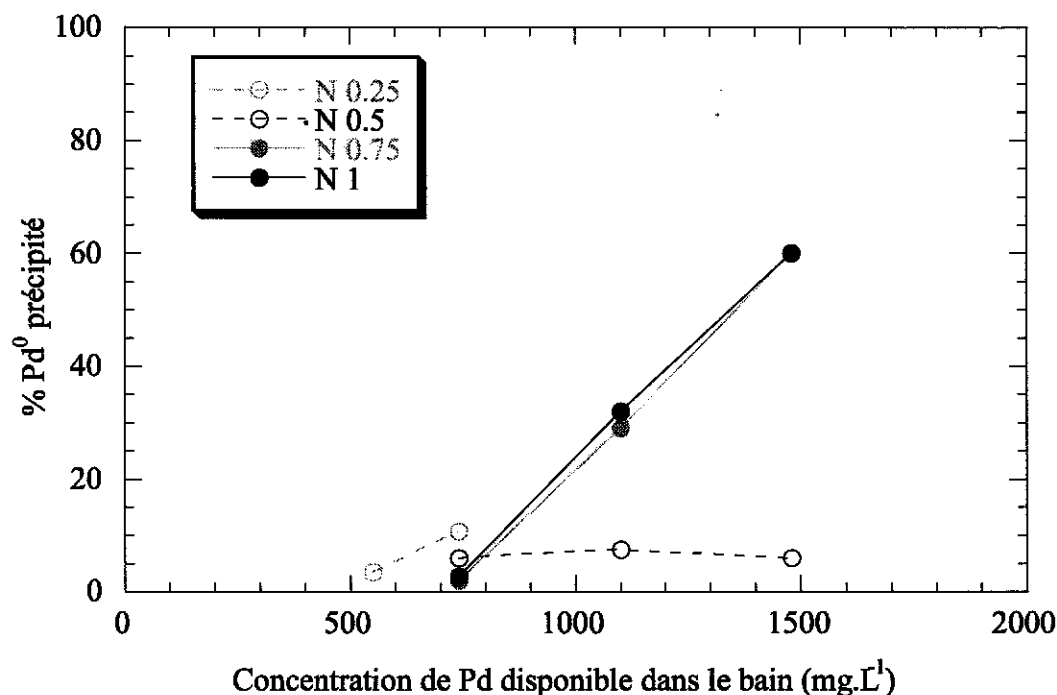


Figure 31 : Proportion de palladium précipité en fonction de la concentration de palladium disponible dans le bain (mg.L⁻¹)

Sur ce graphique, on peut voir que la proportion de palladium qui précipite en solution augmente en même temps que la concentration initiale de palladium; ceci pour les cas où $N = 0,75$ et $N = 1$. La vitesse de dépôt étant constante, limitée par la surface, une quantité maximale d'ions Pd^{2+} peut être réduite à la surface du substrat à un instant donné. Si la réduction est trop rapide, le palladium peut être réduit directement en solution avec une certaine vitesse de précipitation.

Si cette vitesse est constante quelle que soit la quantité d'ions Pd^{2+} en solution, la quantité de palladium précipité recueillie doit augmenter proportionnellement avec la quantité de palladium disponible. Par contre, la proportion de Pd précipité (par rapport au palladium total), elle, doit rester fixe.

Or, on constate ici que la proportion de palladium qui précipite augmente en même temps que la quantité d'ions Pd^{2+} dans le bain. La vitesse de précipitation augmente donc en même temps que la concentration en palladium. La concentration élevée en ions favoriserait le contact entre les différentes espèces présentes, catalysant ainsi la précipitation du palladium.

Lorsque l'hydrazine et le palladium sont en proportions stœchiométriques, la proportion de palladium qui précipite est toujours la même quelle que soit la concentration initiale en Pd^{2+} . Les vitesses de réduction sont donc limitées par l'hydrazine elle-même.

En plus des vitesses de dépôt et de la précipitation plus ou moins importante de la solution, les expériences diffèrent sur un autre point qui est l'adhérence du film de palladium au substrat d'inox dense. En effet, on observe que pendant le bain d'électroless certains films se décollent du support. Les observations effectuées lors de chaque expérience sont regroupées sur la Figure 32.

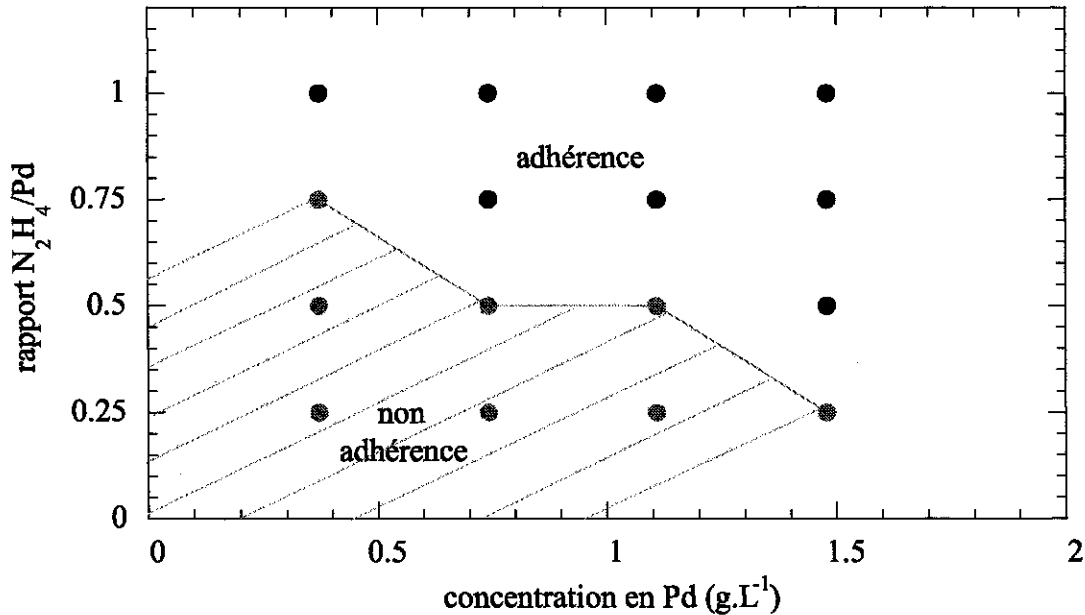
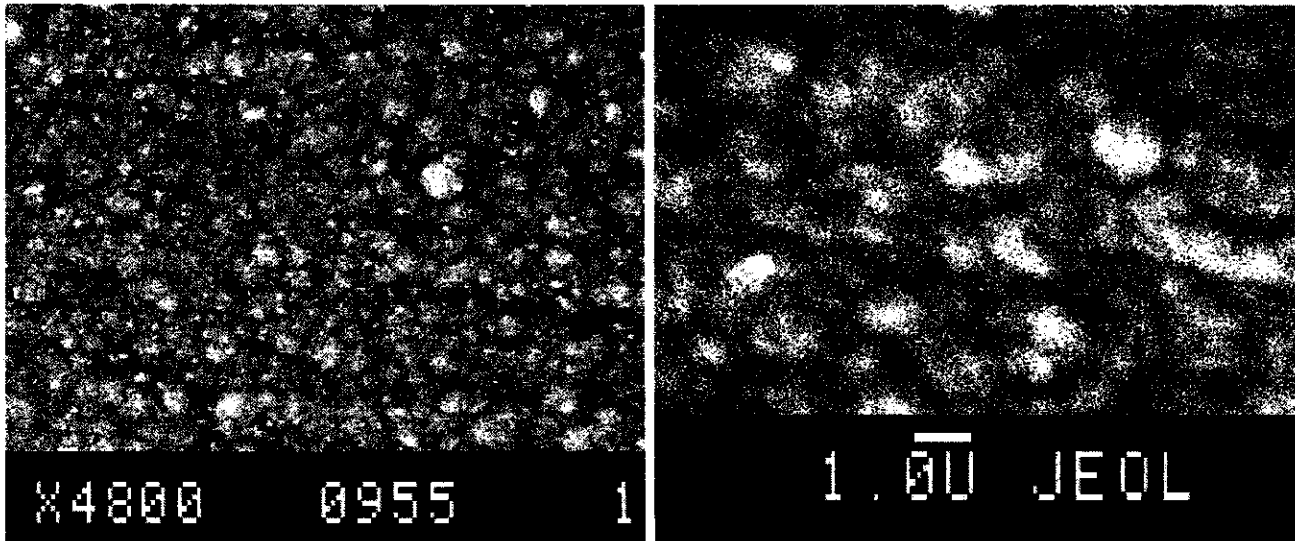


Figure 32 : Adhérence du film au support en fonction de la concentration en palladium et du

$$\text{rapport } \frac{N_2H_4}{Pd}$$

L'adhérence du film au substrat n'est pas liée à l'épaisseur du film. Des films parfois épais adhèrent alors que d'autres, plus fins, se décollent, indifféremment. Par contre, en réalisant un diagramme comportant à la fois. Le film n'adhère pas pour des concentrations faibles en palladium ou en hydrazine.

Plus la concentration en palladium est faible et plus le rapport $\frac{N_2H_4}{Pd}$ doit être élevé pour que le film adhère. L'analyse par diffraction des rayons X permet de calculer des tailles de domaines de diffraction de 150 nm dans le cas d'un film n'adhérant pas au substrat et de 770 nm dans le cas d'un film dont l'adhérence au substrat est bonne. De plus, les images réalisées au MEB montrent également une différence de taille des grains de palladium. La Figure 33 présente les clichés pris sur deux types de dépôts : l'un dont la couche se décollait et l'autre dont la couche de palladium présentait une bonne adhérence au substrat.



a) couche de palladium non adhésive

b) couche de palladium adhésive

Figure 33 : Photographies en MEB de couches de palladium déposées sur substrats d'inox dense par électroless a) couche non adhésive et b) couche adhésive

Il semblerait que les conditions du bain d'électroless influent sur l'adhérence du dépôt via une croissance de la couche de palladium différente. La couche non adhésive présente en effet des grains de palladium et des domaines cristallins plus petits que la couche adhésive.

D'après Shu et al.⁴⁷, lors du dépôt, la croissance de la couche de palladium se fait par coalescence de particules primaires en particules secondaires de plus grande taille. La croissance de la couche - à forte concentration de palladium - favoriserait la formation de domaines plus grands, ayant subi une recristallisation, responsable de la bonne stabilité du dépôt.

Ces études ont montré logiquement que le rapport hydrazine/palladium doit être au moins égal à 0,5 pour que le rendement soit maximal étant donné qu'il faut une mole d'hydrazine pour réduire deux moles de palladium. Par ailleurs, nous avons vu qu'à rapport volume/surface constant, il existe une concentration limite basse en palladium au delà de laquelle la surface devient limitante. Le palladium réduit précipite alors en solution au lieu de se déposer à la surface du substrat. La concentration excessive du bain en ions semblent accélérer cette précipitation, au détriment du dépôt sur le substrat. Par contre, en ce qui concerne l'adhérence du dépôt à la surface, elle est meilleure à forte concentration en palladium.

Par la suite, des dépôt d'argent ont été réalisés, dans le but de préparer et d'étudier un alliage palladium/argent.

2.4 Dépôt d'argent

Pour ces dépôts, nous n'allons pas entrer quantitativement dans les détails car nous avons utilisé un procédé de la littérature que nous n'avons pas modifié.

2.4.1 Mode opératoire⁴⁸

Deux solutions sont préparées séparément, l'une contenant le sel métallique (solution 1) et l'autre contenant le réducteur (solution 2).

- Solution 1 : AgNO_3 20 g.L⁻¹
H₂O 412 ml.L⁻¹
NH₄OH est ajoutée jusqu'à redissolution du précipité brun
- Solution 2 : tartrate de sodium et de potassium tétra hydrate 10,2 g.L⁻¹
H₂O 210 ml.L⁻¹

Ces solutions sont préparées juste avant utilisation. Puis, les solutions 1 et 2 sont mélangées. 332 ml.L⁻¹ d'eau distillée sont ajoutées à cette préparation et l'échantillon à recouvrir, préalablement activé, est placé dans ce bain.

2.4.2 Résultats

Les échantillons d'acier inoxydable denses sont sortis du bain d'électroless, rincés et séchés après un délai variable. Leur masse est mesurée et l'on en déduit la prise de masse liée au dépôt d'argent. Ceci nous permet de connaître l'épaisseur déposée en vue de réaliser des alliages avec le palladium.

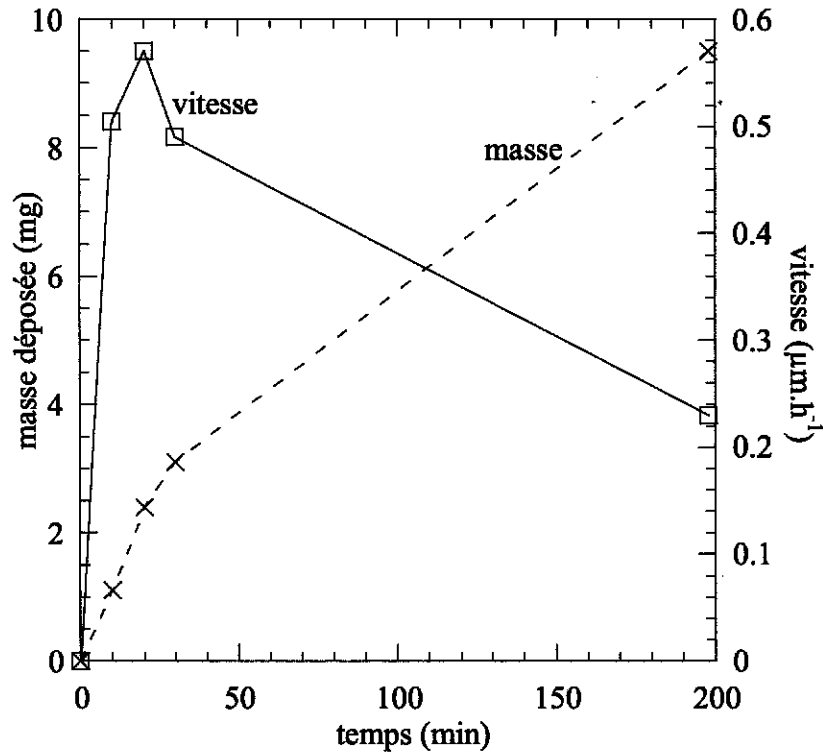


Figure 34 : Prise de masse totale et vitesse de dépôt d'argent sur inox

Sur ce graphique, on peut voir que la vitesse de dépôt de l'argent varie en fonction de la durée du bain : elle est maximale jusqu'à 20 minutes, puis diminue légèrement. En moyenne, durant la première heure de bain, la vitesse est de $0,5 \mu\text{m d'argent déposé.h}^{-1}$. Après trois heures de bain, cette vitesse a été divisée par deux à cause de l'appauvrissement du bain en ions Ag^+ .

Afin d'optimiser les dépôts et d'avoir la meilleure efficacité, il n'est donc pas utile d'excéder les trois heures de bain. Si l'épaisseur voulue d'argent n'est alors pas atteinte, il faut renouveler la solution.

Chaque échantillon a été analysé par diffraction des rayons X et les diagrammes sont regroupés sur la Figure 35.

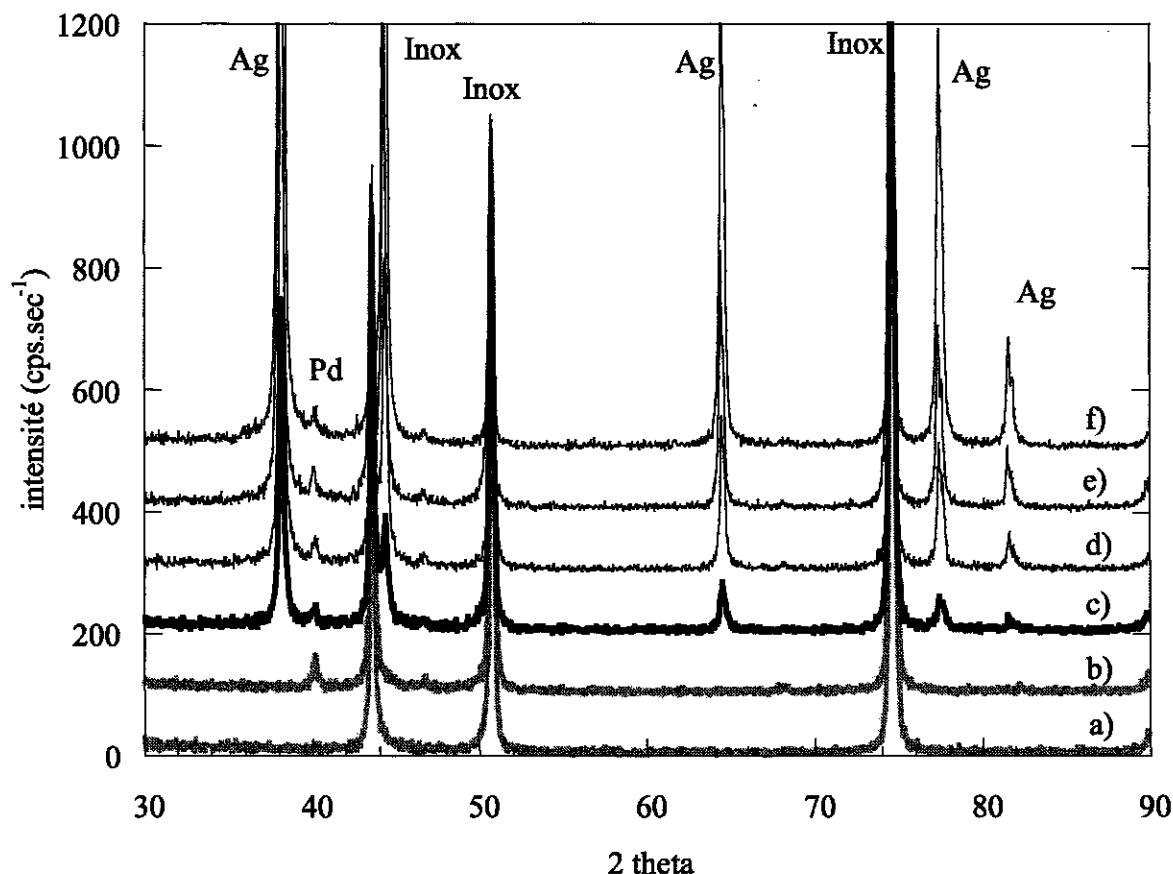


Figure 35 : Diagrammes de diffraction selon la durée du bain d'électroless d'argent [a) 0, b) 0, c) 10 min, d) 20 min, e) 30 min, f) 198 min]

L'échantillon a) est un témoin qui n'a subi aucun traitement en dehors de la procédure classique de nettoyage. Il présente les raies de diffraction propres à l'inox, avec pour paramètre de maille 3,595 Å.

Les échantillons b), c), d), e) et f) ont été sensibilisés et activés. Ceci est confirmé par la présence, sur leurs diagrammes de diffraction respectifs, de la raie de diffraction principale du palladium à l'angle $2\theta = 40,142$.

Les échantillons c), d), e) et f) ont été placés dans le bain d'électroless d'argent durant respectivement 10, 20, 30 et 198 minutes. Leur diagramme de diffraction présente de nouveaux pics aux valeurs d'angle $2\theta = 38,1 ; 44,3 ; 64,4 ; 77,4$ et $81,6$. Les calculs réalisés avec Ufit donnent une maille cristalline de 4,084 Å, ce qui correspond aux données de l'International Center for Diffraction Data pour l'argent (4,0862 Å).

Enfin, la taille des domaines cristallins en l'absence de traitement thermique a été estimée à 40 nm par la mesure de la largeur des raies de diffraction. Les clichés pris au microscope à force atomique (AFM), quant à eux, n'ont pas pu être exploités du fait de la trop grande rugosité de la couche.

2.5 Traitements thermiques

Des échantillons d'inox dense ont été sensibilisés, recouverts d'une couche d'argent de $0,75 \mu\text{m}$ selon le procédé précédemment indiqué, puis recouverts d'une couche de palladium de $1,69 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La proportion palladium/argent est donc de 73 %/27 %.

Des recuits en présence d'air à différentes températures et pour des durées variables ont été testés. Les meilleurs résultats obtenus sont présentés par le biais des diagrammes de diffraction d'un échantillon recuit à 450°C , durant 2 heures en présence d'air.

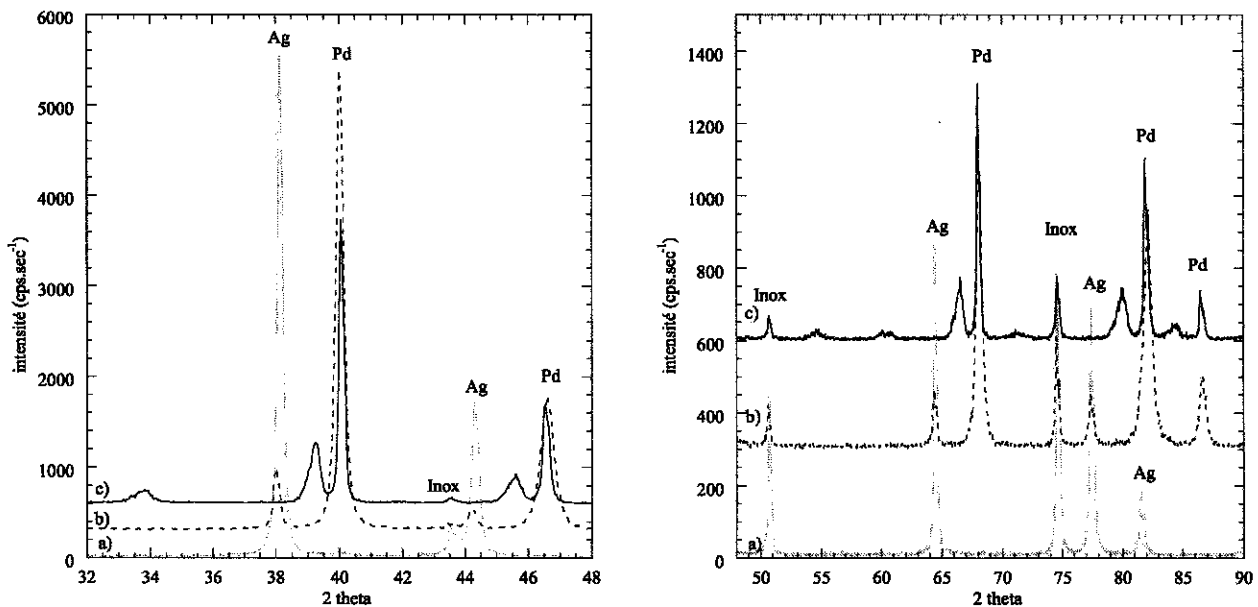


Figure 36 : Diagrammes de diffraction de l'inox activé et recouvert d'argent a), puis recouvert de palladium b), et recuit à 450°C durant 2h c)

En a), le diagramme présente les raies de diffraction de l'inox et de l'argent. En b), après dépôt de palladium sur ce même échantillon, le diagramme présente, en plus des raies de diffraction de l'inox et de l'argent, celles du palladium. Les paramètres de maille calculés avec Ufit sont les suivants :

- inox : $3,5956 \text{ \AA}$
- argent : $4,0855 \text{ \AA}$
- palladium : $3,889 \text{ \AA}$

En c), de nouvelles raies apparaissent aux angles $39,205 - 45,536 - 66,416 - 79,868 - 84,231$. Le paramètre de maille cubique calculé avec ces valeurs donne $3,979 \text{ \AA}$. C'est intermédiaire entre le paramètre de l'argent et celui du palladium. On est donc bien en présence d'une couche d'alliage palladium-argent. D'autres raies d'intensité plus faibles sont également présentes aux angles $33,754$

- 54,576 - 60,303 - 71,262. Elles correspondent au composé PdO. Cela signifie qu'il y a eu oxydation du palladium lors de l'opération de recuit en présence d'air. Il faut donc travailler sous vide ou mieux, en atmosphère réductrice. Par ailleurs, le diagramme c) présente des raies de diffraction correspondant à un paramètre de maille cristalline 3,895 Å c'est à dire celle du palladium. Il n'y a donc pas eu totale inter diffusion entre l'argent et le palladium. La température du recuit n'est pas suffisamment élevée ou la durée assez longue.

Dans le but d'obtenir une couche d'alliage palladium/argent sans aucune trace d'oxyde, des recuits ont ensuite été réalisés en présence de Noxal 4, à 700°C. L'atmosphère réductrice est destinée à empêcher la formation d'une couche d'oxydes et la plus haute température devrait permettre une meilleure diffusion argent-palladium.

Par ailleurs, le traitement thermique sous hydrogène permet de travailler à une température plus basse, située en deçà de la température Tamman. En effet, l'hydrogène, en s'adsorbant sur le palladium, déstabilise les liaisons Pd-Pd, facilitant la migration du métal ⁴⁹.

2.6 Conclusion

Différents aspects du dépôt de palladium par électroless ont été abordés lors de ce chapitre. Les études électrochimiques et potentiométriques ont montré que la complexation du palladium n'est pas celle prédite par la littérature. Par ailleurs, elles ont permis de mieux cerner la cinétique de réduction du Pd²⁺ par l'hydrazine, complétées par des mesures de prises de masse. Le procédé électroless apparaît comme étant fortement dépendant de la composition du bain, de sa concentration et de l'état de complexation du palladium. Il existe un compromis entre une précipitation massive du bain et un dépôt de palladium qui adhère au substrat. Ceci est directement lié à la stabilité du bain, qui dépend des facteurs précités (concentration, complexation) mais également de l'utilisation d'un sel dont le rôle présumé est celui d'un chélateur.

Enfin, l'alliage palladium/argent – plus résistant aux variations de température – est obtenu par dépôts successifs de palladium et d'argent, suivis d'un traitement thermique. Celui doit être effectué en atmosphère réductrice afin d'éviter la formation de couches d'oxydes.

Dans le chapitre suivant, des mesures de cinétique ont également été réalisées, sur des substrats poreux, selon le même protocole qu'ici, à un détail près. L'échantillon n'est pas sorti du bain pour effectuer les pesées et celles ci sont donc effectuées en continu par la balance qui les transmet à

l'ordinateur. Les échantillons étudiés ont une masse initiale plus importante qui se prête bien à ce type de mesure, contrairement aux substrats d'inox dense pour lesquels nous avons rencontré beaucoup de problème liés au bruit de fond, lorsque les mesures de masse étaient réalisées en direct par la balance.

- ¹ Breteau P., Bull. SOC. Chim., 1911, 9.
- ² Roux F. A., 1916 U.S. patent 1,207,218.
- ³ Brenner A. and Riddell G., J. Res. Nat. bur. Std., 1946, 37, 31.
- ⁴ Rhoda R. N., "Electroless palladium plating", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1958, 36, 82-85
- ⁵ Graham A. K., "Electroplating engineering handbook", New York, 1962.
- ⁶ Mardilovich P. P., She Y., Ma Y. H., Rei M.-H., "Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support", *AIChE Journal*, 1998, 44, no2, 310-322
- ⁷ Keuler J. N., Lorenzen L., Sanderson R. N., Linkov V., "Optimizing palladium conversion in electroless palladium plating of alumina membranes", *Plating and surface finishing*, 1997, 34.
- ⁸ Goldie W., "Metallic coating of plastics", volume1, Electrochemical publications Limited, 1968.
- ⁹ Lide D. R., Handbook of Chemistry and Physics 78th edition, CRC Press, New York, 1997.
- ¹⁰ Cohen R. L., D'Amico J. F., West K. W., "Mössbauer study of tin(II) sensitizer deposits on Kapton", *Journal of Electrochemical Society : Electrochemical Technology*, 1971, 118, n°12, 2042.
- ¹¹ Feldstein N., Weiner J. A., "The effectiveness of tin sensitizer solutions", *Plating*, 1972, 140.
- ¹² Sard R., "The nucleation, growth and structure of electroless copper deposits", *Journal of Electrochemical Society : Electrochemical Science*, 1970, 117, n°7, 864.
- ¹³ Shu J., Grandjean B. P. A., Ghali E., Kaliaguine S., "Simultaneous deposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating", *Journal of Membrane Science*, 1993, 77, 181.
- ¹⁴ Ilias S., Su N., Udo-Aka U. I., King F. G., "Application of electroless deposited thin-film palladium composite membrane in hydrogen separation", *Separation Science and technology*, 1997, 32, 1-4, 487.
- ¹⁵ Cheng Y. S., Yeung K. L., "Palladium-silver composite membranes by electroless plating technique", *Journal of Membrane Science*, 1999, 158, 127-141.
- ¹⁶ Souleimanova R. S., Mukasyan A. S., Varma A., "Effects of osmosis on microstructure of Pd-composite membranes synthesized by electroless plating technique", *Journal of membrane Science*, 2000, 166, 249.
- ¹⁷ Li A., Liang W., Hughes R., "Fabrication of dense palladium composite membranes for hydrogen separation", *Catalysis Today*, 2000, 56, 45.
- ¹⁸ Yeung K. L., Christiansen S. C., Varma A., "Palladium composite membranes by electroless plating technique : relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance", *Journal of Membrane Science*, 1999, 159, 107-122.
- ¹⁹ Shu J., Grandjean B. P. A., Ghali E., Kaliaguine S., "Autocatalytic effects in electroless deposition of palladium", *Journal of Electrochemical Society*, 1993, 140, n°11, 3175.
- ²⁰ Sergienko, US Patent, 1968, 2, 976, 181.
- ²¹ Athavale S. N., Totlani M. K., "Electroless plating of palladium", *Metal Finishing*, 1989, 23.
- ²² Nakai H., Homma T., Komatsu I., Osaka T., "Ab initio molecular orbital study of the oxidation mechanism of hypophosphite ion as a reductant for an electroless deposition process", *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 1701.
- ²³ Bard A. J, Parsons R., Jordan J., "Standard potentials in aqueous solution" *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Nitrogen written by Maloy J. T., 1985, 127.
- ²⁴ Bard A. J, Parsons R., Jordan J., "Standard potentials in aqueous solution" *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Phosphorus written by Santhanam K. S. V., 1985, 139.

- ²⁵ Cheng Y. S., Yeung K. L., "Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes", *Journal of Membrane Science*, **2001**, 182, 195.
- ²⁶ Govind R., Atnoor D., "Development of a composite palladium membrane for selective hydrogen separation at high temperature", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 591-594.
- ²⁷ Li A., Liang W., Hughes R., "Characterization and permeation of palladium/stainless steel composite membranes", *Journal of Membrane Science*, **1998**, 149, 259-268.
- ²⁸ Uemiya S., Kude Y., Sugino K., Sato N., Matsuda T., Kikuchi E., "A palladium/porous-glass composite membrane for hydrogen separation", *Chemistry Letters*, **1988**, 1687.
- ²⁹ Collins J. P., Way J. D., "Preparation and characterization of a composite palladium-ceramic membrane", *Industrial Engineering Chemistry Research*, **1993**, 32, 3006.
- ³⁰ Mardilovich P. P., She Y., Ma Y. H., "Permeation characterization of defect-free Pd/porous stainless steel membranes", *Proceedings of the Fourth International Conference on Inorganic Membranes*, Gatlinburg, Tennessee, **1996**.
- ³¹ Wu L.-Q., Xu N., Shi J., "Preparation of a palladium composite membrane by an improved electroless plating technique", *Industrial Engineering Chemistry Research*, **2000**, 39, 342.
- ³² Hou K., Hughes R., "Preparation of thin and highly stable Pd/Ag composite membranes and simulative analysis of transfer resistance for hydrogen separation", *Journal of Membrane Science*, **2003**, 214, 43.
- ³³ Heritage R. J., Balmer J. R., *Mettallurgia*, **1953**, 47, 281, 171.
- ³⁴ Uemiya S., Sato N., Ando H., Kude Y., Matsuda T., Kikuchi E., "Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube", *Journal of Membrane Science*, **1991**, 56, 303-313.
- ³⁵ Yeung K. L., Varma A., "Novel preparation techniques for thin metal-ceramic composite membranes", *AIChE J.*, **1995**, 41, n°9, 2131-2139.
- ³⁶ Goldie W., "Metallic coating of plastics", volume 1, Electrochemical publications Limited, **1968**.
- ³⁷ Sard R., "The nucleation, growth and structure of electroless copper deposits", *Journal of Electrochemical Society : Electrochemical Science*, **1970**, 117, n°7, 864.
- ³⁸ Uemiya S., Sato N., Ando H., Kude Y., Matsuda T., Kikuchi E., "Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube", *Journal of Membrane Science*, **1991**, 56, 303.
- ³⁹ Cheng Y. S., Yeung K. L., "Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes", *Journal of Membrane Science*, **2001**, 182, 195.
- ⁴⁰ Souleimanova R. S., Mukasyan S., Varma A., "Study of structure formation during electroless plating of thin metal-composite membranes", *Chemical Engineering Science*, **1999**, 54, 3369.
- ⁴¹ Yeung K. L., Christiansen S. C., Varma A., "Palladium composite membranes by electroless plating technique : relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance", *Journal of Membrane Science*, **1999**, 159, 107-122.
- ⁴² Collins J. P., Way J. D., "Preparation and characterization of a composite palladium-ceramic membrane", *Industrial Engineering Chemistry Research*, **1993**, 32, 3006.
- ⁴³ Cohen R. L., D'Amico J. F., West K. W., "Mössbauer study of tin(II) sensitizer deposits on Kapton", *Journal of Electrochemical Society : Electrochemical Technology*, **1971**, 118, n°12, 2042.
- ⁴⁴ Bard A. J., Parsons R., Jordan J., "Standard potentials in aqueous solution" *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Palladium written by Colom F. **1985**, 339.

⁴⁵ Pourbaix M., "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C", *Gauthier-Villars & Cie éditeur*, 1963.

⁴⁶ Goldberg R. N., Hepler L. G., "Thermochemistry and oxidation potentials of the platinum group metals and their compounds", *Chemical Review*, 1968, 68, 229.

⁴⁷ Shu J. Grandjean B. P. A., Kaliaguine S., "Morphological study of hydrogen permeable Pd membranes", *Thin Solid Films*, 1994, 252, 26.

⁴⁸ Heritage R. J., Balmer J. R., *Mettalurgia*, 1953, 47, 281, 171.

⁴⁹ Jun C.-S., Lee K.-H., "Preparation of palladium membranes from the reaction of Pd(C₃H₃)(C₅H₅) with H₂ : wet-impregnated deposition", *Journal of Membrane Science*, 1999, 157, 107.

Chapitre 3

Application de la technique électroless à des substrats poreux

CHAPITRE 3	111
3.1 DÉPÔTS.....	113
3.1.1 <i>Activation du substrat</i>	113
3.1.2 <i>Dépôts de palladium</i>	118
3.1.3 <i>Dépôts d'argent</i>	127
3.2 TRAITEMENT THERMIQUE.....	128
3.3 TESTS	130
3.4 CONCLUSIONS	132

Les conditions de dépôts ayant été fixées lors des expériences réalisées sur support dense, des essais sur support poreux ont été mis en œuvre. En effet, le but est de réaliser un dépôt mince d'alliage palladium/argent supporté par un substrat n'opposant pas de résistance au passage de l'hydrogène. La technique électroless a donc été appliquée à des substrats métalliques poreux. Ce support mécanique doit par la suite être intégré à un réacteur de réformage fonctionnant à haute température. Il doit donc être résistant thermiquement et facilement soudable, c'est pourquoi nous avons utilisé ici de l'acier inoxydable fritté 316 L classe 03 fourni par la société EIF.

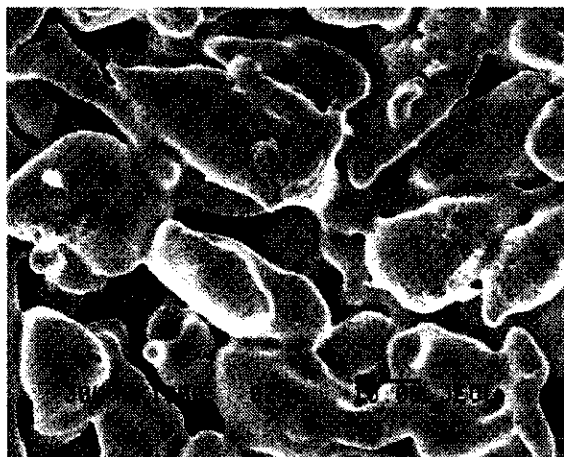


Figure 1 : Photographie en MEB d'un échantillon d'inox poreux classe 03

La classe de cet inox est définie par rapport à la taille des plus petites particules qu'il est capable d'arrêter par filtration : ici, 3 μm . Cette valeur est sans rapport avec la taille des pores observés en surface étant donné que les particules sont arrêtées dans l'épaisseur du poreux. L'observation en MEB a permis de déterminer le diamètre moyen de ces pores de surface : elle est en moyenne de 18 μm .

3.1 Dépôts

3.1.1 Activation du substrat

Nous avons vu lors du chapitre précédent qu'il est nécessaire de réaliser une activation du substrat d'inox dense avant tout dépôt électroless. Dans le cas d'un substrat poreux, l'effet d'une activation n'est à priori pas évident du fait de la rugosité du support.

En effet, en solution, les ions Pd^{2+} vont diffuser avant d'atteindre la surface sur laquelle ils vont être réduits en Pd^0 . La probabilité d'une rencontre entre les ions et le substrat est donc d'autant plus

grande sur la zone frontière entre la surface et la solution qui se situe au niveau des grains d'inox les plus périphériques. Au delà de cette zone, plus en profondeur dans le poreux, de nombreux ions ont déjà été réduits et la solution s'appauvrit donc en ions Pd^{2+} . La probabilité d'un dépôt métallique est donc faible. La question se pose alors de savoir si le fait d'activer le substrat va accentuer cet effet - étant donné que lors des étapes de sensibilisation/activation, le dépôt de nodule se fait aussi préférentiellement en périphérie - et si cet effet est bénéfique à notre dessein. On s'attend en effet à deux résultats possibles et antagonistes : soit le dépôt va se faire uniquement sur les grains d'inox de surface et donner lieu à une croissance dendritique de la couche métallique ne permettant pas de boucher les pores du substrat, soit le dépôt se fera à la fois en périphérie et sur les premiers grains présents immédiatement en dessous, entraînant la formation d'une couche dense et uniforme.

Le protocole de sensibilisation/activation est le même que lors du chapitre précédent (cf paragraphe 2.2), avec un nombre de cycles de 6.

Un échantillon d'inox classe 03 activé et un autre non activé sont placés à 50°C dans un bain d'électroless de palladium de 25 ml pour une surface apparente de poreux à recouvrir de 3,8 cm² soit un rapport V/S de 6,6. Ce rapport est grandement surestimé du fait de la porosité du substrat qui lui confère une surface réelle bien supérieure à la surface apparente. La composition du bain est décrite dans le paragraphe 2.3.2. L'hydrazine 1 M est ajoutée en deux fois, pour un rapport final

$$\frac{\text{N}_2\text{H}_4}{\text{Pd}} \text{ de } 0,6.$$

La moitié de la pastille d'inox classe 03 plonge dans le bain et sa prise de masse est réalisée à l'aide du même montage que lors des cinétiques sur inox dense, à ceci près que les prises de masse mesurées ici étant plus importantes, il n'est pas besoin de ressortir l'échantillon du bain pour noter la mesure. La pesée peut donc être faite de manière automatique par un ordinateur interfacé avec la balance.

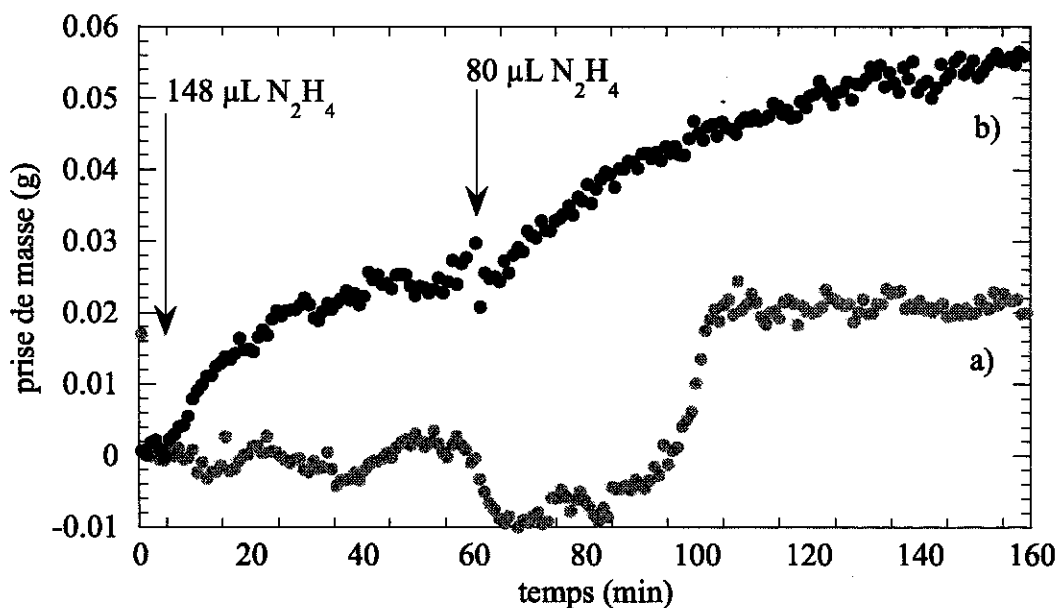


Figure 2 : Cinétiques de prise de masse de palladium sur inox poreux a) non activé et b) activé.

La cinétique de l'échantillon non activé présente un temps de latence durant lequel la prise de masse est nulle. Au bout d'une heure - conjointement au second ajout d'hydrazine - on observe même une diminution de la masse apparente de l'échantillon. L'explication de ce phénomène réside dans le fait que le dépôt de palladium débute, entraînant un changement d'angle de contact entre la surface du poreux et la solution ou alors dans l'apparition de bulles et une diminution de la masse apparente. Suit une prise de masse très rapide qui cesse avant deux heures de bain. Le rendement obtenu lors de cette expérience est de 72 % de masse de palladium déposé par rapport au palladium initialement en solution.

Le dépôt sur échantillon activé démarre immédiatement après l'ajout du réducteur. La cinétique n'enregistre pas de diminution de la masse apparente comme dans le cas de l'échantillon non activé. Cela semble indiquer que l'effet de surface est moindre. Les deux surfaces étant strictement identiques, hormis l'activation, cela peut signifier deux choses :

- soit la présence de nodules de palladium a changé l'angle de contact de la surface avant l'enregistrement de la cinétique. Cette hypothèse paraît assez improbable du fait de la faible quantité de ces nodules et de leur faible taille par rapport à la surface totale du poreux.
- soit la surface qui réagit avec la solution n'est pas la même. Les nodules de palladium, déposés sur cette zone périphérique lors des étapes de sensibilisation/activation, entraîneraient une réduction des ions Pd^{2+} , d'une part très rapide et d'autre part, à leur voisinage immédiat, c'est à dire avant que ceux ci n'entrent dans les sites plus profonds de l'inox poreux. Alors que dans le cas du poreux non activé

on peut penser que les ions ont eu le temps de diffuser au sein du poreux avant que la réaction ne démarre. Elle se produit ensuite sur une surface plus grande, ce qui explique la cinétique très rapide observée dès que la réaction démarre.

On peut observer un plateau juste avant le second ajout d'hydrazine montrant l'épuisement de la solution en réducteur. Le dépôt de palladium n'a alors plus lieu. Le rendement obtenu est de 78 %, ce qui est proche de celui de l'échantillon non activé. Il y a donc bien eu un dépôt sur l'échantillon non activé, mais avec un temps de latence assez long. Yeung et al. ¹ obtiennent le même effet en activant un substrat de Vycor poreux, avec un temps de latence plus court, de l'ordre de 20 minutes pour leur échantillon non activé.

Par ailleurs, la surface après dépôt des échantillons activés et non activés est complètement différente. Ils ont donc été observés au MEB et les clichés obtenus sont présentés ci dessous. La colonne "temps court" indique que le cliché concerne un bain de courte durée (20 minutes) et la colonne "temps long" correspond à des photographies prises après trois heures de bain.

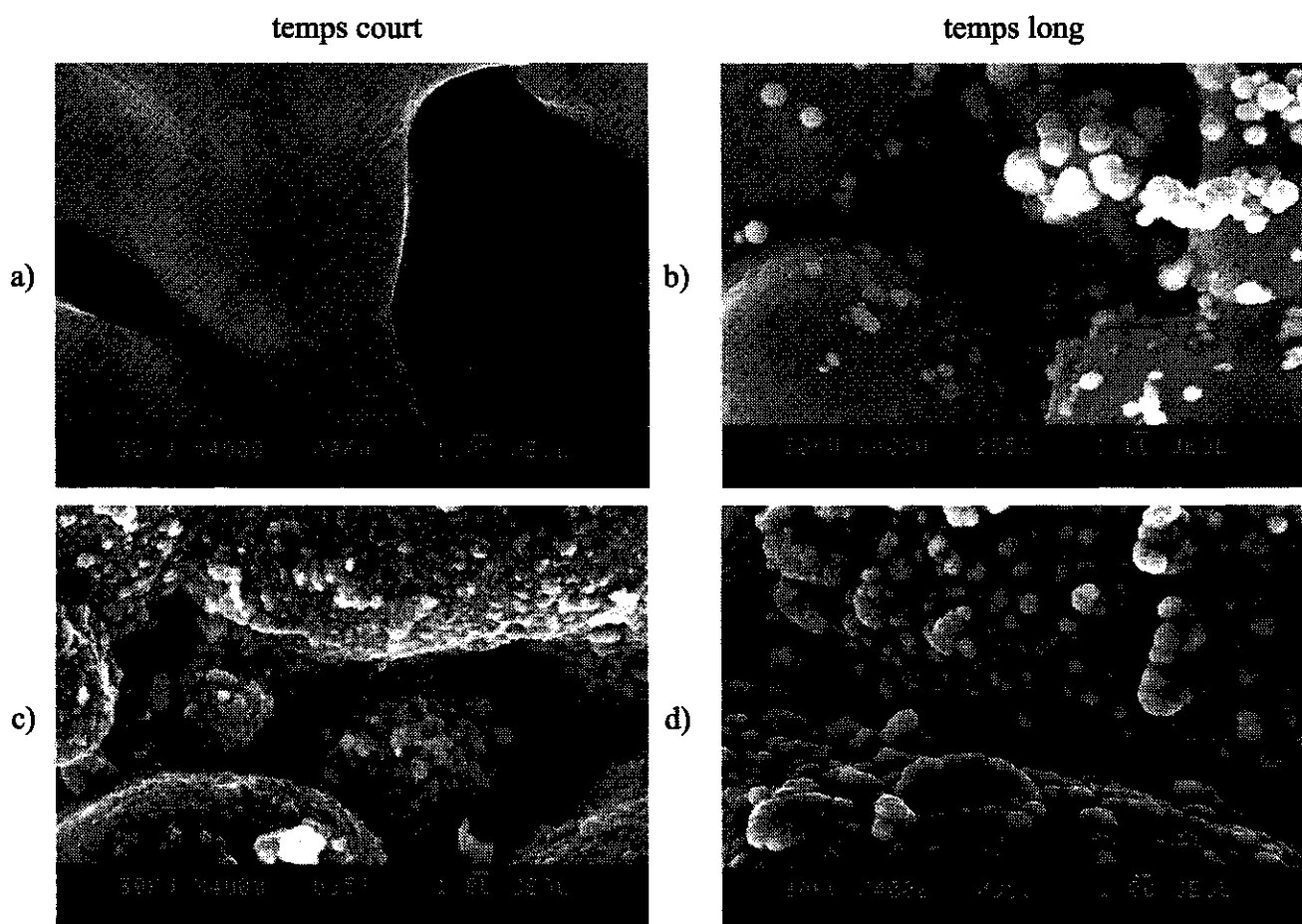


Figure 3 : Photographies en MEB d'échantillons d'inox poreux a) et b) non activé et c) et d) activé après bain de palladium plus ou moins long

L'observation au MEB permet de voir que la surface du fritté est totalement vierge de palladium lors d'un bain d'électroless court sans activation préalable. Par contre, l'échantillon activé, même après seulement 20 minutes de bain, montre en surface des grains de palladium de 0,5 μm de diamètre, répartis de façon homogène, formant une couche englobant l'inox. Au "sommet" du poreux d'inox, la taille de ces grains atteint 2 μm .

Après un temps d'exposition long, la surface des échantillons change : le substrat non activé est recouvert de quelques grains de palladium, sphériques, ne formant pas une couche. Leur taille varie entre 0,5 et 2 μm . On peut penser que le dépôt de palladium se fait donc dans toute l'épaisseur du fritté d'inox.

Le substrat activé a la même apparence qu'après un bain court, sauf que la taille des grains de palladium semble avoir augmenté passant à 8 μm pour les grains les plus gros. Les petits grains formés initialement coalescent donc pour former des grains plus importants. La même morphologie de surface est observée par Shu et al. ² lors de dépôts de palladium sur fritté d'inox. *En début de bain, il se forme donc de petits grains de palladium qui vont ensuite croître en taille puis coalescer, formant une couche sur le support d'inox.* D'après Shu et al. ³, on distingue en effet trois étapes durant le dépôt :

- la nucléation : formation de noyaux de palladium à la surface du substrat
- la formation de particules primaires par croissance tridimensionnelle des noyaux
- la formation de particules secondaires par coalescence.

On observerait donc ici les particules primaires après le bain court et les particules secondaires après le bain long.

La surface de l'échantillon activé est ainsi très différente de celle de l'échantillon non activé. Pourtant, les mesures de masse montrent qu'il y a effectivement eu un dépôt de palladium sur le support non activé. La masse déposée est la même que pour l'échantillon activé après 20 minutes. Les photographies 3 b) et 3 c) correspondent donc à des masses similaires de palladium. On voit que dans le cas de l'échantillon non activé, la densité du dépôt est faible. Ce dépôt a donc eu lieu non pas en surface mais à l'intérieur du poreux. Ceci est aussi en accord avec la cinétique de dépôt. Elle est progressive et relativement lente pour l'échantillon activé car elle est contrôlée par l'apport de palladium à la surface externe du poreux. Par contre, elle est dominée par la nucléation des premiers nodules de palladium à la surface du poreux non activé. La réaction est donc autocatalysée par le palladium formé et présente une accélération subite jusqu'à l'épuisement en réactif car la surface de réaction est très grande.

D'après Souleïmanova ⁴, selon la localisation des nodules de palladium, la probabilité de réduction des ions Pd²⁺ est différente. Elle est plus élevée au niveau des nodules déposés au sommet de la surface qu'au niveau des nodules plus enfouis. L'irrégularité structurale entraîne donc la croissance plus rapide de certains nodules par rapport à d'autres.

L'activation du substrat permettrait donc non seulement d'activer la réduction du palladium, mais aussi de cantonner son dépôt en surface, par réduction préférentielle au niveau des nodules préalablement déposés. Ce fait est très important dans l'optique de réaliser un dépôt dense sous forme de couche mince supportée par le poreux et non en amas hétérogène remplissant partiellement le substrat poreux ou le remplissant sur une grande épaisseur.

3.1.2 Dépôts de palladium

L'étude suivante a consisté à réaliser des bains successifs d'électroless de palladium afin de suivre la croissance de la couche métallique et en particulier sa morphologie. Entre chaque bain, les échantillons sont recuits sous Noxal 4 à 700°C durant 2 heures. Le rapport V/S est de 3,2.

L'échantillon activé est ainsi placé dans des bains successifs d'électroless de même composition que celui décrit dans le paragraphe 2.3.2. A chaque bain, l'hydrazine 1 M est ajoutée en quatre fois,

pour un rapport total $\frac{N_2H_4}{Pd}$ de 0,43.

• Analyses par diffraction des rayons X

L'évolution des dépôts a été suivie par diffraction des rayons X, avant et après chaque recuit.

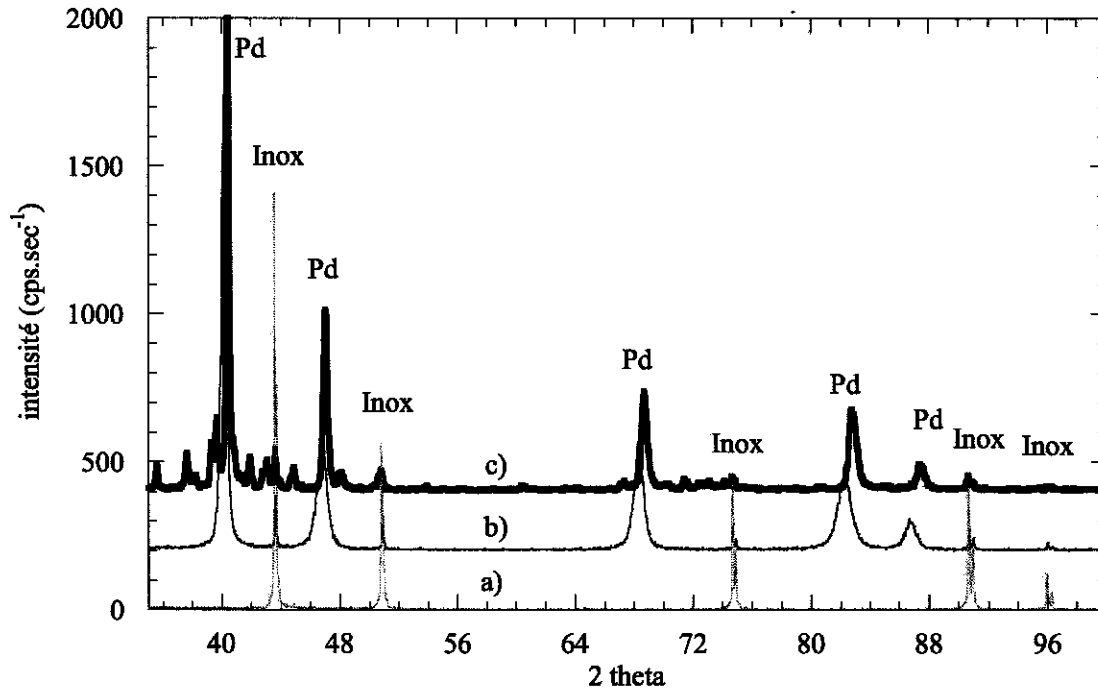


Figure 4 : Diagrammes de diffraction (Raie CuK_α λ 1,54 Å, pas de 0,04 à 2 sec par pas) d'inox classe 03 vierge a), recouvert d'une couche de palladium b) puis recuit c)

Les raies de chacun des diagrammes ont été indexées dans le Tableau 1.

angle 2 theta	intensité a) (cps.sec ⁻¹)	intensité b) (cps.sec ⁻¹)	intensité c) (cps.sec ⁻¹)	indexation
40,176		2169	2463	Pd (1 1 1)*
43,634	2467	326	180	inox (1 1 1)*
46,741		547	1001	Pd (2 0 0)
50,819	1000	170	87	inox (2 0 0)
68,264		498	521	Pd (2 2 0)
74,706	864	164	72	inox (2 2 0)
82,207		347	451	Pd (3 1 1)
86,684		136	134	Pd (2 2 2)
90,692	836	163	79	inox (3 1 1)
95,976	252	46		inox (2 2 2)

Tableau 1 : Indexation des pics de diffraction de l'inox vierge a), recouvert d'une couche de palladium b) puis recuit c)

* fiche 46-1043 JCPDF- International Centre for diffraction Data, 1997.

* fiche 33-0397 JCPDF- International Centre for diffraction Data, 1997.

L'indexation des raies du diagramme a) a permis de calculer le paramètre de maille correspondant à l'inox de 3,59 Å. Après un bain de palladium, ce même échantillon en b) comporte des raies de diffraction propres à l'inox (paramètre de maille de 3,59 Å) et d'autres propres au palladium (paramètre de maille de 3,886 Å). Après recuit, en c), les mêmes pics sont présents aux mêmes positions, mais avec un léger décalage. Le paramètre de maille du palladium calculé est alors de 3,86 Å. Par contre, celui de l'inox reste inchangé, ce qui semble indiquer une diffusion de l'inox dans le palladium.

Par ailleurs, comme le montre la figure suivante, le recuit entraîne une diminution de l'aire des pics de diffraction du palladium. Parallèlement, l'aire des pics de l'inox augmente. Les phénomènes d'interdiffusion inox/palladium soupçonnés sont peut être à l'origine d'un changement dans l'intensité diffusée.

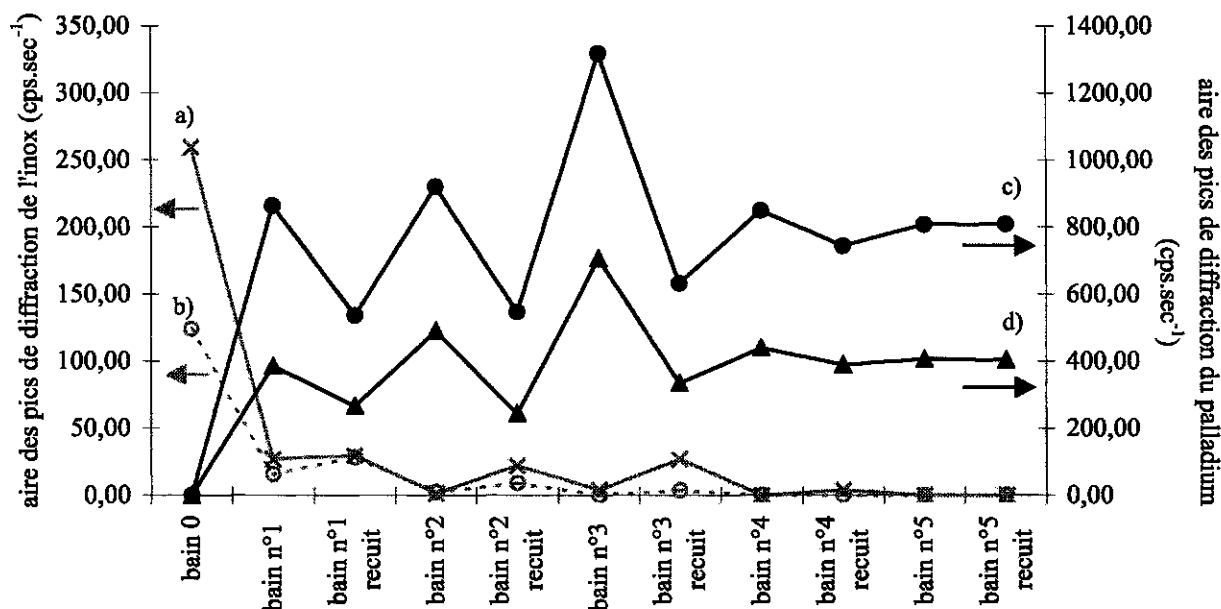


Figure 5 : Evolution des intensités diffractées en fonction du nombre de bains a) angle 43,5 et b) angle 50,7 de l'inox ; c) angle 40,2 et d) angle 46,7 du palladium

La figure ci dessus présente l'intensité diffractée aux angles 2 theta 40,2 et 46,7 pour le palladium et aux angles 43,5 et 50,7 pour l'inox. Au fur et à mesure que le nombre de bains de palladium augmente, l'intensité diffractée par l'inox diminue. Ceci est lié à la croissance de la couche de palladium qui masque petit à petit le substrat d'inox aux rayons X incidents. De même, on a l'impression que l'épaisseur de la couche de palladium n'augmente plus au delà de 4 bains mais ceci est lié au fait que le palladium, en absorbant la raie CuK_α des rayons X ne les laisse pas pénétrer au delà d'une certaine épaisseur.

Par contre, si l'on considère les largeurs des raies de diffraction, chaque recuit entraîne systématiquement un rétrécissement des raies, comme le montre la Figure 6.

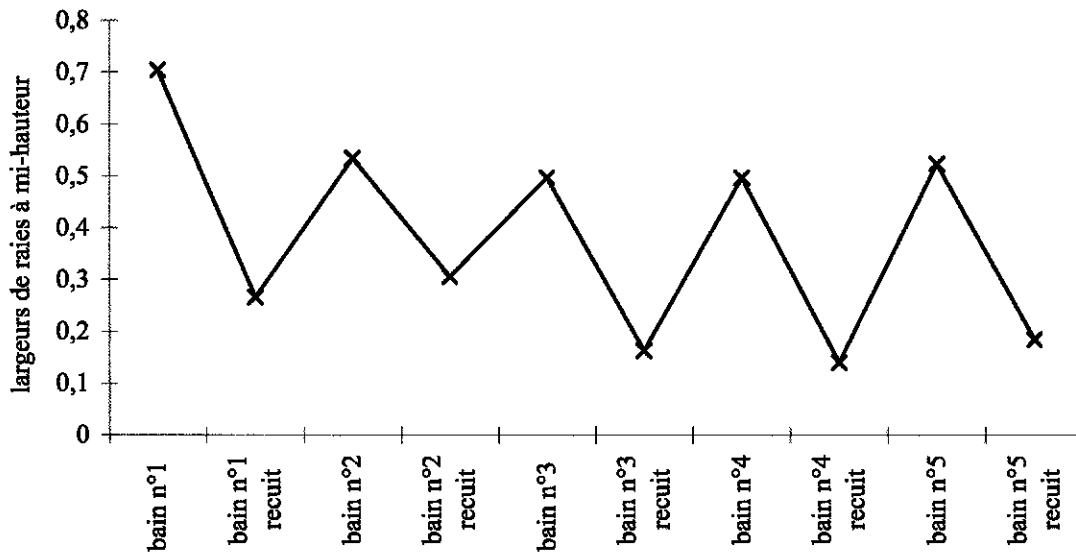


Figure 6 : Largeur à mi hauteur de la raie de diffraction à $2\theta = 46,7$ du palladium en fonction des bains

Le recuit entraîne un rétrécissement des raies, ce qui signifie une croissance ou une meilleure cristallinité des grains de palladium. Deux zones composent donc cette série de dépôts/recuits :

- une première entre 1 et 3 bains, où le recuit entraîne effectivement une croissance des grains de palladium (rétrécissement des raies), avec une diminution de l'aire totale des pics de diffraction liée à l'interdiffusion inox/palladium.
- une seconde, à partir du quatrième bain, où le recuit entraîne toujours une croissance des grains mais où l'épaisseur déposée est telle que l'on ne distingue plus l'effet de la diffusion à l'interface palladium/inox.

Lors des recuits de leur échantillons d'inox fritté recouverts de palladium, Mardilovich et al. ⁵ observent également une diffusion palladium/inox dès 550°C. Toutefois, ce phénomène d'interdiffusion à l'interface peut avoir un effet bénéfique sur l'adhérence du palladium à la surface de l'inox.

Une évaluation de la taille des domaines cristallins peut être faite à l'aide d'un tracé de Williamson-Hall, comme le montre la Figure 7.

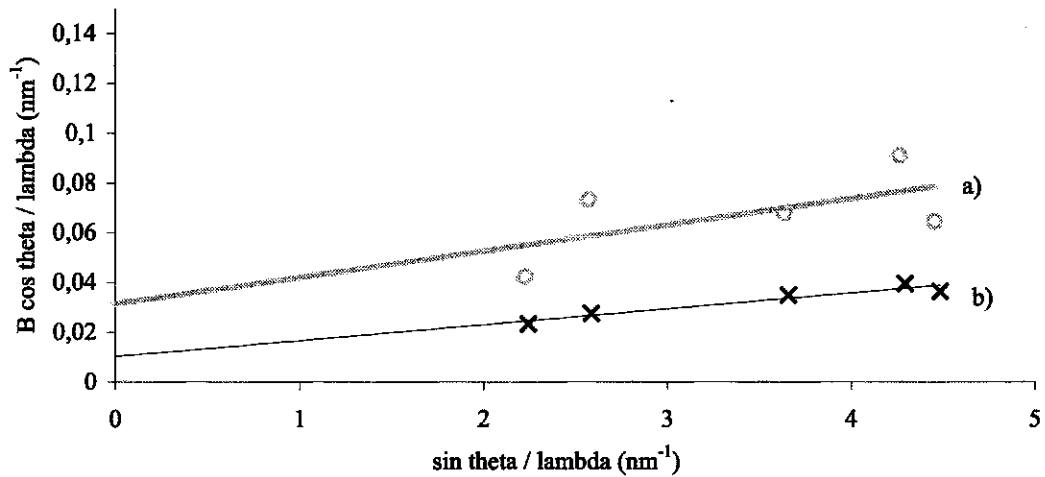


Figure 7 : Diagrammes de Williamson-Hall de la couche de palladium déposée sur inox a) avant traitement thermique et b) après traitement thermique

Bien que le coefficient de régression obtenu lors du tracé du diagramme pour la couche de palladium non recuit ne soit pas très bon, l'ordonnée à l'origine permet d'avoir une approximation de la taille des domaines cristallins. Ainsi, la taille des domaines de diffraction du palladium avant traitement thermique est de 32 nm et elle augmente jusqu'à 98 nm après traitement thermique. Ce calcul montre que le traitement thermique entraîne une croissance des domaines de diffraction, c'est à dire une coalescence des grains. Mais l'on observe aussi une variation de la pente avant et après le recuit qui traduit une meilleure cristallinité.

• **Prises de masse**

La masse de l'échantillon est mesurée avant et après chaque dépôt afin d'évaluer la quantité de palladium déposée par cm^2 de surface apparente.

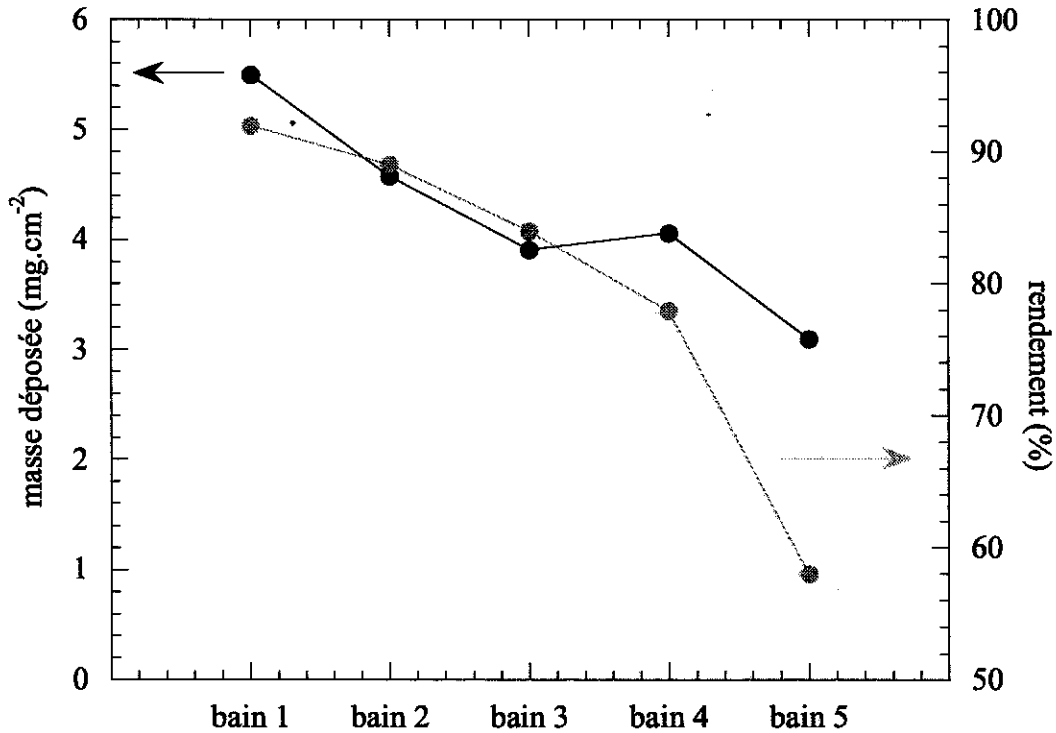


Figure 8 : Masse déposée au cours de chaque bain et rendement

Sur ce graphique sont portées les masses de palladium déposées au cours de chaque bain (arrêtés au bout de 4 heures). On peut constater que la masse déposée diminue au fur et à mesure du nombre de bains alors que les conditions opératoires sont les mêmes. Par ailleurs, le rendement de dépôt a été porté sur le graphique (ce rendement est le rapport entre la masse de palladium présente dans le bain et la masse déposée sur le substrat). Ce rendement diminue lui aussi en fonction du nombre de bains : de 98 % lors du premier bain, il chute à 58 % au cinquième, expliquant que la masse déposée diminue. Une explication à cette baisse du rendement semble être le fait que le palladium bouche les pores, diminuant par la même la surface accessible aux ions Pd²⁺ en solution.

• **Observations en Microscopie Electronique à balayage**

La croissance de la couche de palladium a été suivie par observation en MEB. La Figure 9 présente les clichés pris à chaque étape de l'élaboration de la couche de palladium : avant et après recuit de chaque bain d'électroless.

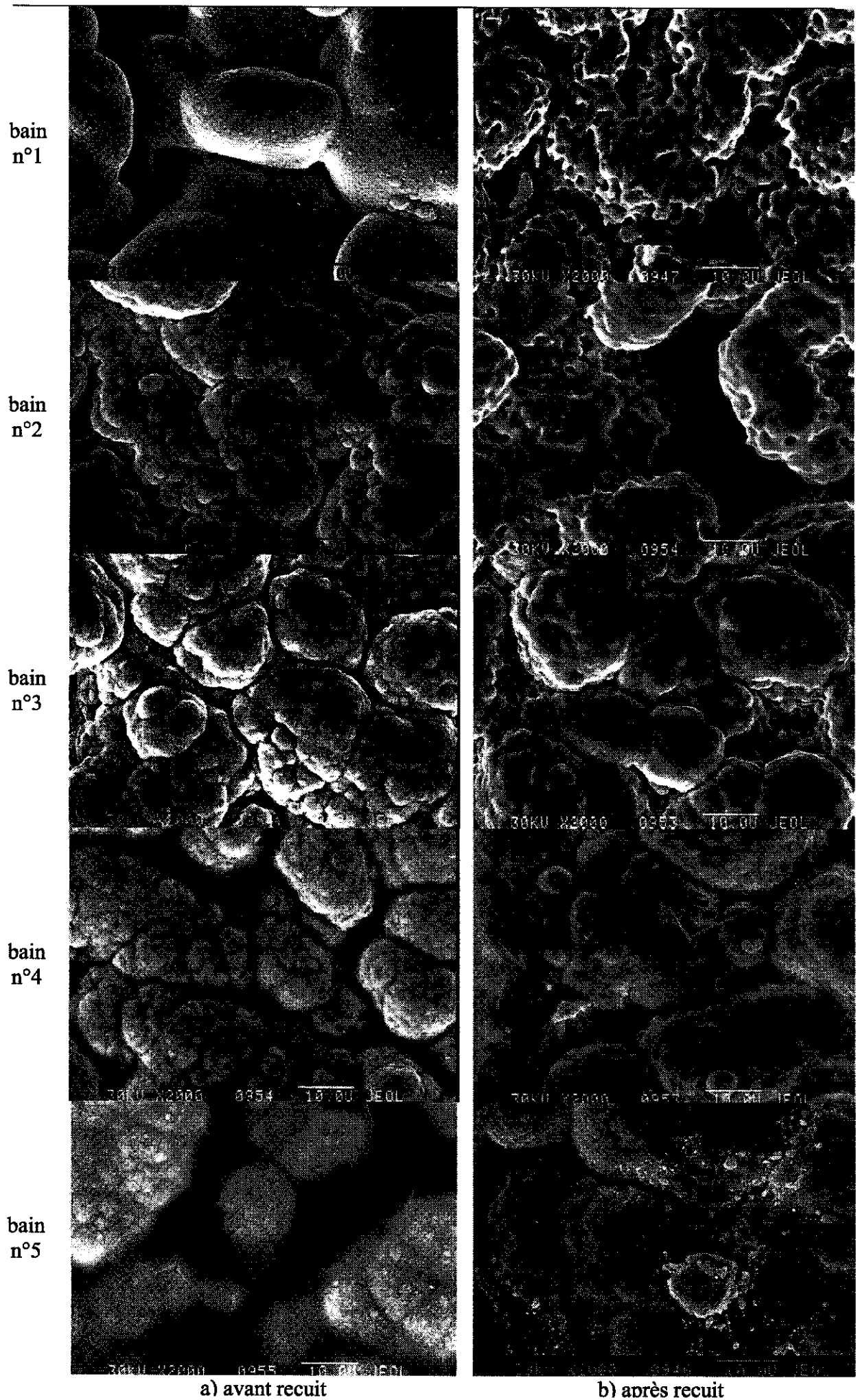


Figure 9 : Couches de palladium observées au MEB avant et après traitement thermique

La première couche de palladium est uniformément répartie et enrobe chaque grains d'inox de façon régulière. Son épaisseur est alors de 4,5 μm . Le recuit de cette couche engendre une nouvelle rugosité constituée de trous de 2 μm sans doute liés à un mauvais séchage de l'échantillon avant traitement thermique.

Suite à ce premier bain, la morphologie des couches de palladium change totalement, elle n'est plus lisse et uniforme mais constituée d'amas de grains de palladium. Avant traitement thermique, au fur et à mesure des bains, ces grains de 2-3 μm (bain n°2) disparaissent au profit de grains de plus en plus gros (5 μm puis 10 μm), avec l'apparition de joints de grains de plus en plus marqués.

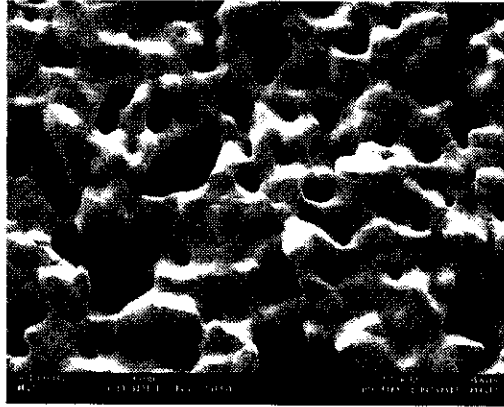
Parallèlement, si l'on suit l'évolution morphologique de la couche lors des traitements thermiques, on constate que les grains nombreux et très rugueux du bain n°1 s'agrandissent à mesure que le nombre de bains augmente et que la couche perd de sa rugosité. C'est sans doute la coalescence des grains et la diminution de la rugosité lors du recuit qui explique la croissance d'une couche métallique - au bain suivant ce traitement - présentant des grains de plus en plus gros.

Enfin, après le bain n°5, pour la première fois, la couche de palladium semble constituée d'amas de grains relié entre eux par des plages lisses présentant des fissures. Le palladium a alors à ce stade complètement rempli les pores de l'inox d'origine, formant une couche dense, mais malgré tout craquelée. Toutefois, lors du recuit, on retrouve la même morphologie que lors de tous les autres bains, ce qui tend à penser que la couche de palladium du bain n°5 était déposée en une couche régulière en surface de la surface et que le recuit a engendré un effondrement de cette couche.

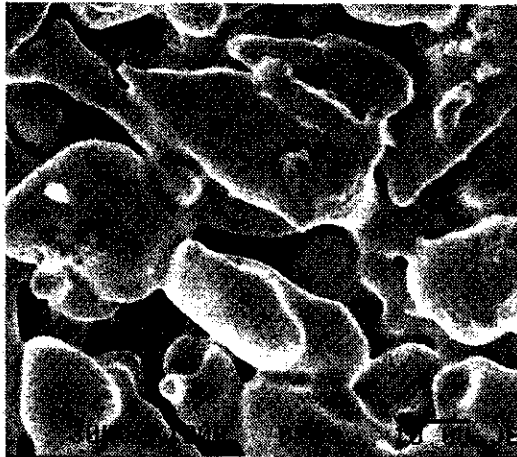
Lors du traitement thermique, la température élevée entraîne une forte diffusion atomique comme nous l'avons vu au chapitre 2 (paragraphe 2.1 section traitement thermique). Cette agitation, couplée à la présence d'une structure poreuse sous la couche de palladium, pourrait entraîner un fluage, sous l'action combinée de la température et de la force de capillarité liée au poreux. Ce fluage expliquerait alors la disparition de la couche jointive de palladium des pores superficiels de l'inox.

Ce résultat pourrait remettre en cause le rôle des recuits intermédiaires. Toutefois, des expériences de croissance de palladium par bains successifs, sans recuits intermédiaires ont démontré l'intérêt du traitement thermique. La Figure 10 présente les photographies prises au MEB de différents substrats poreux : du fritté d'inox classe 03, du fritté d'inox classe 03 recouvert d'une couche de nickel poreux (cf chapitre 4 pour la préparation de cet échantillon), de l'inconel poreux recouvert de nickel. Chaque échantillon est présenté avant tout dépôt de palladium à gauche, puis après le dépôt de la cinquième couche de palladium, non traitée thermiquement, à droite.

1)
Support inconel
poreux +
couche de
nickel poreux



2)
Support inox
classe 03



3) Support inox
classe 03 +
nickel poreux

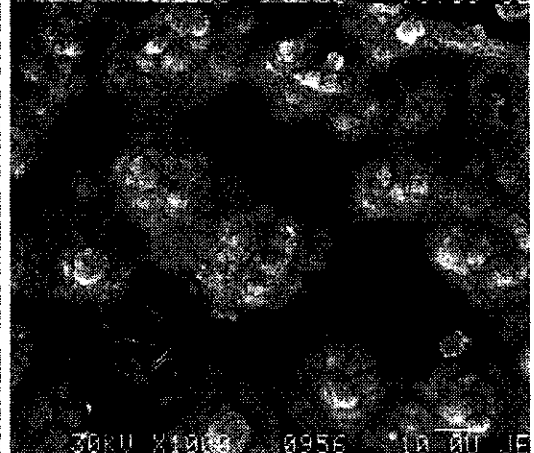
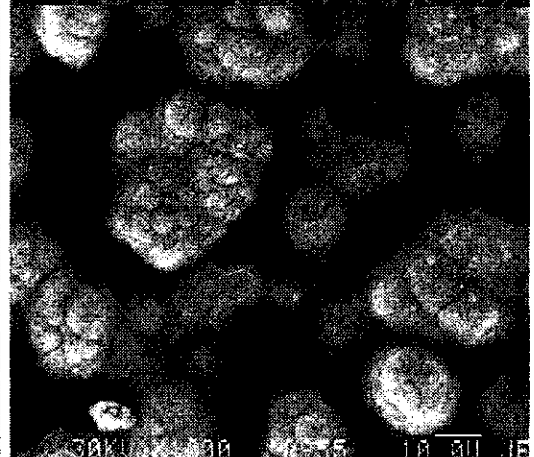
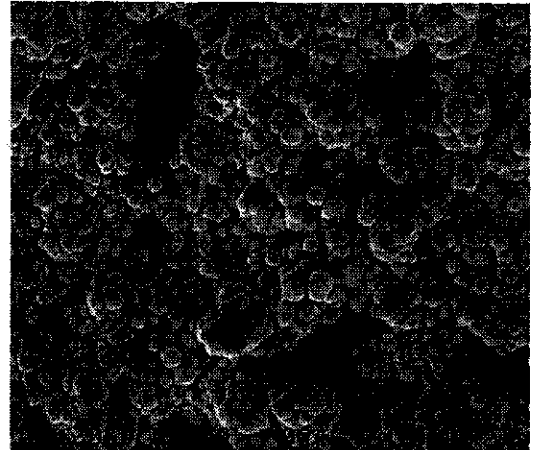


Figure 10 : Photographies en MEB des supports initiaux à gauche et de la cinquième couche de palladium non traitée à droite, déposée 1) sur palladium non recuit et 2) et 3) sur palladium recuit

Ces expériences ont été réalisées sur des supports différents mais l'on observe que le cinquième dépôt sur les 4 couches de palladium traitées chacune thermiquement – quel que soit le support d'origine (cf clichés 10-2) et 10-3) – présente une surface assez lisse constituée d'amas de grains reliés entre eux par des zones denses entièrement remplies de palladium.

Par contre, le substrat dont les couches de palladium n'ont jamais subi de recuit (cf cliché 10-1), présente une surface plutôt irrégulière constituée de billes de palladium plutôt que de grains. Par ailleurs, la surface présente encore des pores qui ne sont pas remplis par la couche dense observée dans le cas des autres échantillons.

Les étapes de recuit entre chaque dépôt de palladium semblent donc jouer un rôle prépondérant dans la croissance des couches suivantes : ils aplanissent les défauts par coalescence des grains, permettant la formation d'une couche plus régulière, susceptible de devenir imperméable. A l'inverse, la croissance du palladium devient de plus en plus dendritique en l'absence de recuit : les défauts créés à chaque étapes s'amplifient, donnant naissance à une couche très irrégulière, présentant toujours les pores initiaux du substrat.

Dans la série de bains sur inox classe 03 présentée précédemment, les recuits ont permis la formation d'une couche de palladium relativement régulière. L'épaisseur calculée de la couche est alors de $17,6 \mu\text{m}$ et – pour la raison invoquée précédemment - la surface présente toujours des pores de $10 \mu\text{m}$ après recuit.

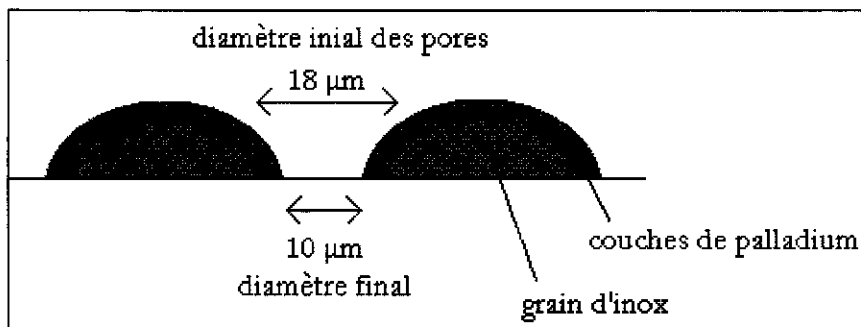


Figure 11 : Schéma des pores de surface après dépôts de palladium

Sachant que les pores mesuraient initialement $18 \mu\text{m}$, la couche effectivement déposée en surface est donc de $4 \mu\text{m}$. Le palladium restant est déposé plus en profondeur dans le poreux.

3.1.3 Dépôts d'argent

Keuler et al. ⁶ ont montré dans leur travaux que l'ordre dans lequel sont réalisés les dépôts a un effet : sur des substrats poreux de $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2 \text{Y}_2\text{O}_3$, le palladium pénètre mieux dans les pores que l'argent. Ainsi, si l'argent est déposé en premier, la couche de palladium déposée ensuite ne

pénétrera que sur une épaisseur de 1 μm contre 3 à 4 μm si elle est déposée avant. La membrane ainsi formée aura une surface très irrégulière. Les essais réalisés au laboratoire montrent également que la couche de palladium déposée sur de l'argent est très accidentée et que par ailleurs le rendement de dépôt de palladium est alors beaucoup moins élevé que lorsque le palladium est déposé sur l'inox activé. *Il est donc plus judicieux de déposer en premier le palladium, puis l'argent*, ce que font également Uemiya et al. ⁷.

Le protocole utilisé est le même que pour les dépôts sur inox (cf paragraphe 2.4.3). Trois bains d'argent ont permis de réaliser une couche d'environ 2,5 μm d'argent.

3.2 Traitement thermique

Le diagramme ci dessous est celui de l'échantillon d'inox fritté d'abord recouvert de palladium, puis d'argent et enfin, recuit.

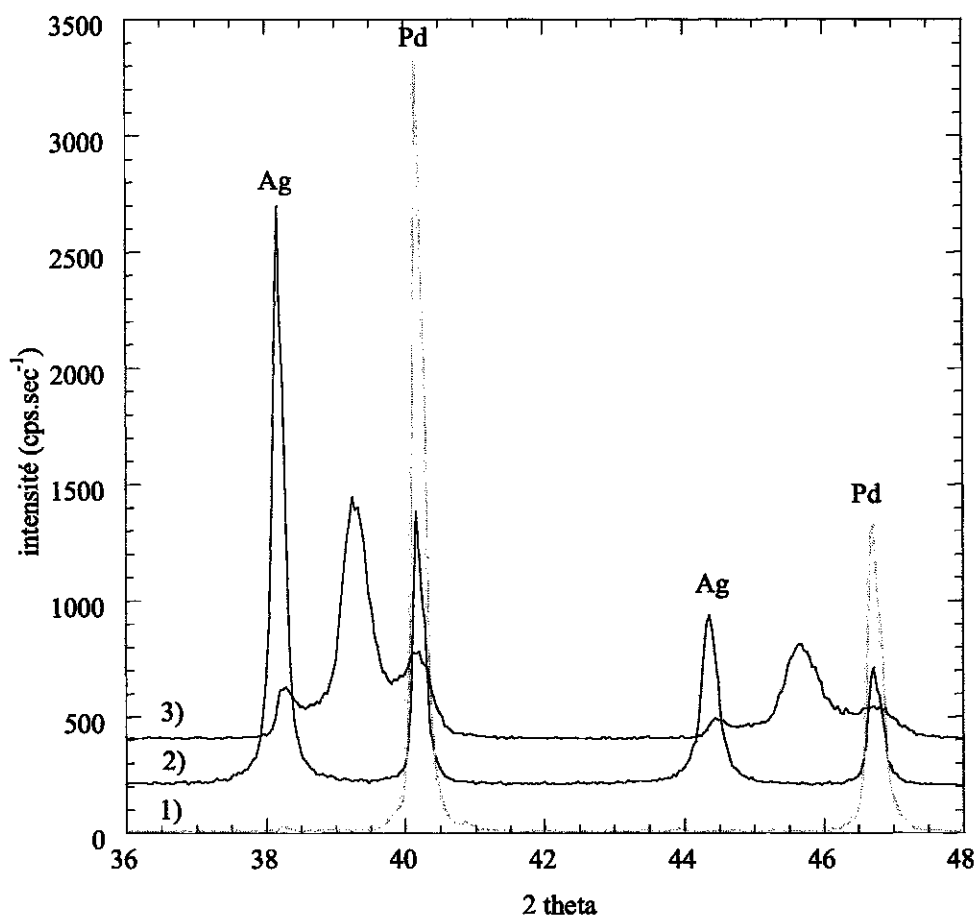


Figure 12 : Diagrammes de diffraction de l'échantillon d'inox classe 03 après dépôt de Pd et recuit (1)), après dépôt d'argent non recuit (2)) puis recuit (3))

Le diagramme 1) est celui de l'inox après électroless de palladium : il présente les raies de diffraction du palladium, avec un paramètre de maille calculé de 3,89 Å. La couche d'inox initiale n'est plus décelable.

Le diagramme 2) a été enregistré après dépôts de palladium et d'argent. Il présente les mêmes raies que le diagramme 1) ainsi que de nouvelles raies dues à l'argent puisque le paramètre de maille calculé est de 4,087 Å et correspond à la maille de l'argent.

En 3), suite à traitement thermique de 3h sous Noxal 4 à 700°C, de nouvelles raies de diffraction apparaissent, correspondant à une maille cristalline de 3,97 Å. Cette valeur est intermédiaire entre les valeurs des mailles de palladium et d'argent. Il s'agit donc d'un alliage entre ces deux composés.

Le traitement thermique sous Noxal 4 à 700°C permet donc la formation d'une couche métallique d'alliage palladium/argent.

L'observation au MEB permet de connaître l'effet du recuit sur la morphologie des dépôts métalliques.

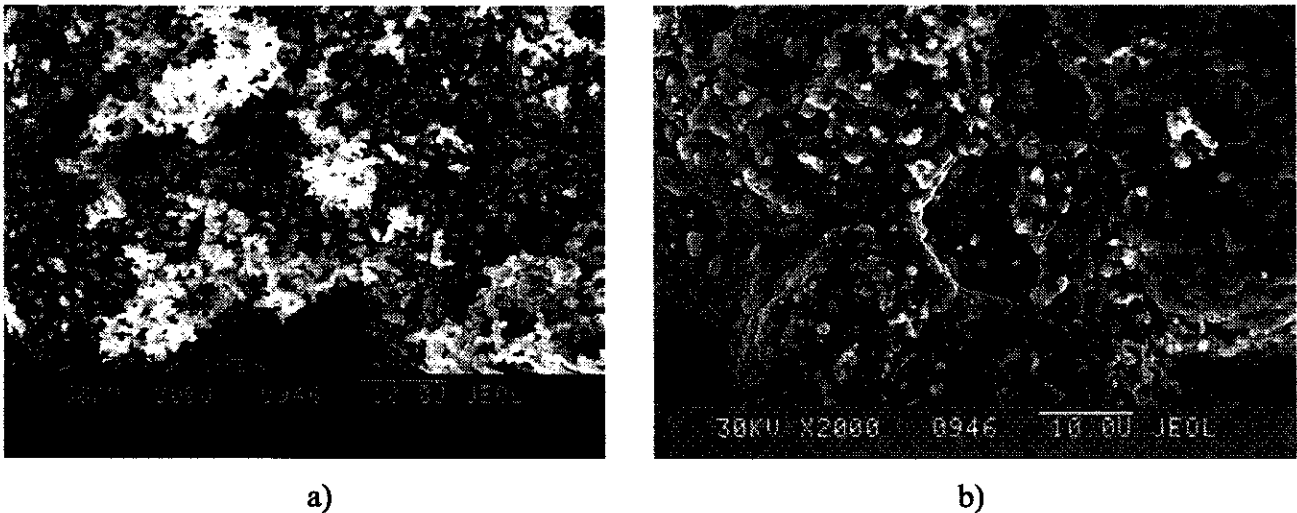


Figure 13 : Photographie en MEB d'un substrat d'inox recouvert de palladium/argent a) avant traitement thermique et b) après traitement thermique

Le cliché pris avant traitement thermique présente des billes et des croissances de type dendritique liés à la croissance de l'argent. Par contre, après traitement la surface est devenue plus lisse et dense, par coalescence des grains et des "arborescences" métalliques. Il reste toutefois quelques petits grains métalliques dont la coalescence est obtenue après un recuit plus long.

Ø pores initial	18 µm
épaisseur métal	20 µm
% argent	11
défauts résiduels	5 µm

Tableau 2 : Caractéristiques de la couche de métal déposée sur substrat d'inox fritté

Le substrat d'inox fritté est à présent recouvert d'une couche métallique de 20 µm composée d'un alliage Pd/Ag 89 %/11 %. La majorité des pores de surface a été remplie par cet alliage et il subsiste des défauts dont la taille est approximativement de 5 µm. Toutefois, nous avons vu que cet état métallique de surface peut être différent de la couche immédiatement inférieure et que celle ci peut très bien comporter des pores obstrués. Visuellement, il est impossible d'obtenir des renseignements concernant cette couche, mais des mesures de perméabilité permettront de conclure à l'état global d'obstruction des pores. Le montage présenté au chapitre 5 a été utilisé afin de réaliser ces mesures.

3.3 Tests

Les mesures au perméabilimètre de Blaine ont, en fait, été réalisées à chaque étape de l'élaboration de la couche métallique afin de distinguer les effets de chaque couche et de chaque recuit sur les propriétés de perméabilité de la membrane constituée par le fritté d'inox recouvert de la ou des couche(s) déposée(s) par la méthode électroless.

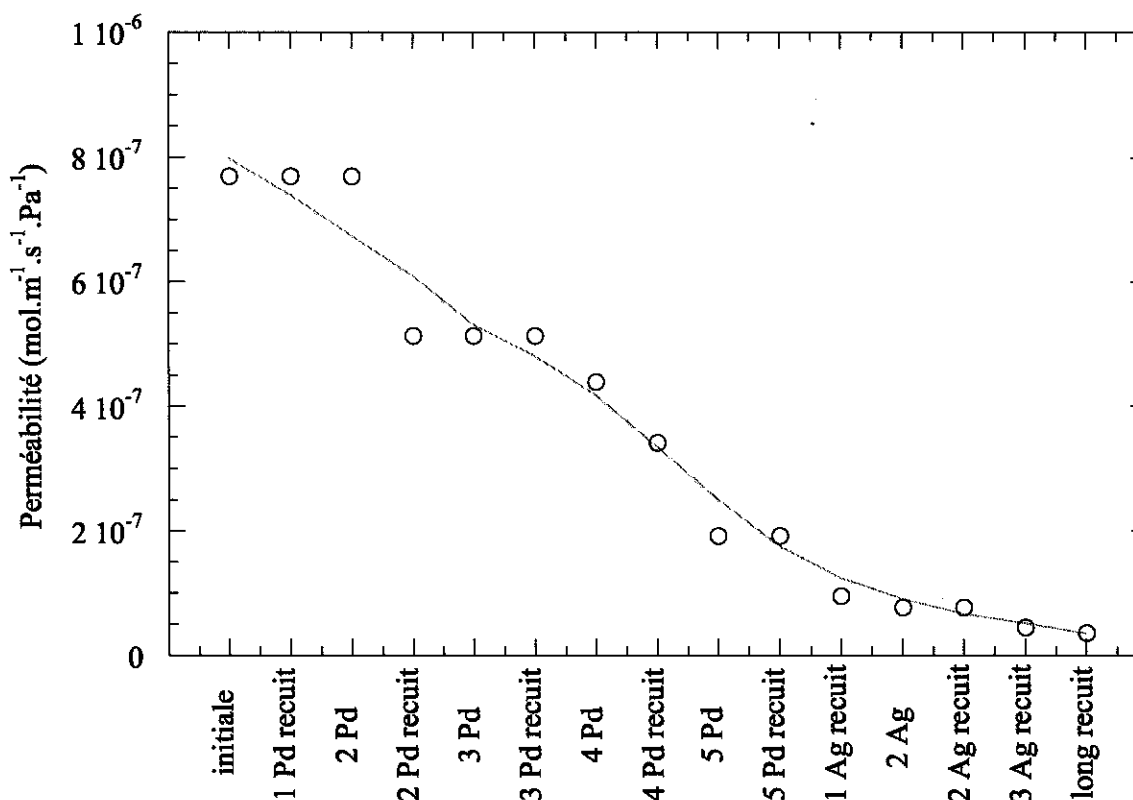


Figure 14 : Evolution à différentes étapes du dépôt et à température ambiante de la perméabilité à l'air du fritté d'inox classe 03

La perméabilité initiale de l'inox classe 03 est élevée : $7,7.10^{-7} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et diminue au fur et à mesure des bains d'électroless. Cela indique que les couches métalliques déposées entraînent une obstruction plus ou moins importante des pores du substrat.

On peut noter que lors des 4 premiers bains de palladium, la perméabilité est inchangée entre l'étape du recuit de la couche $n - 1$ et le dépôt n . Ceci montre que la nouvelle couche de palladium déposée n'améliore pas l'obstruction des pores. Ce n'est qu'après recuit de cette couche n que l'on observe une amélioration des caractéristiques de perméabilité. D'après la Figure 9, les joints de grains après recuit semblent légèrement moins marqués, diminuant le passage de l'air et expliquant ainsi les résultats de perméabilité.

Enfin, le cinquième dépôt de palladium améliore nettement les propriétés de perméation. Ceci confirme les observations faites en MEB (cf Figure 9) d'une obstruction quasi complète des pores de surface. Par ailleurs, le recuit de cette couche ne change rien aux propriétés de la membrane alors que son état de surface a changé. Il semble donc ici y avoir un compromis entre l'arrêt des molécules de gaz par la couche métallique de surface et par celles situées immédiatement en dessous : la croissance de la cinquième couche obstrue les pores de surface en améliorant les

mesures de perméation et ensuite, le recuit et le fluage de cette couche désobstruent en quelque sorte ces pores, sans toutefois changer les propriétés de l'ensemble. Les travaux réalisés par Jun et al. ⁸ montrent que lors d'un recuit sous hydrogène à 550°C durant 2 heures, le substrat poreux agit comme une éponge vis à vis de la couche de palladium, entraînant le fluage de la couche plus profondément dans le poreux.

La perméabilité à l'air finale de l'échantillon est de $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, restant beaucoup trop élevée pour notre application. On peut considérer que l'on a obstrué 90 % du poreux mais ce n'est pas suffisant.

3.4 Conclusions

Une série d'étapes de croissance métallique sur un substrat poreux commercial (inox classe 03) a été réalisée. Elle a permis de dégager plusieurs conclusions, quand à l'effet de la porosité du substrat sur le dépôt par la méthode électroless.

Tout d'abord, l'activation du substrat permet non seulement d'activer la réduction du palladium, mais aussi de cantonner son dépôt en surface, par réduction préférentielle au niveau des nodules préalablement déposés. Ce fait est très important dans l'optique de réaliser un dépôt dense sous forme de couche mince supportée par un substrat poreux.

Ensuite, nous avons pu constater que la géométrie et la morphologie de la couche en croissance dépendent de la géométrie initiale du substrat. En effet, la morphologie de la couche métallique est la même avant et après dépôt, ce qui signifie que la forme du dépôt mime celle du substrat.

Par ailleurs, la coalescence des grains initiée par le traitement thermique a été vérifiée par diffraction des rayons X et par observation en MEB.

Enfin, une couche de palladium/argent d'épaisseur équivalente de 20 μm a été déposée. Ceci semblait a priori suffisant pour les pores de surface de 18 μm sachant qu'il faut en théorie une épaisseur égale à la moitié de la taille des pores pour réussir à les obstruer. Toutefois, nous avons vu ici que cette épaisseur n'est pas suffisante étant donné qu'une partie du dépôt se fait en épaisseur et que l'on peut également assister à des phénomènes de fluage. Ceci semble corroboré par les travaux de Mardilovich I. P. ⁹ qui préconise un dépôt au moins égal à trois fois la taille des plus gros pores de surface du substrat.

- ¹ Yeung K. L., Christiansen S. C., Varma A., "Palladium composite membranes by electroless plating technique : relationships between plating kinetics, film microstructure and membrane performance", *Journal of Membrane Science*, **1999**, *159*, 107-122.
- ² Shu J. Grandjean B. P. A., Ghali E., Kaliaguine S., "Simultaneous deposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating", *Journal of Membrane Science*, **1993**, *77*, 181.
- ³ Shu J. Grandjean B. P. A., Kaliaguine S., "Morphological study of hydrogen permeable Pd membranes", *Thin Solid Films*, **1994**, *252*, 26.
- ⁴ Souleimanova R. S., Mukasyan A. S., Varma A., "Effects of osmosis on microstructure of Pd-composite membranes synthesised by electroless plating technique", *Journal of Membrane Science*, **2000**, *166*, 249.
- ⁵ Mardilovich P. P., She Y., Ma Y. H., Rei M.-H., "Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support", *AIChE Journal*, **1998**, *44*, no2, 310-322
- ⁶ Keuler J. N., Lorenzen L., Sanderson R. D., Prozesky V., Przybylowicz W. J., "Characterization of electroless plated palladium-silver alloy membranes", *Thin Solid Films*, **1999**, *347*, 91.
- ⁷ Uemiya S., Sato N., Ando H., Kude Y., Matsuda T., Kikuchi E., "Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube", *Journal of Membrane Science*, **1991**, *56*, 303-313.
- ⁸ Jun C.-S., Lee K.-H., "Preparation of palladium membranes from the reaction of Pd(C₃H₃)(C₅H₅) with H₂ : wet-impregnated deposition", *Journal of Membrane Science*, **1999**, *157*, 107.
- ⁹ Mardilovich I. P., Engwall E., Ma Y. H., "Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes", *Desalination*, **2002**, *144*, 85.

Chapitre 4

Elaboration de substrats poreux adaptés aux dépôts électroless

CHAPITRE 4	135
4.1 DÉPÔTS DE NICKEL	137
4.1.2 <i>Principe des dépôts</i>	137
4.1.3 <i>Résultats</i>	142
4.1.3.1 Couche de nickel	142
4.1.3.2 Dépôt de palladium sur nickel fritté.....	145
4.2 FRITTAGE DE POUDRE DE NICKEL	152
4.2.2 <i>Mode opératoire</i>	152
4.2.3 <i>Caractérisations</i>	153
4.2.4 <i>Dépôts de palladium/argent</i>	158
4.3 CONCLUSION	162

4.1 Dépôts de nickel

Les résultats des travaux décrits dans le chapitre précédent montrent qu'il sera probablement impossible de boucher par la méthode électroless les substrats métalliques poreux commerciaux. Afin de réduire le diamètre des pores du substrat avant le dépôt électroless, nous avons donc étudié la fabrication de systèmes à fine porosité. Il s'agit d'intercaler une couche de particules de nickel microniques ou submicroniques entre le substrat et la couche de palladium. On crée ainsi un gradient de porosité semblable à ce qui existe pour les céramiques utilisées dans les systèmes de nanofiltration ^{1, 2, 3}.

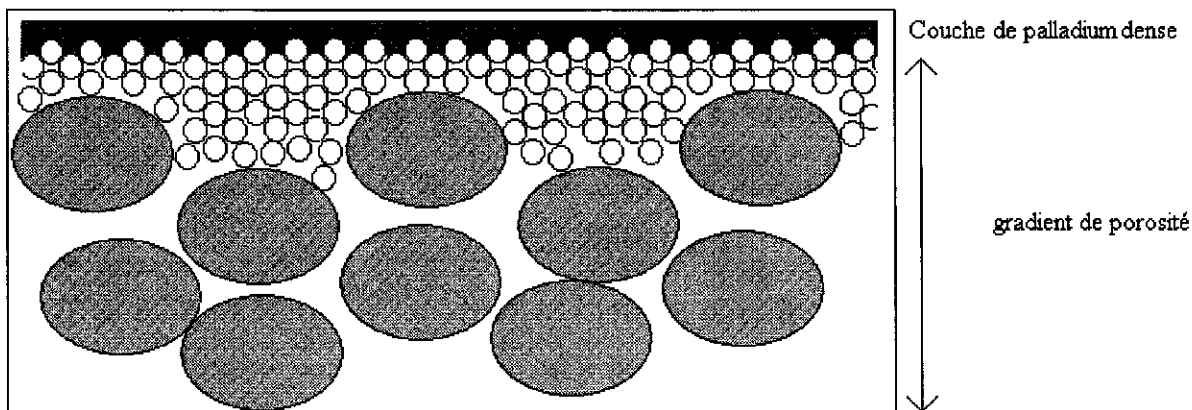


Figure 1 : Schéma du gradient de porosité

Nam S.-E., Lee K.-H et Jun C.-S. ^{4, 5, 6}, ont ainsi utilisé des supports d'acier inoxydable dont la taille de pores initiale est de 0,5 μm et dont ils ont réduit le diamètre à 0,05 μm en déposant une couche de 20 μm de nickel (Aldrich).

4.1.2 Principe des dépôts

Différents types de poudre de nickel ont été testés et déposés sur un support poreux par plusieurs méthodes. L'ensemble couche de nickel/support métallique a ensuite été recuit afin de fritter la couche de nickel de façon cohésive avec le support.

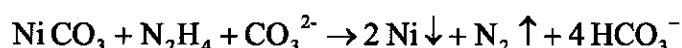
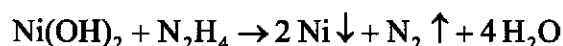
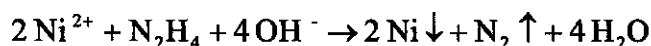
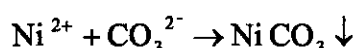
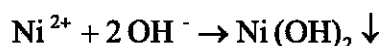
• **Origine et caractéristiques des poudres**

- Poudre A : Poudre de nickel synthétisée par précipitation de chlorure de nickel ^{7,8}.

Les particules de nickel sont synthétisées par réduction d'un sel de nickel en solution suivant la méthode de Gao et al.⁷. L'utilisation d'un surfactant et une faible concentration en ions Ni²⁺ favorisent la formation de particules de petite taille ⁷: le surfactant s'absorbe à l'interface solide-liquide, isolant les ions métalliques les uns des autres. Par ailleurs, une faible concentration en ions Ni²⁺ favorise la nucléation plutôt que la croissance cristalline ⁹.

Le sel utilisé est le chlorure de nickel, réduit par l'hydrazine. Le pH de la solution est ajusté par l'ajout de carbonate de sodium. Par ailleurs, un surfactant type polyvinylpyrrolidone peut être utilisé.

Les réactions suivantes ont lieu :



Plusieurs modes opératoires ont été utilisés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le suivant : 4 g de NiCl₂ sont dissous dans 1L d'eau distillée et portés à une température de 70°C sous agitation. A cette solution limpide et verte sont ajoutés 6 g de Na₂CO₃ ce qui trouble la solution. 20 ml de N₂H₄ pure sont versés dans la suspension qui se colore alors en bleu. En quelques heures, la suspension devient limpide et se décolore alors que le nickel précipite.

La masse de nickel initialement présente dans le bain est de :

$$m_i = 4 \times 58,7 / 128,7 = 1,824 \text{ g}$$

et après séchage, la masse de nickel recueillie est de 1,581 g soit un rendement de 87 %. Les particules ainsi obtenues ont une rugosité assez importante et un diamètre d'environ 1 µm. Leur image en MEB est présentée sur la Figure 2A.

- Poudre B: poudre de nickel Umicore

La société Umicore fournit des particules d'un diamètre encore inférieur. Il est de 600 nm, comme le montre le cliché présenté sur la Figure 2B et ce type de poudre a une surface assez rugueuse. Ces particules ont été employées lors des dépôts par spray.

- Poudre C : poudre de nickel Umicore

La société Umicore fournit également des particules de diamètre 400 nm et dont la rugosité de surface est assez importante.

La planche suivante donne un aperçu comparatif en taille et en morphologie des poudres utilisées.

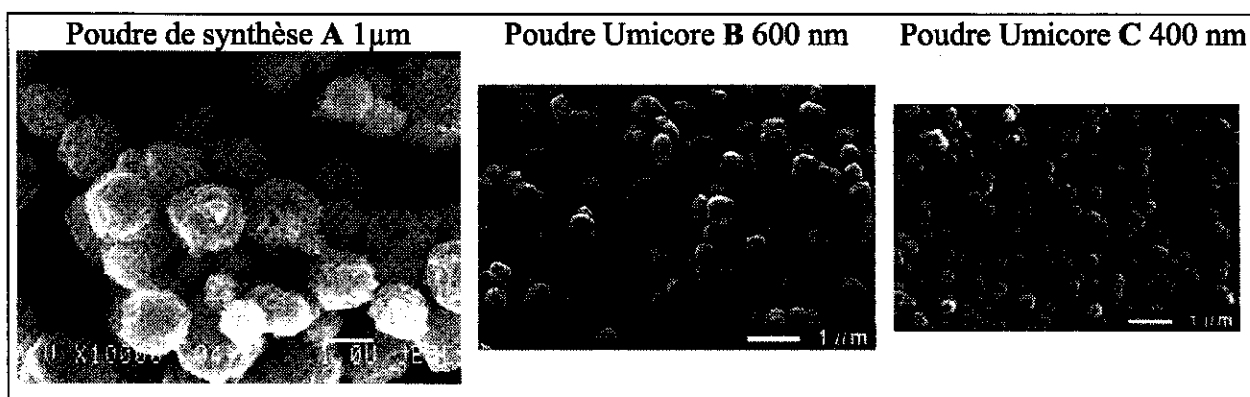


Figure 2 : Photographies en MEB des différents types de poudre utilisés

L'état de surface et la taille des grains de nickel est assez disparate. Nous disposons d'une gamme de particules de nickel dont le diamètre est compris entre 400 nm et 1 µm.

• Mise en suspension des particules de nickel

Avant dépôt, les particules ont été mises en suspension en utilisant différents solvants. Initialement, le choix s'est porté sur l'eau. Toutefois, les particules ne formaient pas de suspension stable et précipitaient rapidement, excluant toute possibilité d'utilisation pour un dépôt ultérieur. Cela nous a conduit à ajouter des surfactants. L'utilisation de longues chaînes de phosphates type $[(HO)P(O)(OC_8H_{17})_2]$ synthétisées par David Carrière (PMC), de polyvinylalcool ou de polyéthylène glycol 200 n'a pas amélioré la solubilisation des particules.

Un autre solvant a été testé: l'isopropanol, avec ou sans l'ajout de complexant type polyvinylpyrrolidone. En effet, les particules se dispersent bien dans ce solvant, ne nécessitant pas forcément l'utilisation de complexant.

Dans le cas des dépôts par spray, c'est l'éthanol qui a été utilisé.

• Méthodes d'application des suspensions de nickel

- Dépôts par spin coating

La suspension de nickel est déposée sur le support poreux et étalée par rotation rapide (4000 tours par minute). Les particules de nickel restent principalement en surface et ne pénètrent pas dans le poreux. Ainsi, la géométrie du support obtenu est très accidentée, non propice à la formation ultérieure d'une couche dense et uniforme de palladium.

- Dépôt par 'goutte aspirée'

La suspension de particules est déposée rapidement sur une face du support tandis qu'une trompe à eau permet une aspiration du solvant sur l'autre face. Les particules sont ainsi entraînées dans l'épaisseur du poreux et la morphologie du dépôt est satisfaisante. Comme les particules de nickel sont plus petites que les trous du poreux, nous espérons provoquer des blocages plus importants de la suspension de nickel en la faisant passer plus rapidement. D'après Lootens D. et al. ¹⁰, ceci provoque normalement des effets de pontage et de blocage. Malheureusement, cela n'a pas été le cas. En effet, lors de l'aspiration, il se crée des tourbillons de passage préférentiel du solvant dans les pores les plus grands du poreux d'inox, entraînant par la suite la formation de trous dans la structure poreuse. Il est donc plus avantageux de ne pas créer d'aspiration et de laisser le solvant s'écouler lentement à travers le poreux.

- Dépôt par spray

Arnaud Deschamps (CETH) a réalisé des dépôts de particules de nickel par projection à l'aide d'un pistolet rempli de la suspension de nickel au laboratoire de Génie des Matériaux de l'école Polytechnique de l'université de Nantes.

• Substrats

- Inconel fritté

Des disques d'inconel fritté commercialisés par la société EIF (classe 2) ont été utilisés. Le diamètre apparent des pores est de 20 μm .

- Acier inoxydable fritté

Des disques commercialisés par la société EIF de type classe 3 ont été testés. Le diamètre apparent des pores est de 18 μm .

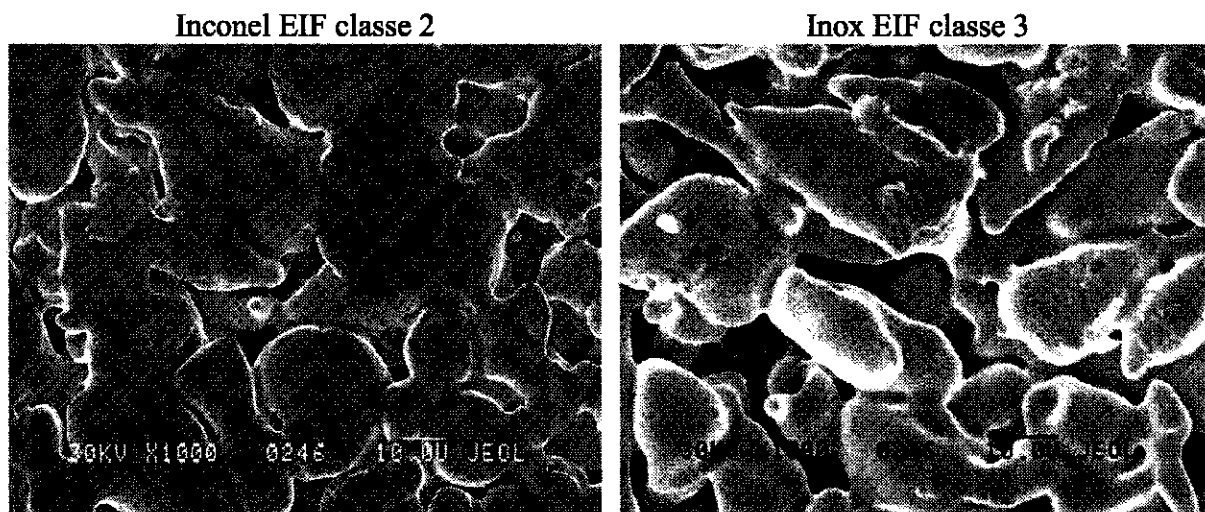


Figure 3 : Photographies en MEB des deux types de substrats utilisés

• Frittage

Le frittage consiste en un traitement thermique de la poudre métallique destiné à accroître sa résistance mécanique. Il est réalisé à une température inférieure à la température de fusion du matériau (ici, le nickel, température de fusion 1455°C) et n'implique donc pas de fusion complète. Le frittage débute ainsi en général à des températures comprises entre 0,6 et 0,8 fois la température de fusion ¹¹. Il entraîne la soudure des particules entre elles, leur recristallisation et l'élimination plus ou moins prononcée de la porosité. Notre but étant de conserver une bonne porosité, une température de frittage plus basse a été appliquée (700°C). En effet, les travaux de Tracey V. A. ¹², montrent une densification des particules de nickel à cette température et sous hydrogène, laissant une bonne porosité à la couche métallique.

Les particules de nickel sont donc ici frittées dans un four à 700°C pendant 2 h sous atmosphère réductrice (Noxal 4 : 4% d'hydrogène dans l'argon). Cette température relativement basse suffit à fritter les particules entre elles et à obtenir ainsi une couche poreuse de nickel de bonne tenue mécanique.

4.1.3 Résultats

4.1.3.1 Couche de nickel

Le Tableau 1 est un récapitulatif des expériences menées sur le dépôt d'une couche mince de nickel sur un support poreux. Sont indiqués le type de support, le type de dépôt, le solvant utilisé (iPrOH : isopropanol, PVK 30 : Polyvinylpyrrolidone K30, EtOH : éthanol), le type de poudre et le traitement thermique appliqué. Enfin, les dernières lignes donnent l'épaisseur de la couche de nickel ainsi obtenue, la taille de ses pores et son adhérence au substrat d'origine.

série	1	2	3	4	5	6
substrat	inconel	inconel	inox	inox	inox	inox
méthode	aspiration (2 fois)	spray	spin coating	aspiration	aspiration (1 fois)	aspiration (3 fois)
solvant	eau	EtOH	iPrOH + PVK 30	eau	iPrOH	iPrOH
Poudre	C 400 nm	B 600 nm	A 1 μm	C 400 nm	C 400 nm	C 400 nm
frittage	vide (2x)	vide 700°C 1h	Noxal 4 700°C 2h	Noxal 4 700°C 2h	Noxal 4 700°C 2h	Noxal 4 700°C 2h
épaisseur	13 μm	20 μm	8 μm	8 μm	6 μm	14 μm
état de surface	pores 1 μm défauts de 5 μm	pores 1 μm trous de 10 μm	pores 1 μm dépôt accidenté et irrégulier	pores 1 μm + trous 10 μm	pores 1 μm + trous 10 μm	pores 1 μm + trous 7 μm
adhérence	nulle	moyenne	bonne	bonne	bonne	bonne

Tableau 1 : Résultats concernant le frittage de différentes poudres de nickel déposées selon divers modes opératoires

La morphologie de la couche de nickel a été déduite des observations en MEB (résultats de la Figure 4.)

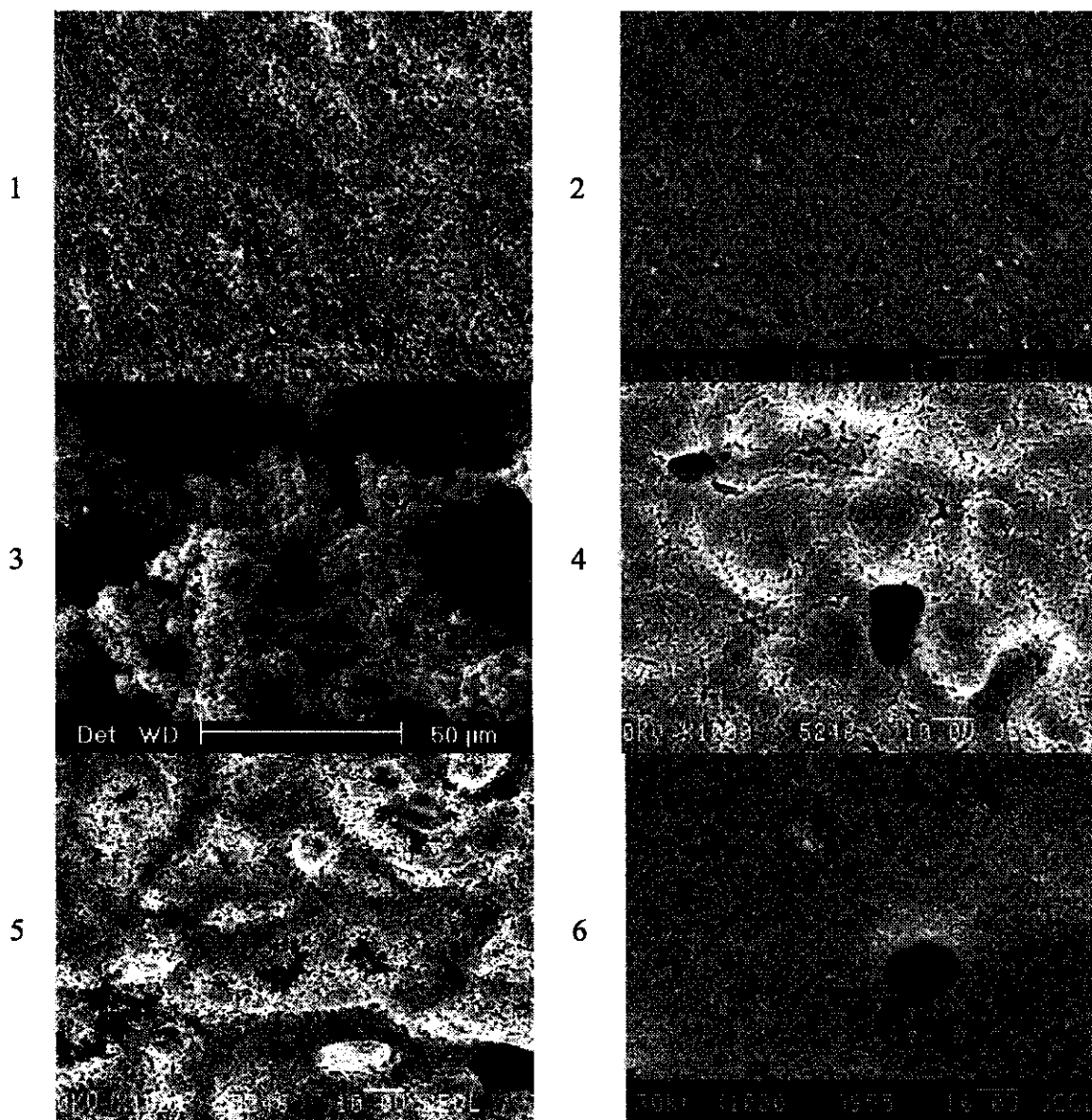


Figure 4 : Photographies en MEB des dépôts de nickel sur supports frittés

Chacun de ces dépôts a permis d'obtenir un diamètre de pores après frittage de 1 μm .

En ce qui concerne l'adhérence de ces particules au substrat, il apparaît qu'elle est nulle lorsque le frittage est réalisé sous vide. Par ailleurs, les frittages en atmosphère légèrement réductrice ont engendré des couches parfaitement adhérentes. On constate donc qu'une température de 700°C est suffisante - en atmosphère légèrement réductrice - pour que les particules de nickel de 400 nm coalescent. La photographie suivante a été prise après frittage à 700°C sous Noxal 4 de particules de nickel de 400 nm durant 2 heures.

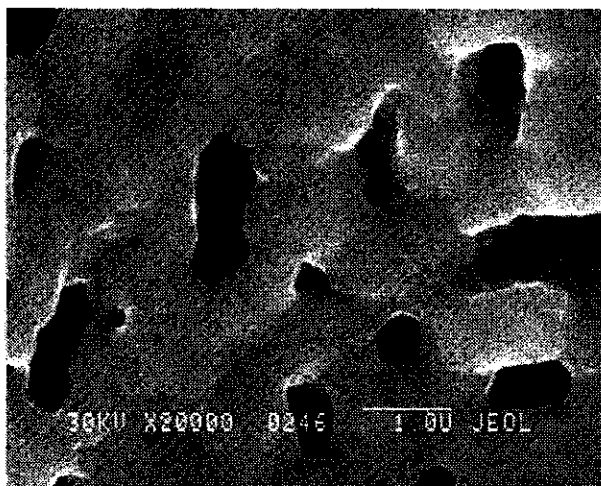


Figure 5 : Photographie en MEB de nickel fritté sur support inox

On voit nettement sur cette photographie que les particules ont bien fusionné entre elles, formant une couche poreuse dont les pores mesurent en moyenne 1 μm . Par ailleurs, en diffraction des rayons X, on distingue les raies de diffraction propres à l'inox (aux angles 2 θ 43,53 ; 50, 72 et 74,62) et celles propres au nickel (aux angles 2 θ 44,44 ; 51,78 et 76,29).

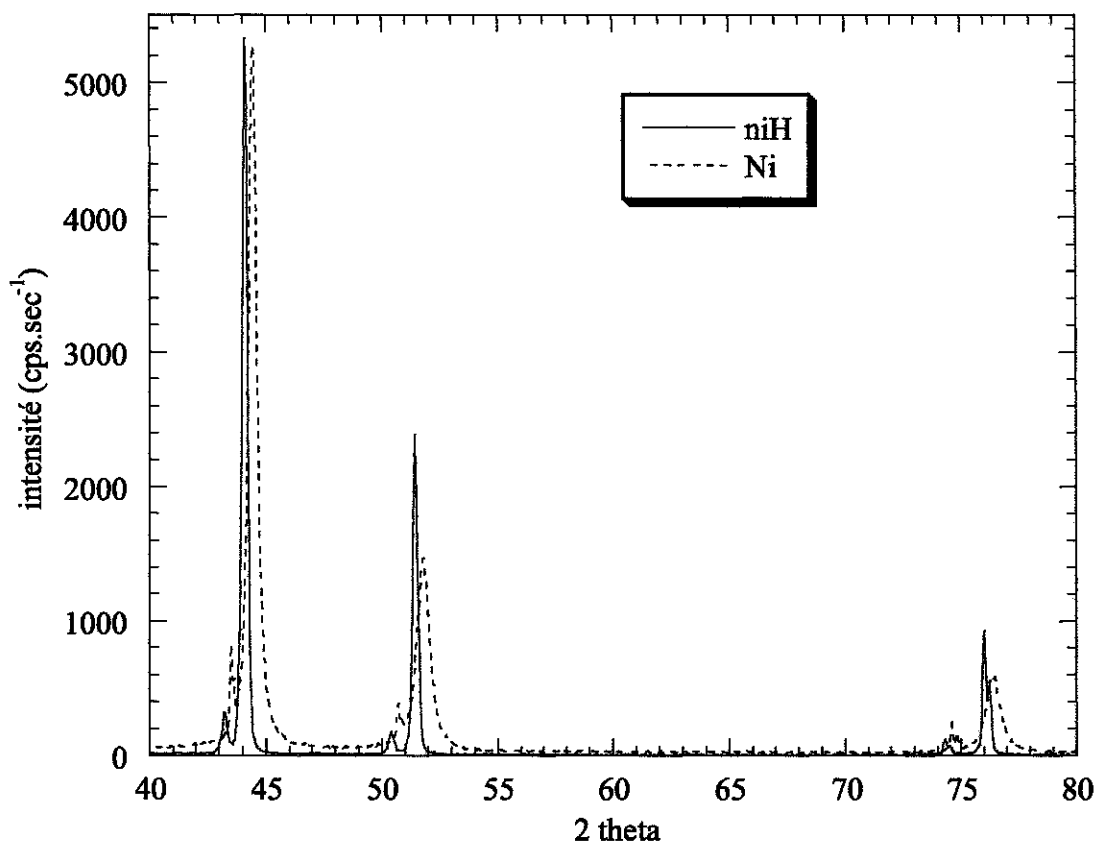


Figure 6 : Diagramme de diffraction d'un échantillon type 3 : nickel sur inox avant (trait pointillé) et après frittage (trait plein)

D'après les angles de diffraction du nickel, le paramètre de maille calculé avec U Fit est de 3,527 Å avant frittage et 3,524 après. Les pics de diffraction après frittage sont plus fins, ce qui indique une croissance des domaines cristallins. En effet, en utilisant la formule de Scherrer, on peut estimer que le domaine de diffraction avant frittage est de 31 nm contre 189 nm après frittage. On ne détecte pas d'oxyde de nickel.

Le mode de dépôt qui engendre le moins de défauts est la technique de la goutte aspirée. Les couches de nickel obtenues sont relativement fines et régulières. Toutefois, plus la dépression est forte, plus on constate l'apparition, parmi la structure poreuse de 1 µm, de gros défauts circulaires de 10 µm. Ceux ci sont sans doute dus à la formation de tourbillons de solvant lors de l'aspiration, comme nous l'avons déjà discuté. Il est donc préférable que l'écoulement de la suspension de particules de nickel se fasse le plus lentement possible.

4.1.3.2 Dépôt de palladium sur nickel fritté

Après dépôt et frittage de la couche de nickel sur le substrat poreux, le dépôt électroless de palladium a été effectué selon les méthodes optimisées dans le chapitre III. Le but de ces expériences est de vérifier l'adhérence nickel - support ainsi que l'adhérence palladium - nickel. Il est également important de connaître le comportement en température de ces différentes couches les unes par rapport aux autres.

• Mode opératoire

Préalablement au dépôt de palladium par électroless, les échantillons sont activés en répétant six fois la séquence de sensibilisation/activation vue lors du chapitre 2.

Ensuite, les échantillons sont plongés dans un bain de palladium dont la composition est également indiquée dans la partie 2.3.2. Le rapport V/S est de 3 cm. De l'hydrazine 1 M est ajoutée régulièrement à la solution (toutes les heures) pour une concentration de 0,0059 mol.L⁻¹.

Après cinq heures, les échantillons sont sortis du bain, rincés et séchés à l'étuve (100°C puis 150°C).

• **Résultats**

Le Tableau 2 présente les résultats de dépôts de palladium et d'argent par électroless sur les différents supports recouverts de nickel. Les échantillons 1 et 2 n'ont été placés que dans un seul bain de palladium étant donné le décollement observé alors. Par contre, l'échantillon 5 a été placé dans une première série de 5 bains de palladium, puis dans une seconde série de trois bains d'argent. Entre chacun de ces bains, l'échantillon est recuit sous Noxal 4.

série	1	2	5
1^{ère} série de bains	1 bain de Pd	1 bain de Pd	5 bains de Pd
2^{nde} série de bains			3 bains d'Ag
recuit		Noxal 4 700°C 2h	entre chaque bain Noxal 4 700°C 2h
état de surface initial du nickel	pores 1 µm défauts 5 µm	pores 1 µm trous 10 µm	pores 1 µm trous 10 µm
épaisseur des dépôts de Pd/Ag		couche de Pd de 3,5 µm	couche de Pd/Ag de 4,5 µm 82% Pd-18% Ag
état de surface final	décollement des couches de Pd et de Ni	décollement de la couche de Ni, croissance du Pd très irrégulière	défauts 3 µm

Tableau 2 : Résultats concernant les dépôts électroless sur couche de nickel

A la suite de ces expériences, il apparaît que les ions Pd²⁺ sont réduits lors du contact avec la surface, c'est à dire avec le nickel, mais surtout préférentiellement au niveau des nodules de palladium déposés lors des étapes de sensibilisation et d'activation. Ces résultats confirment ceux obtenus lors de dépôts de palladium sur inox classe 03 (cf chapitre 3).

Par ailleurs, un cliché a été pris au niveau d'une soudure en inconel dense afin de vérifier la morphologie de la couche de palladium déposée par électroless. Il est présenté sur la Figure 7.

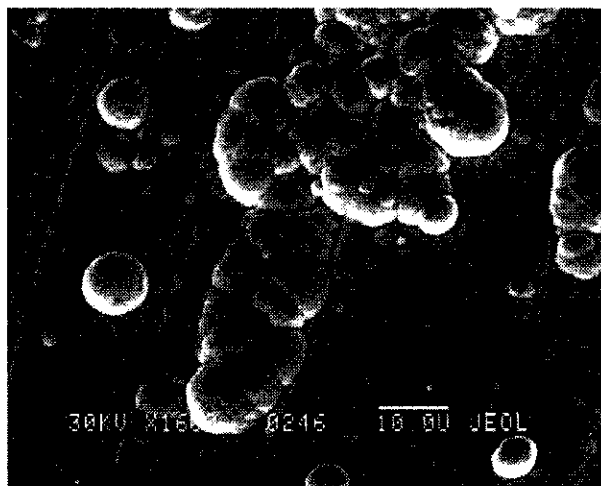


Figure 7 : Photographie en MEB d'une couche de palladium déposée par électroless sur inconel dense

On peut noter que le dépôt électroless s'effectue sous forme granulaire. Au sein d'une membrane, c'est par les espaces intergranulaires que des molécules de gaz peuvent éventuellement diffuser. Il est alors important de réaliser un recuit qui va entraîner la coalescence des grains de palladium et rendre la membrane imperméable aux gaz autres que l'hydrogène. Les recuits sont réalisés en atmosphère légèrement réductrice et aucune oxydation n'est observée.

Les différents échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer quels métaux les composent et s'il se forme des alliages.

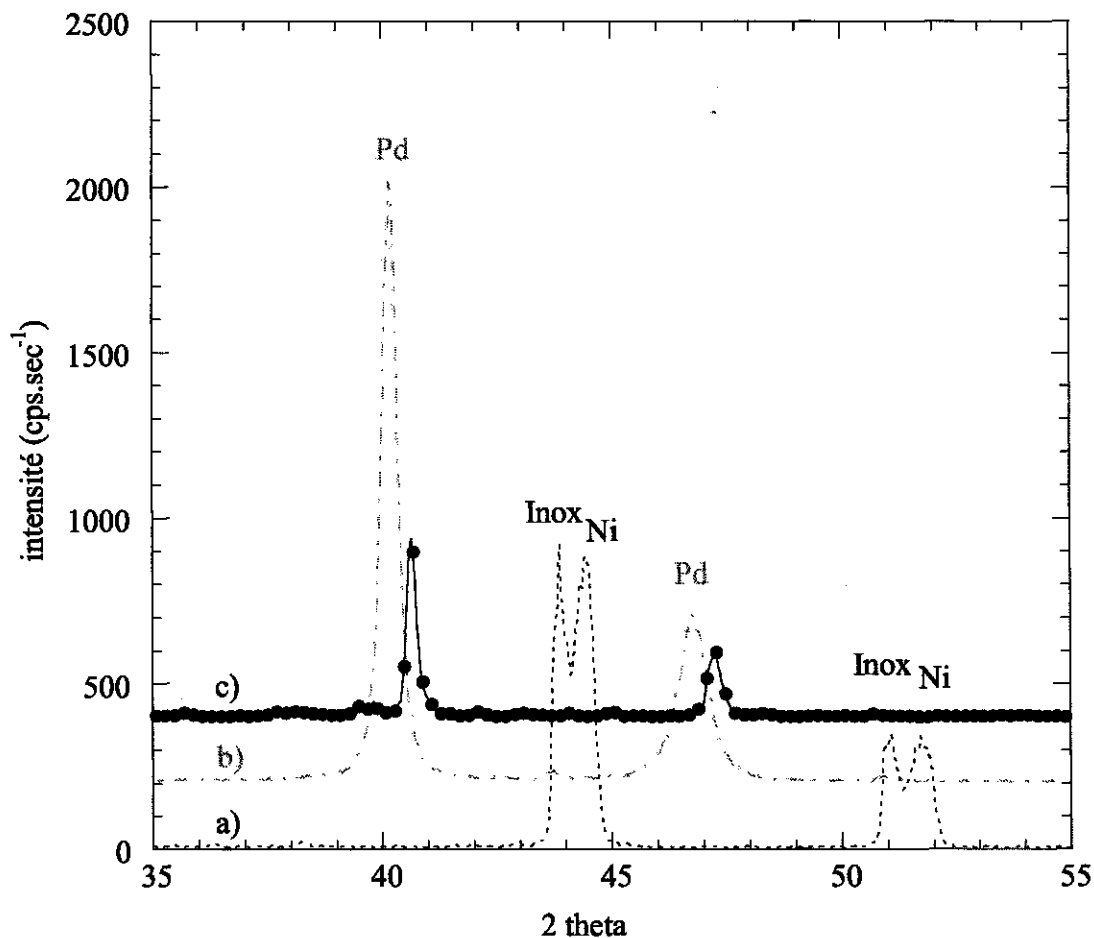


Figure 8 : Diagrammes de diffraction des rayons X du substrat d'inox a) recouvert de nickel b) puis de palladium c) et recuit

Ce graphique montre les diagrammes de diffraction d'un échantillon au cours des différentes étapes d'élaboration de la membrane : le support d'acier inoxydable recouvert de nickel uniquement, puis après dépôt d'une couche de palladium et enfin, après recuit à 700°C durant deux heures de ces différentes couches. On distingue sur le substrat de départ les pics de diffraction de l'inox et du nickel. Après dépôt de palladium, les pics de diffraction de l'inox et du nickel sont encore légèrement distinguables à côté des pics intenses correspondant à la diffraction par les atomes de palladium. Après recuit, on ne distingue plus que les pics de diffraction du nickel et du palladium.

paramètres de maille Å	inox	nickel	palladium
substrat inox - nickel	3,5884	3,5423	
dépôt de palladium	3,591	3,583	3,885
recuit		3,6125	3,849

Le paramètre de maille du nickel a augmenté et celui du palladium a diminué après l'étape de recuit. Cela signifie probablement qu'il y a eu diffusion entre les couches de nickel et de palladium. Par ailleurs, d'autres expériences de recuit - dans les mêmes conditions qu'ici - de palladium déposé sur nickel fritté ont été menées (même traitement thermique) et il s'est avéré qu'il n'y avait absolument pas de interdiffusion nickel - palladium. Enfin, lors de recuits à 800°C durant 5 heures, sous vide, Jun C.-S. et Lee K.-H.⁵ n'ont pas observé de diffusion entre le palladium et le nickel.

Il se peut donc que lors de l'expérience ci dessus, la couche de nickel n'ait pas été suffisamment bien frittée. Lors du recuit après dépôt de palladium, les particules incorrectement frittées auraient coalescé avec les grains de palladium.

La Figure 9 présente les photographies en MEB du seul échantillon recouvert de palladium dont les couches adhèrent : l'échantillon 5, réalisé par dépôt de poudre de nickel sur inox par aspiration.

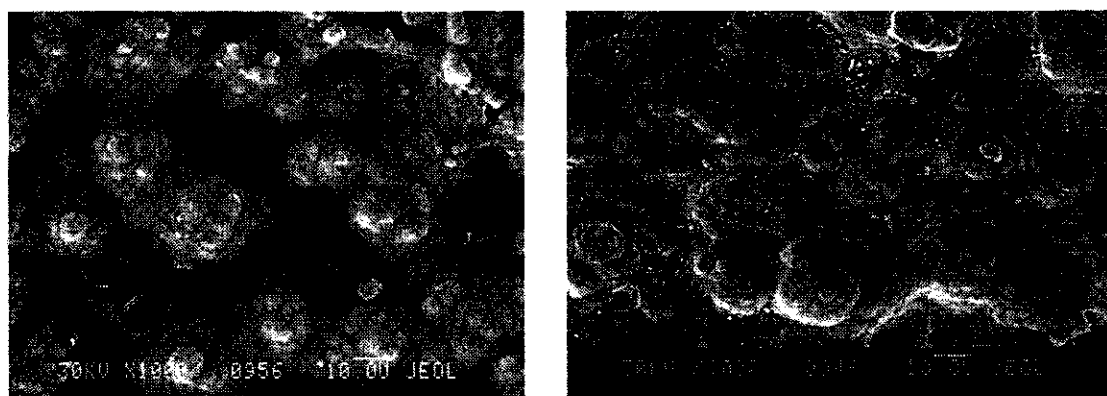
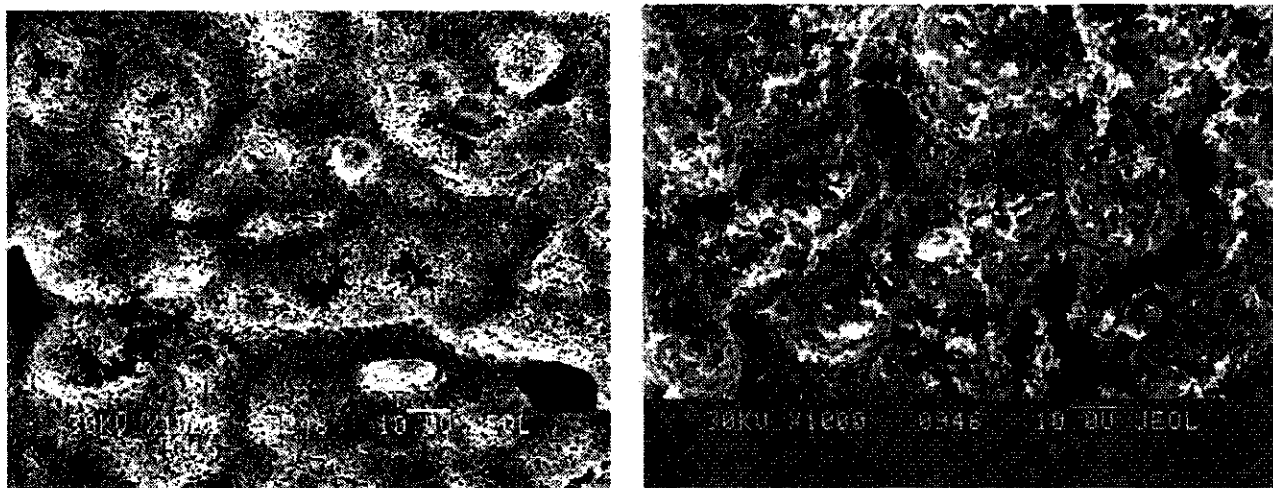


Figure 9 : Photographies en MEB des dépôts de Pd avant recuit (gauche) et après (droite) de l'échantillon n°5 (aspiration de poudre de nickel sur inox)

La couche de palladium avant recuit est très dense et l'on peut observer que la surface au niveau des zones les plus sombres est lisse et brillante. Il s'agit en fait des pores qui se sont complètement remplis de palladium lors des bains successifs de palladium. Malheureusement, il subsiste des défauts d'environ 6 μm entraînant une perméabilité résiduelle. Afin de combler ces défauts et de réaliser l'alliage Pd/Ag, cet échantillon a été placé dans des bains d'argent mais des trous de 3 μm subsistent encore en surface, comme le montre la Figure 10.



a) échantillon avant tout dépôt électroless

b) échantillon après dépôt Pd/Ag

Figure 10 : Photographies en MEB de l'échantillon n°5 (aspiration de poudre de nickel sur inox) avant et après dépôts de Pd et Ag

Par ailleurs, au fur et à mesure des dépôts, la surface exposée au bain de palladium évolue : l'irrégularité du substrat de départ est amplifiée par les dépôts successifs au lieu d'être estompée. Le dépôt de palladium est contrôlé par la diffusion des ions Pd^{2+} . Ceux-ci sont attirés par les nodules de palladium les plus éloignés de la surface : ils sont réduits en Pd^0 avant d'avoir atteint les grains les plus enfouis. Il se forme alors des branchements ou dendrites de palladium et non une couche dense et uniforme.

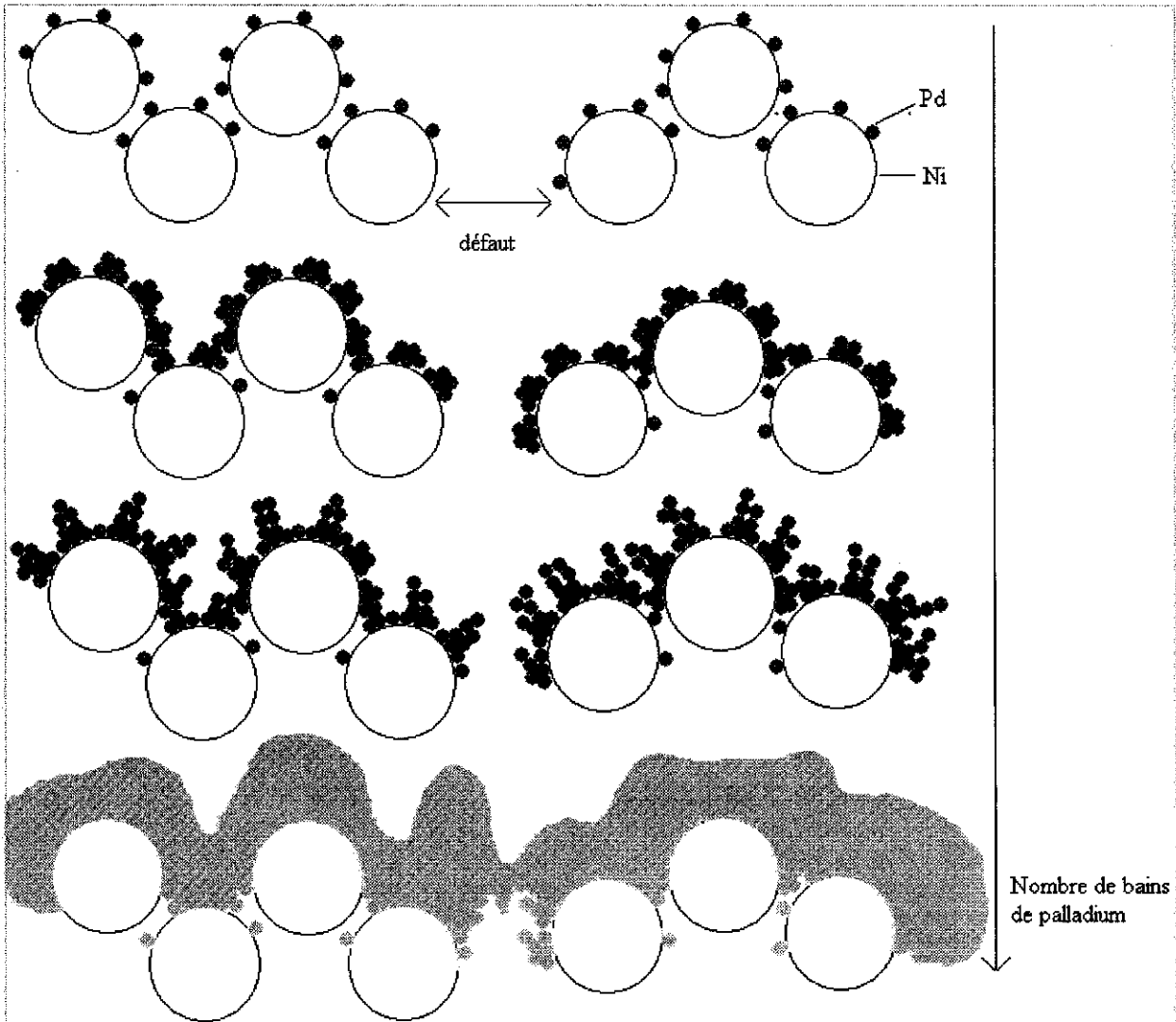


Figure 11 : Schéma de la croissance de la couche de palladium en fonction du nombre de bains

La photographie ci dessous illustre ce type de croissance en "choux fleur" :

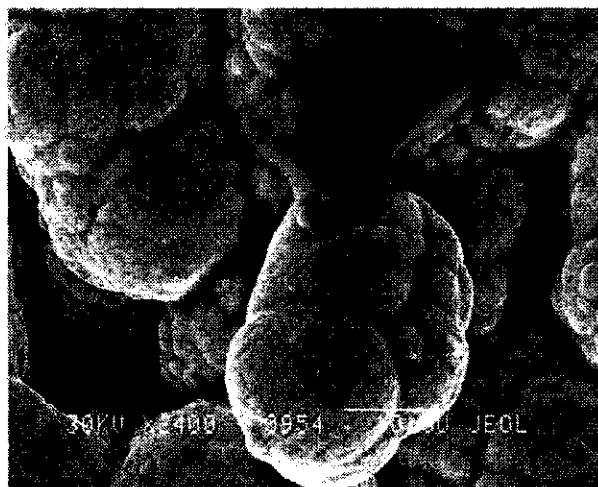


Figure 12 : Photographie en MEB d'un dépôt de palladium sur support poreux

Cette croissance des défauts a été observée à partir de 5 à 6 bains de palladium c'est à dire au delà d'une épaisseur d'environ 4 μm . Par ailleurs, ce phénomène de croissance dendritique est d'autant plus exacerbé que la surface de départ est très accidentée et irrégulière. Il est donc impératif d'utiliser un poreux de nickel avec une taille maximale de pore de l'ordre de 8 μm ayant une surface la plus régulière possible. Seul l'échantillon 1 répondait à ces critères, or il s'est avéré que la couche de nickel n'adhérait pas au substrat poreux d'origine.

Sur la série d'essais, aucun ne s'est donc révélé totalement satisfaisant en dehors de la série d'échantillon n°5 (Tableau 2) qui malgré quelques défauts résiduels en surface a montré, au fur et à mesure des bains une nette amélioration en terme de perméabilité : sa perméabilité vis à vis de l'air est passée de $7,7.10^{-7} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ à $2,2.10^{-8} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

Enfin, l'adhérence de la couche de palladium déposée par électroless sur du nickel est très bonne lorsque le recuit n'est pas réalisé sous vide, mais en atmosphère légèrement réductrice. Par la suite, sachant que la couche de palladium adhère bien au nickel et que ci celui ci est correctement fritté, il n'y a pas de diffusion entre les couches, cette idée de bicouche n'a pas été abandonnée mais abordée d'une façon différente. Il s'agissait d'utiliser directement une poudre de nickel pour la presser et la fritter afin d'obtenir un substrat poreux de nickel auto supporté.

4.2 Frittage de poudre de nickel

A la suite des essais précédents, consistant à réduire la porosité d'un substrat existant, nous nous sommes penchés sur la réalisation directe du substrat par pressage puis frittage de poudre^{13, 12}. L'objectif est de produire ainsi un support poreux dont la surface soit régulière et dont le diamètre des pores soit faible.

4.2.2 Mode opératoire

La poudre utilisée est commercialisée par la société Poudmet ; il s'agit de particules de nickel de diamètre 3 μm dont la photographie est présentée sur la Figure 13.

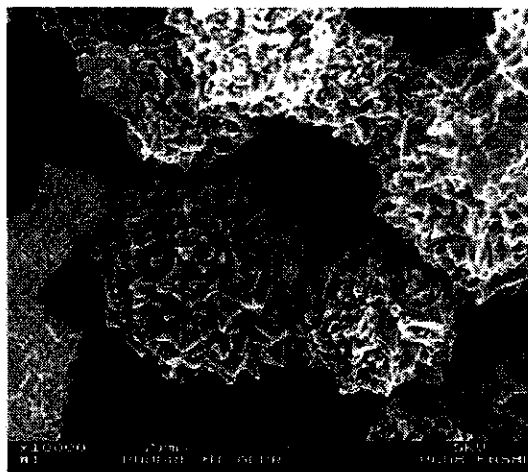


Figure 13 : Photographie en MEB de la poudre de nickel de 3µm de diamètre

La poudre est mise en forme par compression à froid dans un moule, à l'aide d'une presse uni axiale. La pastille de poudre ainsi obtenue est friable. Une opération de frittage entraîne un transport de matière au niveau des zones de contact entre les particules, les rendant solidaires. Le frittage est ici réalisé en présence de Noxal 4, à des températures et pour des durées variables.

4.2.3 Caractérisations

Plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées par Arnaud Deschamps (CETH) et Christophe Puyenhet (CETH) pour des pressions allant de 40 à 160 MPa, sur une plage de température située entre 600 et 900°C et pour des durées de frittage variant de 1 à 4 heures. L'avancement du frittage est estimé par le calcul de la porosité résiduelle Φ obtenue par la mesure de la densité expérimentale de chaque pastille et connaissant la densité du nickel dense (8,9 g.cm⁻³) :

$$\frac{\text{densité expérimentale}}{\text{densité théorique}} = (1 - \Phi)$$

Les résultats sont regroupés sur Figure 14.

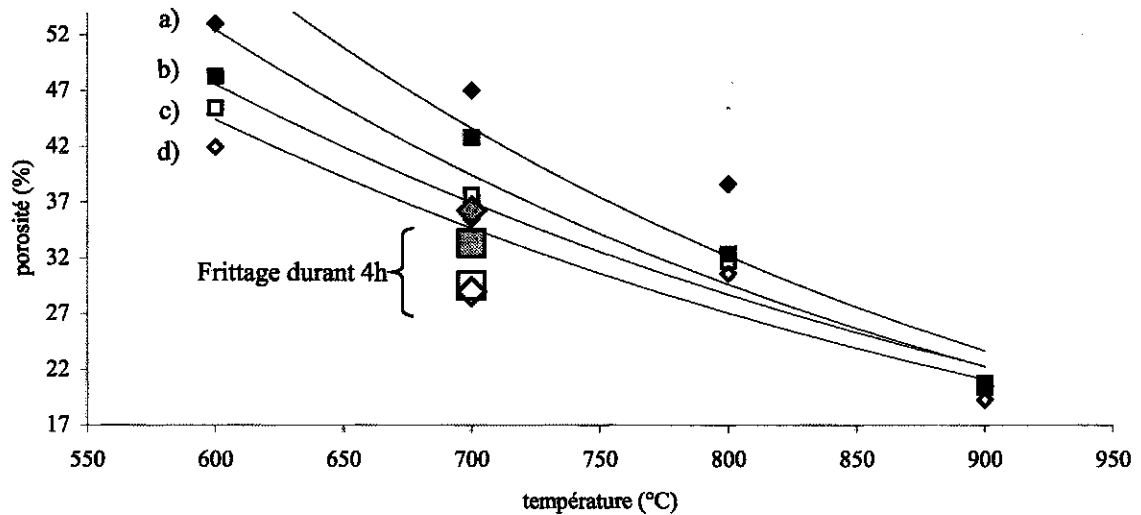


Figure 14 : Evolution de la porosité en fonction de la température et de la durée du frittage (1 heure pour tous les points sauf dans le cas indiqué 4 heures), pour différentes pressions de compaction (a) losange plein : 40; b) carré plein : 80; c) carré vide : 120; d) losange vide : 160 MPa

A conditions de frittage égales, on voit que lorsque la pression de compaction augmente, la porosité diminue. Cette dépendance est d'autant plus marquée que la température de frittage est basse : pour une température de frittage de 600 °C, la porosité finale de la pastille est fortement dépendante de la pression de compaction de la poudre. Par contre, pour une température de frittage de 900°C, la porosité de la pastille ne dépend plus de la pression de compaction utilisée. L'effet de la compaction liée à la pression devient négligeable par rapport à l'effet de frittage par diffusion à haute température.

Les tests de frittage à 700°C durant 4h donnent des résultats différents de ceux obtenus lors de frittage à 700°C durant une heure. La porosité est divisée par un facteur 1,2 lorsque le temps de frittage est multiplié par 4.

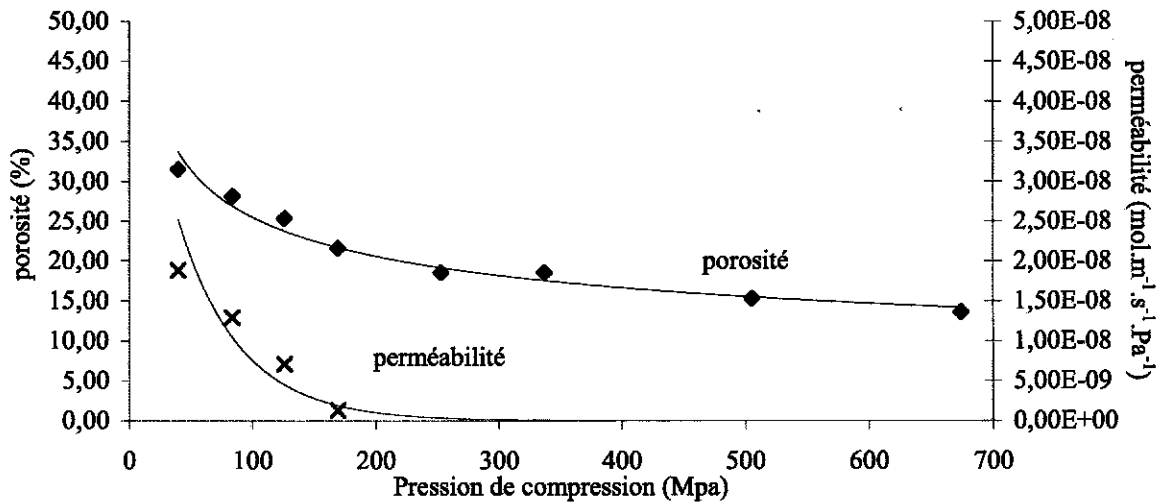


Figure 15 : Evolution de la porosité et de la perméabilité des échantillons de nickel frittés (\varnothing 12 mm) à 700°C durant 3h

Ce graphique montre qu'après frittage à 700°C durant 3h, la porosité mesurée dépend de la pression de compaction initiale. Parallèlement, les mesures de perméabilité indiquent qu'elle diminue rapidement et qu'il ne faut pas descendre en dessous d'une porosité de 20 %.

Par contre, les mesures de perméabilités reportées ci dessous montrent que - à porosité quasiment égale - les échantillons sont d'autant plus perméables que la pression de compaction est faible. Le mode de densification joue donc probablement aussi. Ceci peut éventuellement être expliqué par un phénomène de percolation. Il est associé à une transition brutale dans la connectivité d'un système¹⁴. Ainsi, un système imperméable en dessous d'une concentration critique appelée "seuil de percolation" devient rapidement perméable au dessus de ce seuil. Bien que l'empilement des particules de nickel soit aléatoire, on peut remarquer que le seuil se situe, quel que soit le réseau, entre 14 et 17 % de fraction volumique^{14, 15}. Or, la valeur de 20 % que nous obtenons est probablement très proche de ce seuil de percolation. Ceci peut donc expliquer les très fortes variations de mesures de perméabilité associées à de faibles variations de porosité.

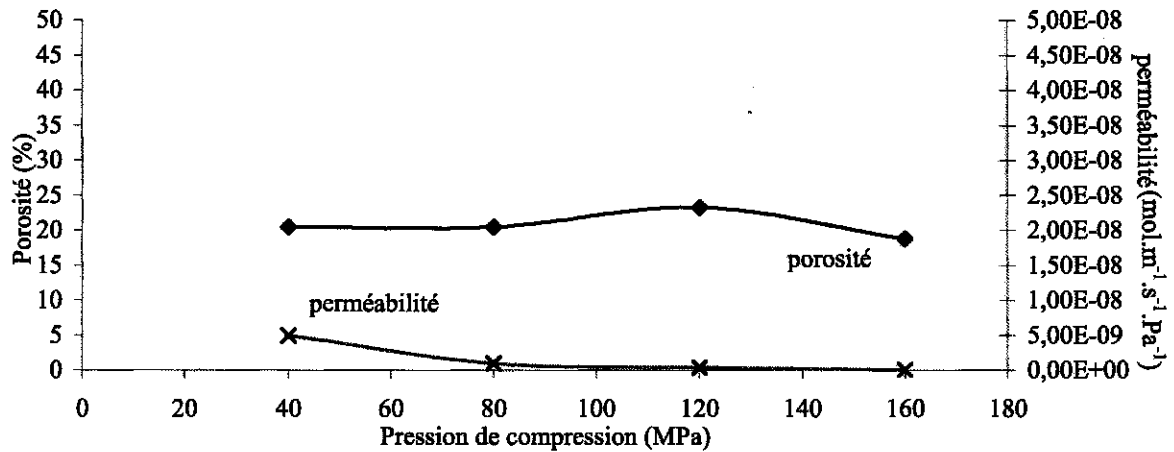
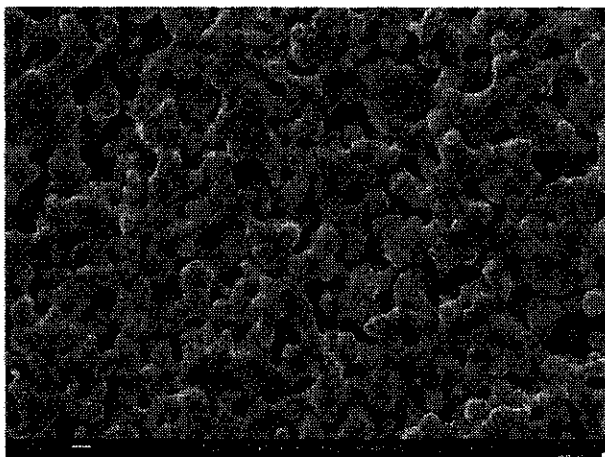


Figure 16 : Evolution de la porosité et de la perméabilité des échantillons de nickel frittés (Ø 20 mm) à 900°C durant 1h

La perméabilité des pastilles est donc plus fortement dépendante de la pression de compaction que de la température de frittage. Il y aurait un arrangement des particules de nickel au moment de la compression qui ne serait pas désorganisé lors du frittage.

D'après les clichés pris au MEB, il apparaît que les échantillons pressés avec une force élevée sont quasiment denses en surface, nettement plus que ceux pressés avec une force moindre. Pourtant, les calculs indiquent qu'ils sont de même porosité. C'est donc l'état de surface qui est probablement très différent et interdit l'accès aux molécules de gaz, diminuant ainsi la perméabilité.

a) 40 MPa



b) 120 MPa

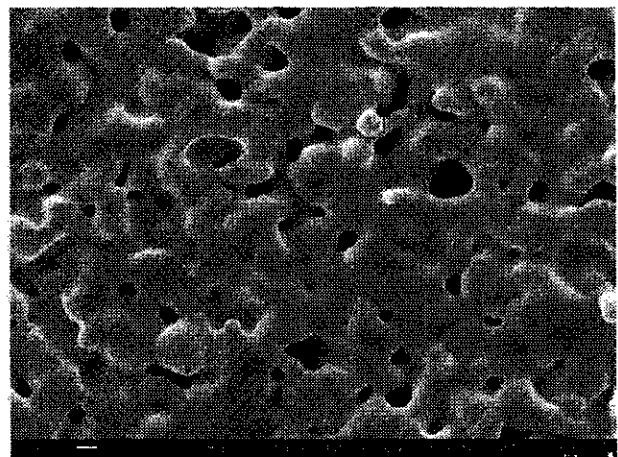


Figure 17 : Photographies en MEB de nickel fritté 1h à 900°C, avec une pression initiale de a) 40 MPa et b) 120 MPa

L'état de surface des poudres pressées à 40 et 120 MPa, frittées durant une heure entre 600 et 900°C a été observé au MEB. La figure suivante présente les clichés correspondants.

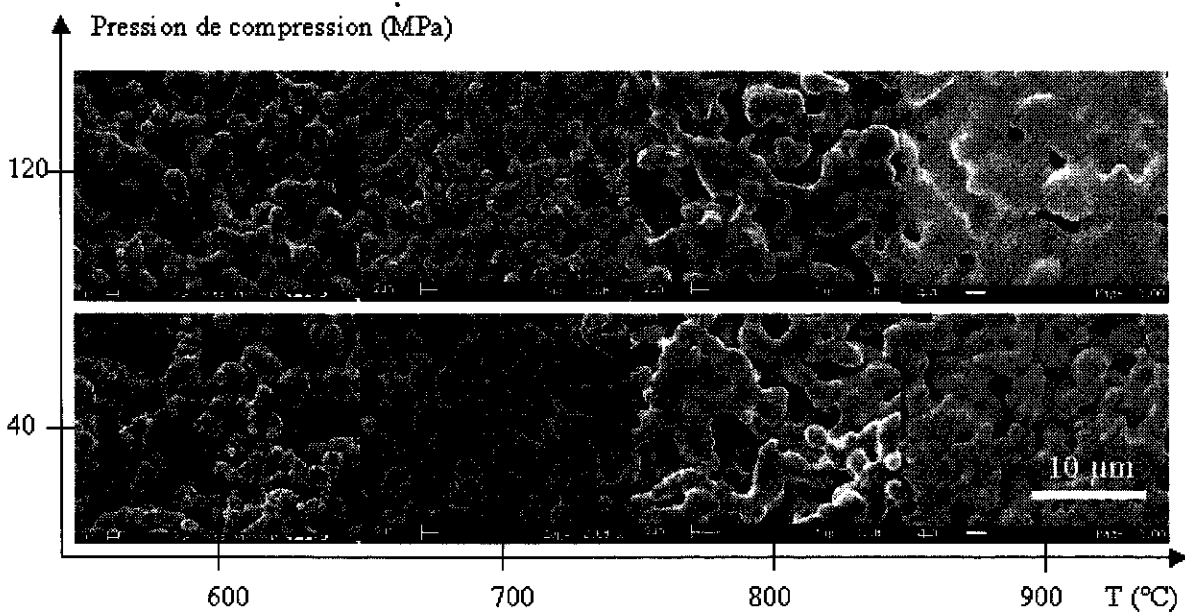


Figure 18 : Photographies en MEB de poudres de nickel pressées à 40 et 120 MPa en fonction de la température de frittage (durée 1 heure)

La pression de compaction joue sur l'état de surface des pastilles : le diamètre des pores en surface est d'autant plus petit que la pression appliquée est forte. Ce facteur intervient quelle que soit la température de frittage ultérieure. La température de frittage influe quant à elle sur la coalescence des particules : à 600°C, on distingue bien les particules de nickel, rondes, qui n'ont pas coalescé. Au fur et à mesure que la température de frittage augmente, on voit que les grains coalescent, tendant à diminuer la taille des pores, comme le fait la pression de compaction initiale.

Les diamètres de pores ainsi estimés sont regroupés dans le tableau ci dessous :

	P 40 MPa	P 120 Mpa
frittage à 600°C	6 µm	3 µm
frittage à 700°C	6 µm	3 µm
frittage à 800°C	3 µm	2 µm
frittage à 900°C	1,4 µm	0,7 µm

Tableau 3 : Diamètre des pores des pastilles de nickel fritté

Le diamètre des pores en surface diminue lorsque la température de frittage est au delà de 700°C. C'est donc au delà de cette température que la coalescence des particules commence à devenir

significative. On voit qu'entre un frittage à 600°C et un frittage à 900°C, pour une pression de 40 comme de 120 MPa, le diamètre des pores de surface est divisé par 4,3.

Quelle que soit la pression de compaction, le frittage provoque une diminution analogue de la taille des pores. Mais les pores obtenus après un pressage à plus forte pression sont plus petits, ce qui explique sans doute leur perméabilité plus faible, bien que tous les échantillons aient une densité égale.

Une pression de compaction située entre 40 et 120 MPa suivie d'un frittage d'une heure à partir de 800°C permet donc d'obtenir une taille de pores bien adaptée au dépôt de palladium par la technique électroless, tout en maintenant une porosité ouverte suffisante, ne faisant pas frein au passage du gaz, sachant que la couche de nickel ne doit servir que de support mécanique.

La perméabilité mesurée à température ambiante des pastilles de nickel fritté évolue entre 1.10^{-9} et $1.10^{-8} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ selon les conditions de compaction et de frittage. D'après les résultats compilés dans le chapitre 1 concernant la perméabilité à l'hydrogène de la couche de palladium, il ressort que celle ci se situe aux alentours de $3.10^{-8} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$ à 400°C. Elle est donc entre 3 et 30 fois supérieure à celle des pastilles frittées. Il faut en plus tenir compte de l'épaisseur des couches respectives, afin de déterminer les perméances en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1/2}$, ce qui pour une épaisseur de palladium de 20 μm et une pastille de 2 mm, conduit à un rapport de perméance de 300. Cette valeur semble suffisante pour que la pastille poreuse ne soit pas un frein au passage de l'hydrogène.

4.2.4 Dépôts de palladium/argent

• Caractérisations

Une pastille de nickel pressé à 120 MPa et frittée une heure à 900°C a été sensibilisée, activée et recouverte de palladium/argent. La couche métallique ainsi obtenue contient 18 % d'argent et son épaisseur est d'environ 11 μm (estimée par rapport à la surface apparente et non réelle). Le diagramme de diffraction a été enregistré à différentes étapes de l'élaboration de la couche métallique.

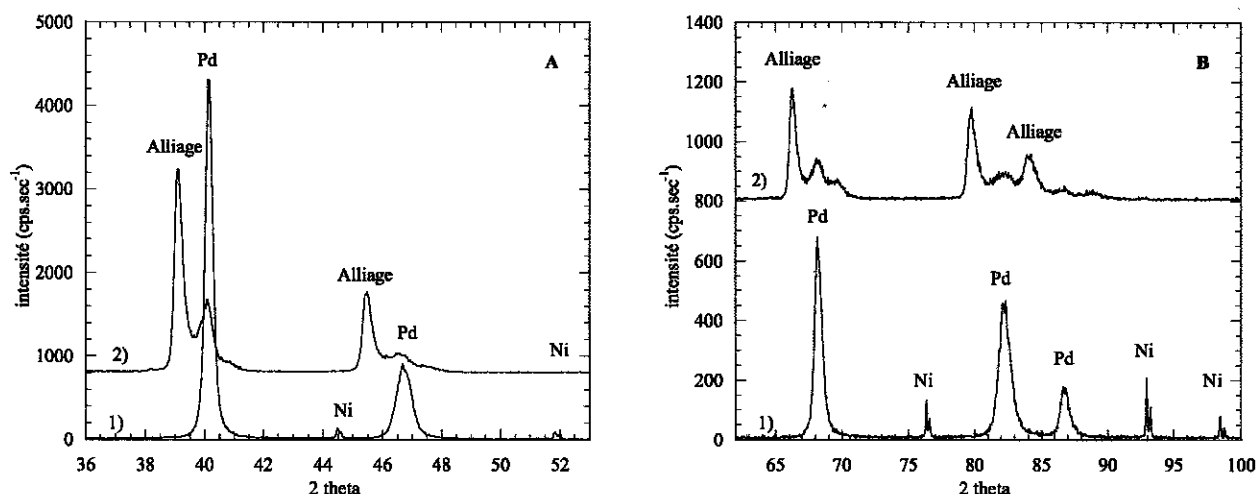


Figure 19 : Diagrammes de diffraction du nickel fritté A) entre les angles 2 theta 36 et 53 et B) entre 2 theta 62 et 100 : 1) recouvert de palladium 2) puis d'argent avec traitement thermique

Le diagramme de diffraction en 1) est celui du fritté de nickel recouvert de palladium. On mesure des paramètres de maille de $3,886 \text{ \AA}$ pour le palladium et de $3,524 \text{ \AA}$ pour le nickel, ce qui est en accord avec les valeurs respectives de $3,89 \text{ \AA}^*$ et $3,5238 \text{ \AA}^*$ du JCPDF.

Après dépôt d'argent et traitement thermique 4h à 700°C sous Noxal 4, le diagramme 2) a été enregistré. Le nickel n'est plus visible, mais l'on distingue encore les raies de diffraction du palladium avec un paramètre de maille de $3,89 \text{ \AA}$ ainsi que des raies correspondant à un paramètre de maille de $3,98 \text{ \AA}$, valeur intermédiaire entre celle du palladium et celle de l'argent ($4,0862 \text{ \AA}^*$). Le diagramme 1) est celui du palladium après traitement thermique ; il est strictement identique à celui que nous avons enregistré lors du dépôt de palladium sur nickel sans traitement ; il n'y a donc pas de diffusion nickel-palladium. L'alliage que l'on observe au final n'est donc pas du palladium-nickel mais du palladium-argent.

Afin de favoriser la diffusion de l'argent dans le palladium jusqu'à la formation d'un alliage homogène, d'autres recuits ont été réalisés.

* Fiche 46-1043 JCPDF- International Centre for diffraction Data, 1997.

* Fiche 04-0850 JCPDF- International Centre for diffraction Data, 1997.

* Fiche 04-0783 JCPDF- International Centre for diffraction Data, 1997.

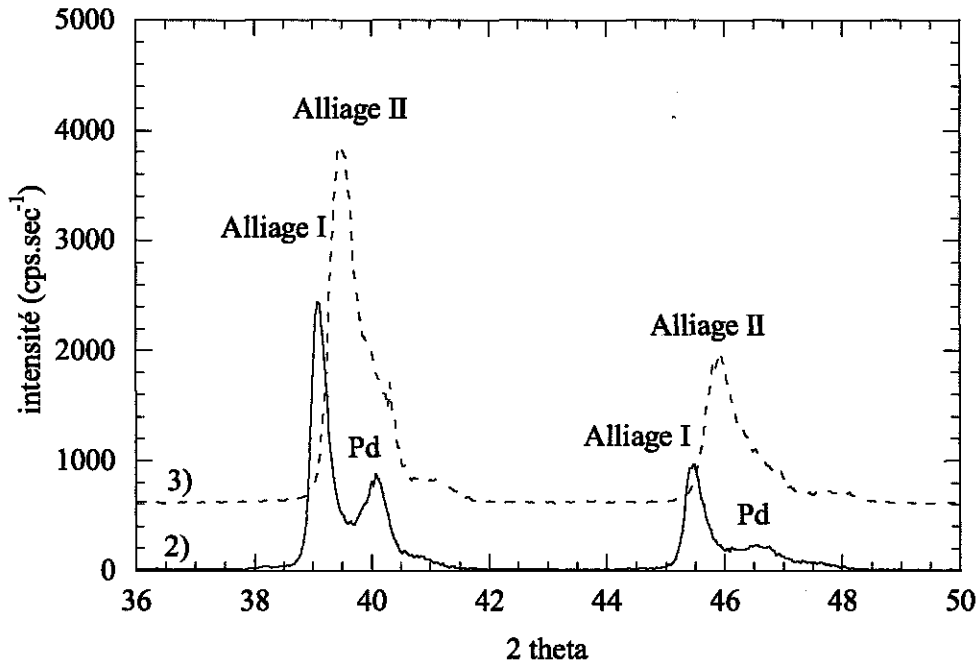


Figure 20 : Diagramme de diffraction du fritté de nickel recouvert de palladium/argent 2) après 1 recuit de 4h à 700°C sous Noxal 4 et 3) après un second recuit de 5h à 700°C sous Noxal 4

Après un second recuit de 5h, l'alliage palladium-argent s'est un peu enrichi en palladium car le paramètre de maille n'est plus de 3,98 mais de 3,9789 Å et son intensité a largement augmenté. *D'après les prises de masses et la diffraction des rayons X, la couche métallique déposée est donc un alliage de palladium/argent contenant 18 % d'argent.* Sa morphologie a été observée au MEB et un cliché est présenté sur la figure suivante.

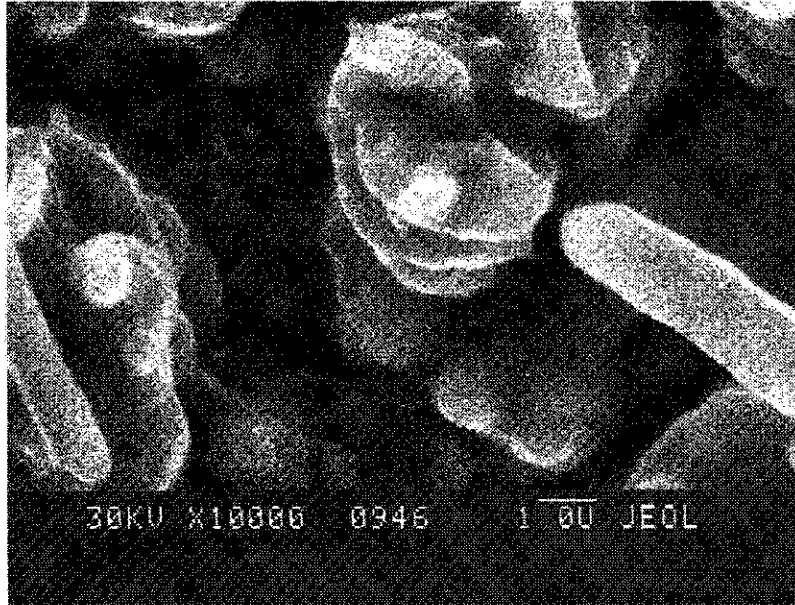


Figure 21 : Photographie en MEB du support de nickel fritté recouvert de palladium/argent après traitement thermique

Cette image montre que le dépôt réalisé est assez rugueux mais que par ailleurs, les pores du fritté d'origine ne sont plus visibles. Les zones creuses qui correspondaient aux pores sont denses et lisses. Les dépôts électroless ont donc visiblement entraîné l'obstruction des pores. Il est toutefois nécessaire de réaliser des tests afin de savoir si la couche formée est étanche aux gaz.

• Tests au perméabilimètre de Blaine

Afin de vérifier rapidement l'étanchéité du fritté de nickel au fur et à mesure des dépôts, celui-ci est testé au perméabilimètre de Blaine. Le graphique ci-dessous récapitule les mesures ainsi obtenues.

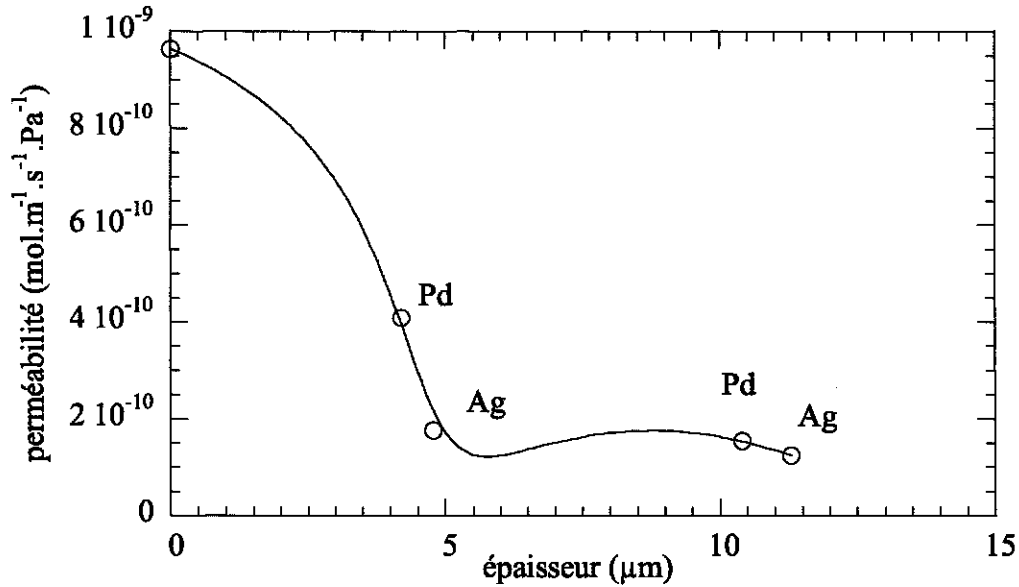


Figure 22 : Perméabilité à l'air du support de nickel fritté en fonction de l'épaisseur de métal déposée

La perméabilité à l'air résiduelle est de $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Etant donné qu'il est difficile de déterminer le taux de fuite du perméabilimètre et du montage, cette valeur nous a paru satisfaisante. Sachant que par ailleurs, l'observation au MEB indique que les pores du fritté sont obstrués et que l'alliage est bien formé, d'une composition et d'une épaisseur correcte, nous sommes en présence d'un échantillon répondant à nos attentes. Cette membrane de palladium/argent sur support de nickel sera donc utilisée pour les tests en présence d'hydrogène.

4.3 Conclusion

Deux approches ont été utilisées dans le but d'obtenir un substrat poreux dont la taille des pores soit de l'ordre du μm . La première, consistant à déposer une suspension de particules de nickel sur un substrat poreux commercial a donné des résultats encourageants. En effet, les pores obtenus après frittage de la couche déposée par écoulement d'une suspension de nickel ont un diamètre de 1 μm et la couche déposée présente une bonne adhérence au substrat d'origine. Il reste toutefois des défauts,

nécessitant une optimisation du procédé qui n'a malheureusement pas pu être réalisée au cours de ces travaux.

La seconde approche est la compaction/frittage de petites particules de nickel. Les observations au MEB ainsi que les mesures de perméabilité ont permis de conclure quant à la gamme optimale du couple pression de compaction/température de frittage. Afin d'obtenir une taille de pores de 1 à 3 μm tout en maintenant une forte perméabilité, la pression doit se situer entre 40 et 120 MPa et la température de frittage doit se situer entre 800 et 900°C.

- ¹ Collins J. P., Way J. D., "Preparation and characterization of a composite palladium-ceramic membrane", *Industrial Engineering Chemistry Research*, **1993**, 32, 3006.
- ² Uemiyama S., "State-of-the-art of supported metal membranes for gas separation", *Separation and Purification Methods*, **1999**, 28, n°1, 51.
- ³ Roa F., Way J. D., McCormick R. L., Paglieri S. N., "Preparation and characterization of Pd-Cu composite membranes for hydrogen separation", *Chemical Engineering Journal*, **2002**, 4047, 1.
- ⁴ Nam S.-E., Lee S.-H., Lee K.-H., "Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition", *Journal of Membrane Science*, **1999**, 153, 163.
- ⁵ Jun C.-S., Lee K.-H., "Preparation of palladium membranes from the reaction of Pd(C₃H₃)(C₅H₅) with H₂ : wet-impregnated deposition", *Journal of Membrane Science*, **1999**, 157, 107.
- ⁶ Nam S.-E., Lee K.-H., "A study on the palladium/nickel composite membrane by vacuum electrodeposition", *Journal of Membrane Science*, **2000**, 170, 91.
- ⁷ Gao J., Guan F., Zhao Y., Yang W., Ma Y., Lu X., Hou J., Kang J., "Preparation of ultrafine nickel powder and its catalytic dehydrogenation activity", *Materials Chemistry and Physics*, **2001**, 71, 215-219.
- ⁸ Zheng H.-G., Liang J.-H., Zeng J.-H., Qian Y.-T., "Preparation of nickel nanopowders in ethanol-water system (EWS)", *Materials Research Bulletin*, **2001**, 36, 947-952.
- ⁹ Lamer V. K., Dinegar R. H., "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols", *Journal of American Chemical Society*, **1950**, 72, 4847.
- ¹⁰ Lootens D., Van Damme H., Hébraud P., "Giant stress fluctuations at the Jamming transition", *Physical Review Letters*, **2003**, 90, n°17, 178301-1.
- ¹¹ Barralis J., Maeder G., "Précis de métallurgie : élaboration, structures, propriétés et normalisation", *Nathan*, afnor, **1991**, 139.
- ¹² Tracey V. A., "Pressing and sintering of nickel powders", *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, **1984**, 20, n°4, 281.
- ¹³ Tracey V. A., "Sintering of porous nickel", *Powder Metallurgy*, **1983**, 26, n°2, 89.
- ¹⁴ Shante V. K. S., Kirkpatrick S., *Advances in Physics*, **1971**, 20, 325.
- ¹⁵ Devreux F., "Cours de Matière et désordre : polymères, gels, verres", Ecole Polytechnique, Polycopié **2003**.

Chapitre 5

Tests de perméabilité

CHAPITRE 5	165
5.1 CARACTÉRISATION	167
5.1.1 <i>Perméabilimètre de Blaine</i>	167
5.1.2 <i>Montage classique</i>	170
5.2 RÉSULTATS	172
5.2.1 <i>Membrane dense</i>	172
5.2.1.1 Membrane de palladium	172
5.2.1.2 Membrane de palladium/argent	180
5.2.2 <i>Membrane de palladium/argent sur support poreux</i>	183
5.3 CONCLUSION.....	187

La caractérisation des membranes a nécessité un travail de dégrossissage important. En effet, la majorité d'entre elles présentaient de nombreux défauts qu'il nous a fallu quantifier. C'est pourquoi nous avons adapté un perméabilimètre de Blaine à nos besoins. Seules les membranes qui avaient une perméabilité très faible à l'air – c'est à dire pas de trous et de défauts importants – pouvaient être testées à l'hydrogène.

Le perméabilimètre de Blaine sert normalement à mesurer la perméabilité et la compacité de poudres. Il mesure donc la vitesse de passage de l'air au travers d'un système poreux.

5.1 Caractérisation

5.1.1 Perméabilimètre de Blaine

Afin de déterminer la perméabilité des échantillons vis à vis de l'air, un perméabilimètre de type Blaine est utilisé. C'est un tube en U rempli de dibutylphtalate. Le principe est de créer une dépression dans le tube. L'échantillon de membrane étant placé directement en contact avec le tube en dépression, c'est le passage de l'air au travers de l'échantillon qui lui seul peut combler la dépression. On mesure alors le temps nécessaire pour combler cette dépression.

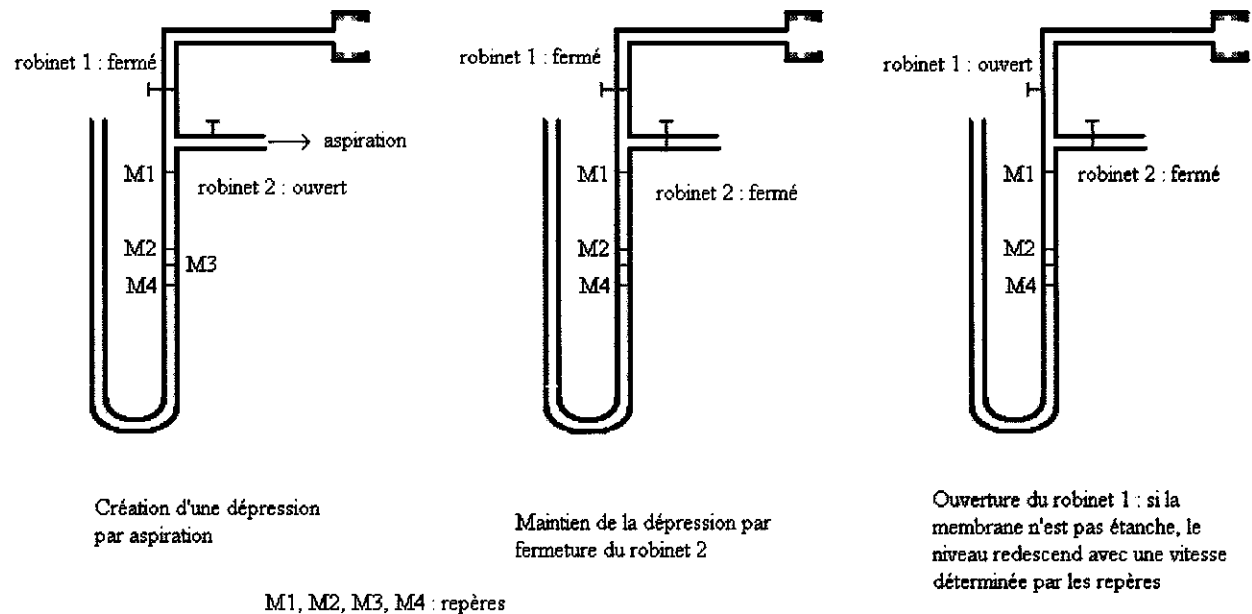


Figure 1 : Principe de fonctionnement du perméabilimètre de Blaine

Le débit de gaz I en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à travers une membrane est égal au produit du flux J (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) par la surface A_{memb} en m^2 :

$$I = J \times A_{\text{memb}} = p_{\text{gaz}} \times \Delta P \times A_{\text{memb}}$$

avec p_{gaz} la perméance du gaz en $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, ΔP la différence de pression entre les deux faces de la membrane.

Par ailleurs, ce débit est égal au débit mesuré dans la tube de Blaine :

$$I = -\frac{V_{\text{déplacé}}}{dt} = -\pi r^2 \frac{dh}{dt}$$

où r, est la rayon du tube de Blaine en m, et h est la hauteur de liquide déplacé dans le tube en m. La différence de pression entre les deux côtés de la membrane peut être assimilée à la différence de pression établie dans le tube de Blaine par la différence de niveau. D'où :

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{p_{\text{gaz}}}{\pi r^2} \Delta P A_{\text{memb}}$$

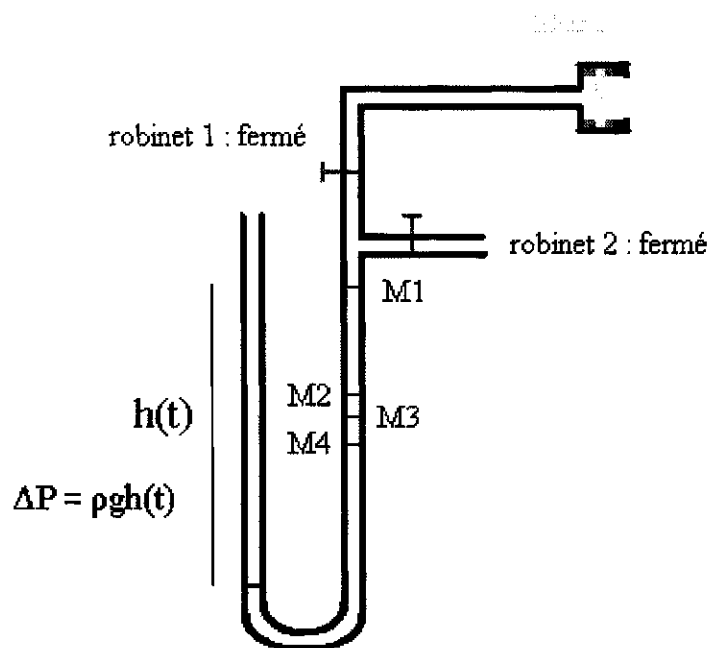


Figure 2 : Tube de Blaine en position fermée

La différence de pression est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta P (t) = \rho g h (t)$$

avec ρ , la densité du dibutylphthalate contenu dans le tube en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($\rho = 1048 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) , g la gravité de $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ et h, la différence de niveau en m. D'où :

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{p_{\text{gaz}}}{\pi r^2} \rho g h(t) A_{\text{memb}}$$

soit :

$$\frac{dh}{h} = -\frac{p_{\text{gaz}} \rho g A_{\text{memb}}}{\pi r^2} dt$$

$$h = h_0 e^{-\frac{p_{\text{gaz}} \rho g A_{\text{memb}}}{\pi r^2} t}$$

Pratiquement, une différence de pression étant appliquée de chaque côté de la membrane, on mesure le temps que met le niveau de dibutylphtalate pour parcourir la distance entre les repères M2 et M3.

On a donc deux équations :

$$M_2 = M_1 e^{-\frac{p_{\text{gaz}} \rho g A_{\text{memb}}}{\pi r^2} t_2} \qquad M_3 = M_1 e^{-\frac{p_{\text{gaz}} \rho g A_{\text{memb}}}{\pi r^2} t_3}$$

$$\log \frac{M_2}{M_3} = \frac{p_{\text{gaz}} \rho g A_{\text{memb}}}{\pi r^2} (t_3 - t_2)$$

$$p_{\text{gaz}} = \frac{\pi r^2}{\rho g A_{\text{memb}}} \log \frac{M_2}{M_3} \times \frac{1}{(t_3 - t_2)}$$

Avec :

r, le rayon du tube de Blaine : $3,2 \cdot 10^{-3}$ m

M2, la distance entre M1 et M2 : $40 \cdot 10^{-3}$ m

M3, la distance entre M1 et M3 : $95 \cdot 10^{-3}$ m

ρ , la densité du dibutylphtalate : $1048 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

g, la gravité $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

$$p_{\text{gaz}} = -2,709 \cdot 10^{-9} \times \frac{1}{(t_3 - t_2) \times A_{\text{memb}}}$$

Exemple de calcul :

De la poudre de nickel composée de particules de 3 μm de diamètre a été pressée avec une force de 5 kN puis frittée à 700 °C sous Noxal 4 durant 2 heures. La pastille obtenue a pour diamètre $10,98 \cdot 10^{-3}$ m, soit une surface de $9,469 \cdot 10^{-5}$ m².

Les mesures au perméabilimètre de Blaine en présence d'air donnent :

M1-M2 = 22 sec et M1-M3 = 2 min 22 sec d'où $t_3 - t_2 = 118$ sec

$$p_{\text{air}} = 2,42 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\text{soit } p_{\text{air}} = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

Sachant que l'épaisseur de cette pastille est de $1,74 \cdot 10^{-3}$ m et que la perméabilité est donnée par :

$$\Pi = p_{\text{air}} \times e$$

$$\Pi_{\text{air}} = 1,88 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

Cette valeur est - à titre de comparaison - entre 100 et 1000 fois supérieure à la perméabilité de l'hydrogène à travers le palladium (cf chapitre 1, tableau 8 : Roa et al ¹ : $\Pi_{\text{H}_2} = 1,5 \cdot 10^{-10}$ mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa^{-1/2}, Mardilovich ² : $\Pi_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{-11}$ mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa^{-1/2}).

5.1.2 Montage classique

Les membranes sont testées en température et en présence d'hydrogène et/ou d'un autre gaz après soudure à l'intérieur du réacteur dont le schéma est présenté ci dessous.

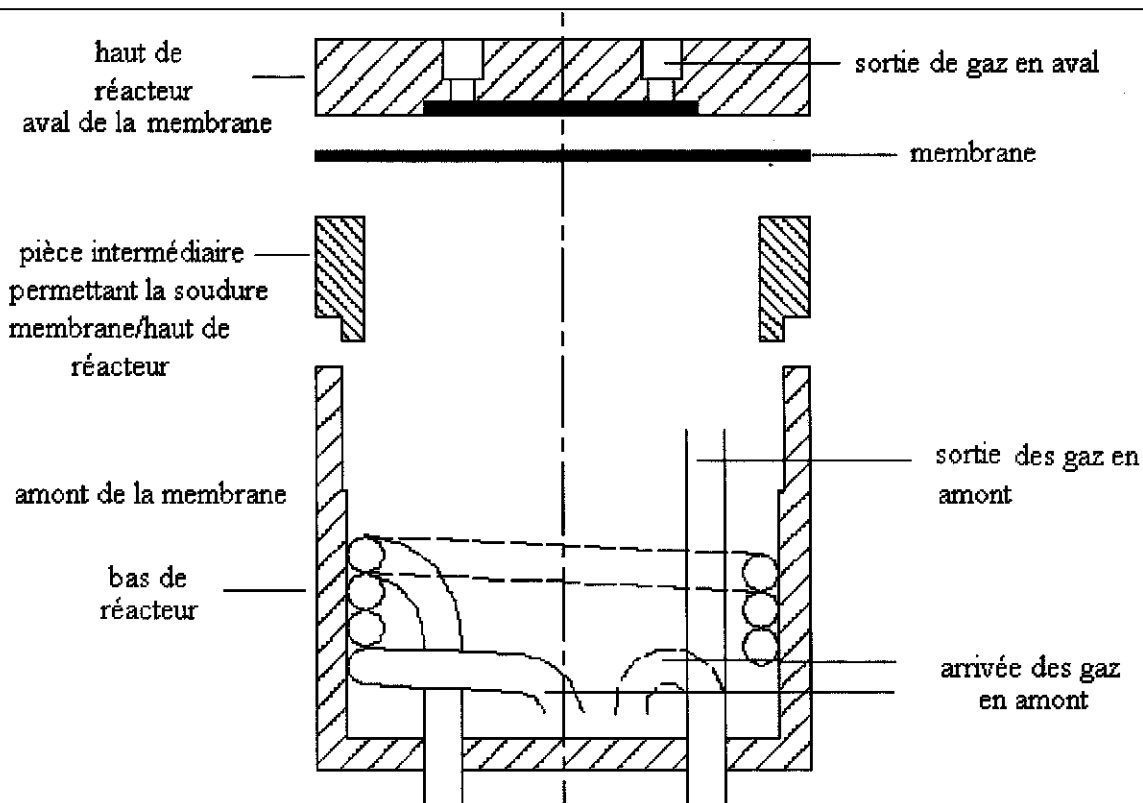


Figure 3 : Vue éclatée du réacteur muni d'une membrane (en noir) et d'une résistance chauffante enroulée autour du réacteur (non représentée ici) ³

Le réacteur en inconel 600 ® est chauffé à l'aide d'un fil chauffant coaxial permettant d'atteindre 650°C. Des tubes débouchant dans l'enceinte permettent l'acheminement du ou des gaz en amont de la membrane. Il(s) traverse(nt) alors celle-ci et sont collectés via les tubes situés en haut du réacteur sur le schéma, ou alors sont évacués par un autre tube situé en bas sur le schéma. Ce réacteur est placé sur le banc d'essais présenté ci après.

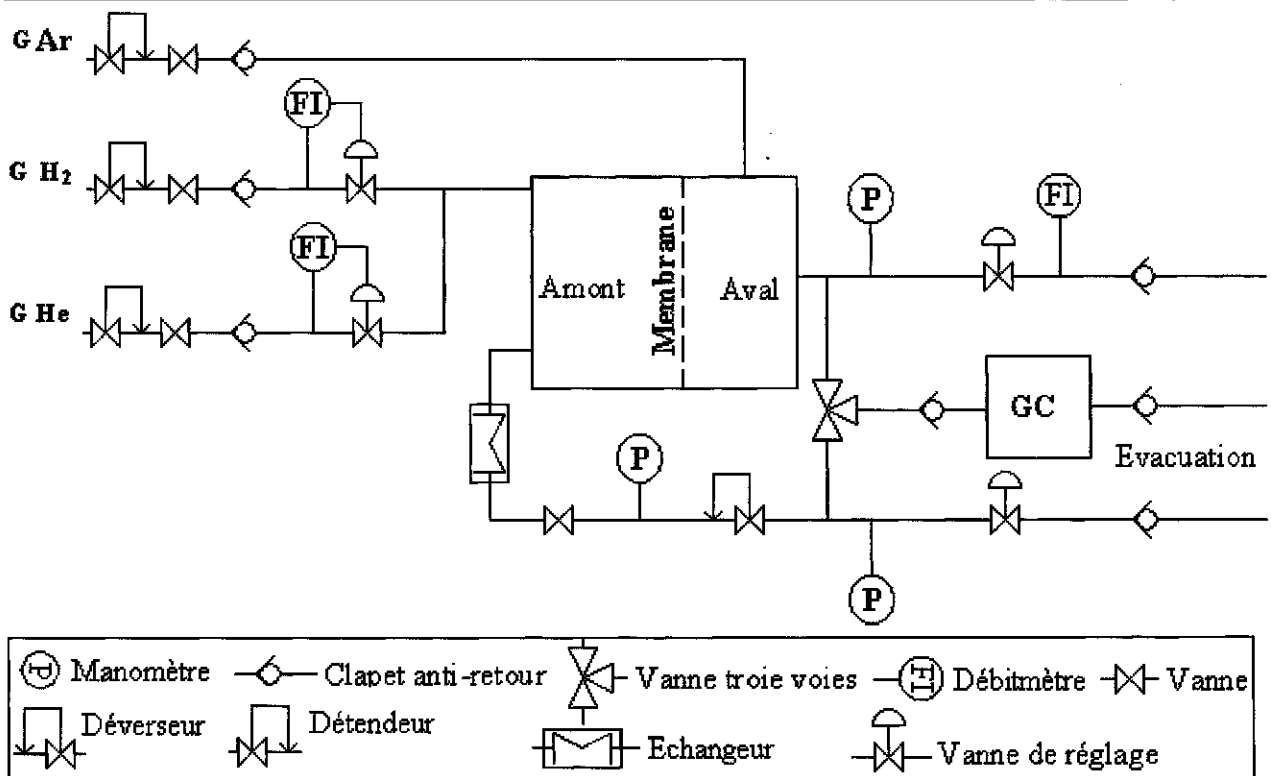


Figure 4 : Banc d'essai des membranes³

Ce banc permet l'alimentation en gaz – à débit (FI) et pression (P) contrôlés, le chauffage du réacteur et le contrôle de sa température ainsi que la mesure de pression et débit des gaz sortant et leur analyse en chromatographie en phase gazeuse (GC).

5.2 Résultats

5.2.1 Membrane dense

5.2.1.1 Membrane de palladium

Une feuille de palladium fournie par Goodfellow de 20 μm d'épaisseur et de surface 8 cm^2 a été testée dans le montage présenté précédemment. Elle a été testée en présence d'hydrogène pur et également en présence de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène pour des températures comprises entre 400 et 520°C.

• Tests à l'hydrogène pur

La membrane est amenée à la température voulue par une rampe de 4°C par minute, sous flux constant d'azote (0,5 L.min⁻¹, 3 bar) une fois que la température est atteinte, l'hydrogène est envoyé en amont de la membrane. Nous n'utilisons pas de gaz vecteur en aval de la membrane. Des déverseurs permettent de maintenir les pressions en amont et aval aux valeurs étudiées. Pour une température donnée et un couple de valeur de pressions amont et aval donné, le flux est équilibré durant une dizaine de minutes avant d'en effectuer la mesure du débit en aval de la membrane. La gamme de pression étudiée est comprise entre 2 et 5 bar pour la pression amont et entre 1,1 et 2,5 bar pour la pression aval.

Le tracé du flux d'hydrogène en fonction de la différence des racines carrées des pressions ($P_1^{1/2} - P_2^{1/2}$) donne une droite pour chacune des températures de fonctionnement, comme le montre la Figure 5.

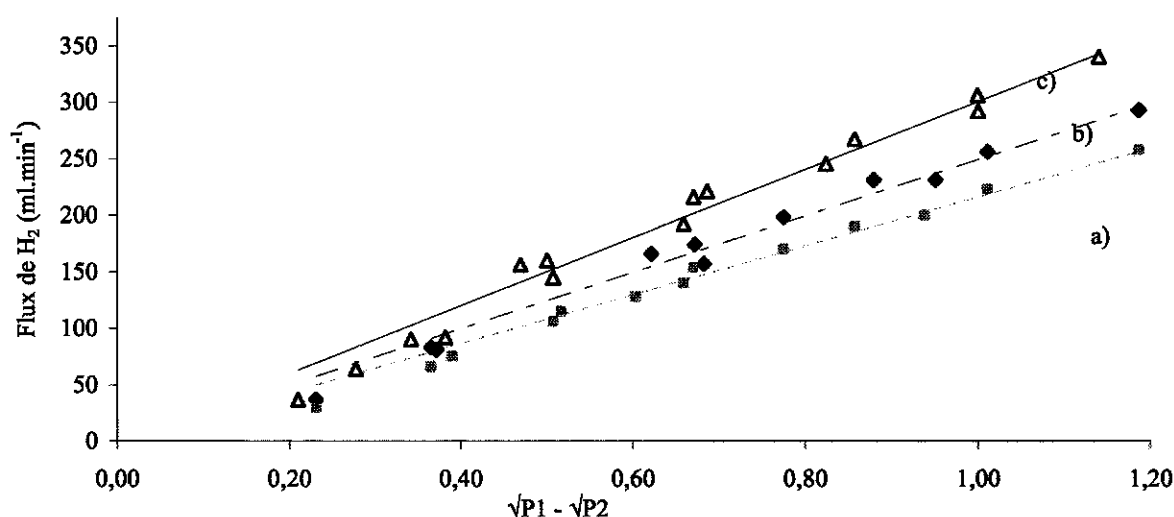


Figure 5 : Evolution du flux d'hydrogène à travers la membrane en fonction de la différence des racines des pressions amont (P_1) et aval (P_2) pour une température de a) 408°C, b) 460°C et c) 515°C

Le tracé en fonction de $\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$ donne une droite pour chacune des températures de fonctionnement de la membrane avec un coefficient de régression de 0,98. Le flux d'hydrogène H_2 à travers la feuille de palladium de 20 μm obéit donc à la relation suivante :

$$J_{H_2} = p_{0H} e^{-E_i/RT} \frac{(P_1^{1/2} - P_2^{1/2})}{2} \quad (I)$$

avec p_{0H} le terme pré exponentiel de la perméance de la membrane à l'hydrogène qui s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$, Et l'énergie d'activation globale du transport de l'hydrogène en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). *Cela signifie que le transport de l'hydrogène au sein de cette membrane est limité par la diffusion et non pas par les phénomènes de surface* ^{4,5}.

Afin de connaître les valeurs de p_{0H} et E_t , on trace la courbe $p_H = f(1000/T)$ à l'aide d'une échelle logarithmique.

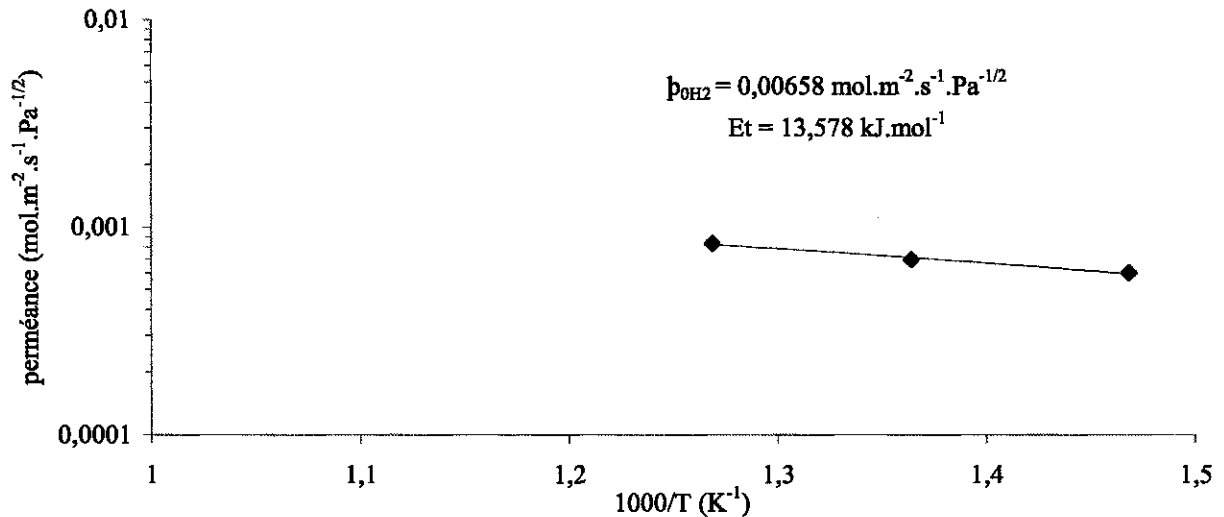


Figure 6 : Evolution de la perméance de la membrane vis à vis de H_2 avec la température

L'ordonnée à l'origine de ce graphique permet d'estimer la valeur de p_{0H} à $6,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$. La pente de cette droite nous donne la valeur de l'énergie d'activation $E_t = 13,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs de $13,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenues par Morreale et al. ⁶ et celle de $12,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ calculée par Elkina et al. ⁷.

• Tests en mélange de gaz

Dans un premier temps, nous avons testé l'effet du mélange de l'hydrogène avec un gaz neutre. L'azote a donc été testé afin de voir son effet sur le flux transmembranaire d'hydrogène. On applique en amont une pression totale de 6,1 bar, tout en faisant varier les pressions partielles d'hydrogène et d'azote en changeant leur débit respectif.

Les différentes mesures réalisées sont présentées sur la Figure 7, P_1 représentant la pression amont en hydrogène et P_2 la pression aval en hydrogène.

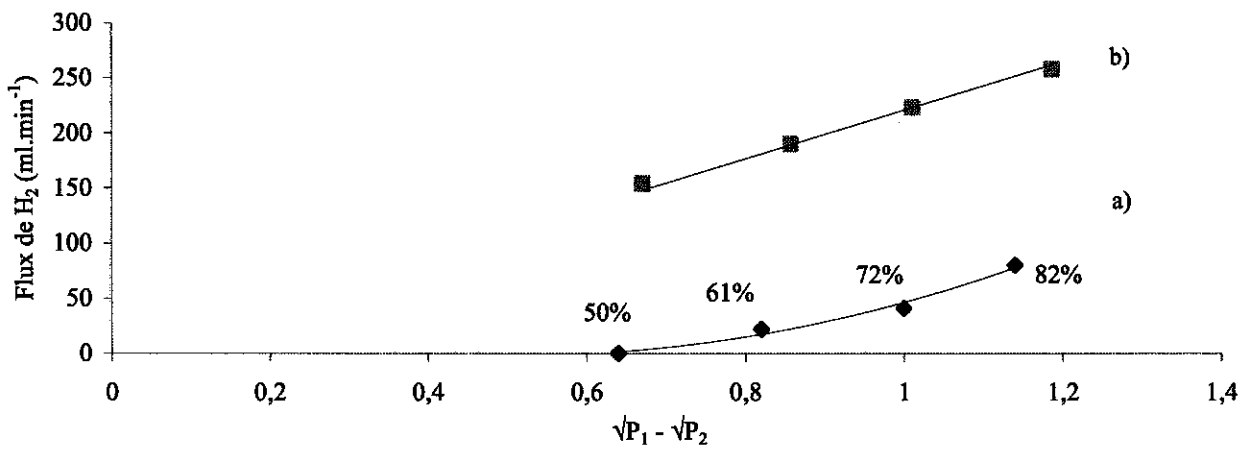


Figure 7 : Flux d'H₂ à travers la membrane à 410°C en fonction de la différence de pression transmembranaire d'hydrogène a) pour un mélange H₂/N₂ et P_{amont} totale 6,1 bar et b) pour H₂ pur à P_{amont} 5 bar

Ce graphique présente le flux d'hydrogène à travers la membrane lorsque le gaz en amont est un mélange H₂/N₂. A pression amont totale constante, lorsque l'on augmente le pourcentage d'hydrogène dans le mélange, alors, la quantité ($\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$) augmente aussi. On observe que lorsque l'azote est en quantité supérieure à 50 % dans le mélange, le flux d'hydrogène à travers la membrane est nul. La présence d'un gaz autre que l'hydrogène dans le mélange amont semble donc bloquer la perméation de l'hydrogène à travers la membrane. Il se peut que ce blocage soit juste lié à un effet d'écran du gaz entre l'hydrogène et la surface, empêchant l'accès de H₂ à celle-ci. La Figure 8 schématise cet effet : la pression partielle en hydrogène dans le mélange gazeux occupant la partie amont du réacteur à membrane est considérée comme étant différente de la pression P_1 en hydrogène qui règne en abord direct de la membrane.

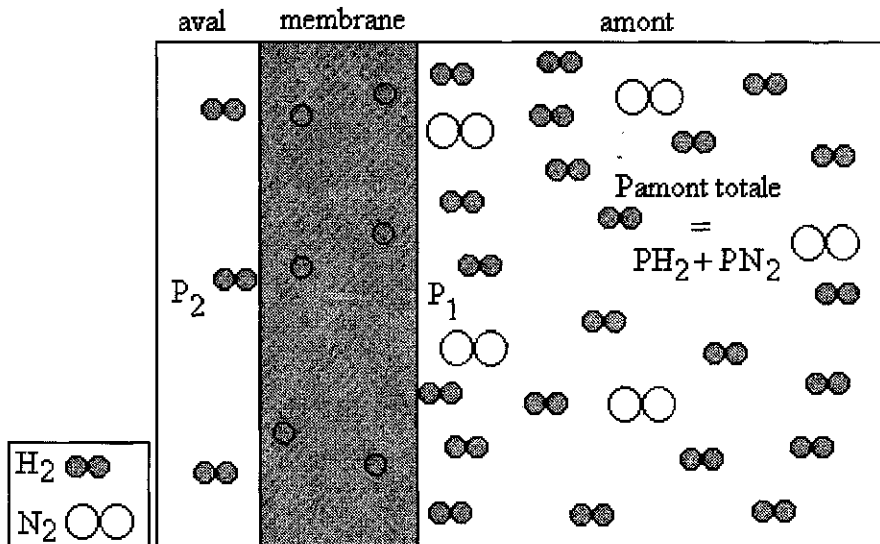


Figure 8 : Schéma des pressions en amont et aval de la membrane avec P_1 , la pression d'hydrogène directement en amont, P_2 , la pression d'hydrogène en aval et P_{H_2} la pression partielle d'hydrogène dans le mélange gazeux

Les mesures de débit réalisées en présence d'hydrogène pur, à 410°C, ont permis de calculer la perméance de la membrane : $p_{H_2} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$

La relation suivante a été vue lors du chapitre 1 (partie 1.2.2.1) :

$$J_{H_2} = p_{0H} e^{-E_a/RT} \frac{(P_1^{1/2} - P_2^{1/2})}{2}$$

avec J , le flux ($\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), p_{0H} , le facteur pré exponentiel de la perméance ($\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$), E_a , l'énergie d'activation globale du transport de l'hydrogène (J.mol^{-1}), R , la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T , la température (K), P_1 , la pression partielle amont en hydrogène et P_2 , la pression aval en hydrogène (Pa)

Il est possible d'y insérer p_{H_2} , la perméance au dihydrogène étant donné que le flux que l'on mesure expérimentalement est un flux de dihydrogène, sachant que :

$$p_H = p_{0H} e^{-E_a/RT} = 2 p_{H_2}$$

$$J_{H_2} = p_{H_2} (P_1^{1/2} - P_2^{1/2})$$

Lors de mesures réalisées en mélange de gaz, l'expérience permet de mesurer les valeurs de P_2 et donc de $\sqrt{P_2}$ ainsi que celle de J_{H_2} . P_2 est en effet la pression partielle en hydrogène présente en aval de la membrane et représente en fait la pression totale avale étant donné que seul l'hydrogène est présent à l'aval.

Connaissant la perméance qui est une valeur intrinsèque à la membrane, il est donc possible de déduire la valeur de la pression partielle d'hydrogène P_1 qui règne immédiatement au voisinage amont de la surface de palladium :

$$P_1^{1/2} = \frac{J_{H_2}}{p_{H_2}} + P_2^{1/2} \quad (II)$$

Ce calcul a été effectué pour les mesures réalisées en mélange de gaz. La valeur de P_1 ainsi obtenue – et le débit d'hydrogène transmembranaire correspondant – ont été comparés aux mesures réalisées en hydrogène pur et portés dans le Tableau 1.

	Expérience A	Expérience B	Expérience C
gaz envoyé en amont de la membrane	hydrogène pur	hydrogène pur	H ₂ /N ₂ 82 %/18 %
P _{total} amont mesurée	5 bar	2 bar	6,1 bar
P _{H₂} amont mesurée	5 bar	2 bar	5 bar
P ₁ (bar)	5 bar	2 bar	1,95 bar
P ₂ mesurée	1,1 bar	1,1 bar	1,2 bar
J _{H₂} aval mesuré	320 ml.min ⁻¹	81 ml.min ⁻¹	80 ml.min ⁻¹

Tableau 1 : Comparaison des débits d'hydrogène mesurés en aval en fonction des pressions régnant à l'amont selon que le gaz est de l'hydrogène pur ou un mélange H₂/N₂

Pour des pressions amont en hydrogène égales (expériences A et C), les débits mesurés diffèrent totalement selon que le gaz amont est de l'hydrogène pur ou un mélange H₂/N₂. En hydrogène pur, le débit est en effet de 320 ml.min⁻¹ et en mélange, il n'est plus que de 80 ml.min⁻¹. Ce n'est donc pas cette pression qui régit le transport de l'hydrogène à travers la membrane. Par contre, si l'on compare à présent les débits mesurés pour une même pression partielle en hydrogène aux abords directs de la surface amont (P_1) - fort différente de P_{H_2} amont – on note que dans le cas de l'hydrogène pur, le débit est de 81 ml.min⁻¹ et dans le cas du mélange H₂/N₂, il est de 80 ml.min⁻¹. Les résultats sont donc très concordants, montrant que c'est véritablement P_1 qui régit le transport du gaz à travers la membrane et que dans le cas d'un mélange gazeux, la valeur de P_1 peut être sensiblement différente de celle de la pression partielle d'hydrogène régnant dans tout le volume amont de la membrane. La présence d'un autre gaz semble donc entraîner la formation d'une couche limite.

Dans un deuxième temps, un mélange gazeux plus proche de celui que l'on peut obtenir lors de réactions de réformage a été envoyé en amont de la membrane. Ce mélange est constitué de : H₂ 40 %, N₂ 30 %, CO 15 % et CO₂ 15 %. La température à laquelle les mesures de perméabilité ont été réalisées est de 410°C.

Les gaz en amont et en aval de la membrane sont analysés en chromatographie en phase gazeuse par un chromatographe Varian Star 3400. Un volume de 50 µl du mélange gazeux est ainsi injecté dans une colonne en présence d'un gaz vecteur (argon). Chaque composant du mélange présente une affinité plus ou moins grande pour cette colonne. Il en résulte un phénomène d'élution lors du parcours de la colonne entraînant un temps de rétention plus ou moins long pour chacun des composants. Ils sont ainsi séparés avant d'atteindre un détecteur émettant un signal proportionnel à la quantité du composé. L'intégration de ce signal fournit une aire pour chaque pic correspondant à chaque gaz. Un étalonnage avec des mélanges de gaz de composition connue permet de relier ces aires à des concentrations.

Un tamis moléculaire de 13 Å sépare H₂, O₂, N₂, CO et CH₄ et est associé à un détecteur à conductivité thermique (TCD). Ce détecteur mesure le débit de gaz au travers d'une différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur (argon) et le gaz issu de la colonne et en déduit la concentration au travers d'une intégration du débit.

Par ailleurs, pour l'analyse du CO₂ et des composés en C₂ ou C₃, une colonne polymère type Hayesep N est utilisée et associée à un détecteur à ionisation de flamme (FID). Ce détecteur a une sensibilité environ 1000 fois supérieure à celle du TCD. Il est composé d'une flamme hydrogène/air qui ionise les composés carbonés. Deux électrodes mesurent le courant d'ions ainsi créé. Afin d'augmenter sa sensibilité de mesure au CO, celui est préalablement méthanisé dans un tube rempli d'un catalyseur, présent dans l'appareil de chromatographie.

Enfin, des systèmes de rétrobalayage des colonnes permettent d'éviter l'entrée des composés lourds sur le tamis moléculaire et vice versa.

Le chromatographe est relié directement au banc d'essai et permet donc d'analyser à l'instant voulu la composition du gaz amont ou du gaz aval de la membrane.

Le gaz en amont de la membrane a ainsi été analysé et comparé au chromatogramme obtenu lors de l'analyse du gaz ayant traversé la membrane, c'est à dire, le gaz en aval. Les résultats sont présentés sur la Figure 9.

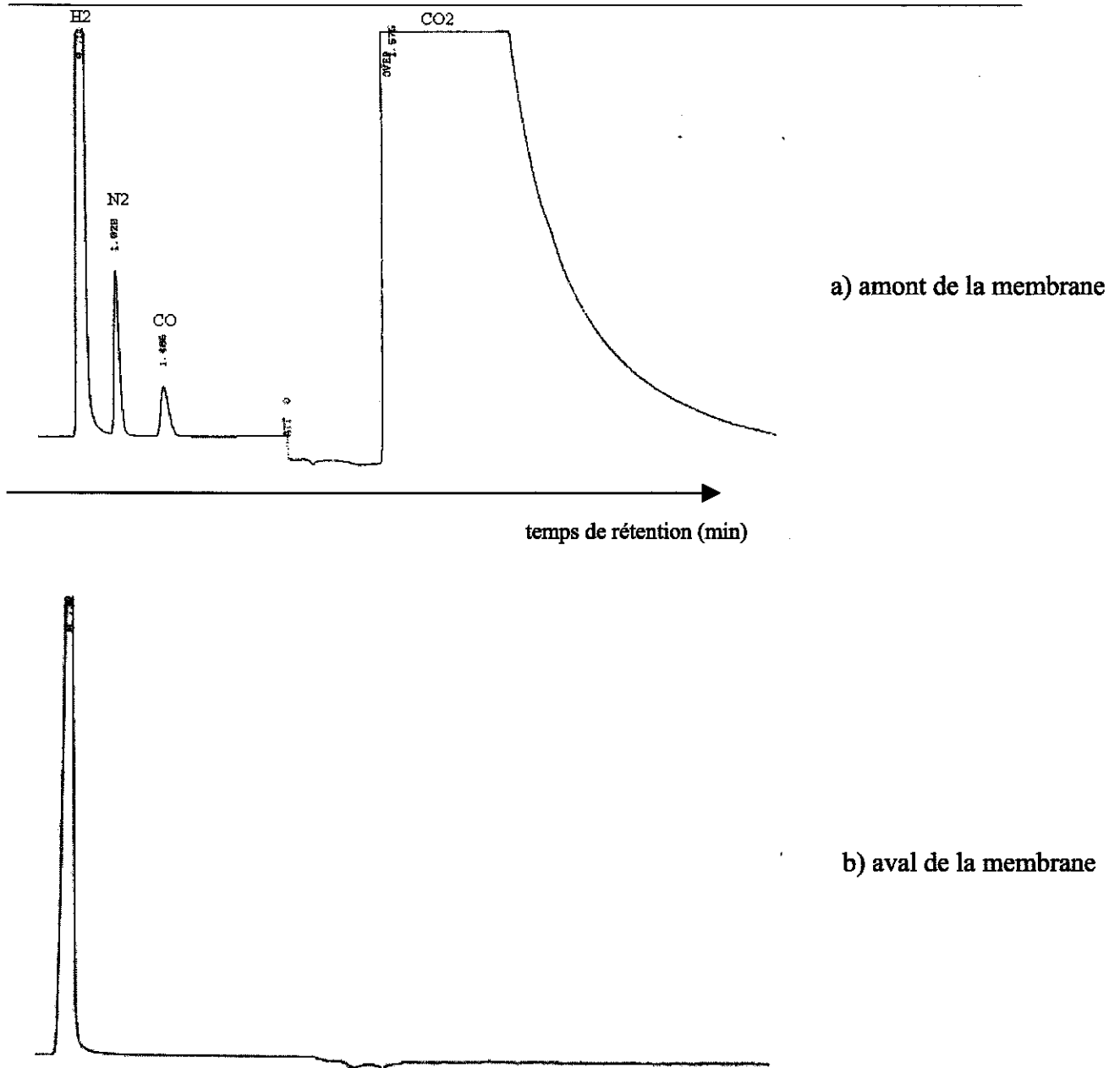


Figure 9 : Chromatogrammes des gaz analysés a) en amont de la membrane et b) en aval de la membrane

Cette analyse permet de constater que le gaz présent en aval de la membrane – c’est à dire ayant traversé celle ci – est exempt de tout gaz autre que H₂. Cela signifie que la membrane ne présente pas de défaut ou de déchirure. On vérifie ainsi qu’elle a une sélectivité très élevée : la limite de détection du FID (Décteur à Ionisation de flamme) étant de 10 ppm, on peut estimer que la sélectivité de la membrane vis à vis de l’hydrogène est de 100 000.

Par la suite, une membrane à base d’alliage Pd/Ag a été utilisée afin de comparer ses caractéristiques avec celles de la précédente.

5.2.1.2 Membrane de palladium/argent

Une feuille de Pd/Ag : 70/30 fournie par Goodfellow de 20 μm d'épaisseur et de surface 8 cm^2 a été testée dans le montage présenté précédemment.

• Tests à l'hydrogène pur

La membrane a été testée à 410°C en hydrogène pur sur une durée totale de 17 heures. Cette plage de temps est composée de différents cycles de montée et descente en température (jusqu'à la température ambiante), les mesures de flux étant toujours réalisées à 410°C. Les cinq premiers cycles durent 1 heure, le sixième 2 heures, le septième 6 heures et le dernier 4 heures. La Figure 10 présente les variations de flux mesurées au cours de chaque cycle, en fonction du temps cumulé.

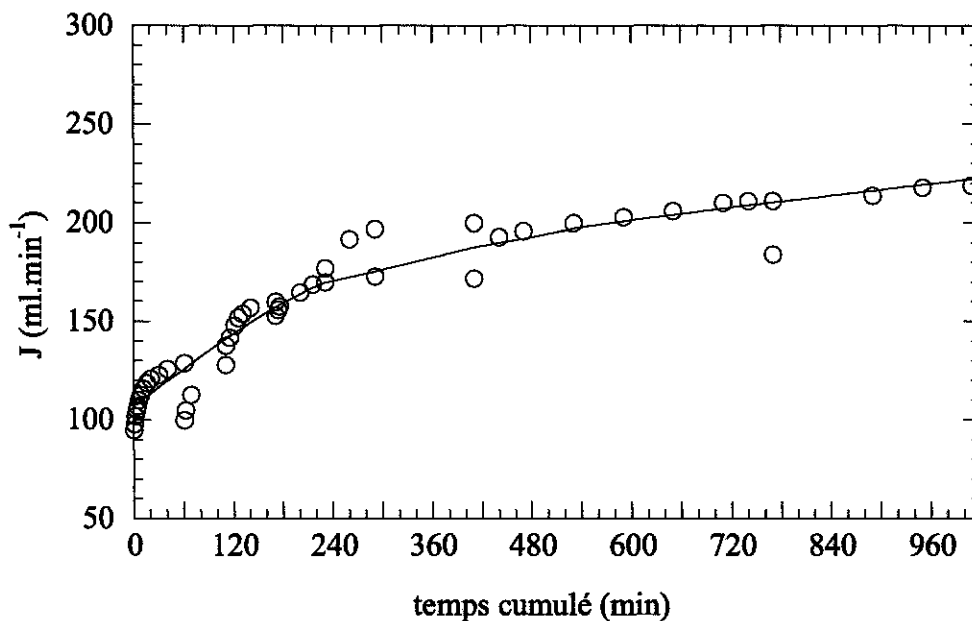


Figure 10 : Flux d'hydrogène mesuré en aval d'une feuille de Pd/Ag 70/30 en fonction du temps, pour $T = 410^\circ\text{C}$, $P_1 = 4,2 \text{ bar}$, $P_2 = 1 \text{ bar}$

Les conditions opératoires restant strictement identiques au cours des mesures, on note une augmentation du flux d'hydrogène au travers de la membrane au fur et à mesure des utilisations. Au bout de 4 heures de fonctionnement, le flux mesuré stagne autour d'une valeur de 200 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et l'on constate que cette valeur reste fixe au cours des derniers cycles d'utilisation.

Au début de son utilisation, la membrane a donc des propriétés vis à vis de l'hydrogène qui varient avant d'atteindre un plateau, ce qui ressemble à une activation. Cette activation peut

avoir plusieurs origines : l'élimination d'une couche passivante en surface (de type PdO)⁸ ou alors un changement structural :

- soit un changement de la taille des grains⁹
- soit une compaction de la couche, entraînant une diminution de l'épaisseur globale de la membrane et donc une augmentation du flux mesuré⁹
- soit encore une migration des atomes de palladium vers la surface ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la proportion de sites de dissociation et par la même la perméabilité de la membrane vis à vis de l'hydrogène¹⁰.

Les résultats de perméabilité de l'hydrogène au travers de la membrane Pd/Ag au début de son utilisation (c'est à dire avant qu'elle ne soit activée) et après les 8 cycles d'utilisation (c'est à dire, après activation, une fois stabilisés les débits mesurés à conditions opératoires identiques). Ils ont été comparés avec ceux précédemment obtenus avec la membrane en palladium pur et portés sur la Figure 11.

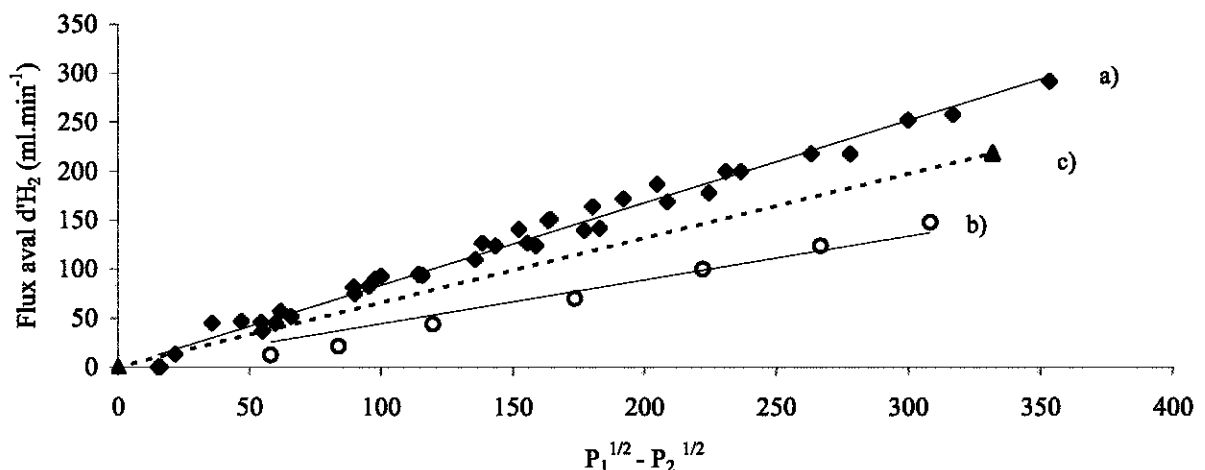


Figure 11 : Flux d'H₂ en aval de la membrane à 410°C en fonction de la différence de pression transmembranaire d'hydrogène a) pour la membrane de palladium pur b) pour la membrane Pd/Ag non activée et c) pour la membrane Pd/Ag activée

Les flux mesurés avec la membrane Pd/Ag augmentent au fur et à mesure des utilisations du fait de l'activation de la surface. Les deux droites, avant et après activations ont donc été tracées. On constate qu'elles sont toutes deux inférieures à celle de la membrane de palladium pur, ce qui paraît surprenant au vu des résultats exposés dans la littérature (cf chapitre 1, Tableau 8). De même, selon Amandusson et al.¹⁰, l'énergie d'activation de la perméation de l'hydrogène au sein de la membrane *Et* devrait diminuer lorsque le palladium

est allié avec de l'argent, augmentant ainsi la perméabilité de la membrane et donc le flux d'hydrogène la traversant.

Comme nous l'avons vu lors du chapitre I, la présence d'argent a plusieurs effet : augmentation de la solubilité de l'hydrogène, baisse de son coefficient de diffusion et diminution du nombre de sites de dissociation de H₂. Dans le cas présent, ce sont certainement les deux derniers paramètres qui l'emportent. Il nous est toutefois impossible d'explorer plus en avant ces hypothèses, étant donné le montage expérimental dont nous disposons. Il faudrait en effet pouvoir dissocier les phénomènes de surface du reste, c'est à dire par exemple les éliminer en utilisant directement l'hydrogène atomique produit dans un plasma.

• Tests en mélange de gaz

Un mélange hydrogène/hélium et un mélange hydrogène/monoxyde de carbone ont également été testés. Dans les deux cas, le débit mesuré est plus faible que ce que l'on devrait obtenir en théorie à partir de la pression partielle d'hydrogène amont. Les mêmes calculs que dans la partie 5.2.1.1, à partir de l'équation (II) ont été réalisés et portés dans le Tableau 2.

	D	E	F	G	H
	Hydrogène pur	Hydrogène pur	Hydrogène pur	Mélange He/H ₂ 60 %/40 %	Mélange H ₂ /CO 65 %/35 %
P _{total} amont mesurée	6,9 bar	4,3 bar	2 bar	7 bar	4,3 bar
P _{H₂} amont mesurée	6,9 bar	4,3 bar	2 bar	2,8 bar	2,8 bar
P ₁	6,9 bar	4,3 bar	2 bar	1,98 bar	1,98 bar
P ₂ mesurée	1 bar	1 bar	1 bar	1 bar	1 bar
J _{H₂} en aval de la membrane	283 ml.min ⁻¹	170 ml.min ⁻¹	53,2 ml.min ⁻¹	52 ml.min ⁻¹	53,3 ml.min ⁻¹

Tableau 2 : Comparaison des débits d'hydrogène mesurés en aval en fonction des pressions régnant à l'amont selon que le gaz est de l'hydrogène pur ou un mélange

Comme dans le cas de la membrane en palladium pur, la présence d'un autre gaz diminue l'accès de l'hydrogène à la surface par un effet d'écran. Par ailleurs, on note que cet effet est le même quelque soit le gaz mélangé à l'hydrogène (hélium ou monoxyde de carbone). Ce dernier n'a donc pas d'effet de poison à proprement parler. Cet absence d'empoisonnement par le CO est certainement liée à la température de fonctionnement de la membrane, qui est de

410°C. En effet, d'après Amandusson et al. ¹⁰, au delà de 300°C, le CO se désorbe très facilement du palladium et ne reste pas fixé. Il n'a donc pas d'effet sur les propriétés de perméation de la membrane.

Par la suite, le système d'arrivée des gaz a été modifié par Eric Gernot (CETH). Il en résulte que la pression partielle amont d'hydrogène dans le mélange de gaz est égale à la pression partielle d'hydrogène P_1 , directement en surface de la membrane. Il s'agissait donc bien d'un problème de couche limite.

5.2.2 Membrane de palladium/argent sur support poreux

Une membrane élaborée par compaction et frittage de particules de nickel a été testée (cf chapitre 4, partie 4.2.4). Elle est recouverte d'une couche d'alliage palladium/argent (82 %/18 %) d'une épaisseur d'environ 11 μm déposée par des bains successifs d'électroless.

Un montage spécial a été mis au point par Philippe Bujard et Frédéric da Costa afin de pouvoir mesurer la perméabilité de cette membrane vis à vis de l'hydrogène. Comme indiqué sur la Figure 12, le ou les gaz alimentent l'amont de la membrane, placée dans une enceinte chauffée. Le débit de gaz ayant traversé la membrane est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon.

• Tests à l'azote

La membrane a été alimentée en azote à l'amont pour diverses valeurs de pression et pour une gamme de températures allant de 25 à 600°C. Les mesures de débit à l'aval à 300 et à 600°C sont portées sur la Figure 14.

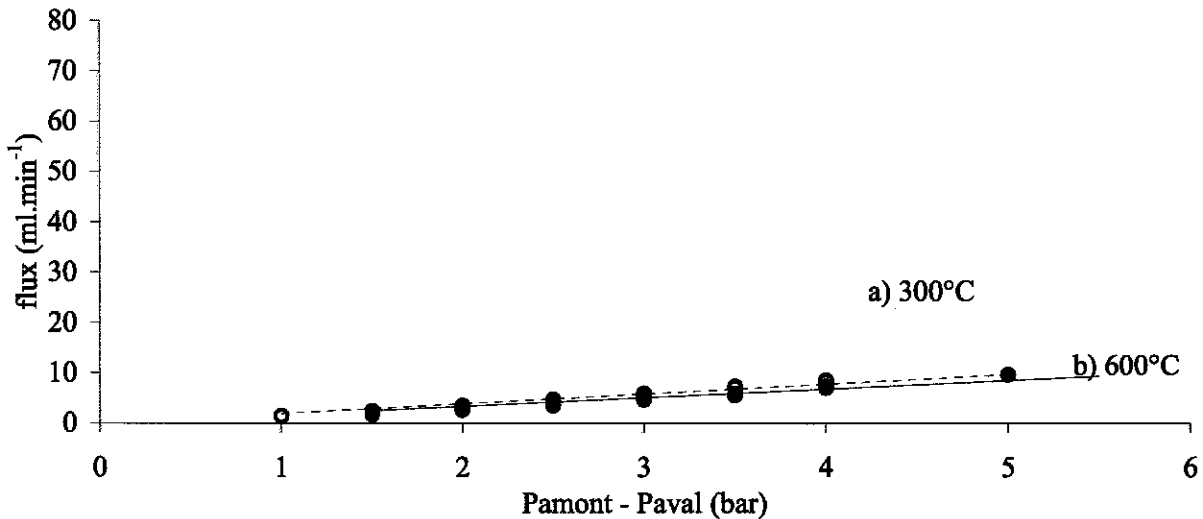


Figure 14 : Flux d'azote à travers la membrane en fonction de la différence de pression transmembranaire a) 300°C (pointillés) et b) 600°C

On constate qu'il existe effectivement un flux d'azote en aval de la membrane, ce qui semble indiquer que celle-ci n'est pas totalement étanche. Sachant que nous avons auparavant vérifié le système d'étanchéité des joints à l'aide d'un échantillon d'inox totalement dense, la fuite provient plus probablement de trous dans la couche de palladium/argent.

Toutefois, nous avons tout de même réalisé des tests avec de l'hydrogène afin de comparer l'effet des deux gaz.

• Tests à l'hydrogène pur

La membrane a été portée à 300°C avant d'être alimentée en hydrogène afin d'éviter tout problème de fracture lié à des changements de phase du palladium. Le débit d'hydrogène est mesuré à l'aval de la membrane en faisant varier la pression transmembranaire d'hydrogène pour une gamme de températures allant de 300 à 600°C. La Figure 15 présente les mesures effectuées à 300 et à 600°C uniquement.

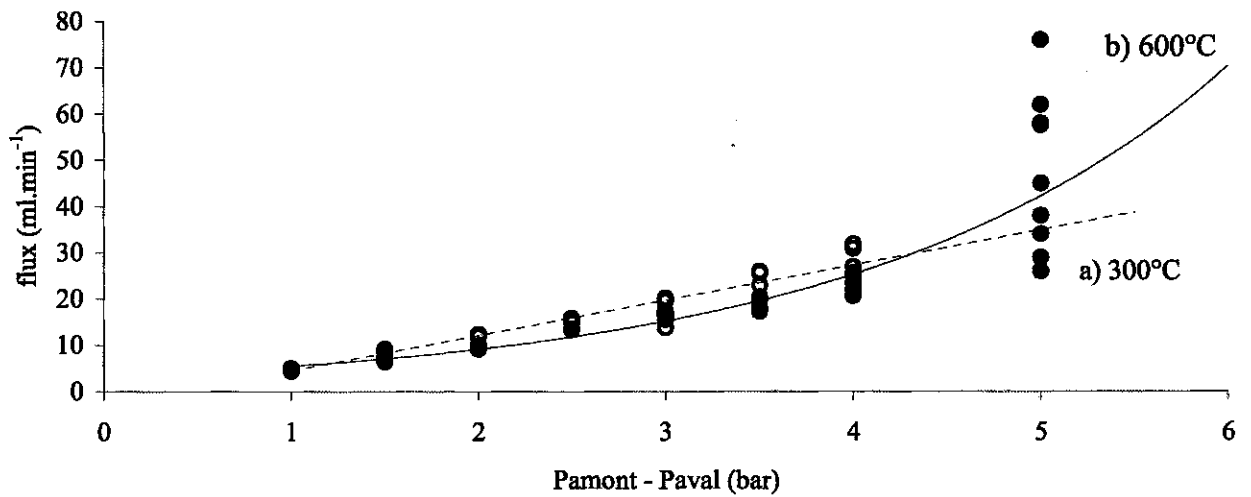


Figure 15 : Flux d'hydrogène à travers la membrane en fonction de la différence de pression transmembranaire a) à 300°C et b) à 600°C

A 300°C, on peut voir que le débit transmembranaire d'hydrogène varie linéairement avec la différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Par contre, à 600°C, il semble que le comportement de la membrane soit différent et que le débit ne varie pas linéairement avec la pression. Cela semble indiquer une diffusion dépendante de la racine carrée des pressions. Toutefois, les débits mesurés sont trop faibles pour pouvoir distinguer la contribution de la diffusion au sein du palladium de celle de la diffusion à travers les pores. La comparaison des mesures de débit en présence d'azote et en présence d'hydrogène est portée sur la figure 16.

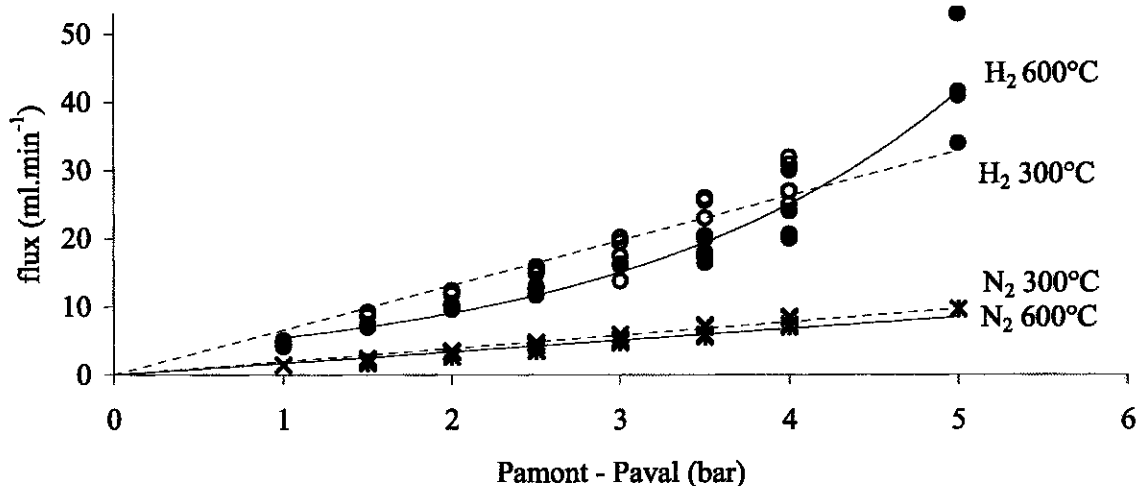


Figure 16 : Comparaison des débits d'azote et d'hydrogène à travers la membrane à 300°C (pointillés) et à 600°C

Le calcul du rapport des pentes des droites de l'hydrogène par rapport à l'azote donne une valeur de 3,7, correspondant à la sélectivité de la membrane. Ce chiffre est très proche du

$$\text{rapport } \frac{\sqrt{mN_2}}{\sqrt{mH_2}}. \text{ En effet, on a : } \frac{\sqrt{mN_2}}{\sqrt{mH_2}} = \frac{\sqrt{28}}{\sqrt{2}} = 3,74.$$

Nous avons vu au chapitre 1 que la sélectivité d'une membrane dépend du rapport des racines des masses molaires des gaz lorsque le régime de diffusion au sein de la membrane dépend du rapport des vitesses des deux gaz, c'est à dire lorsque celle ci est en régime de Knudsen. On observe donc ici une diffusion de type Knudsen, au travers de trous présents dans la couche de palladium/argent.

La couche n'est donc pas totalement étanche et la membrane nécessite de nouveaux dépôts par bains d'électroless.

5.3 Conclusion

Les mesures de perméabilités effectuées sur feuilles denses à base de palladium montrent que le flux d'hydrogène est limité par sa diffusion au sein du métal et non par des phénomènes de surface. Par ailleurs, les tests réalisés sur la membrane élaborée par électroless sur un substrat de nickel poreux sont décevants et montrent qu'il est nécessaire de réaliser d'autres dépôts sur cette membrane avant de pouvoir la rendre étanche. Ces expériences démontrent qu'il est absolument nécessaire de réaliser les dépôts sur un substrat poreux très régulier, ne présentant pas de défauts empêchant par la suite la formation d'une couche dense et totalement étanche de palladium. Enfin, il serait judicieux de réaliser des membranes de surface plus grande que celle ci (1,7 cm²) afin de pouvoir mesurer des débits de gaz plus grands en vue de mieux quantifier le phénomène de diffusion au sein de la couche métallique.

-
- ¹ Roa F., Block M. J., Way J. D., "The influence of alloy composition on the H₂ flux of composite Pd-Cu membranes", *Desalination*, **2002**, *147*, 411.
- ² Mardilovich I. P., Engwall E., Ma Y. H., "Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes", *Desalination*, **2002**, *144*, 85.
- ³ Eric Gernot "Etude thermique et bilan d'énergie d'un réacteur à membrane destiné au vaporéformage de propane", *Rapport de stage de fin d'étude*, Ecole CentraleParis, Novembre **2002**.
- ⁴ Ward T. L., Dao T., "Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes", *Journal of Membrane Sciences*, **1999**, *153*, 211.
- ⁵ Cheng Y. S., Peña M. A., Fierro J. L., Hui D. C. W., Yeung K. L., "Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture", *Journal of Membrane Sciences*, **2002**, *204*, 329.
- ⁵ Roa F., Block M. J., Way J. D., "The influence of alloy composition on the H₂ flux of composite Pd-Cu membranes", *Desalination*, **2002**, *147*, 411.
- ⁶ Morreale B. D., Ciocco M. V., Enick R. M., Morsi B. I., Howard B. H., Cugini A. V., Rothenberger K. S., "The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures", *Journal of Membrane Science*, **2002**, *5466*, 1.
- ⁷ Elkina I. B., Meldon J. H., "Hydrogen transport in palladium membranes", *Desalination*, **2002**, *147*, 445.
- ⁸ Li A., Liang W., Hughes R., "Characterization and permeation of palladium/stainless steel composite membranes", *Journal of Membrane Science*, **1998**, *149*, 259-268.
- ⁹ Dittmeyer R., Höllein V., Daub K., "Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium", *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, **2001**, *173*, 135.
- ¹⁰ Amandusson H., Ekedahl L.-G., Dannelun H., "Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes", *Journal of Membrane Science*, **2001**, *193*, 35.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, différents aspects du dépôt de palladium par électroless ont été étudiés. La chronologie du dépôt peut être résumée comme suit.

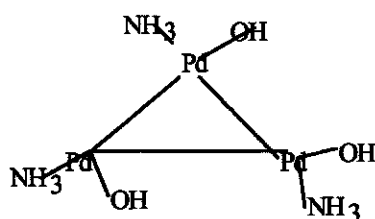
• **Etape de sensibilisation/activation du substrat**

La première étape du dépôt, c'est à dire l'étape de sensibilisation/activation s'est avérée avoir un effet très important sur la croissance métallique lors du bain d'électroless. En accrochant des nodules de palladium sur le substrat, elle accélère en effet la vitesse ultérieure du dépôt, mais elle influe également sur la géométrie de ce dépôt lorsque le substrat utilisé est poreux. En effet, elle cantonne celui-ci en surface du poreux plutôt que dans l'épaisseur.

• **Etude du bain d'électroless de palladium**

La complexation du palladium

Des mesures potentiométriques nous ont permis d'étudier la solution proprement dite d'électroless et d'arriver à des conclusions plutôt surprenantes par rapport aux données communément admises dans la littérature. La complexation de l'ion Pd^{2+} apparaît être assez complexe : d'une part, les mesures que nous avons réalisées soupçonnent la formation d'un trimère, d'autre part, le complexe qui semble être en bon accord avec nos mesures n'est pas $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ni même $\text{Pd}(\text{EDTA})^{2-}$, mais plutôt une structure du type :



Cette hypothèse est basée sur trois points :

- le pH de la solution étant de 11, la proportion d'ions OH^- est importante. Les mesures montrent que la complexation du palladium par ces ions est rapide et forte.
- la complexation d'un ion palladium par une seule molécule d'ammoniaque plutôt que quatre semble en meilleur accord avec nos résultats.
- l'EDTA joue effectivement un rôle dans le procédé électroless, mais il n'affecte pas les potentiels des couples redox. Il semble influencer sur l'énergie de surface du palladium et modifier les mécanismes de croissance de la phase métallique solide, un peu comme un surfactant.

Afin de compléter ces mesures et d'affirmer ou infirmer l'hypothèse de l'existence d'un tel trimère, il faudrait pouvoir l'isoler afin de l'analyser.

La réduction du palladium par l'hydrazine

Les mesures potentiométriques en présence de réducteur ont montré que la présence de l'EDTA est nécessaire à la stabilité du bain et que par ailleurs, la réaction de réduction du palladium par l'hydrazine demande un temps de latence durant lequel le potentiel évolue peu avant de basculer de façon brutale et très brève.

Les études cinétiques ont montré logiquement que le rapport hydrazine/palladium doit être au minimum égal à 0,5 pour que le rendement maximal soit atteint. En effet, la stœchiométrie de la réaction de réduction du palladium nécessite une mole d'hydrazine deux moles de palladium. Par ailleurs, nous avons vu qu'à rapport volume/surface constant, il existe une concentration limite basse en palladium au delà de laquelle la surface devient limitante. Le palladium réduit précipite alors en solution au lieu de se déposer à la surface du substrat. La concentration excessive du bain en ions semblent accélérer cette précipitation, au détriment du dépôt sur le substrat. Enfin, en ce qui concerne l'adhérence du dépôt à la surface, elle est meilleure à forte concentration en palladium, probablement parce que la couche plus poreuse accepte mieux les contraintes mécaniques.

Le procédé électroless apparaît comme étant fortement dépendant de la composition du bain, de sa concentration et de l'état de complexation du palladium. Il existe ainsi un compromis entre la précipitation massive du bain et le dépôt d'une couche de palladium adhérent au substrat.

Cas particulier de la croissance de palladium sur substrat poreux

La croissance de la couche de palladium sur substrat poreux fait intervenir la formation de petits grains de palladium dont la croissance et la coalescence va aboutir à la formation d'un film. Toutefois, l'uniformité de ce dernier est étroitement liée à la géométrie du substrat poreux, notamment à la taille des pores de surface.

Les substrats commerciaux n'offrant pas de pores de surface suffisamment petits, une partie de ce travail a consisté à élaborer une couche dont les pores soient adaptés au dépôt par électroless. L'obstruction d'un substrat poreux commercial par des particules de nickel a conduit à la conclusion que l'écoulement d'une suspension de nickel à travers un fritté d'inox est une bonne

méthode d'application, mais qu'elle nécessite des travaux d'optimisation, notamment au niveau de la vitesse d'écoulement et des concentrations utilisées.

Une autre approche consiste à mettre en forme les particules de nickel et à les fritter afin d'obtenir directement une couche de nickel poreux auto supportée. Il existe un compromis afin d'obtenir une couche suffisamment perméable (elle ne doit pas être un frein au passage du gaz étant donné que son rôle est uniquement celui d'un soutien mécanique) mais dont la taille des pores soit de l'ordre du μm afin que la couche de palladium puisse par la suite l'obstruer. Une pression de compaction de 120 MPa suivie d'un frittage d'une heure à 800°C sous atmosphère réductrice permet d'obtenir une perméabilité bien adaptée pour un diamètre de pores de surface suffisant et beaucoup plus petit (2 μm) que les systèmes commerciaux.

- **Application à la séparation de gaz**

L'objectif industriel de ces travaux était d'obtenir un film dense à base de palladium déposé par électroless sur substrat poreux. Une membrane a ainsi été réalisée mais reste à optimiser, notamment quant à la taille du substrat poreux utilisé mais surtout quant à l'absence de défauts à sa surface.

Annexe

Nous avons dans un premier temps étudié le procédé de dépôt de film de palladium par le procédé électroless. Par la suite, il est advenu que les substrats frittés commerciaux possédaient une taille de pore trop élevée. C'est pourquoi nous nous sommes penchés sur la réduction de la taille de ces pores, à l'aide, dans notre cas, de particules de nickel. Ceci nous a conduit à synthétiser ces particules et à étudier les travaux proposés par la littérature dans le domaine de la synthèse de particules métalliques colloïdales. Ces particules, après dépôt sur un substrat poreux et traitement thermique, ont servi de support aux dépôts de palladium par électroless. Dans ce cas, pourquoi ne pas utiliser directement des particules de palladium ^{1, 2} que l'on déposerait sur le substrat poreux, afin d'obtenir en une seule étape la couche de palladium attendue ? Toutefois, se pose le problème de la formation de l'alliage palladium/argent. Une solution consiste à élaborer des particules déjà composées par cet alliage. Silvert et al. ³ ont élaboré ainsi des particules de diamètre inférieur à 15 nm composées de Pd/Ag 70 %/30 %. Ils utilisent pour cela une solution de polyvinylpyrrolidone et d'éthylène glycol à laquelle sont ajoutés les sels de palladium Pd(NO₃)₂ et d'argent AgNO₃. Après 4h à 120°C et sous agitation, les particules sont isolées et caractérisées. Ces particules semblent toutefois trop petites pour être utilisées dans le but d'obstruer un substrat poreux. Par ailleurs, la littérature est riche en travaux concernant la synthèse de particules d'argent. L'idée est d'utiliser ces particules comme substrat à la croissance d'une couche de palladium par la méthode électroless. Les particules d'argent peuvent être obtenues par réduction du nitrate d'argent par l'acide ascorbique ⁴, par l'acide citrique ^{5,6} ou par le borohydrure de sodium ⁷. Ces différentes voies ont été testées et les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant l'acide ascorbique comme réducteur. Les travaux de Velikov K. P. ⁸ nous ont été très utiles. Nous avons suivi le protocole exposé dans sa thèse afin de synthétiser des particules d'argent de diamètre 1 µm par la voie de l'acide ascorbique.

• **Elaboration de particules d'argent colloïdales** ⁸

Les solutions 1 et 2 sont élaborées séparément avant d'être mélangées. Pour un litre de mélange :

- solution 1 :

57,7 g d'acide ascorbique sont dilués dans 472,4 ml d'eau. Puis 15,75 ml de NaOH 1 M sont ajoutés. On verse ensuite dans cette solution 0,4 g de gomme arabique préalablement dissoute dans 39,4 ml d'eau.

- solution 2 :

28 g d'AgNO₃ sont dissous dans 433 ml d'eau. Puis une solution contenant 0,2 g de gomme arabique dans 39,4 ml d'eau sont ajoutés.

La solution 2 est ajoutée brutalement à la solution 1 agitée vigoureusement. Après 2h, la solution prend une coloration vert/brun. L'agitation est poursuivie durant 24 h à température ambiante.

Les particules sont récupérées par centrifugation à 1500 tour.min⁻¹ durant 30 minutes. Le surnageant est éliminé et les particules sont remises en solution dans l'eau distillée afin de les laver avant de subir un nouveau cycle de centrifugation.

Une infime quantité de ces particules servira aux analyses par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

• Dépôts électroless de palladium sur les particules d'argent

Les particules d'argent lavées sont remises en suspension dans une solution d'électroless de palladium (Pd 0,0139 M), soit pour 1 L de solution :

PdCl ₂	2,46 g	Na ₂ EDTA	37,2 g
NH ₄ OH 25 %	0,446 L	H ₂ O	0,554 L

La solution est portée à 50°C, sous agitation permanente. De l'hydrazine 1 M est ajoutée en trois fois : 5,9 ml.L⁻¹ à t₀ puis 2 fois 3,2 ml.L⁻¹ toutes les deux heures.

10 minutes après l'ajout de l'hydrazine, on observe un fort dégagement gazeux et la solution vire de la coloration vert laiteux à translucide, avec apparition de particules noires en suspension. Si l'agitation cesse, ces particules sédimentent au fond de l'erenmeyer.

Après 6 heures sous agitation, la solution est centrifugée à 6000 tour.min⁻¹ durant 30 minutes ; le surnageant est éliminé et le culot est remis en suspension dans l'eau distillée avant d'être centrifugé à nouveau 30 minutes à la même vitesse. Après un nouveau cycle de lavage/centrifugation, une petite partie des particules est utilisée pour les analyses tandis que le reste va servir à nouveau de substrat lors de bains d'électroless de palladium.

En tout, les particules d'argent ont été recouvertes de cinq couches de palladium.

• Analyses des particules

A chaque étape, une partie des particules a été analysée par diffraction des rayons X. les diagrammes enregistrés sont présentés sur la Figure I.

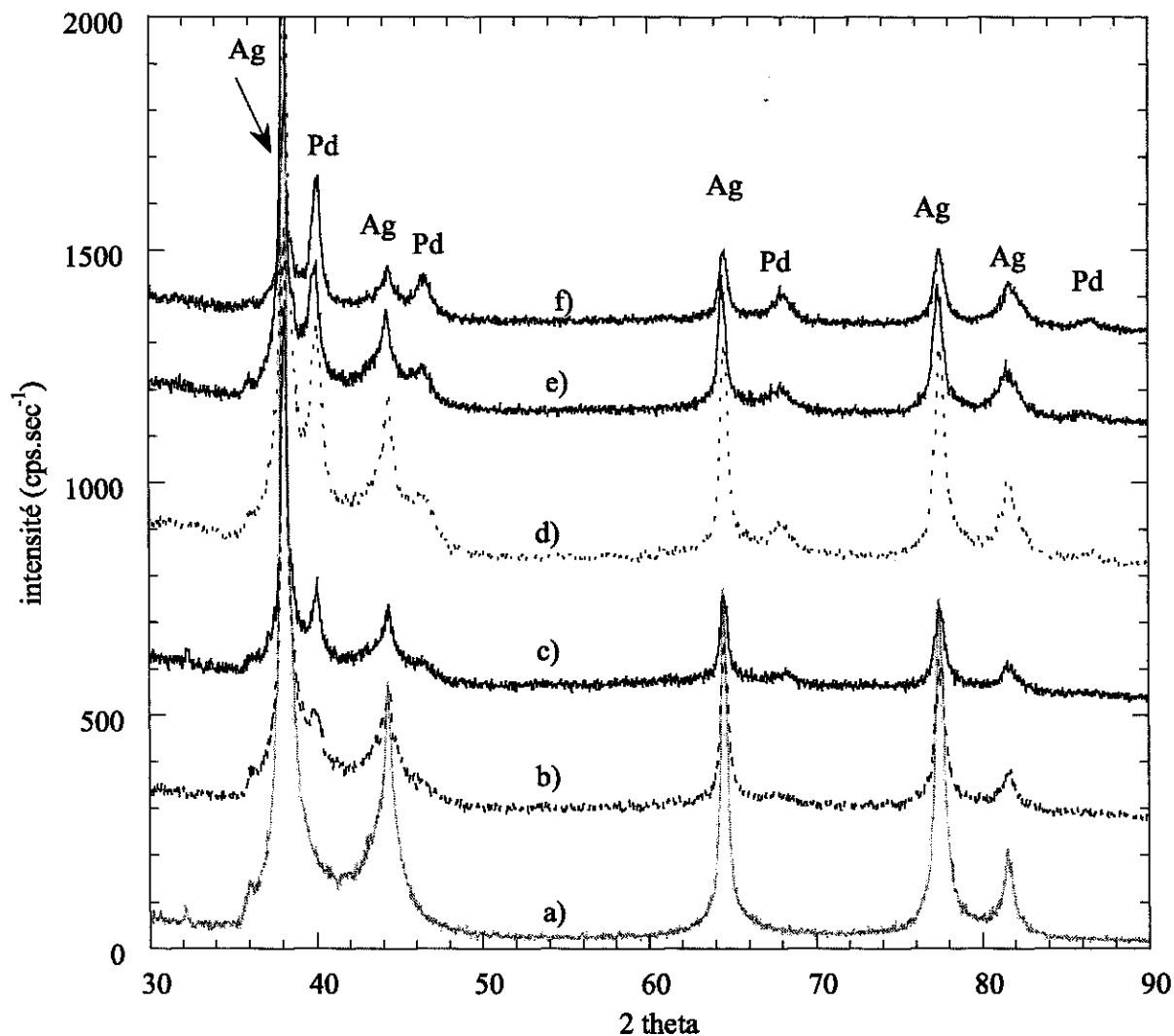


Figure I : Diagrammes de diffraction (λ 1,54 Å, pas de 0,04 à 2 sec par pas) a) de la poudre d'argent initiale, puis traitée par électroless de palladium b) 1 fois , c) 2 fois, d) 3 fois, e) 4 fois et f) 5 fois

Le diagramme de diffraction de la poudre initiale présente les raies de diffraction de l'argent, avec une taille de domaine de 12 nm environ. Après un bain d'électroless de palladium, le palladium commence à apparaître, toutefois, une seule raie est visible, à l'angle 2θ 40,04.

Ensuite, au fur et à mesure que le nombre de bains augmente, les pics correspondant au palladium augmentent en intensité, avec une taille de domaine de 10 nm. La taille des domaines de diffraction de l'argent, quant à elle, reste fixe autour de 11 nm.

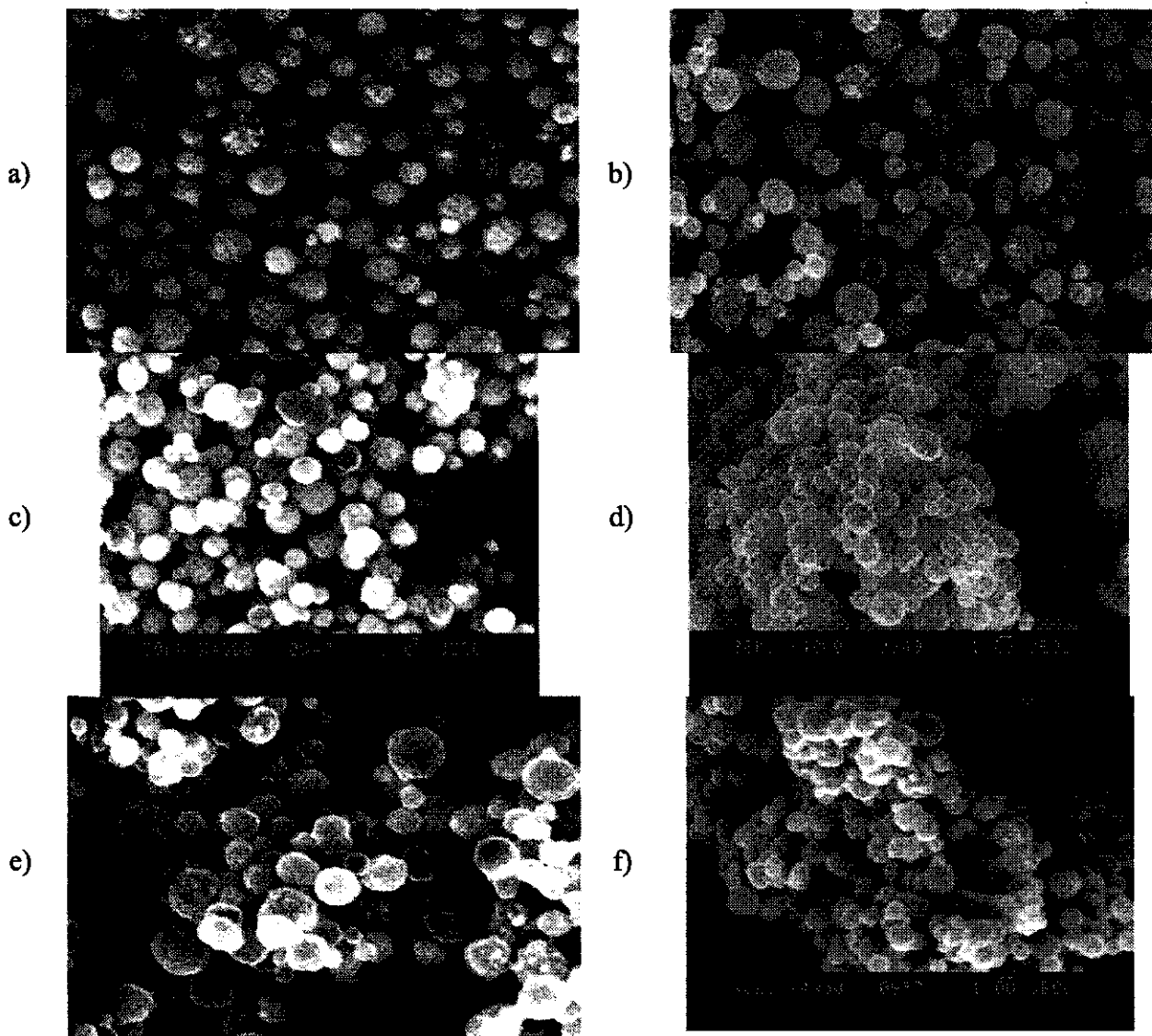


Figure II : Photographies en MEB de la poudre d'argent a) initiale, puis après dépôts électroless de palladium b) après 1 bain, c) après 2 bains, d) après 3 bains, e) après 4 bains et f) après 5 bains

La poudre d'argent initiale présente une surface plutôt rugueuse, qui semble s'estomper au fur et à mesure que le nombre de bains d'électroless de palladium augmente.

La taille des particules est centrée autour de $1\ \mu\text{m}$ et l'on ne voit pas la présence de particules plus petites. Le palladium s'est donc déposé sur les particules d'argent et n'a pas formé ses propres particules colloïdales.

Le dépôt de palladium par électroless sur des particules est donc possible et les particules de palladium/argent ainsi formées pourront ensuite servir à obstruer un substrat poreux, avant traitement thermique. Nous n'avons cependant pas eu le temps de mettre cette idée en pratique.

- ¹ Van der Putten A. M. T., de Bakker J-W. G., Fokkink G. J., "Electrochemistry of colloidal palladium, an experimental study of sol formation and electrocatalysis", *Journal of Electrochemical Society*, **1992**, *139*, n°12, 3475.
- ² Mayer A. B. R., Mark J. E., "Poly(2-hydroxyalkyl methacrylates) as stabilizers for colloidal noble metal nanoparticles", *Polymer Communication*, **2000**, *41*, 1627.
- ³ Silvert P.-Y., Vijayakrishnan V., Vibert P., Herrera-Urbina R., Elhsissen K. T., "Synthesis and characterization of nanoscale Ag-Pd alloy particles", *Nanostructured Materials*, **1996**, *7*, n°6, 611.
- ⁴ Fukuyo T., Hiroaki I., "Morphological evolution of silver crystals produced by reduction with ascorbic acid", *Journal of Crystal Growth*, **2002**, *241*, 193.
- ⁵ Rivas L., Sanchez-Cortes S., García-Ramos J. V., Morcillo G., "Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the raman enhancement factor", *Langmuir*, **2001**, *17*, 574.
- ⁶ Munro C. H., Smith W. E., Garner M., Clarkson J., White P. C., "Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface enhanced resonance raman scattering", *Langmuir*, **1995**, *11*, 3712.
- ⁷ Lee P. C., Meisel D., "Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols", *Journal of Physical Chemistry*, **1982**, *86*, 3391.
- ⁸ Velikov K. P., "Synthesis and characterization of large colloidal silver particles for photonic applications" in "Toward a complete photonic band gap in the visible", thèse **2002** - Tekst. - Proefschrift Universiteit Utrecht.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 820 988

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

01 02219

⑤1 Int Cl⁷ : B 01 D 53/22, B 01 D 71/02, 69/00, C 01 B 3/34, 3/50,
C 23 C 28/00, B 01 J 19/08, 12/00, H 05 H 1/24 // H 01 M 8/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19.02.01.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.08.02 Bulletin 02/34.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *COMPAGNIE D'ETUDES DES TECH-
NOLOGIES DE L'HYDROGENE CETH Société à res-
ponsabilité limitée — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *ETIEVANT CLAUDE, GAILLARD
FANNY, DE LAPPARENT DOMINIQUE, LE CREN
ROGER et POINTET KARINE.*

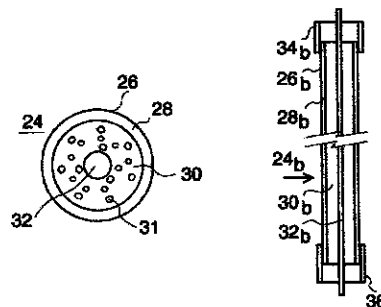
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET MOUTARD.

⑤4 STRUCTURES COMPOSITES DE MEMBRANES SELECTIVEMENT PERMEABLES A L'HYDROGENE ET
PROCESSEURS DE GAZ COMBUSTIBLES EN FAISANT USAGE.

⑤7 Une telle structure composite est adaptée à opérer à température et à pression élevées. Elle est illustrée par les figures jointes qui présentent les coupes transversale et longitudinale d'un crayon de filtration relativement long. Ce crayon comprend à partir de l'extérieur, une couche ultra-mince 26 sélectivement perméable à l'hydrogène, réalisée en alliage de palladium et d'argent, déposée sur un substrat réfractaire, rigide, perméable, constitué par un corps sensiblement plein 30, revêtu d'une couche mince intermédiaire 28, à surface relativement lisse. Le corps 30 et la couche intermédiaire 28 sont respectivement réalisés par frittage de grains d'Inconel fins et ultra-fins. Une armature axiale métallique rigide 32 est noyée dans le corps 30. Des veinules 31 sont réalisées dans le corps 30 par destruction de fils thermo-destructibles au cours du frittage. Elles augmentent la perméabilité du substrat. Deux colliers 34 et 36 sont soudés aux extrémités du crayon avant dépôt de la couche ultra-mince de filtration 26. Ils assurent la fixation du crayon à des conduits respectivement affectés l'injection de gaz vecteur et à l'évacuation de l'hydrogène extrait.

Applications: Processeurs de gaz combustibles produisant de l'hydrogène.



FR 2 820 988 - A1



**STRUCTURES COMPOSITES DE MEMBRANES
SELECTIVEMENT PERMEABLES A L'HYDROGENE
5 ET PROCESSEURS DE GAZ COMBUSTIBLES EN FAISANT USAGE**

L'invention se rapporte à des perfectionnements aux structures composites de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène, susceptibles d'être utilisées dans les processeurs de combustibles gazeux pour produire de l'hydrogène pur. Elle concerne également des perfec-
10 tionnements apportés à ces mêmes processeurs, du fait de l'emploi de structures composites ainsi réalisées.

On sait, d'une manière générale, que pour obtenir un flux de gaz élevé à travers une membrane de filtration sélective, il est nécessaire de simultanément satisfaire les quatre conditions suivantes:

- le matériau constitutif de la membrane doit être très sélectif et très perméable au gaz à extraire ;
- 15 - la membrane doit être aussi mince que possible, le flux de gaz filtré étant une fonction inverse de son épaisseur ;
- la différence des pressions partielles du gaz à prélever doit être aussi élevée que possible entre l'amont et l'aval de la membrane, l'efficacité de la filtration dépendant directement de cette différence de pressions ;
- 20 - la surface de la membrane doit être aussi grande que possible.

Par ailleurs, on sait également que dans le cas particulier des processeurs de gaz combustibles, la température dans la chambre de réaction est élevée (généralement de 300 à 600 °C) et que, de ce fait, le seul matériau réellement efficace pour la réalisation d'une membrane, destinée à opérer dans cette plage de températures, est du palladium ou un alliage à base de palladium, dont il est
25 nécessaire pour des raisons économiques évidentes de diminuer la quantité totale.

En outre, dans le cas des générateurs d'hydrogène pur aisément transportables, que recherche l'industrie automobile pour construire des voitures à traction électrique, équipées de piles à combustible du type à membranes échangeuses de protons (PEM), il est impératif que, pour les puissances de 50 à 100 kW électriques nécessaires, le volume total occupé par les structures compo-
30 sites de membranes, et donc par la chambre de réaction où elles sont installées, soit aussi réduit que possible.

Afin de réaliser des membranes aussi minces que possible et cependant relativement grandes, différents chercheurs ont proposé de fabriquer des structures composites, constituées d'une

couche mince de palladium ou d'alliage de palladium, déposée sur un substrat rigide perméable, résistant à la pression du milieu.

Le brevet US 2.958.391, accordé à A.J. Derosset, décrit une structure composite de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène qui comprend une couche mince de palladium ou d'alliage de palladium, directement déposée sur un substrat métallique fritté poreux, en forme de plaque ou de cylindre allongé. En principe, seul l'hydrogène filtre à travers la membrane formée par la couche mince et pénètre dans le substrat poreux perméable, relié à un conduit collecteur. Ce type de structures a pour avantage évident, dès lors que la couche de filtration est suffisamment épaisse pour être réellement efficace et que le substrat fritté possède une résistance mécanique suffisante malgré sa porosité, de satisfaire les quatre conditions énoncées plus haut.

Ce type de structures présente cependant quelques défauts. Le premier est le risque de laisser se former des micro-trous dans la couche mince filtrante, du fait de la rugosité relativement importante de la paroi du substrat. Une telle rugosité résulte de la taille relativement importante des grains métalliques utilisés qui est imposée par la perméabilité minimale recherchée pour le substrat poreux. Le deuxième a son origine dans le fait que le document ne prévoit pas, pour constituer le substrat, de choisir un métal présentant un coefficient de dilatation thermique compatible avec celui, relativement faible (à savoir $11,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour le palladium), de la couche de filtration. Cela, afin de ne pas diminuer la sélectivité de la perméabilité de cette couche, en y provoquant des microfissures, dues à des dilatations différentielles dommageables.

En outre, dans le cas où le mélange gazeux, comprenant l'hydrogène à filtrer, est à une température et une pression élevées, les six conditions nécessaires visées ci-dessus ne sont pas suffisantes pour une structure comprenant une couche de filtration déposée sur un substrat. En effet, il faut également qu'aux températures et aux pressions élevées en question (généralement de 300 à 600 °C et de 5 à 15 bars), le métal de la couche filtrante ne diffuse pas dans le métal du substrat, ce qui aurait pour conséquence de notablement diminuer la perméabilité sélective de la membrane à l'égard de l'hydrogène. Ce qui signifie aussi qu'il est impératif que les deux métaux en contact soient chimiquement stables l'un par rapport à l'autre, aux températures et pressions concernées.

Le brevet US 5.498.278 accordé à D.J. Edlund propose une solution à ces différents problèmes. Pour cela, la structure composite décrite comprend trois éléments : (1) une couche intermédiaire poreuse souple, non frittée, texturée, stable aux points de vue chimique et thermique, disposée entre (2) une couche métallique mince, sélectivement perméable à l'hydrogène, par exemple, en palladium ou en un alliage de palladium, d'argent et/ou de nickel, et (3) un substrat rigide perméable. La couche intermédiaire en question est une pellicule tissée ou non tissée réalisée, par exemple, en fibres d'alumine, de silice, de verre ou de carbone. Elle sépare totalement la couche

filtrante extérieure du substrat rigide perméable intérieur et les rend totalement indépendants l'un de l'autre. Toute considération de compatibilité directe, notamment chimique ou thermique, entre le matériau de la couche filtrante et celui du substrat est, en principe, écartée parce que pratiquement inutile, du fait de la présence de cette couche intermédiaire particulière faisant office de barrière. Le substrat pourra en conséquence être plus ou moins quelconque et, par exemple, être réalisé en métal plein ou en céramique dense, rendu perméable par des découpes ou des perforations. Dans une telle structure, la couche filtrante et la couche intermédiaire souple ont, d'après le document, une efficacité maximale lorsqu'elles comportent des micro-ondulations dans deux directions orthogonales qui leur permettent d'opérer comme des micro-soufflets, adaptés à absorber tout déplacement différentiel par rapport au substrat. De telles dispositions présentent toutefois un défaut majeur qui est la conséquence directe de la nature non-métallique de la couche intermédiaire. En effet, cela rend impossible toute vraie soudure de la couche filtrante métallique et de la couche intermédiaire qui ne l'est pas. La fixation réciproque de ces deux couches de natures différentes ne peut être qu'une sorte de collage à efficacité et stabilité relatives. Dans ces conditions, à la fin d'une durée d'utilisation relativement courte, comportant des périodes d'arrêt et de fonctionnement successives, la couche de filtration, qui subit des contractions et des expansions thermiques relativement importantes par rapport à celles, pratiquement nulles, de la couche intermédiaire, se décollera inévitablement de son support et deviendra rapidement fragile, puis fissurée et finalement inopérante. Une situation identique se présenterait si le corps du substrat et la couche intermédiaire étaient, l'un et/ou l'autre, réalisés en céramique, par ailleurs fragile et cassante.

Le premier objet de l'invention est de réaliser une structure composite de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, comprenant une couche mince de filtration déposée sur un substrat poreux rigide, qui conserve ses qualités constitutives, à pressions et températures élevées, en présence d'un mélange gazeux incluant de l'hydrogène.

Le deuxième objet de l'invention est de réaliser de telles membranes et de tels substrats qui, en présence d'hydrogène, soient compatibles entre eux, du point de vue chimique aussi bien que thermique.

Le troisième objet de l'invention est de réaliser de telles structures composites de membranes qui aient à la fois, de grandes surfaces, de faibles volumes individuels et des formes susceptibles d'être aisément adaptées à leurs conditions particulières d'emploi.

Le quatrième objet de l'invention concerne différents types de processeurs de combustibles gazeux, adaptés à optimiser leur fonctionnement grâce à l'usage de telles structures de membranes.

Selon l'invention, une structure composite perfectionnée de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, constituée par une couche continue ultra-mince de filtration, mesurant quelques microns d'épaisseur, réalisée en palladium ou en un alliage à base de palladium, déposée sur un substrat poreux réfractaire rigide, relié à un conduit collecteur de l'hydrogène extrait, est

5 caractérisée en ce que :

- ledit substrat comprend un corps métallique fritté, pourvu d'une relativement bonne résistance mécanique et de pores ouverts mesurant de quelques microns à environ dix microns ;

- une couche métallique mince frittée, dite couche intermédiaire, mesurant environ vingt à cinquante microns d'épaisseur et enfermant des pores ouverts inférieurs au micron, est déposée sur le corps

10 dudit substrat ;

- le corps du substrat et la couche intermédiaire sont réalisés en un ou en des alliages dotés de coefficients de dilatation thermique et d'expansion en présence d'hydrogène, qui sont tous deux compatibles avec ceux du palladium ;

- le matériau constituant la couche intermédiaire présente, dans la plage des températures d'utili-

15 sation de la structure, une stabilité chimique satisfaisante à l'égard de la couche de filtration et du corps du substrat.

Selon une caractéristique complémentaire, les coefficients de dilatation thermique des matériaux constituant le corps du substrat et la couche intermédiaire, sont inférieurs ou, au plus, peu supérieurs à celui du matériau constituant la couche de filtration.

20 Selon un ensemble de caractéristique complémentaires,

- la couche ultra-mince de filtration est réalisée en un alliage à base de palladium, incluant de l'argent et/ou du nickel;

- le corps du substrat est réalisé à partir d'une poudre relativement fine, à granulométrie appropriée, formée à partir d'un superalliage à très faible coefficient de dilatation thermique, de préférence à

25 base de nickel, de chrome et de fer ;

- la couche intermédiaire est réalisée à partir d'une poudre ultra-fine, à granulométrie appropriée, de nickel ou d'un super-alliage semblable à celui utilisé pour le corps du substrat ;

- ladite couche de filtration est fixée par des micro-soudures aux grains superficiels de ladite couche intermédiaire.

30 Grâce à ces dispositions, la couche de filtration est déposée sur une couche mince intermédiaire à très faible rugosité, qui en constitue un support approprié. Ce support est en effet une surface particulièrement lisse qui, en fait, est constituée de micro-grains arrondis, de formes et de tailles différentes, juxtaposés d'une manière irrégulière et soudés entre eux, au cours d'une opération de frittage (agglomération de poudres, notamment métalliques, soumises à une pression et une

température appropriées). Pour que cette couche intermédiaire contiennent des pores ouverts, c'est-à-dire communiquant entre eux, mesurant au plus un micron, il faut que les grains de poudre utilisés aient une granulométrie appropriée, c'est-à-dire qu'ils aient environ trois à cinq fois la taille maximale de ces pores. Le frittage de grains, situés en dehors de cette plage, peut en effet conduire à
5 réaliser des pores de la taille recherchée, mais plus ou moins fermés et donc relativement imperméables.

Pour effectuer le dépôt d'une couche métallique ultra-mince sur un support métallique, plusieurs techniques, connues pour leur efficacité, sont disponibles et notamment la vaporisation sous vide, l'électrolyse, l'électroless et le PVD (Physical Vapour Deposition). Dans le cas où ce
10 support est fritté, ces techniques permettent de réaliser des micro-soudures ponctuelles, efficaces et stables, de la couche ultra-mince sur les sommets des micro-grains superficiels du support.

En utilisant des grains mesurant quelques microns, une couche intermédiaire particulièrement lisse est obtenue qui a pour effet direct de permettre de réaliser une couche de filtration ultra-mince continue, sensiblement sans aucun micro-trou, ayant une épaisseur de deux à cinq microns.
15 Localement, cette épaisseur sera à la fois (1) proche de la dimension de l'intervalle qui existe entre les sommets de deux micro-grains superficiels juxtaposés de la couche intermédiaire et (2) supérieure à la profondeur moyenne du micro-creux qui sépare ces sommets. Cette possibilité de réaliser une couche de filtration de faible épaisseur entraîne un coût acceptable pour le palladium nécessaire à la fabrication d'une structure composite selon l'invention, à savoir un poids d'un quart de gramme et
20 un prix, en janvier 2001, d'environ trois dollars US, pour un décimètre carré épais de deux microns.

Pour ce qui concerne la compatibilité en présence d'hydrogène du palladium et des alliages constituant le corps du substrat et la couche intermédiaire, on notera ce qui suit. En accord avec ce que dit l'ouvrage « Topics in Applied Physics (Volume 28) » – Hydrogen in Metals I, page 56, on évalue la valeur maximale du rapport $C = H/M$ des densités de l'hydrogène atomique et du
25 palladium dans le cadre d'utilisation de la membrane (typiquement 10 bars et 300°C) à $C = 2 \cdot 10^{-3}$, ce qui conduit à une expansion linéaire de 10^{-4} . Des valeurs du même ordre sont calculées pour l'argent et le nickel. Il en résulte, d'une part, que les constituants des structures composites selon l'invention sont tout à fait compatibles entre eux, dans leur domaine d'utilisation usuel, et, d'autre part, que ces coefficients sont inférieurs à la dilatation thermique du palladium (environ $4 \cdot 10^{-3}$) au
30 cours de la montée en température de ces structures dans la chambre de réaction visée plus haut.

Pour ce qui donne la compatibilité thermique du palladium et du métal du substrat, on notera qu'elle prend une importance particulière, au cours de la montée en température de la chambre de traitement (des 20°C de l'ambiante aux 350 ou 400°C de consigne). Selon l'invention, les dilatations thermiques du corps du substrat et de la couche intermédiaire sont ou inférieures ou, au

plus, très peu supérieures à celle de la couche filtrante. Cela, pour que les micro-éléments de la couche filtrante, délimités par les sommets des micro-grains auxquels ils sont soudés, ne puissent subir aucune contrainte de traction, susceptible de provoquer des micro-fissures de cette couche. Dans le cas du palladium et de l'Inconel 600 (super-alliage à base de nickel, de chrome et de fer),
5 les coefficients de dilatation thermique, sont de $11,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour le premier et de $11,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour le second. Ce qui explique le choix privilégié de ce superalliage pour la réalisation d'une structure composite selon l'invention.

En revanche, si l'on envisageait d'utiliser de l'acier Inox 304 (cité dans de nombreuses publications comme étant un composant usuel du substrat des structures composites concernées)
10 pour réaliser une structure selon l'invention, son coefficient de dilatation thermique de $17,4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ notablement supérieur à celui de la couche filtrante, s'avèrerait impropre à la réalisation de structures composites, destinées à être utilisées dans une chambre de traitement telle que celles visées plus haut. Dans ce cas en effet, les micro-éléments de la couche filtrante seraient soumis à une contrainte de traction, au cours de la montée en température de la chambre de traitement et, en
15 conséquence, pourraient présenter des micro-fissures susceptibles, à la longue, de considérablement diminuer la perméabilité sélective de la couche filtrante à l'égard de l'hydrogène.

En plus de la compatibilité thermique du palladium et de l'Inconel commentée plus haut, leur compatibilité chimique relative, c'est-à-dire leur vitesse négligeable de diffusion intermétallique, dans la plage des pressions et des températures de fonctionnement usuel des structures
20 composites de filtration sélective de l'hydrogène selon l'invention, est également assurée. Cela résulte de propriétés expérimentalement constatées de l'Inconel, du nickel et de certains super-alliages de nickel, incluant du chrome et du fer.

Selon une première forme de réalisation d'une structure composite selon l'invention, ledit
25 substrat est un bâtonnet cylindrique pourvu à une extrémité d'un collier d'évacuation de l'hydrogène extrait et, le cas échéant, équipé d'un collier d'alimentation en gaz vecteur à l'autre extrémité, lesdits colliers ainsi que leurs cordons de soudure sont réalisés en des métaux compatibles avec le matériau du substrat et stables vis à vis de l'hydrogène.

Selon une deuxième forme de réalisation de l'invention, ledit substrat est une plaque enchâssée étanche dans une bordure métallique, compatible avec le matériau du substrat, pourvue d'un
30 orifice relié audit conduit d'évacuation et, le cas échéant, muni d'un autre orifice opposé au précédent, relié à un conduit d'alimentation en gaz vecteur.

Selon une première application importante de l'invention ci-dessus, un processeur de gaz combustible, dans lequel une chambre de réaction à plasma froid, alimentée dans des conditions

adéquates par un mélange primaire dudit gaz , de vapeur d'eau et d'air, produit un mélange secondaire formé d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone, est caractérisé en ce que :

- ladite chambre comporte plusieurs desdites structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène, lesquelles ont une forme et des dimensions données et sont reliées à un conduit commun de collecte d'hydrogène ;
- au proche voisinage de ces structures, sont disposées des électrodes pourvues d'une gaine isolante réfractaire, à fort coefficient diélectrique, lesquelles ont une forme et des dimensions appropriées leur permettant de coopérer efficacement avec lesdites structures, pour constituer un ensemble adapté à produire, en réponse à une alimentation électrique appropriée, des décharges électriques barrières générant ledit plasma froid dans les espaces séparant électrodes et structures.

Grâce à ces dispositions, il est possible de réaliser des structures perfectionnées de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène, qui comportent un substrat adéquat leur permettant de satisfaire simultanément toutes les spécifications les concernant. Quant aux formes à donner à ces structures, on notera dès à présent que des bâtonnets longs et minces, équipés d'une armature axiale adéquate, permettent de réaliser des structures en forme de grilles relativement grandes, particulièrement intéressantes. De telles grilles peuvent en effet, être aisément associées à des électrodes isolées ayant la même forme et les mêmes dimensions, pour optimiser la chambre de réaction à plasma froid d'un processeur de gaz combustibles, conforme à l'enseignement de la demande de brevet international WO 98/28223, déposée par l'un des auteurs de la présente invention.

20

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'une manière plus précise de la description ci-après de formes de réalisation, données à titre d'exemples non limitatifs, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- les figures 1 a-b-c représentent les vues en coupe transversale de deux structures en forme de bâton-nets, respectivement court et long, et de structures en forme de plaques, d'une membrane filtrante selon l'invention ;
- les figures 2 a-b représentent les vues en coupe longitudinale de deux bâtonnets courts selon l'invention ;
- les figures 3 a-b-c représentent les vues en coupes longitudinales de trois bâtonnets longs selon l'invention ;
- les figures 4 a-b représentent les vues de face de deux structures en forme de plaques, respectivement circulaire et carrée, de deux membranes filtrantes selon l'invention ;

30

- la figure 5 représente le schéma d'une vue en coupe transversale de la chambre de réaction d'un processeur de combustibles gazeux produisant de l'hydrogène, équipée de structures de membranes filtrantes en bâtonnets courts, selon l'invention, associées à une électrode isolée de même forme ;
- la figure 6 représente le schéma d'une vue en coupe longitudinale de la chambre de réaction d'un processeur de gaz combustibles produisant de l'hydrogène, avec un rendement amélioré, équipée de structures filtrantes en bâtonnets longs selon l'invention, associées à des électrodes isolées de même forme et à des paniers contenant un catalyseur approprié ;
- la figure 7 représente un ensemble de structures filtrantes ou d'électrodes isolées, utilisé plusieurs fois dans la chambre de réaction de la figure 6 ;
- la figure 8 représente le schéma d'une vue en coupe longitudinale d'une chambre de réaction, semblable à celle de la figure 6, équipée de structures filtrantes, en forme de plaques rectangulaires, associées à des électrodes isolées et à des paniers contenant un catalyseur approprié, également en forme de plaques rectangulaires.
- les figures 9 a-b représentent le schéma et une vue en coupe partielle d'un appareil de purification de l'hydrogène et notamment de l'hydrogène généralement disponible sur le marché.

Selon les ensembles de figures 1a et 2 a-b, 1b et 3 a-b-c , 1c et 4 a-b, diverses structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène (aux dimensions données ci-après, à titre d'exemples non limitatifs) sont représentées et notamment des structures 10 a-b, en forme de bâtonnets courts (diamètre 20 mm et longueur 120 mm), des structures 24 a-b-c en forme de bâtonnets longs (diamètre 8 mm et longueur 400 mm) et des structures 40 a-b, en forme de plaques circulaires ou elliptiques 40a (diamètre de 100 à 200 mm) ou rectangulaires ou carrées 40b (côté de 100 à 400 mm), ayant une épaisseur de 3 à 8 mm. Selon les figures visées ci-dessus, ces diverses structures, comprennent toutes, à partir de l'extérieur, (1) une couche métallique ultra-mince de filtration 12, 26 ou 42, (2) une couche mince intermédiaire 14, 28 ou 44 et (3) un substrat rigide fritté, 16, 30 ou 46 (fig. 1 a-b-c). La couche ultra-mince de filtration est en alliage de palladium (70 à 80 %) et d'argent (20 à 30%) et son épaisseur est de 3 à 4 microns. La couche mince intermédiaire est réalisée à partir d'une poudre ultra-fine, à granulométrie appropriée (plage de 3 à 5 microns, par exemple), en nickel ou en superalliage à base de nickel. Elle mesure jusqu'à cinquante microns d'épaisseur et enferme des pores ouverts relativement petits, inférieurs au micron, qui lui donne une surface particulièrement lisse mais une porosité et une perméabilité réduites. Le corps rigide et fritté du substrat est réalisé à partir d'une poudre relativement fine, à granulométrie appropriée (plage de 30 à 50 microns par exemple), en Inconel 600. Il enferme des pores ouverts relativement grands mesurant de quelques microns à environ dix microns, qui lui donnent une porosité et une perméabilité relative-

ment grandes mais aussi, comme cela a été dit plus haut, une rugosité relativement importante. On notera que la composition donnée ci-dessus pour la couche de filtration 12-26-42, l'a été à titre d'exemple et qu'un alliage à base de palladium incluant de l'argent et/ou du nickel peut également convenir.

5 L'Inconel 600 est un superalliage inoxydable comprenant 75 % de nickel, 15,5% de chrome et 8% de fer, auxquels s'ajoutent de faibles proportions de carbone, de manganèse et de silice. La température de fusion de l'Inconel est de 1.370°C, son module d'élasticité de 200 GPa et sa limite d'élasticité en traction de 800 MPa. A titre de comparaison justificative, on notera que les valeurs des trois caractéristiques précédentes de l'Inconel 600 sont sensiblement égales ou légèrement supérieures à celles d'un matériau utilisé par plusieurs des auteurs des brevets visés plus haut, à savoir de 10 l'acier inoxydable du type 304. En fait, le choix préférentiel de l'Inconel pour constituer le substrat 16-30-46 est déterminé par son coefficient de dilatation thermique très proche de celui du palladium alors que le coefficient de dilatation thermique de l'acier en question en est relativement éloigné. Comme on l'a vu plus haut, un tel coefficient rend cet acier impropre à un usage dans 15 certaines chambres de traitement. En revanche, l'Inconel et les alliages à base de nickel connus pour leur faible coefficient de dilatation thermique conviennent à tous les types de chambres de traitement des gaz combustibles.

Selon la fig.1b, une structure 24 en forme de bâtonnet long comporte une armature axiale 32, en Inconel 600. Selon la fig.1c, une structure en plaque 40 comporte une bordure métallique 48 également en Inconel 600. Selon les fig.2 a-b et 3 a-b-c, les structures en bâtonnets courts 10 a-b ou 20 longs 24 a-b-c comportent toutes à une extrémité, un collier 20 a-b ou 34 a-b-c, de préférence en Inconel 600, soudé à la couche mince intermédiaire 14 a-b ou 28 a-b-c, par un cordon de soudure compatible. Ces colliers 20a ou 34a des structures 10a-24a de membranes en doigt de gant (une couche ultra-mince de filtration 13 ou 27 est déposée sur la tranche d'extrémité) sont destinés à 25 assurer à la fois l'évacuation de l'hydrogène extrait et la fixation de ces structures sur un conduit collecteur. Les structures en bâtonnets court 10b ou long 24b comportent un collier 22 ou 36, fixé à l'autre extrémité, à la place de la couche ultra-mince 13 ou 27. Ces colliers 22-36 sont prévus pour injecter un gaz vecteur neutre (azote, par exemple) dans le substrat 16 ou 30, afin d'entraîner l'hydrogène produit, au fur et à mesure de son extraction.

30 Selon les fig. 3 a-b-c, les structures en bâtonnets longs 24 a-b-c comportent toutes une armature axiale métallique rigide 32 a-b-c, en Inconel 600, qui leur donne la forme de crayons. Les armatures 32 a-b sont des tiges pleines de 2 mm de diamètre et l'armature 32c, une tige creuse de 3 et 1,5 mm de diamètres extérieur et intérieur. Les deux structures 24a et 24c de membranes en doigt de gant diffèrent l'une de l'autre, par le fait que l'armature axiale creuse 32c débouche dans une

cavité 38 aménagée dans une coupelle 40, soudée à l'autre extrémité du bâtonnet long 24c, à la place de la couche ultra-mince 27 du crayon 24a. Cela, afin de permettre l'emploi d'un gaz vecteur de l'hydrogène extrait par une membrane en doigt de gant.

5 Les armatures 32 a-b-c sont elles aussi réalisées en Inconel 600, un matériau aux caractéristiques mécaniques intéressantes, adaptées à conférer aux corps poreux perméables des structures en crayons longs 24 a-b-c qui les incorporent, une solidité et une raideur suffisantes pour en autoriser une manipulation aisée et une bonne tenue aux chocs inévitablement subis, au cours de leur utilisation dans des processeurs de gaz combustibles montés sur véhicules.

10 Les armatures axiales 32 a-b-c des crayons 24 a-b-c débordent des colliers de fixation 34 a-b et 34c-36 afin de pouvoir être soudés au conduit collecteur d'hydrogène pour les deux premiers et au conduit injecteur de gaz vecteur pour les deux derniers. Cette disposition a pour objet d'améliorer l'efficacité des fixations des structures.

15 Selon les fig. 4 a-b, les structures en plaques, circulaire 40a et rectangulaire 40b, comportent respectivement des bordures métalliques 48 a-b, dans lesquelles sont enchâssés étanches des substrats 46 a-b selon l'invention. La vue en coupe transversale de ces structures, réalisée suivant des lignes A-A' ou B-B' est représentée à la fig. 1c.

20 On notera que, dans le cas de plaques circulaires ou carrées de grandes dimensions (par exemple, de diamètre ou de côté supérieur à environ 10 cm), deux nappes formées de plusieurs tiges métalliques rigides relativement fines pourront, avant réalisation du substrat 46 a-b, être disposées en croix dans les bordures 48 a-b et soudées à elles, afin de jouer le même rôle que les armatures axiales 32 a-b-c des bâtonnets longs visés plus haut. Dans le cas de grandes plaques rectangulaires ou elliptiques relativement allongées, une seule de ces nappes, telle 49 sur la fig. 4b, reliant les parties centrales de leurs sections de bordures les plus rapprochées, pourra suffire.

25 Les bordures 48 a-b comportent chacune deux orifices opposés, reliés à des conduits 50a-52a et 50b-52b, respectivement affectés à une injection de gaz vecteur et à l'évacuation de l'hydrogène extrait. En l'absence de gaz vecteur, les conduits 50 a-b pourront être supprimés.

30 Les substrats 16, 30 ou 46 sont réalisés par un frittage approprié (voir plus haut), adapté à la porosité et la perméabilité recherchées, dans des moules de formes adéquates, de grains d'Inconel 600 relativement fins, à granulométrie calibrée, adaptés, à la suite de cette opération, à engendrer des corps rigides, à porosité et perméabilité élevées, enfermant des pores ouverts mesurant jusqu'à dix microns. De tels moules aux formes adéquates seront deux demi-cylindres pour les substrats en bâtonnets et deux plateaux pour les plaques, l'un de ces plateaux comportant un creux ayant une forme identique à la forme extérieure de la bordure 48 et une profondeur identique à son épaisseur.

Pour améliorer la perméabilité de ces substrats, des fils fins en matériau thermo-destructible sont préalablement disposés en plusieurs couches dans la masse de poudre métallique déversée dans le moule avant frittage. Au cours de l'opération de frittage, les fils en question sont détruits et un réseau de micro-canaux ou veinules, telles 17, 31 ou 47, est constitué, qui apparaît en points sur les figures 1 a-b-c. Les veinules 17 a-b et 47b, représentées en pointillés sur les figures 2a et 4b, sont longitudinales (celles des bâtonnets des figures 2b et 3 a-b-c ont été omises) et les veinules 47a de la fig. 4a suivent des lignes courbes reliant les orifices 50a-52a de la bordure 48a.

La couche mince intermédiaire 14 est réalisée par dépôt sur le corps 16, d'un gel approprié, contenant une poudre métallique ultra-fine, à granulométrie calibrée, en nickel ou en un superalliage à base de nickel (qui pourra être de l'Inconel 600), formée de petits grains, adaptés à engendrer, à la suite d'une opération de frittage adéquate, des pores ouverts, communiquant entre eux, inférieurs au micron. La porosité et la perméabilité de la couche mince intermédiaire 14 (laquelle mesure de 30 à 50 microns d'épaisseur) sont relativement faibles mais sa rugosité petite donne à sa surface extérieure un état particulièrement lisse qui convient tout à fait comme support pour le dépôt d'une couche métallique ultra-mince de filtration, ayant de 2 à 4 microns d'épaisseur. Cette couche ultra-mince filtrante 12 peut, en référence aux documents publiés visés plus haut, être réalisée par un dépôt de l'alliage de palladium et d'argent, effectué au moyen de toute technique adaptée à cet effet, connue pour son efficacité, notamment une de celles visées plus haut.

Grâce à la présence de la couche intermédiaire très lisse 14, la couche ultra-mince filtrante 12 est presque parfaitement continue, c'est-à-dire pratiquement sans micro-trous ou micro-fissures, ce qui la rend presque totalement imperméable à tout gaz autre que l'hydrogène, le taux d'impuretés de l'hydrogène pur ainsi filtré pouvant descendre jusqu'à environ 5 ppm, lorsque l'épaisseur de la couche de filtration est de 4 à 5 microns.

Grâce à la nature (Inconel 600) des grains métalliques utilisés pour réaliser le corps poreux 16 ainsi que pour la couche intermédiaire 14, les coefficients de dilatation thermique de ces deux composants et de la couche de filtration 12, en palladium ou en alliage de palladium et d'argent, des structures 10 a-b, 24 a-b-c et 40 a-b, sont sensiblement identiques. Ce qui minimise au mieux les problèmes de dilatation différentielle entre les composants des structures filtrantes selon l'invention, dans les chambres de réaction des processeurs de gaz combustibles, opérant à des températures pouvant varier de 300 à 600 °C. On notera par ailleurs, que cette plage de température est celle dans laquelle est maximale la perméabilité sélective à l'égard de l'hydrogène d'une couche ultra-mince en alliage de palladium et d'argent et que cette perméabilité sélective diminue rapidement aux températures inférieures au seuil bas de cette plage.

Dans ces chambres de réaction, la pression totale peut atteindre 12 à 15 bars avec une pression partielle d'hydrogène de 3 à 6 bars environ. En aval de la couche ultra-mince filtrante 12, la pression d'hydrogène est inférieure de près de 2 bars à la pression partielle d'hydrogène existant en amont. De ce fait, la membrane ultra-mince 12 peut être soumise à une pression différentielle totale
5 notablement supérieure à 10 bars.

Grâce au corps poreux sensiblement plein 16 et à la couche mince intermédiaire 14, qui ensemble constituent le substrat de la membrane 12 et donnent à ce substrat une résistance mécanique élevée, la pression exercée sur l'aval de cette membrane est en fait, sans aucun dommage pour la couche ultra-mince 12, appliquée en compression au substrat 16, lequel constitue un support
10 continu pour toute la surface de la membrane. De ce fait, les structures de membranes filtrantes ultra-minces selon l'invention, peuvent présenter à la fois des surfaces importantes et des encombrements individuels réduits, tout en étant adaptées à supporter des températures et des pressions élevées.

La figure 5 représente la section transversale d'une chambre de réaction à plasma froid 54
15 d'un processeur de gaz combustibles, générateur d'hydrogène, du genre décrit dans la demande de brevet international WO 98/28223 visée plus haut.

Selon cette fig.5, une enveloppe cylindrique 56 de 70 mm de diamètre intérieur, pourvue d'une haute isolation thermique et adaptée à supporter une pression et une température intérieures relativement élevées (10 à 15 bars et 300 à 600 °C), entoure une chambre de réaction 58. Dans cette cham-
20 bre 58, est installée une électrode cylindrique axiale 60 de 200 mm de long, pourvue d'une gaine isolante 62, à fort coefficient diélectrique, en céramique de 3 mm d'épaisseur, donnant à cette électrode isolée un diamètre extérieur de 20 mm. Tout autour et à faible distance (3 mm par exemple) de cette électrode isolée 60-62, sont symétriquement disposées en cercle, six structures en bâtonnets cylindriques courts 64_{1...6}, conforme à l'un des modèles décrits aux figures 2 a-b. Ces bâtonnets ont
25 les mêmes dimensions que l'électrode.

Les figures 6-8 représentent les schémas de vues longitudinales de deux processeurs de gaz combustibles, dont la productivité en hydrogène est notablement améliorée par l'utilisation de structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène selon l'invention, associées à des électrodes isolées et à des paniers contenant un catalyseur approprié. Les dimensions des divers
30 éléments qui constituent les chambres de réaction de ces processeurs sont bien évidemment données ci-après, uniquement à titre d'exemples non limitatifs.

Selon la figure 6, la chambre de réaction 65 d'un processeur, destiné à être installé sur une automobile, possède une enveloppe cylindrique 66, de 50 cm de diamètre et de longueur, conforme aux spécifications de l'enveloppe 56 de la figure 5. Dans cette chambre 65 sont disposées l'un après

l'autre, vingt ensembles (dont quatre, 68 a-b-c-d, seulement sont représentés) de structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène, selon l'invention. Ces ensembles de structures 68 ont la forme de grilles carrées de 300 mm de côté et de 8 mm d'épaisseur. Elles sont constituées par des membranes en crayons longs, du genre à deux colliers décrit à la figure 3b, dont les deux

5 extrémités sont soudées à deux poutres creuses 70 a-b-c-d et 72 a-b-c-d, affectées à l'injection de gaz vecteur pour les premières et à la collecte d'hydrogène pour les secondes. Les poutres creuses 70 et 72 débordent de la grille et sont respectivement reliées à deux canalisations 74 et 76 qui assurent l'alimentation en gaz vecteur (azote, par exemple) pour la première et l'évacuation de l'hydrogène produit dans la chambre pour la seconde.

10 L'écart entre les crayons des structures 68 est faible (< 1 mm), de sorte que la surface filtrant l'hydrogène de chaque grille est un peu inférieure à trois fois la surface du carré qu'elle forme. Ces grilles 68 a-b-c-d sont rigidement fixées à un bâti non représenté, installé dans la chambre 65, et elles sont séparées les unes des autres par des intervalles de 12 mm.

Sous les grilles filtrant l'hydrogène 68 a-c, sont installées et fixées au même bâti, des électro-

15 des 78 a-b, également en forme de grilles extérieurement identiques aux grilles 68 a-c. Ces grilles d'électrodes sont constituées de crayons longs, semblables à ceux des grilles 68 a-c, qui comportent une électrode axiale et une gaine isolante respectivement conformes aux constituants 60-62 de l'électrode isolée représentée à la figure 5. Les crayons des grilles 68 a-b et 78 a-b sont disposés en quinconce et les espaces libres qui les séparent, ont au moins 2 mm.

20 La figure 7 représente l'aspect extérieur des grilles de structures filtrant l'hydrogène et des grilles d'électrodes visées ci-dessus. Les grilles carrées du processeur de la figure 6 ont 30 cm de côté et comprennent chacune trente quatre crayons ayant 28 cm de long et 8 mm de diamètre, espacés les uns des autres de 0,8 mm. Les extrémités de ces crayons sont fixées à deux poutres débordantes 71 et 73 de 36 cm de long et de 1 cm de diamètre. Dans le cas d'une grille de structures

25 filtrantes, ces poutres 71-73 sont des conduits respectivement affectés à l'injection de gaz vecteur et à l'évacuation de l'hydrogène extrait. Dans le cas d'une grille d'électrodes isolées, les poutres 71-73 sont des conducteurs électriques isolés assurant l'alimentation de ces électrodes, une extrémité de l'un de ces conducteurs étant adaptée à établir une liaison avec un générateur. Une telle grille d'électrodes pourra tout d'abord constituer un ensemble nu, auquel un surmoulage de céramique est

30 ensuite appliqué au cours d'une opération de frittage. En plus de leurs fonctions individuelles respectives, ces poutres 71-73 assurent également la fixation au bâti visé plus haut des deux types de grilles concernés.

Sous les grilles 68 b-d sont installés et fixés au bâti visé plus haut, deux paniers métalliques carrés 80 a-b à bordure rigide, ayant 300 mm de côté comme les grilles de filtrage 68 a-b-c-d mais

une épaisseur de 10 mm, de manière que les écarts qui séparent ces paniers et ces grilles soient d'environ 1 mm. Ces paniers 80 a-b contiennent un catalyseur de type connu, formé de granulés de céramique recouverts d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome, spécifique de la réaction dite de « water-gas shift », dans la plage de température 300 à 550°C (qui correspond à la plage d'efficacité maximale des structures filtrantes selon l'invention). Cette réaction sera présentée ci-après. Quant aux paniers, ils sont, vu leur constitution, parfaitement perméables aux gaz.

Selon la demande de brevet international WO 98/28223 visée plus haut, les électrodes 78 a-b sont connectées, par des conducteurs à haut isolement électrique 82, à un générateur 84 délivrant une très haute tension alternative (10 à 20 kV) à haute fréquence (1 MHz, par exemple), pulsée avec une période de 1 ms, par exemple.

Des conduits 86_{1...6}, installés en sortie d'une cellule de conditionnement de gaz 88, assurent l'alimentation en gaz à traiter de la chambre de réaction 65 et, à cet effet, débouchent sur des orifices régulièrement répartis au fond de l'enveloppe 66 de cette chambre. Grâce à la forme de grilles des deux électrodes 78 a-b et des quatre structures filtrantes 68 a-b-c-d ainsi qu'à la perméabilité élevée des paniers de granulés 82 a-b, les différents mélanges gazeux, qui circulent dans la chambre de réaction 65, le font dans les meilleures conditions.

Les gaz fournis par les conduits 86 constituent un mélange primaire approprié de gaz combustible (hydrocarbure ou alcool notamment), de vapeur d'eau et d'air. Ce mélange approprié est réalisé dans la cellule de conditionnement 88 qui reçoit chacun des trois gaz concernés, pour y être brassés, chauffés et comprimés, puis finalement, délivrés avec des débits relatifs et des pressions partielles adéquats, à une pression totale de 10 à 15 bars et une température de 300 à 550°C, conformes à ce que requiert la chambre de réaction 65 pour opérer dans des conditions fournissant au mieux les résultats recherchés. Une canalisation 90 assure l'évacuation du dioxyde de carbone produit dans la chambre 65.

Selon la figure 8, la chambre de réaction 92 d'un processeur 91, utilisant d'autres structures filtrantes selon l'invention, est représentée. La description de cette chambre 92 ne portera que sur ce qui la distingue de la chambre 66 du processeur 65 de la fig. 6. Dans cette chambre 92, sont disposés avec des intervalles de 12 mm, deux groupes comprenant chacun vingt structures filtrantes selon l'invention (dont seulement quatre structures, 94 a-b-c-d, sont représentées) en forme de plaques rectangulaires de grandes dimensions (par exemple de 30 x 20 cm) et de 8 mm d'épaisseur, conformes à celle décrite à la figure 4b. Entre deux plaques filtrantes 94 sont alternativement disposées deux électrodes isolées, telles 96 a-b, en forme de plaques rectangulaires mesurant 15 x 20 cm et 8 mm d'épaisseur et deux paniers rectangulaires à bordure rigide perforée, tels 98 a-b, mesurant également 15 x 20 cm mais 11 mm d'épaisseur, remplis de granulés catalyseurs identiques aux

précédents. Pour augmenter l'efficacité des conversions réalisées dans cette chambre de réaction, le sens de circulation du gaz vecteur dans les structures filtrantes 94 a-b-c-d et celui du mélange réactif injecté dans la chambre, seront inverses l'un de l'autre. L'ensemble de ces quarante groupes de plaques possède une section transversale carrée de 40 cm de côté et une longueur de 60 cm. Une
5 enveloppe cylindrique 93 de 60 cm de diamètre et de 80 cm de long leur conviendra. La surface totale de ces structures de membranes ainsi rassemblées est de 960 dm². Les alimentations et les évacuations de cette chambre 92 de la figure 8, tout comme celles de la chambre 58 de la figure 5, sont identiques à celles de la chambre 65 de la figure 6. On notera que les plaques décrites dispo-
sées dans le sens de circulation des gaz, peuvent au contraire être placées perpendiculaires à ce sens,
10 avec des passages alternativement disposés à l'une et l'autre de leurs extrémités.

La figure 9a représente le schéma en coupe longitudinale d'un appareil de purification de l'hydrogène et la figure 9b, une vue en coupe transversale de sa chambre de chauffage. L'hydrogène à purifier est notamment de l'hydrogène industriel usuel (contenant environ 10⁻⁴ d'impuretés), avec pour objectif de réduire jusqu'à 5 ppm cette proportion d'impuretés. Cet appareil 100 comprend
15 principalement une chambre de filtration 102 et une chambre de chauffage 104. La chambre de filtration 102 comporte une enveloppe cylindrique 106, en acier inoxydable, enfermant un nombre relativement important de membranes 108_{1...n} sélectivement perméables à l'hydrogène, en forme de grilles carrées de 30 cm de côté, selon la fig. 7. Le nombre de membranes-grilles est, avec la pression, un des paramètres déterminés par le débit d'hydrogène pur à obtenir. Chacune des
20 membranes-grilles 108 est raccordée à deux conduits 110 et 112, respectivement affectés à l'alimentation en gaz vecteur et à la collecte de l'hydrogène pur extrait, qui traversent le fond aval 114 de la chambre de filtration 102.

La chambre de chauffage 104 comprend une chaudière 116 et un brûleur 118, disposé en amont de plusieurs conduits 120, à haute conduction thermique, qui traversent la chaudière 116 (voir
25 figure 9b) et débouchent dans une cavité 122 communiquant avec une cheminée 124 par une cloison perforée 126. La cheminée 124 constitue un conduit, à section transversale en anneau, qui entoure la paroi de la chambre de filtration 102. La chaudière 116 est séparée de la chambre de filtration 102 par une cloison mitoyenne 128, pourvue de perforations, adaptées à uniformément distribuer le flux d'hydrogène à purifier entrant dans la chambre 102. La chaudière 116 est alimentée en hydrogène à
30 purifier par un compresseur 130 qui engendre une surpression de 4 à 10 bars et débouche dans une boîte de répartition 132, communiquant avec la chaudière 116 par une cloison perforée 134. Au voisinage du fond aval 114 de la chambre de filtration 102, un conduit 136 de récupération de l'hydrogène résiduel est branché, qui aboutit à l'entrée du foyer 118, lequel est par ailleurs alimenté en air comprimé par un compresseur 138.

Au centre de la chambre de filtration 102 est placé un thermocouple 140 relié (par des moyens non représentés) à un dispositif de régulation 142, adapté à produire un signal de contrôle du débit du compresseur d'air 138. L'ensemble formé par la chambre de filtration 102, la chambre de chauffage 104 et la cheminée en couronne 124, est calorifugé au moyen d'une gaine isolante 144, en
5 laine de roche.

En référence aux figures 5, 6 et 8, on notera que les conditions impératives pour alimenter correctement en mélange primaire les chambres de réaction 58-65-92 décrites, ont pour objet, dans le cas d'un gaz méthane à convertir en hydrogène, de permettre à ces chambres de réaction de
10 réaliser d'une manière optimale les conversions définies par les équations chimiques suivantes :



15 Dans le cas du réformage d'un mélange gazeux primaire contenant un alcool ou un hydrocarbure autre que le méthane, des équations analogues peuvent être écrites.

Réaliser d'une manière optimale les conversions ci-dessus signifie notamment faire en sorte que la quantité de chaleur consommée par la réaction (2) fortement endothermique soit sensiblement égale ou un peu inférieure à la quantité de chaleur dégagée par la réaction d'oxydation partielle (1)
20 fortement exothermique. Une bonne combinaison de théorie et d'expérimentation permet d'atteindre cet objectif. Il en est de même pour les deux réactions modérément exothermique (4) et endothermique (3).

Les trois conversions définies par les équations (1) - (2) - (3) sont réalisées dans toute la chambre de réaction 58 (fig.5) et dans les sections des chambres 65 et 92 (fig. 6 et 8), occupées par
25 les structures filtrantes 68 a-b ou les sections des plaques 94 a-b-c-d associées aux électrodes isolées 78 a-b ou 96 a-b. La conversion selon l'équation (4) ci-dessus, dite de « water-gas shift », est assurée par l'action de catalyse réalisée par les granulés recouverts d'un mélange d'oxydes de fer et de chrome des paniers 80 a-b et 98 a-b des fig. 6 et 8. Les parties des plaques filtrantes 94, placées de part et d'autre à 0,5 mm des paniers 98 a-b coopèrent directement avec le catalyseur contenu dans
30 ces paniers.

En référence aux figures 5, 6 et 8, ainsi qu'à l'enseignement de la demande de brevet international WO 98/28223 visé plus haut, grâce à la présence des gaines isolantes à fort coefficient diélectrique des électrodes 60-78-96, installées au voisinage immédiat des structures filtrant l'hydrogène 64-68-96, un champ électrique HF intense de très courte durée (de 3 à 4 microsecondes) est

uniformément créé d'une manière périodique (1.000 Hz), dans les espaces libres, traversés par le mélange primaire en question, qui séparent ces gaines de ces structures filtrantes. Un tel champ engendre des décharges électriques barrières dans les espaces concernés, lesquelles créent un plasma froid (petite population d'électrons à très haute énergie, noyés dans un milieu passif à température
5 initiale modérée) qui joue le même rôle qu'un catalyseur chimique approprié. Un ensemble de réactions définies par les équations (1) - (2) - (3) ci-dessus se produit alors, dont la durée de persistance est notablement supérieure à la durée de la décharge électrique barrière qui l'a fait démarrer. Un mélange secondaire formé d'hydrogène et de gaz résiduels, comprenant principalement du monoxyde de carbone (un poison pour les piles à combustible du type PEM) et du dioxyde de
10 carbone, est produit à cette occasion.

Les structures 64 de membranes perméables à l'hydrogène de la chambre de réaction 58 (fig.5) extraient l'hydrogène produit au fur et à mesure de sa production. Cela permet aux trois réactions (1), (2) et (3) concernées d'être réalisées au mieux, dans un encombrement particulièrement réduit. Mais cette chambre 58, dont l'architecture reprend exactement l'enseignement de
15 la demande de brevet citée en référence, produit aussi le mélange de gaz résiduels visé plus haut, lequel mélange, malgré la capacité de produire de l'hydrogène qu'il possède encore, est, selon cet enseignement, seulement recyclé en chaleur, dans la chaudière de la cellule de conditionnement associée à la chambre de réaction.

Dans les chambres de réaction 65 et 92 des figures 6 et 8, cette capacité particulière, que
20 possède le monoxyde de carbone, est récupérée avec une grande efficacité et un excellent rendement (par élimination de la réaction inverse et déplacement de l'équilibre chimique dans le sens d'une réaction plus complète). Cela, grâce à la présence immédiate en aval des électrodes isolées 78 a-b et 94 a-b, des paniers 80 a-b et 98 a-b, remplis de granulés catalyseurs de la réaction de « water-gas shift », selon l'équation (4) visée plus haut, installés au proche voisinage des structures de membra-
25 nes filtrantes 68 a-b et 94 a-b.

On notera qu'il est aisé d'installer dans la chambre de réaction 54 de la fig.5, des structures en bâtons deux fois plus longs que ceux décrits et, au-dessus de l'électrode isolée 60-62, un panier de même forme, contenant le catalyseur approprié, pour obtenir les mêmes résultats que ceux fournis par les chambres 65 et 92.

30 Dans ces conditions, à partir d'un mélange primaire approprié de gaz combustible, de vapeur d'eau et d'air, les chambres de réaction 65 et 92, à encombrement relativement réduit, de processeurs, perfectionnées par l'utilisation de structures de membranes à haute pression et haute température selon l'invention, alternativement associées à des électrodes isolées et à des paniers de catalyseur adéquat, produisent, dans des canalisations d'évacuation séparées, telles 76 et 90, avec

grande efficacité et donc un rendement élevé, essentiellement de l'hydrogène quasiment pur et du dioxyde de carbone (un résidu des trois composants du mélange primaire initial est toutefois généralement ajouté à ce dernier). Ce rendement élevé trouve son origine dans le fait que le monoxyde de carbone présent dans le mélange secondaire, produit par le couple formé par l'électrode isolée 78 a-b ou 96 a-b et par la structure filtrante 68 a-c ou 94 (première section), est immédiatement traité par le couple formé par le panier de catalyseur 80 a-b ou 98 a-b et par la structure filtrante 68 b-d ou 94 (seconde section) qui le suit le long du trajet des mélanges gazeux réactifs qui circulent dans la chambre de réaction.

L'hydrogène produit dans les chambres de réaction 58-65-92 est généralement destiné à être utilisé pour l'alimentation de piles à combustible du genre PEM visé plus haut. L'expérience a montré que, pour alimenter une telle pile délivrant 100 W électriques, il faut disposer d'environ 1 dm² de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène. En conséquence, avec les six membranes en bâtonnets courts de 20 cm de long et de 2 cm de diamètre, la chambre de réaction 58 qui mesure au plus 12 cm de diamètre intérieur et 30 cm de long, peut fournir une quantité d'hydrogène suffisante pour alimenter une pile PEM produisant 750 W. Ce qui ouvre des applications intéressantes dans de nombreux domaines, notamment dans l'industrie des loisirs.

De même, avec les structures de membranes en grille 68 a-b-c-d de la figure 6, qui présentent chacune une surface totale de membrane filtrante d'environ 26 dm², il est possible de réaliser une chambre de réaction de 50 cm de diamètre et de long, enfermant dix couples électrode/structure et dix couples panier/structure, qui peut produire un débit d'hydrogène susceptible d'alimenter une pile PEM fournissant 52 kW. Ce qui correspond à la puissance électrique demandée par l'industrie automobile pour alimenter ses futurs véhicules de puissance moyenne, à pollution réduite.

Des considérations semblables peuvent bien évidemment s'appliquer à la chambre de réaction 92 de la figure 8 qui, avec un encombrement réduit, comportent des structures filtrantes en plaques, susceptibles d'alimenter une pile PEM délivrant 96 kW.

En référence aux figures 9 a-b, l'hydrogène à purifier, qui entre froid et à faible pression dans le compresseur 130, est injecté comprimé dans la boîte de répartition 132 et dans la chaudière 116. Pendant le tout début de la phase de mise en route de l'appareil de purification 100, cette chaudière 116 est elle-même froide, de sorte que la totalité de l'hydrogène ainsi injecté par le compresseur 130, traverse la chambre de filtration 102 puis le conduit de récupération 136 pour aboutir à l'entrée du brûleur 118. Il en est ainsi parce que les membranes-grilles 108_{1...n}, sélectivement perméables à l'hydrogène, qui occupent la majeure partie de la chambre de filtration 102, sont froides et ne peuvent donc opérer, leurs températures de fonctionnement étant comprises entre 300 et 550°C. Dans le brûleur 118, l'hydrogène injecté est mélangé à l'air comprimé fourni par le compresseur

138 et le mélange est immédiatement enflammé. Les flammes traversent les conduits de chauffage 120 et les gaz de combustion sont évacués par la cheminée en anneau 124. L'hydrogène à purifier circule dans la chaudière 116 en lèchant les parois chaudes des conduits de chauffage 120. Au cours de ce parcours, il s'échauffe rapidement puis pénètre dans la chambre de filtration 102, en traversant 5 les perforations de la cloison mitoyenne 128. Il est alors à une température située dans une plage permettant aux membranes 108 de fonctionner correctement. La chambre de filtration 102 est par ailleurs chauffée par la cheminée en anneau 124, calorifugée par la gaine isolante 144, qui l'entoure. En outre, le thermocouple 140, qui adresse un signal au dispositif 142 de contrôle de débit du compresseur d'air 138, permet de réguler à une valeur optimale la température de la chambre de 10 filtration 102. Dès qu'il en est ainsi, de l'hydrogène pur est extrait par des membranes 108, opérant dans les meilleures conditions, puis il est évacué par le conduit collecteur 112, entraîné par le gaz vecteur introduit dans le conduit 110. L'hydrogène résiduel qui en résulte, possède un coefficient d'impuretés très supérieur à celui de l'hydrogène à purifier initialement injecté mais une pression inférieure d'au moins un ou deux bars à celle de celui-ci. Cet hydrogène résiduel est évacué par le 15 conduit de récupération 136 et injecté dans le brûleur 118 où il est utilisé comme indiqué plus haut. De la sorte, un appareil de purification de l'hydrogène industriel usuel est réalisé, qui permet de disposer d'hydrogène pur (taux d'impureté généralement inférieur à 10 ppm), ce qui autorise son emploi pour alimenter dans les meilleures conditions des piles à combustible du type PEM.

Dans le cas où la durée du besoin d'un tel hydrogène très pur est relativement brève (quelques 20 heures par exemple), l'appareil de purification d'hydrogène décrit aux figures 9 a-b peut être grandement simplifié. A titre d'exemple, la chambre de filtration contiendra une unique membrane, du type en bâtonnet court décrit à la figure 2b, et la chambre de chauffage contiendra une résistance électrique de chauffage, alimentée par un courant régulé en fonction de la température de la chambre de filtration, mesurée par un thermocouple. La gaine de calorifugeage sera conservée mais la 25 cheminée sera bien entendu supprimée ainsi que le conduit de récupération des effluents de la chambre de filtration. Après une courte durée d'usage, l'hydrogène à taux d'impuretés relativement élevé, qui se trouvera alors dans la chambre de filtration, sera évacué par action sur un robinet approprié.

Au cas où le taux d'impureté irréductible de l'hydrogène très pur, produit par un appareil de purification selon la figure 9 ou par un processeur selon les figures 5, 6, 8 proviendrait essentiel- 30 lement du monoxyde de carbone et serait de ce fait considéré comme encore trop important pour l'alimentation d'une pile à combustible du type PEM, le flux d'hydrogène ainsi purifié pourrait être introduit dans une chambre de traitement complémentaire, fonctionnant à des températures de 200 à 250°C, réalisant l'élimination du CO, par une catalyse appropriée bien connue de l'industrie concernée. Une telle opération peut faire appel à plusieurs types de catalyseurs et notamment à du

ruthénium déposé sur des granulés d'alumine. C'est une transformation inverse (méthanation) de celle définie par l'équation chimique (3) visée ci-dessus., c'est-à-dire : $\text{CO} + 3\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Elle ajoute à l'hydrogène pur précédemment obtenu, un mélange de méthane et de vapeur d'eau parfaitement supporté par les piles concernées.

5 L'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites ci-dessus.

A cet égard, on notera que des structures en bâtonnets courts ou longs, en doigt de gant ou non, peuvent, dans la même chambre de réaction, être associées à des électrodes isolées et à des paniers de catalyseur, en forme de plaques. Quant aux dimensions de ces diverses structures, elles seront principalement déterminées par des considérations de résistance des matériaux, compte-tenu
10 de l'amplitude maximale des chocs qu'elles pourraient être amenées à subir au cours de leur utilisation.

Par ailleurs, on notera que l'Inconel 600 présenté ci-dessus à titre préférentiel, pourra être remplacé par d'autres nuances d'Inconel ou même par certains types d'Hastelloy. Ces derniers sont également des superalliages à base de nickel incorporant du chrome et du fer, dont les caracté-
15 ristiques mécaniques et de stabilité chimique à haute température sont proches de celles de l'acier inoxydable et le coefficient de dilatation thermique d'au moins l'un d'entre eux, inférieur à celui du palladium, à savoir $11,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

Les structures de membranes filtrant l'hydrogène selon l'invention ne sont pas exclusivement destinées à des processeurs de gaz combustibles produisant de l'hydrogène pur. En effet, de telles
20 structures seront avantageusement utilisées dans des processeurs de gaz combustibles réalisant les réactions ci-après :

- le vapo-réformage catalytique d'hydrocarbures ou d'alcools,
- la déshydrogénation de l'éthane,
- la déshydrogénation du propane,
- 25 - la déshydrogénation du cyclohexane,
- la déshydrogénation de l'éthylbenzène,
- la conversion du monoxyde de carbone par la réaction «water-gas shift », visée plus haut.

Les réactions de conversion ci-dessus sont réalisées en présence de leurs catalyseurs spécifiques, bien connus des industries concernées.

30 Dans le cas de la conversion du monoxyde de carbone, selon l'équation chimique (4) visée ci-dessus, on remarquera qu'une modification simple de l'architecture de la chambre de réaction 65 du processeur, permet de la réaliser au mieux. Cette modification consistera, d'une part, à remplacer les électrodes isolées 78 a-b par des paniers de catalyseur identiques à ceux référencés 80 a-b et, d'autre part, à supprimer le générateur électrique 84 et à remplacer l'alimentation en CH_4 de la cellule de

conditionnement 88, par du CO ou par tout gaz de synthèse riche en CO et H₂. Au cas où la température dans la chambre de réaction serait comprise dans une plage de 150 à 300°C, le catalyseur utilisé serait un mélange d'oxydes de cuivre et de zinc. Mais dans ce cas, l'efficacité de structures de membranes pourvues d'une couche filtrante en palladium ou en alliage de palladium et d'argent ne serait plus maximale.

Pour adapter la chambre de réaction 92 au traitement du monoxyde de carbone, des paniers de catalyseurs aussi longs et larges que les structures filtrantes 94 a-b-c-d (ou encore des granulés de catalyseurs en vrac) seront intercalés entre ces structures, le sens de circulation du gaz vecteur dans ces structures étant l'inverse du sens du courant de gaz réactifs circulant dans la chambre.

Pour de telles réactions, l'effet bénéfique des structures de membranes filtrant l'hydrogène selon l'invention, susceptibles d'être soumises à des pressions et des températures élevées, est rappelé : élimination des réactions inverses et déplacement de l'équilibre chimique dans le sens d'une réaction plus complète de conversion du CO en CO₂ et donc augmentation importante du rendement des procédés mis en œuvre dans ces processeurs. Cet effet augmente avec la pression et lorsque la température du mélange réactif est située dans la plage des températures optimales de fonctionnement des couches de filtration des structures selon l'invention.

Ce qui confirme tout l'intérêt pour diverses industries des structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène selon l'invention, qui possèdent une couche de filtration efficace, à la fois ultra-mince et relativement étendue, qui ont un faible encombrement individuel et qui fonctionnent sans dommage à haute pression et d'une manière optimale à haute température.

25

30

REVENDEICATIONS

1. Structure composite perfectionnée de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, (10-24-40), constituée par une couche continue de filtration (12-26-42), mesurant quelques microns d'épaisseur, réalisée en palladium ou en un alliage à base de palladium, déposée sur un substrat réfractaire poreux rigide (16-30-46), relié à un conduit (20-34-52) de collecte de l'hydrogène extrait, caractérisée en ce que :

- ledit substrat est un corps métallique fritté perméable, (16-30-46), pourvu d'une bonne résistance mécanique et de pores ouverts mesurant de quelques microns à environ dix microns ;
- une couche métallique mince (14-28-44), dite couche intermédiaire, mesurant environ vingt à cinquante microns d'épaisseur et enfermant des pores ouverts inférieurs au micron, est déposée sur le corps du substrat ;
- le corps du substrat et la couche intermédiaire sont réalisés en un métal ou en un alliage présentant, dans la plage des températures et des pressions d'utilisation de la structure, des coefficients de dilatation thermique et d'expansion en présence d'hydrogène qui sont tous deux compatibles avec ceux du palladium ;
- le matériau constituant la couche intermédiaire présente, dans ladite plage, une stabilité chimique satisfaisante à l'égard de la couche de filtration et du corps du substrat.

20

2. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon la revendication 1, caractérisée en ce que le coefficient de dilatation thermique des matériaux constituant le corps du substrat et la couche intermédiaire, est inférieur ou, au plus, peu supérieur à celui du matériau constituant la couche de filtration.

25

3. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon la revendication 2, caractérisée en ce que :

- la couche ultra-mince de filtration (12-26-42) est réalisée en un alliage à base de palladium incluant de l'argent et/ou du nickel;
- le corps fritté (16-30-46) dudit substrat est réalisé à partir d'une poudre relativement fine, à granulométrie appropriée, formée à partir d'un superalliage à base de nickel, incluant du chrome et du fer, et notamment à partir d'une poudre d'Inconel 600;
- la couche intermédiaire (14-28-44) est réalisée à partir d'une poudre ultra-fine, à granulométrie appropriée, de nickel ou d'un super-alliage semblable à celui utilisé pour le corps du substrat;.

- la couche de filtration est fixée par des micro-soudures aux sommets des grains superficiels de la couche intermédiaire.

4. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le corps (16-34-46) dudit substrat comporte des veinules (17-31-47), adaptées à en améliorer la perméabilité.

5. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit substrat (16-30) est un bâtonnet cylindrique (10-24), pourvu à une extrémité d'un collier (20-34) d'évacuation de l'hydrogène extrait et, le cas échéant, équipé d'un collier (22-36) d'alimentation en gaz vecteur, à l'autre extrémité.

6. Structure de membrane selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit bâtonnet cylindrique (24 a-b-c) est relativement long et comporte une armature métallique axiale rigide (32 a-b-c), adaptée à lui donner une bonne résistance mécanique.

7. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, caractérisée en ce qu'elle est en forme de grille, de préférence carrée et relativement grande, constituée par un nombre relativement important de bâtonnets selon la revendication 6, disposés à faible distance les uns des autres et montés fixes sur deux poutres transversales creuses (71-73), respectivement affectées à la collecte de l'hydrogène extrait et à l'alimentation en gaz vecteur.

8. Structure de membrane selon la revendication 7, caractérisée en ce que ledit bâtonnet relativement long (24c) devant être du genre en doigt de gant avec injection de gaz vecteur, son armature axiale (32c) est creuse et affectée à ladite injection et elle débouche dans une cavité (38) aménagée dans une coupelle (40), soudée à ladite autre extrémité.

9. Structure de membrane sélectivement perméable à l'hydrogène selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit substrat, qui comprend un corps poreux (46) et une couche intermédiaire (44), est une plaque enchâssée étanche dans une bordure métallique (48 a-b), pourvue d'un orifice relié à un conduit (52 a-b) d'évacuation de l'hydrogène extrait et, le cas échéant, à un autre orifice opposé au premier, relié à un conduit d'alimentation en gaz vecteur (50 a-b).

10. Structure de membrane selon la revendication 9, caractérisée en ce que ladite plaque possédant des dimensions relativement importantes, ledit substrat est pourvu d'une armature intérieure métallique rigide (49), adaptée à lui donner une bonne résistance mécanique.

5 11. Processeur de gaz combustible (54-65-91), dans lequel une chambre de réaction (58-66-92) à plasma froid, alimentée dans des conditions adéquates par une cellule de conditionnement (88), fournissant un mélange primaire dudit gaz, de vapeur d'eau et d'air, produit un mélange secondaire formé d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone, caractérisé en ce que :

10 - ladite chambre (58-66-92) comporte plusieurs structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène (64-68-94) selon l'une des revendications 1 à 10 ci-dessus, reliées à un collecteur commun d'hydrogène (76), lesdites structures ayant une forme et des dimensions données ;

15 - au proche voisinage de ces structures, sont disposées une ou plusieurs électrodes pourvues d'une gaine isolante réfractaire (60-62, 68 a-b, 96 a-b), à fort coefficient diélectrique, ayant une forme et des dimensions adaptées à leur permettre d'efficacement coopérer avec lesdites structures, pour constituer un ensemble destiné à produire, en réponse à une alimentation électrique appropriée (84), des décharges électriques barrières générant ledit plasma froid dans les espaces séparant électrodes et structures.

20 12. Processeur de gaz combustible selon la revendication 11, caractérisé en ce que dans la chambre de réaction (65-92), chaque ensemble, formé par une électrode isolée (78 a-c ou 96 a-b) associée à une structure filtrante (68 a-b ou 94), est suivi par un ensemble formé par une électrode isolée (78 b-d) et par un panier (80 a-b ou 98 a-b), contenant des granulés catalyseurs de la réaction dite « water-gas shift » à température élevée.

25 13. Processeur de gaz, du genre comprenant une chambre de réaction pourvue d'un catalyseur chimique spécifique de la réaction concernée, caractérisé en ce que des structures de membranes sélectivement perméables à l'hydrogène selon l'une des revendications 1 à 10, sont disposées au proche voisinage dudit catalyseur.

30 14. Processeur de gaz combustibles selon les revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que :

- les structures filtrantes (68 a-b-c-d) et les électrodes isolées (78 a-b-c-d) ont la forme de crayons longs (24 a-b), assemblés en grilles de mêmes dimensions, notamment carrées ;

- lesdites grilles sont constituées par un nombre relativement important de crayons presque jointifs, fixés à deux poutres débordantes (71-73) qui sont soit des conduits d'injection de gaz neutre et

d'évacuation d'hydrogène pour les structures filtrantes (68) soit des conducteurs électriques de liaison isolés (79 a-b) pour les électrodes isolées (78), lesdites poutres (71-73) étant adaptées à être montées fixes sur un bâti installé dans la chambre de réaction.

5 15. Appareil (100) de purification d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il comprend

- une chambre de filtration (102) constituée par une enveloppe réfractaire (106), calorifugée par une couverture isolante (144), enfermant une ou plusieurs membranes (108_{1...n}) sélectivement perméables à l'hydrogène, du type défini par l'une des revendications 1 à 10 ci-dessus, lesdites membranes étant raccordées à deux conduits communs (110-112), respectivement affectés à l'alimentation en gaz vecteur et à la collecte de l'hydrogène extrait ;

10

- des moyens de chauffage (118-120-126), de régulation de température (140-142-138) et de compression (130), adaptés à donner au flux d'hydrogène à purifier une température et une pression respectivement situées dans les plages de températures et de pressions correspondant au fonctionnement optimal des membranes (108).

15

16. Appareil de purification d'hydrogène selon la revendication 15, caractérisé en ce que :

- lesdits moyens de chauffage comprennent une chaudière (116) et un brûleur (118), associé à des conduits de chauffage (120), à haute conduction thermique, traversant la chaudière (116) ;

20

- la chaudière (116) est alimentée en surpression par de l'hydrogène à purifier et elle communique avec la chambre de filtration (102) par une cloison perforée (122) ;

- le brûleur (118) est alimenté par l'hydrogène résiduel, évacué en aval de la chambre de filtration (102) par un conduit de récupération (136), et par de l'air comprimé, fourni par un compresseur (138), dont le débit est sous la dépendance d'un dispositif de régulation (142), contrôlé par un signal délivré par un thermocouple (140), placé dans la chambre de filtration (102) ;

25

- la cheminée (126) du brûleur (118) possède une section en anneau, elle entoure la chambre de filtration (102) et elle est calorifugée par la couverture isolante (144).

30

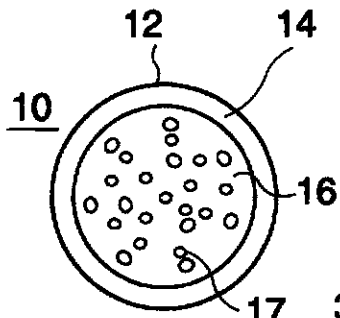


Fig. 1a

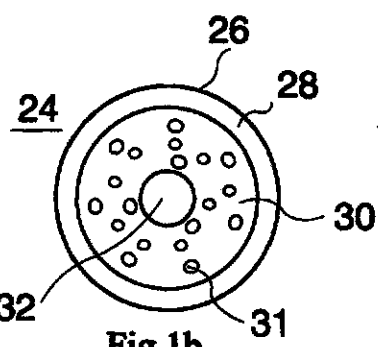


Fig. 1b

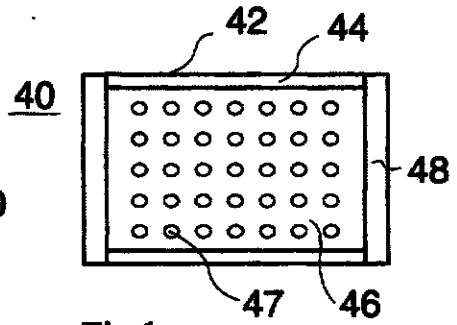


Fig. 1c

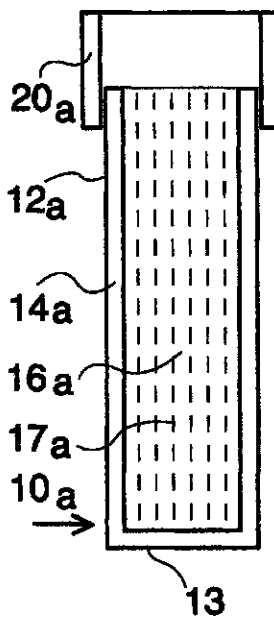


Fig. 2a

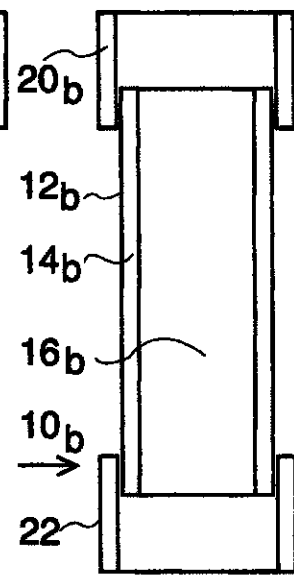


Fig. 2b

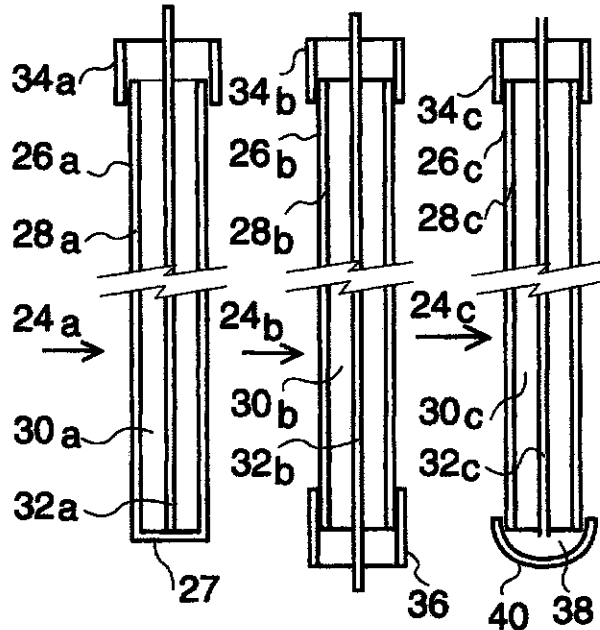


Fig. 3a

Fig. 3b

Fig. 3c

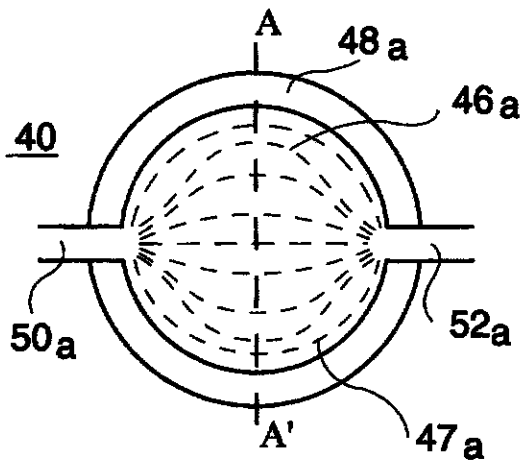


Fig. 4a

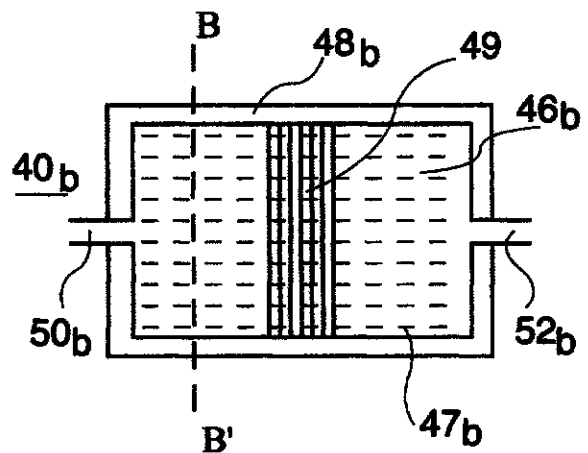


Fig. 4b

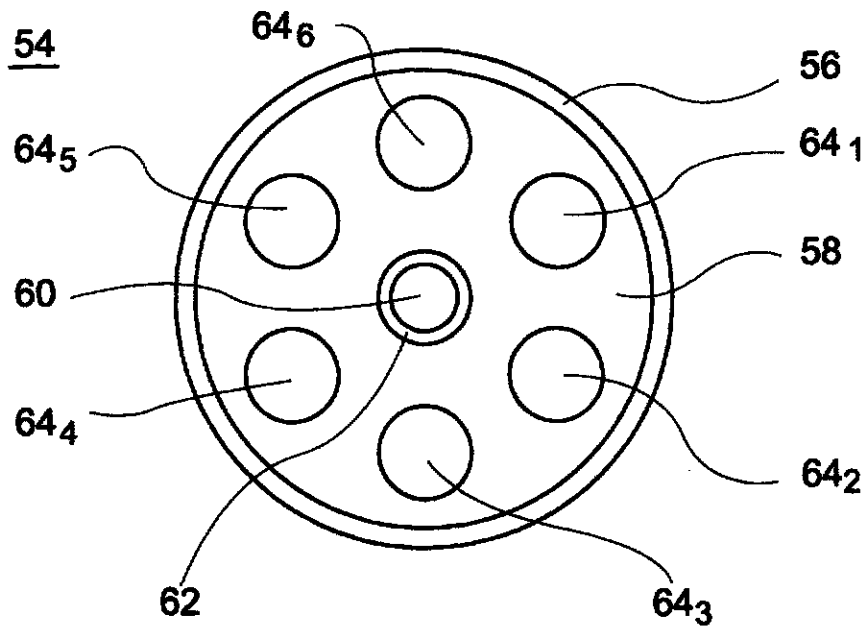


Fig. 5

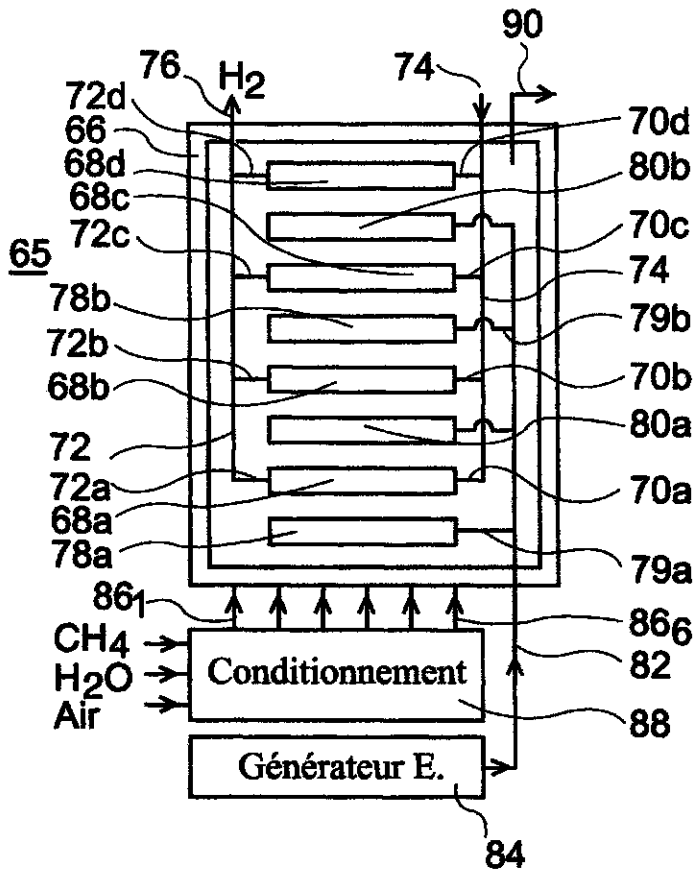


Fig. 6

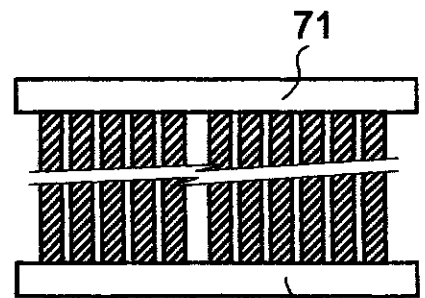


Fig. 7

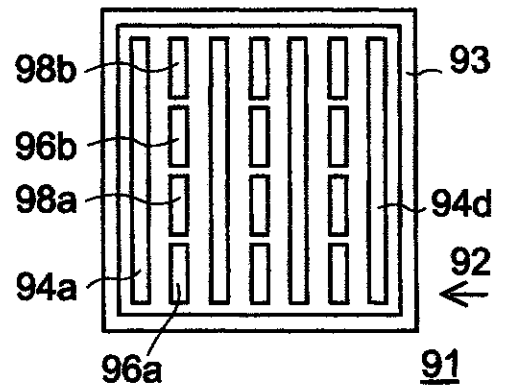


Fig. 8

3/3

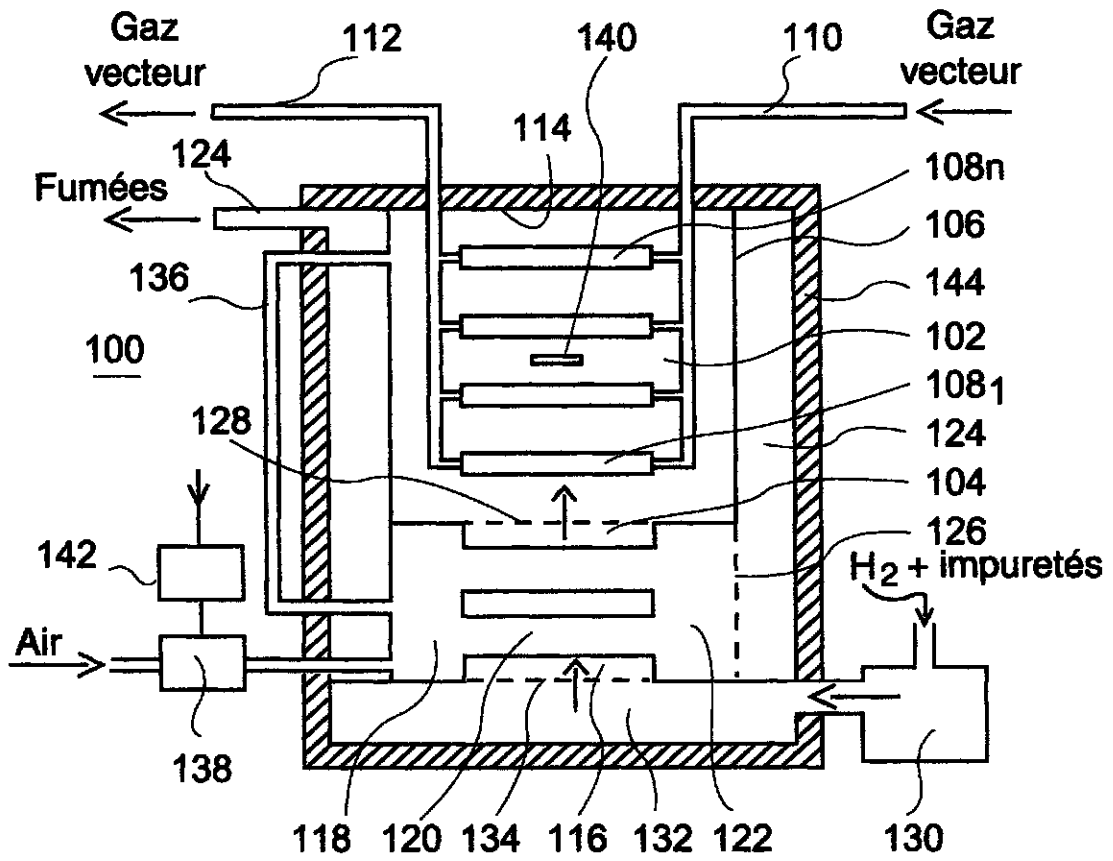


Fig.9a

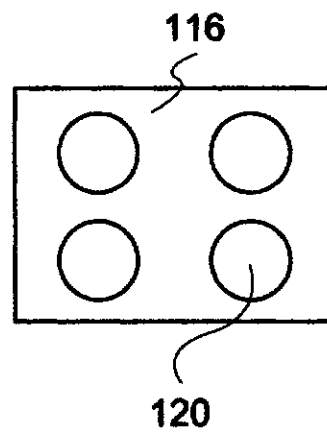


Fig.9b



2820988

N° d'enregistrement
national

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 598995
FR 0102219

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 652 042 A (BEND RES INC) 10 mai 1995 (1995-05-10) * page 3, ligne 14 - page 4, ligne 35 *	1	B01D53/22 B01D71/02 B01D69/00 C01B3/34
A	WO 99 30806 A (WORCESTER POLYTECH INST) 24 juin 1999 (1999-06-24) * page 3, ligne 16 - page 6, ligne 3 *	1	C01B3/50 C23C28/00 B01J19/08 B01J12/00 H05H1/24
A	EP 0 783 919 A (BEND RES INC) 16 juillet 1997 (1997-07-16) * colonne 8, ligne 7 - colonne 12, ligne 53 *	1	
A,D	US 5 498 278 A (EDLUND DAVID J) 12 mars 1996 (1996-03-12) * revendications 1-8 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
			B01D
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		1 novembre 2001	Clement, J-P
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0102219 FA 598995**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 01-11-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0652042	A	10-05-1995	US	5393325 A	28-02-1995
			AU	7766494 A	23-02-1995
			CA	2135153 A1	09-05-1995
			EP	0652042 A1	10-05-1995
			JP	7185277 A	25-07-1995
			US	5498278 A	12-03-1996
			US	5645626 A	08-07-1997
WO 9930806	A	24-06-1999	US	6152987 A	28-11-2000
			AU	1725199 A	05-07-1999
			EP	1042049 A1	11-10-2000
			WO	9930806 A1	24-06-1999
EP 0783919	A	16-07-1997	US	5645626 A	08-07-1997
			CA	2193776 A1	12-07-1997
			EP	0783919 A1	16-07-1997
			JP	9248416 A	22-09-1997
US 5498278	A	12-03-1996	US	5393325 A	28-02-1995
			CA	2162084 A1	20-06-1996
			EP	0718031 A1	26-06-1996
			JP	8215547 A	27-08-1996
			US	5645626 A	08-07-1997
			AU	7766494 A	23-02-1995
			CA	2135153 A1	09-05-1995
			EP	0652042 A1	10-05-1995
			JP	7185277 A	25-07-1995
			AU	3701693 A	18-11-1993
			BR	9301821 A	30-11-1993
			CA	2094198 A1	16-11-1993
			EP	0570185 A2	18-11-1993
			JP	6007625 A	18-01-1994
			AT	140164 T	15-07-1996
			AU	636049 B2	08-04-1993
			AU	8173591 A	27-02-1992
			BR	9103432 A	19-05-1992
			CA	2048849 A1	11-02-1992
			DE	69120740 D1	14-08-1996
DE	69120740 T2	07-11-1996			
EP	0470822 A1	12-02-1992			
JP	4227035 A	17-08-1992			
NO	913090 A	11-02-1992			
US	5139541 A	18-08-1992			
US	5217506 A	08-06-1993			
US	5259870 A	09-11-1993			

Fanny Gaillard

Les piles à combustibles permettent de convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Il existe différents types de piles ; les mieux adaptées pour équiper un véhicule électrique étant actuellement les PEM (Proton Exchange Membrane). Elles nécessitent une alimentation en hydrogène pur, pouvant provenir du réformage in situ de carburants. Les produits du réformage sont constitués d'un mélange de gaz dont il faut extraire l'hydrogène pour alimenter la pile. Pour séparer les composants d'un mélange gazeux, un moyen simple consiste à utiliser une membrane de perméation. Le palladium étant perméable sélectivement à l'hydrogène, il est le matériau de choix pour la réalisation de membranes de purification de l'hydrogène.

Ce travail a consisté à élaborer une membrane en déposant un film fin de palladium sur un support mécanique poreux. La technique utilisée est celle de l'électroless : un sel de palladium et un réducteur sont mis en présence et le dépôt se fait sur la surface catalytique du substrat. Le travail bibliographique sur cette technique est suivi d'études expérimentales sur support dense afin de comprendre les différents facteurs gouvernant ce dépôt. Dans un premier temps, des mesures potentiométriques ont été réalisées afin de déterminer l'influence de divers facteurs sur le potentiel électrochimique du bain. Puis, des cinétiques de prise de masse du substrat ont été enregistrées afin de faire le lien entre les conditions opératoires et le rendement de dépôt obtenu ainsi que son adhérence au substrat. Ensuite, les dépôts de palladium ont été testés sur des substrats frittés afin de réaliser la membrane en couche mince déposée sur support mécanique poreux. Ces études ont permis de comprendre les mécanismes gouvernant le procédé de dépôt par électroless et de l'appliquer à la réalisation de membranes qui ont ensuite été testées pour leur propriétés de perméation vis à vis de l'hydrogène.

Fuel cells are able to convert chemical energy into electric power. There are different types of cells; the best for automotive applications are Proton Exchange Membrane Fuel Cells. But, these systems need hydrogen of high purity. However, fuel reforming generates a mixture of gases, from which hydrogen has to be extracted before supplying the electrochemical cell. The best way for the purification of hydrogen is the membrane separation technology. Palladium is selectively permeable to hydrogen and this is the reason why this metal is largely used for the membrane development.

This work deals with the development of hydrogen-selective membranes by deposition of a thin film of palladium onto a porous mechanical support. For this, we have used the electroless plating technique: a palladium salt and a reducing agent are mixed and the deposition takes place onto the catalytic surface of the substrate.

After bibliographic investigations, experimental studies have been performed first with a dense metallic substrate in order to better understand the different parameters controlling the deposition. First of all, potentiometric measurements have been carried out to follow the electrochemical reactions in the bath. Then, kinetic measurements of the coating thickness have been recorded to understand the effect of the bath conditions on the yield and the adhesion of the film. Finally, the electroless plating method has been applied to deposit palladium membranes onto porous stainless steel substrates. After optimisation, the resulting membranes were tested for their hydrogen permeation properties.