

A. Etude sur molybdate de nickel stoechiométrique de la cinétique de déshydrogénation du propane en propène

I. Caractérisation de molybdates de nickel préparés par la voie "ammonium"

1. Du précurseur au molybdate de nickel

1.1. Obtention d'un précurseur

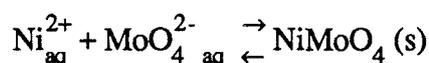
Le précurseur se présente sous la forme d'une poudre précipitée dans les conditions suivantes : les composés de départ sont le nitrate de nickel hydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) et l'acide molybdique (H_2MoO_4 , H_2O) ; de l'ammoniaque est ajoutée et représente 30 % du volume de la solution finale [1, 2].

Le mélange est réalisé dans un réacteur calorimétrique Mettler RC1 avec une vitesse d'agitation constante de $100 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$.

L'acide molybdique est dissout avec l'ammoniaque dans 800 ml d'eau distillée et chauffé à 90°C de façon à obtenir une solution 0,25 M d'acide molybdique, le pH est ajusté à 5,4. Une solution équimolaire de nitrate de nickel maintenue à température constante est ajoutée à ce mélange. L'addition de la solution de nickel à celle de molybdène provoque la précipitation instantanée d'un composé jaune.

Ce précipité est filtré à chaud pendant environ 30 minutes, lavé avec de l'eau à 90°C puis séché dans une étuve à 120°C pendant 15 heures.

Si les quantités de nickel et de molybdène présentes en solution sont égales, l'équilibre suivant peut être observé :



Les ions Ni^{2+} et MoO_4^{2-} étant contenus dans une solution aqueuse et ammoniacale, la formule générale du précurseur est $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$. (Voir annexe 1).

1.2. Caractérisation

1.2.1. Identification par diffraction des rayons X

L'étude à température ambiante du précurseur stoechiométrique [3,4] par diffraction des rayons X montre que le produit est mal cristallisé car les raies du diffractogramme sont larges.

Celles-ci ont été indexées par F. Corbet [5,6]. Le diffractogramme du précurseur (figure 1) est obtenu en utilisant un diffractomètre Siemens D5000 avec une radiation filtrée CuK_α . Le temps de comptage est de 1 s et l'intervalle de 10 à $60^\circ 2\theta$.

La formule proposée par F. Corbet ($\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{NH}_3$) ne donne pas d'indication très précise.

Les résultats obtenus en étudiant l'évolution thermique du précurseur permettront d'évaluer x et y , les quantités d'eau et d'ammoniac présentes dans le précurseur.

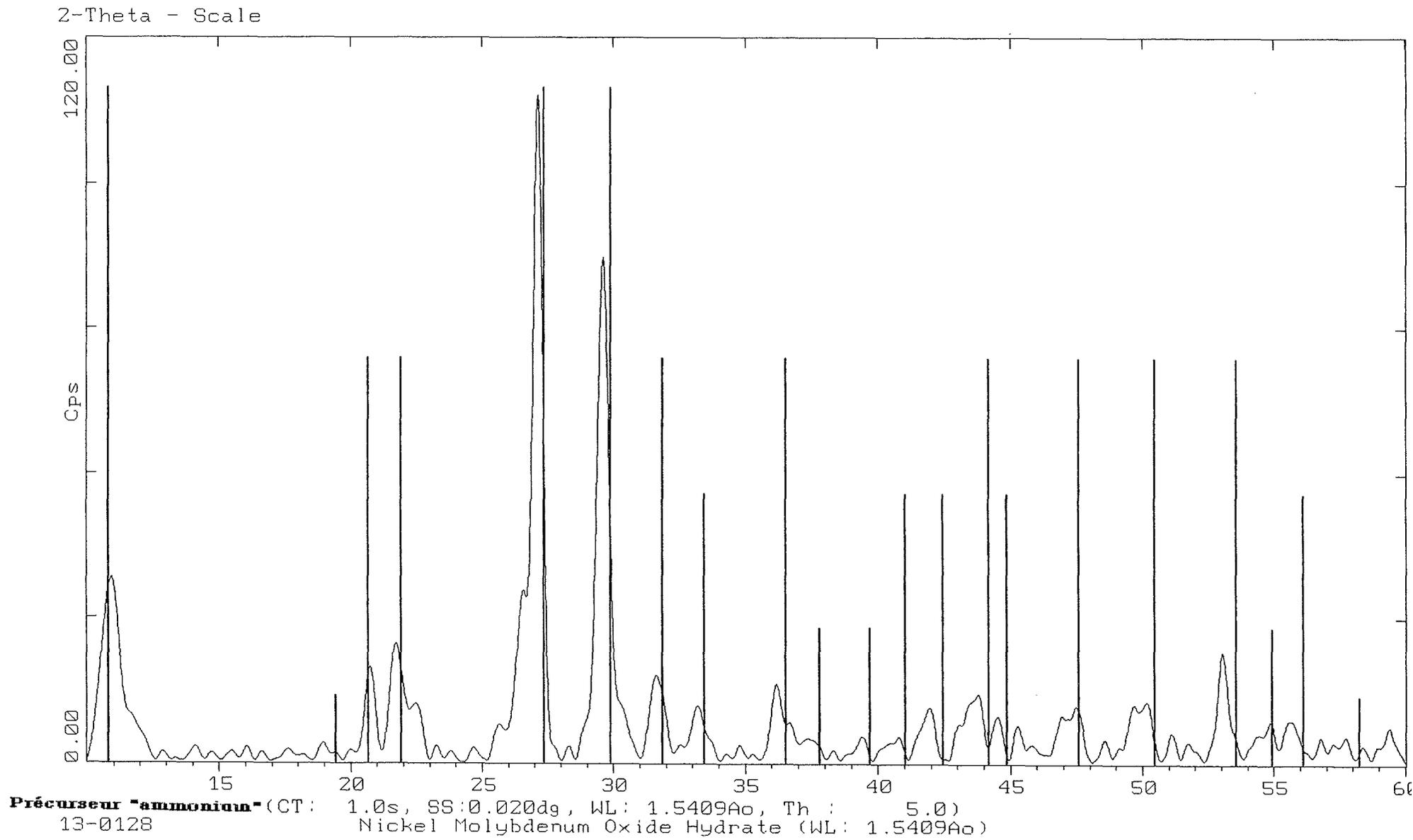
1.2.2. Evolution thermique

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) (figure 2.a.) permet d'observer les phénomènes thermiques qui ont lieu lors d'une augmentation de la température. Lorsque nous calcinons à 500°C , sous balayage d'azote, environ 40 mg du précurseur stoechiométrique contenu dans un creuset de platine, nous distinguons trois pics sur le thermogramme (2 pics endothermiques : 1 à 150°C , l'autre à 300°C ; et un pic exothermique observé à 450°C).

Un analyseur de type 1700 Perkin Elmer est utilisé. La vitesse de montée en température est de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Ces phénomènes thermiques sont accompagnés de pertes de masse (figure 2.b.) et de désorption de produits de décomposition du précurseur (figure 2.c.). La courbe obtenue par analyse thermique gravimétrique (Setaram MPB 50) (A.T.G.) montre que le précurseur stoechiométrique perd environ 13,7 % de sa masse lors de sa calcination sous air à 500°C .

Figure 1 : diffractogramme du précurseur stoechiométrique.



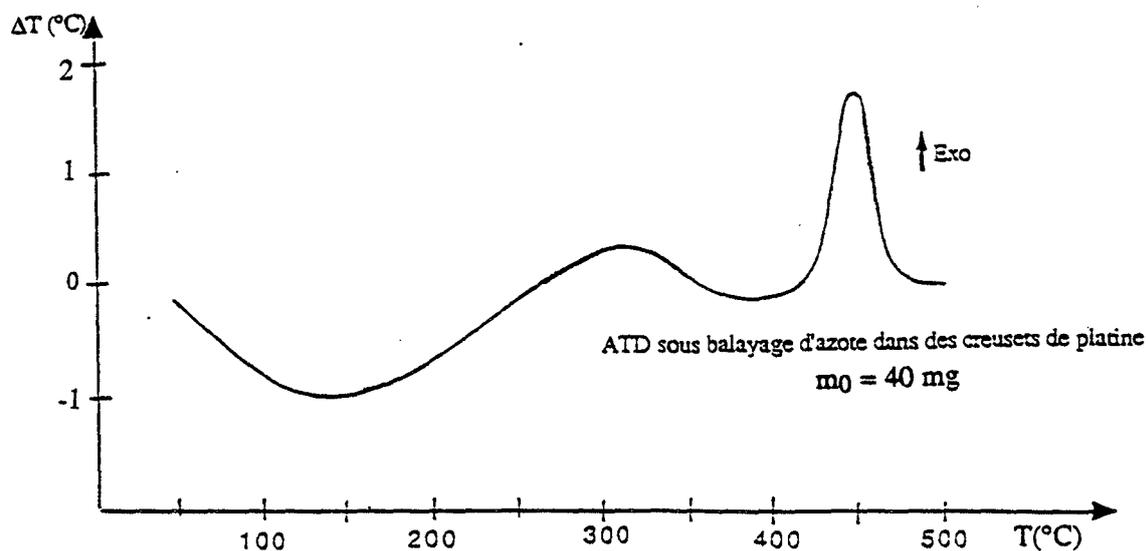


Figure 2.a. : thermogramme A.T.D. du précurseur stoechiométrique.

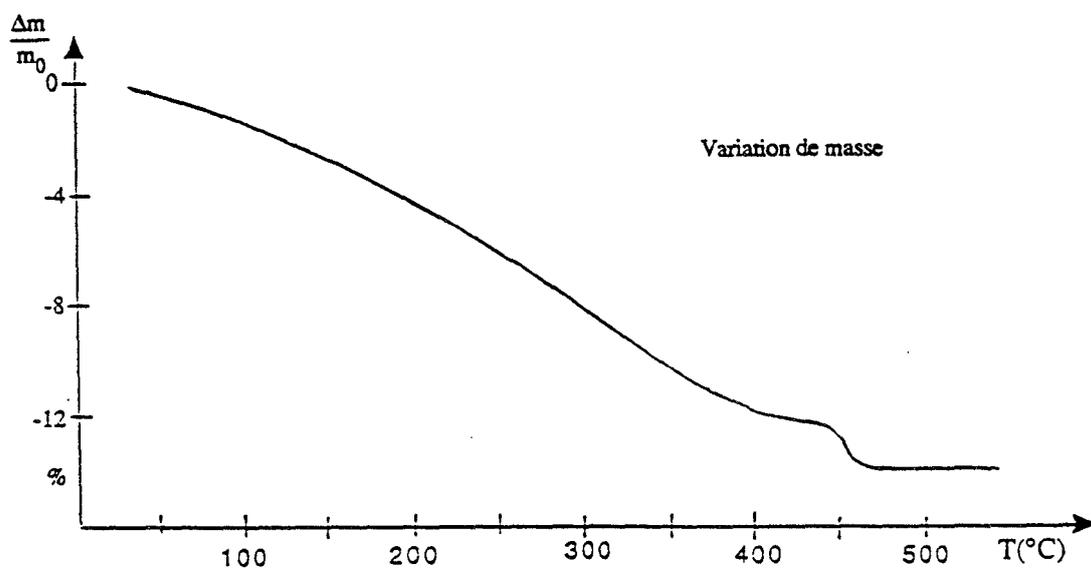


Figure 2.b. : thermogramme A.T.G. du précurseur stoechiométrique.

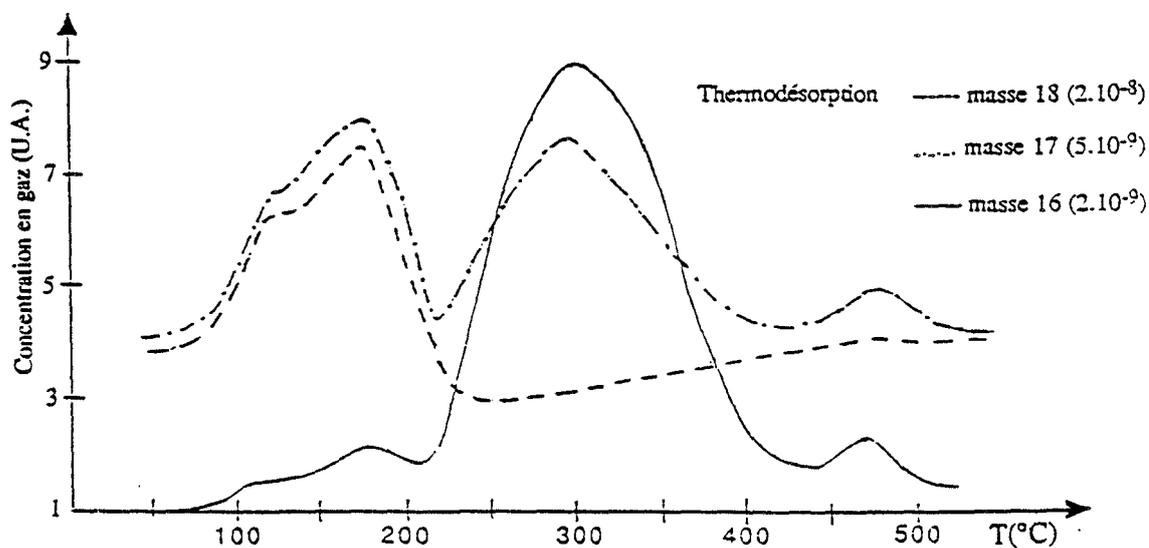


Figure 2.c. : analyse de thermodésorption.

Au cours de la montée en température, la perte de masse relative est dans un premier temps continue et ceci jusqu'à 400°C où elle atteint 12 %. Puis elle devient brutale vers 450°C (perte de 1,7 %).

Une étude par analyse calorimétrique différentielle (D.S.C.) couplée avec l'A.T.G. réalisée avec une circulation d'azote sous pression atmosphérique permet de mettre en évidence que le premier pic endothermique observé en A.T.D. correspond à une perte de masse de 5,4 %, le deuxième pic à une perte de masse de 4 % et le troisième pic, pic exothermique, à une perte brutale de 1,2 % observée à 450°C.

La thermodésorption est utilisée pour identifier les gaz qui s'échappent du produit lors de son traitement thermique. Nous observons que le précurseur stoechiométrique perd de l'eau (masse 18) entre 40 et 200°C, puis de l'ammoniac (masses 16 et 17) entre 200 et 400°C. Une nouvelle perte d'ammoniac est observée aux alentours de 450°C.

L'étude a été conduite pour les rapports m/e allant de 1 à 200 : seuls l'eau et l'ammoniac se dégagent du produit de façon significative.

m/e		Intensité relative
H ₂ O	m = 18	100 %
	m = 17	21,1 %
	m = 10	9 %
	m = 19	5 %
	m = 20	3 %
NH ₃	m = 17	100 %
	m = 16	80 %
	m = 13	7,5 %
	m = 14	2,2 %
	m = 18	0,4 %

Tableau 1 : rapport m/e et intensité relative.

L'étude du produit en diffraction des rayons X haute température (figure 3) met en évidence deux phénomènes :

- nous observons le diffractogramme du précurseur jusqu'à 400°C ;
- à 450°C, le produit est identifié comme étant du NiMoO₄ cristallisé sous la forme polymorphique haute température (phase β).

La comparaison des spectres obtenus par analyse infrarouge à transformée de Fourier des précurseurs calcinés à 400°C (figure 4.a.) et à 500°C (figure 4.b.) met en évidence la disparition de la bande caractéristique de l'ion ammonium (1280 cm⁻¹) sur le spectre du produit calciné à 500°C alors qu'elle est encore présente sur celui du produit calciné à 400°C.

Interprétation :

Le premier pic endothermique observé à 150°C en A.T.D. correspond à la désorption de l'eau contenue dans le précurseur. Cette déshydratation entraîne une perte de masse de 5,4 %, soit 3/4 de mole d'eau. Le deuxième pic endothermique correspond à 4 % de perte de la masse initiale par désorption d'ammoniac, soit 7/12 de mole de NH₃. La perte de 1/6 mole d'ammoniac enregistrée à 450°C devrait entraîner un pic endothermique mais cette désorption a lieu simultanément avec la cristallisation de la phase β du NiMoO₄ qui est un phénomène plus fortement exothermique.

La formule du précurseur stoechiométrique peut maintenant être écrite :



A 450°C, la décomposition du précurseur est terminée et nous observons la cristallisation du molybdate de nickel phase β.

Lorsque la calcination est prolongée jusqu'à 1000°C, nous observons une faible perte de masse étalée entre 700 et 900°C. Elle n'est pas accompagnée d'un phénomène thermique nettement observable en A.T.D.

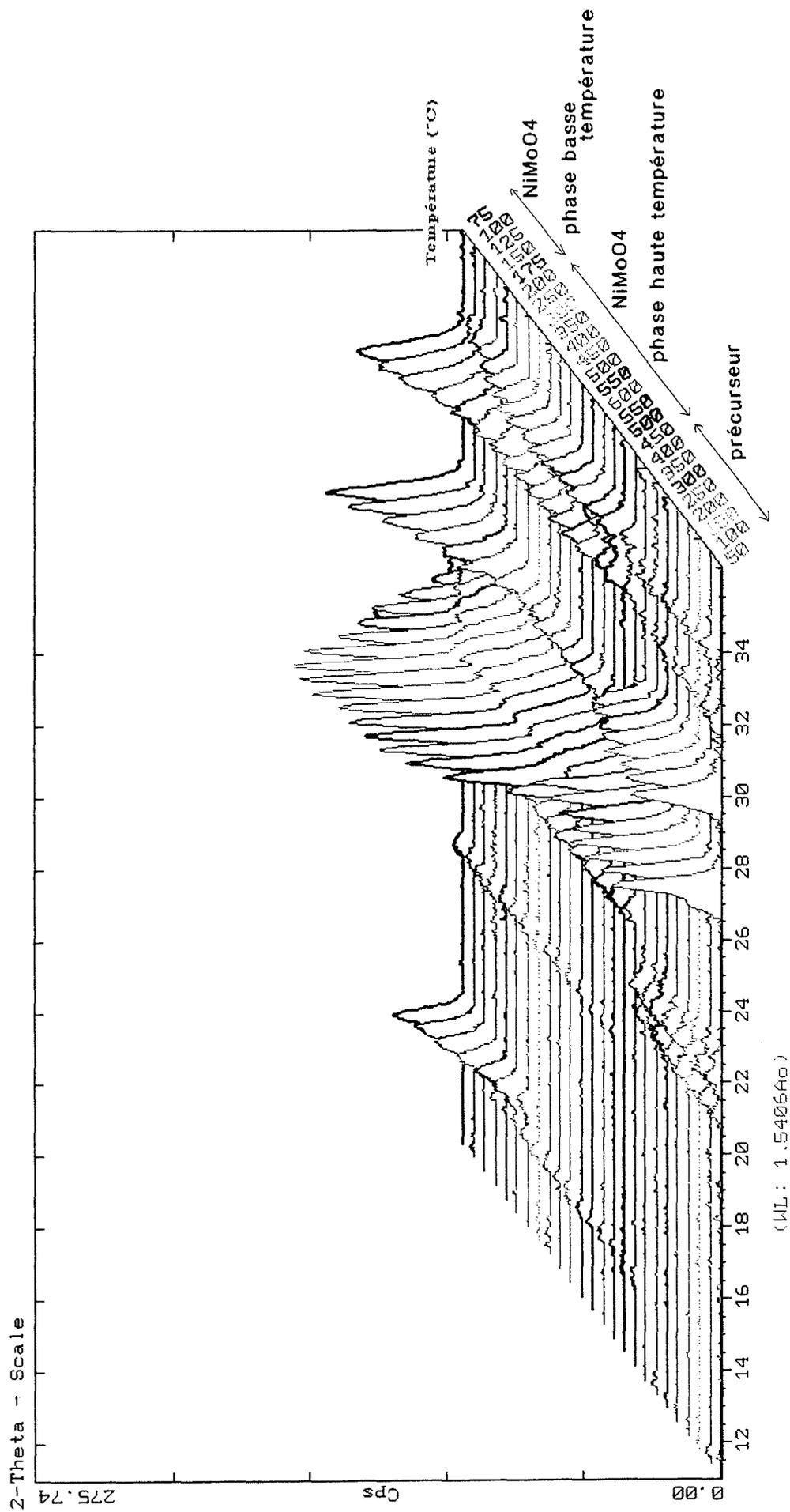


Figure 3 : évolution des diffractogrammes avec la température.

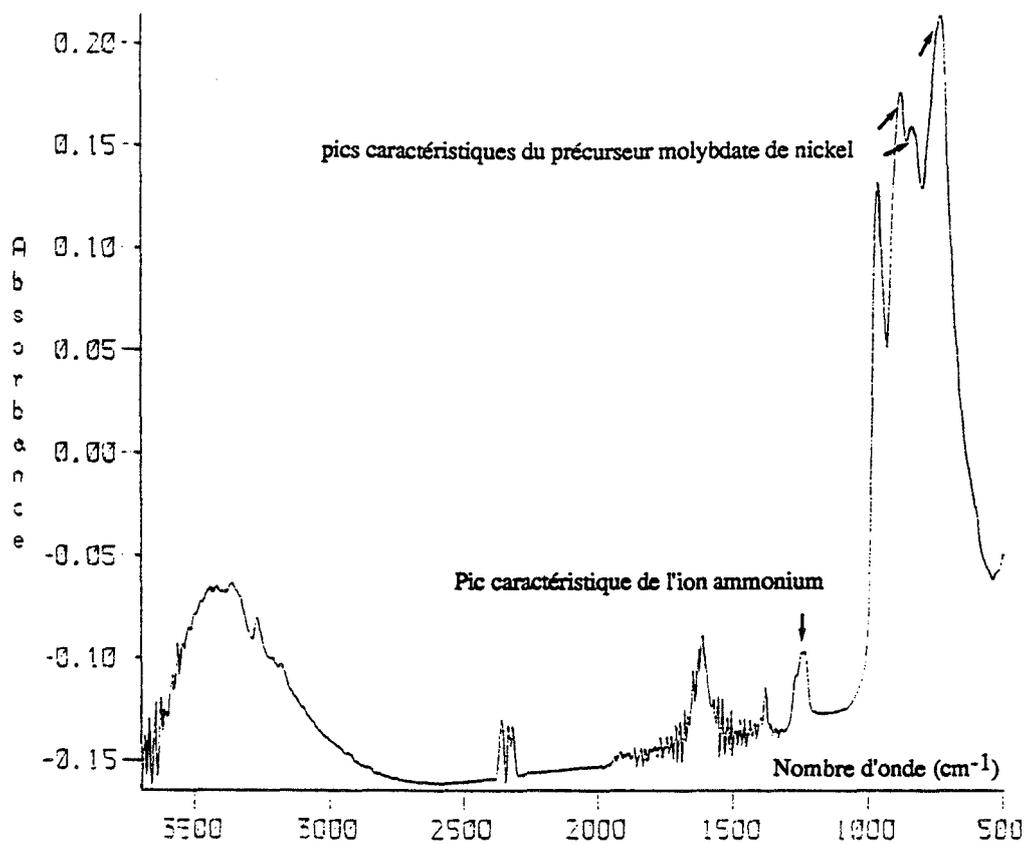


Figure 4.a. : spectre infrarouge du précurseur calciné à 400°C sous N₂.

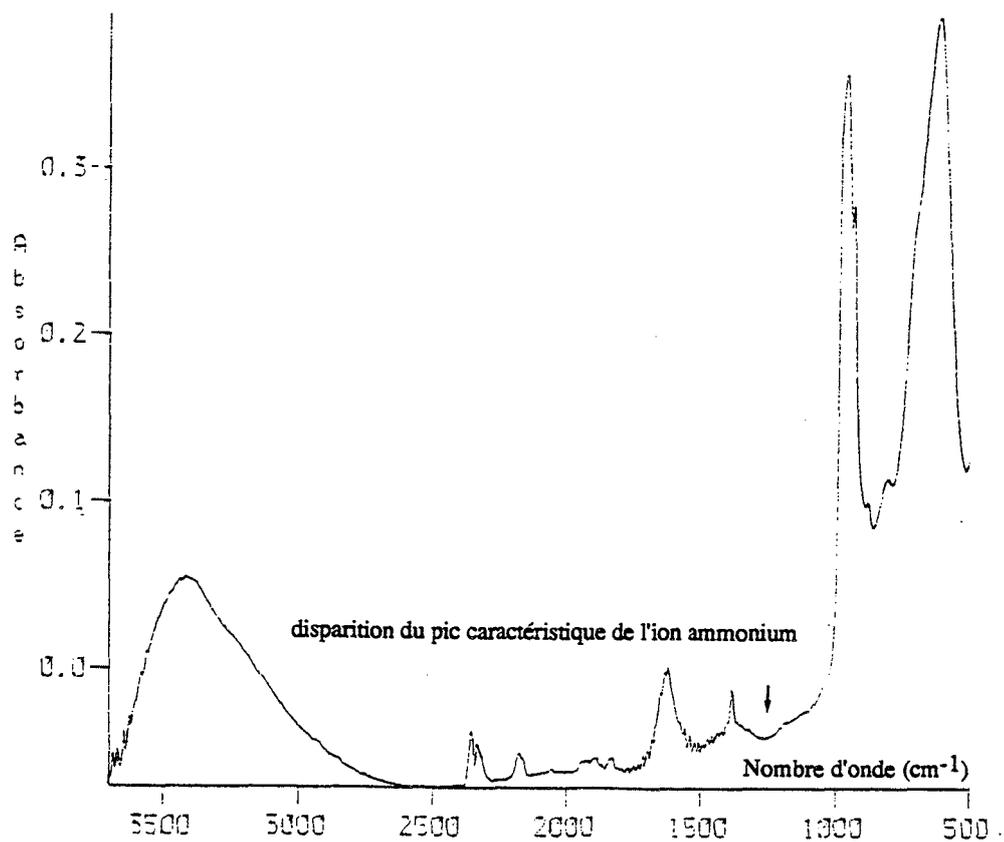


Figure 4.b. : spectre infrarouge du précurseur calciné à 500°C sous N₂.

F. Corbet [5] pense qu'il s'agit d'une séparation de NiO excédentaire qui serait observée pour les produits riches en nickel. Andrushkevitch [7] attribue cette perte de masse au départ de MoO₃ (point de fusion de MoO₃ : 780°C) présent dans les produits de rapport atomique Ni/Mo très inférieur à 1. Il observe alors à cette température (780°C) un pic endothermique très marqué sur le thermogramme d'A.T.D.

Le phénomène est d'autant plus marqué que le produit a un rapport atomique Ni/Mo faible (dans la publication d'Andrushkevitch Ni/Mo = 0,7) et présente donc un large excès de molybdène.

Dans notre cas, le produit étudié est proche de la stoechiométrie (Ni/Mo \approx 1), une perte de MoO₃ peut être possible mais se fait alors dans des faibles proportions. Le phénomène thermique est alors imperceptible. Par ailleurs aucune trace de MoO₃ n'a été observé par diffraction des rayons X ni par microscopie.

Par la suite, la température de calcination du précurseur que nous fixerons pour obtenir le catalyseur molybdate de nickel n'atteindra jamais la température de 700°C pour être sûr de conserver le rapport atomique Ni/Mo de préparation.

Lors du refroidissement contrôlé (5°C.min⁻¹) après une calcination à 500°C (20° C.min⁻¹), le molybdate de nickel phase β se transforme en phase α (forme polymorphique basse température) aux environs de 175°C comme le montrent les diffractogrammes X haute température (figure 3). Le phénomène est également mis en évidence par A.T.D. grâce à un pic exothermique caractéristique de la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$, observé à 160°C.

1.2.3. Influence de l'atmosphère gazeuse

L'étude par A.T.D. de la décomposition du précurseur contenu dans un creuset de platine met en évidence une différence de comportement suivant que le produit est soumis à un balayage d'oxygène (figure 5.a.) ou à un balayage d'azote (figure 5.b.), toutes choses égales par ailleurs.

Les phénomènes thermiques sont situés aux mêmes températures. Les intensités des deux premiers pics sont du même ordre de grandeur dans les deux cas alors que l'intensité du pic exothermique observé à 450°C est trois fois plus importante lorsque la calcination est conduite sous oxygène.

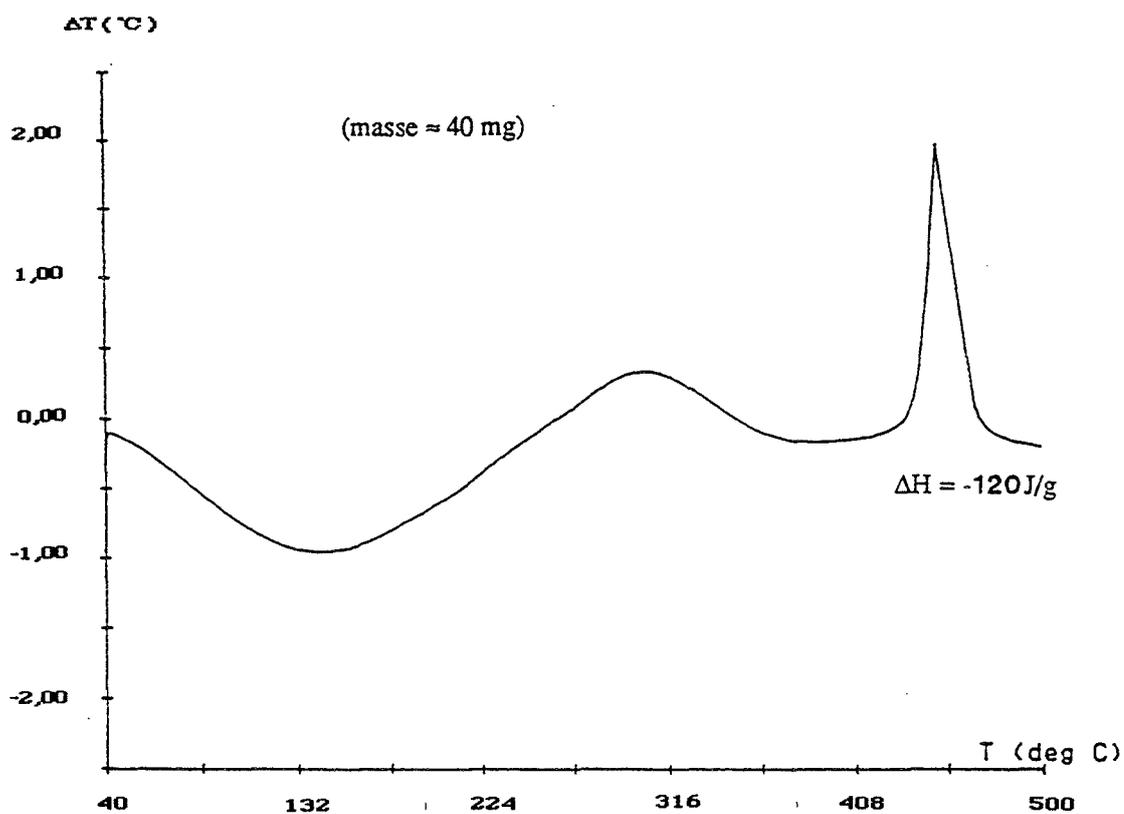


Figure 5.a. : thermogramme de la décomposition du précurseur sous oxygène.

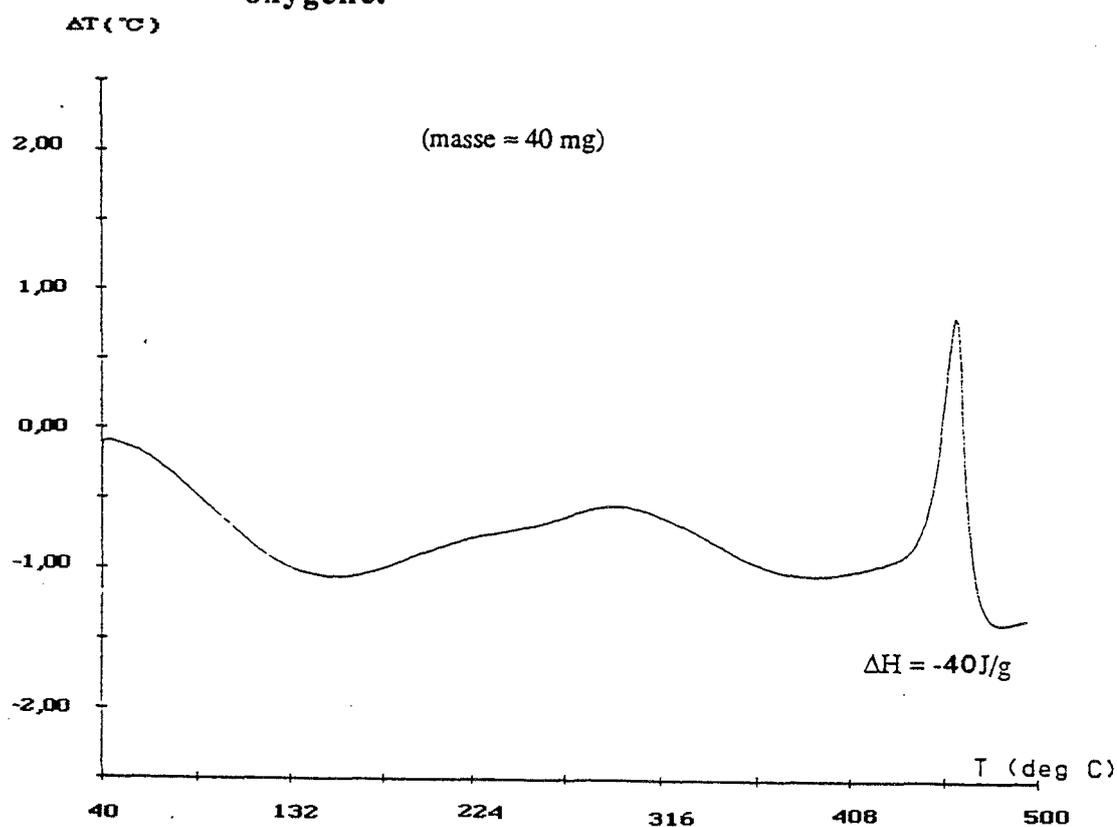
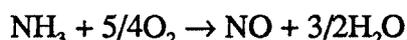


Figure 5.b. : thermogramme de la décomposition du précurseur sous azote.

Les enthalpies de cristallisation $\Delta_R H_c$ et de désorption $\Delta_R H_d$ ne dépendent pas de la nature des gaz étrangers présents dans l'atmosphère gazeuse. La variation d'intensité du pic exothermique doit faire intervenir un autre phénomène qui doit apparaître uniquement sous atmosphère oxydante. Nous pouvons alors proposer comme interprétation une réaction avec l'oxygène de l'ammoniac dégagé pour donner du monoxyde d'azote (NO) :



Le pic exothermique observé à 450°C sous oxygène correspond alors à l'addition de trois phénomènes : la cristallisation du molybdate de nickel (phénomène exothermique), la désorption d'ammoniac (phénomène endothermique) et l'oxydation de NH_3 en NO en présence d'oxygène. Cette dernière réaction est fortement exothermique, ce qui explique l'importante variation d'intensité du pic lorsque nous changeons l'atmosphère gazeuse de la calcination.

Cette oxydation est toujours permise ($\Delta_R G^0$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -452,9 - 0,089 T$), mais sa cinétique peut être lente aux basses températures et en l'absence de catalyseur.

Il faut donc préciser ce qui pourrait rendre cette réaction observable dans le cas de notre expérience.

1.2.4. Influence du creuset

Une méthode pour obtenir avec un bon rendement (0,98) du monoxyde d'azote à partir de NH_3 et O_2 consiste à se placer à une température élevée (900°C) et à utiliser du platine rhodié comme catalyseur : un temps de contact de 3 millisecondes suffit pour réaliser l'opération [4].

Sachant cela, nous pensons que le creuset de platine utilisé en A.T.D. peut servir de catalyseur à cette réaction et ainsi rendre observable l'oxydation de NH_3 en NO dès 450°C.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons reconduit l'expérience en remplaçant le creuset de platine par un creuset de quartz (figure 6.a.).

Le pic exothermique observé à 450°C est alors de l'ordre de $-60 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ lorsque le creuset est en quartz et de $-120 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ lorsque le creuset est en platine.

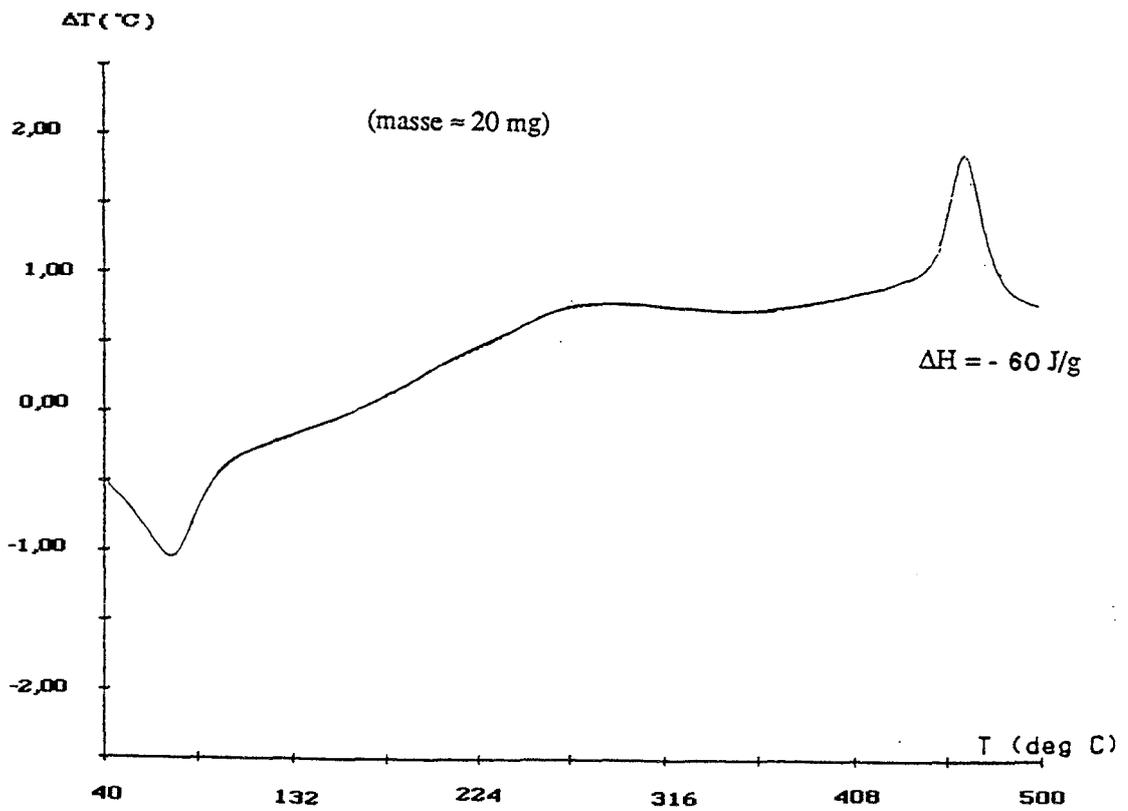


Figure 6.a. : thermogramme de la décomposition du précurseur dans un creuset en quartz sous balayage d'oxygène.

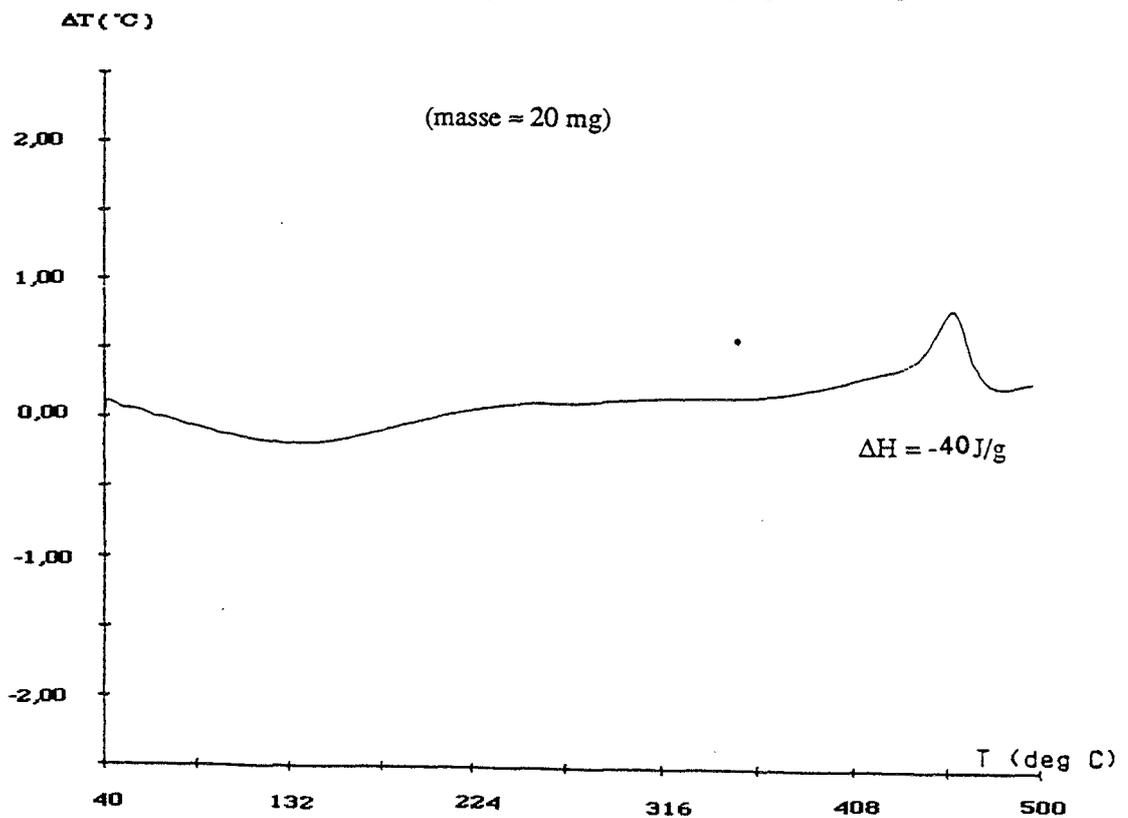


Figure 6.b. : thermogramme de la décomposition du précurseur dans un creuset en quartz sous balayage d'azote.

Si l'échantillon est calciné sous balayage d'azote (figure 6.a.), les résultats sont identiques quelle que soit la nature du creuset ($\Delta H = - 40 \text{ J.g}^{-1}$).

Nous pouvons donc conclure que le creuset de platine catalyse l'oxydation de NH_3 en NO lorsque l'échantillon est placé sous balayage d'oxygène. Les conditions cinétiques ne sont cependant pas optimales et la réaction d'oxydation n'est sans doute que partielle. Quelles que soient les conditions de calcination, nous obtenons du molybdate de nickel phase β à 450°C .

2. Caractérisation du molybdate de nickel "ex ammonium"

Pour la plupart des expériences décrites ci-après, le molybdate de nickel est obtenu après avoir placé le précurseur dans le four de calcination pendant 15 h à 550°C . Après un traitement à cette température, le produit obtenu est bien cristallisé et sa surface spécifique stabilisée par le traitement thermique de longue durée.

2.1. Analyse élémentaire

Les expériences d'analyses élémentaires sont faites au laboratoire d'analyses du C.N.R.S. de Solaize.

Le dosage du nickel et du molybdène se fait par spectrométrie d'émission atomique à plasma. Le dosage de l'oxygène se fait en deux étapes : pyrolyse du produit dans un creuset de graphite et détection par infrarouge du dioxyde de carbone formé par réaction entre le carbone du creuset et l'oxygène du produit analysé. Les résultats sont donnés avec 2 % d'erreur.

Le nombre moyen d'atome d'oxygène présent dans NiMoO_4 "ex ammonium" est estimé à 3,7 au lieu de 4, le nombre de nickel à 0,95 et le nombre de molybdène de 0,97. Le rapport Ni/Mo est alors de 0,98.

Le produit est proche de la stoechiométrie puisque le rapport Ni/Mo est voisin de 1.

2.2. Identification par diffraction des rayons X

Le diffractogramme du molybdate de nickel stoechiométrique "ex ammonium" est obtenu en suivant les conditions expérimentales utilisées pour l'étude du précurseur. La mesure se fait à température ambiante.

Le diffractogramme obtenu présente les raies caractéristiques du molybdate de nickel phase α (figure 7). Le produit a un système cristallin monoclinique ($a = 9,509 \text{ \AA}$, $b = 8,759 \text{ \AA}$, $c = 7,667 \text{ \AA}$, $\beta = 113^\circ$) [9, 10].

Nous rappelons que le molybdate de nickel possède deux phases polymorphiques qui peuvent être distinguées par leur structure cristalline :

- la phase basse température ou phase α qui a la même structure que le $\text{CoMoO}_4 \alpha$ (environnement de l'atome de molybdène octaédrique) ;
- la phase haute température ou phase β qui possède la même structure que le $\text{MnMoO}_4 \alpha$ où l'atome de molybdène a un environnement tétraédrique [11].

2.3. Taille de grain

La taille de grain a été évaluée par microscopie électronique à balayage (figure 8).

Le produit se présente sous forme d'agglomérats de petits bâtonnets d'une longueur maximale de $1 \mu\text{m}$.

2.4. Surface spécifique

La surface spécifique est mesurée par la méthode d'adsorption de gaz. L'appareil utilisé est un B.E.T. de type A.S.A.P. 2010.

Le produit est dégazé pendant une demi heure à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ avant le début de la mesure. La surface spécifique mesurée est d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

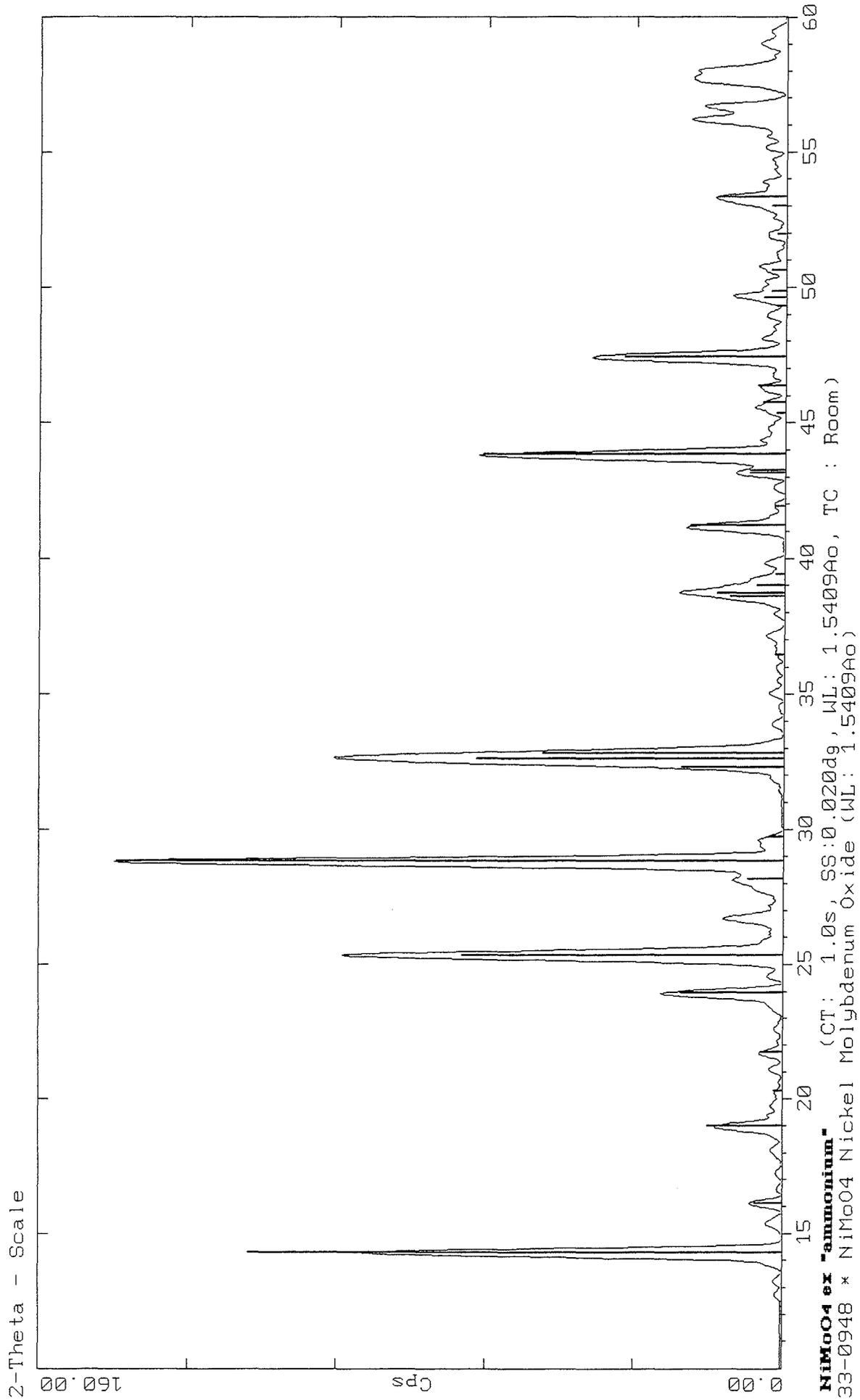


Figure 7 : diffractogramme du molybdate de nickel "ex ammonium".

2.5. Masse volumique

Une valeur moyenne de la masse volumique du produit est calculée à partir de 30 mesures obtenues avec un pycnomètre à hélium. Le résultat donne une masse volumique égale à $4,7074 \text{ g.cm}^{-3} \pm 0,01$.

Connaissant le nombre d'atomes de nickel, de molybdène et d'oxygène déterminé par l'analyse élémentaire, et pouvant calculer le volume de la maille connaissant le système cristallin, nous pouvons déduire la masse volumique :

$$\rho_{\text{th}} = \frac{\text{masse de solide dans la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{Z M}{N V_{\text{maille}}}$$

avec M : masse molaire du produit

Z : nombre de groupements formulaires par maille

V_{maille} : le volume de la maille

N : nombre d'Avogadro

Connaissant :

$$\begin{aligned} V_{\text{maille}} &= a \times b \times c \times \cos(\beta - 90^\circ) \\ &= 587,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

et la masse molaire du molybdate de nickel parfaitement stoechiométrique :

$$M = 218,64 \text{ g}$$

la valeur de la masse volumique théorique est égale à de $4,945 \text{ g.cm}^{-3}$.

La masse volumique calculée à partir d'une masse molaire "expérimentale" déterminée par les résultats d'analyse élémentaire est évaluée à $4,7071 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale obtenue par pycnométrie à hélium.

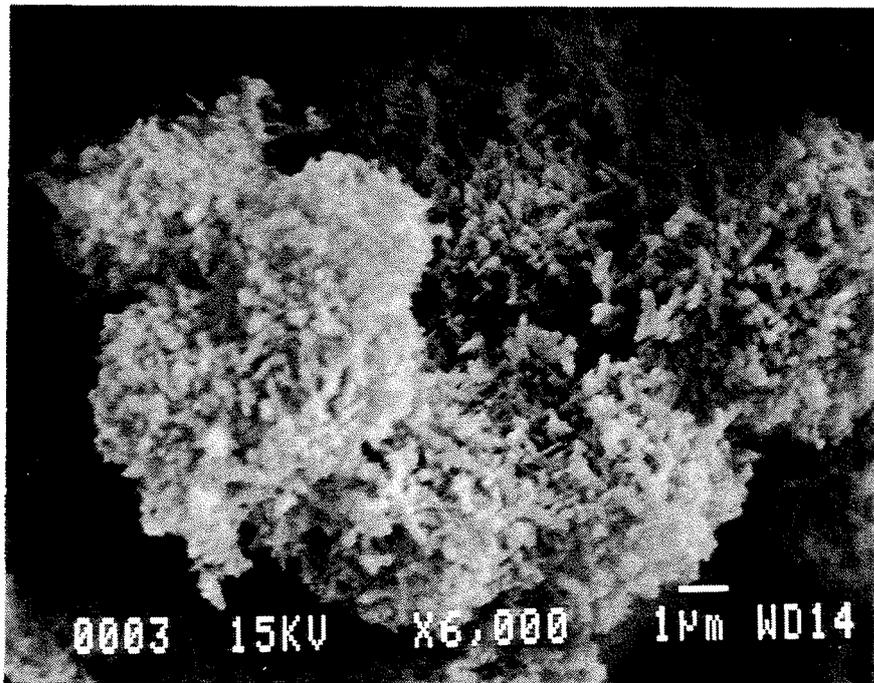


Figure 8 : photographie obtenue par microscopie électronique à balayage du précurseur calciné sous oxygène 15 h à 550°C.

2.6. Analyse thermique

L'étude par A.T.D. de la calcination à 800°C et du refroidissement contrôlé du molybdate de nickel "ex ammonium" (figure 9) permet de mettre en évidence les transitions de phase polymorphique et d'en déterminer les températures et les enthalpies.

Nous remarquons que la transition $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu à une température d'autant plus élevée que nous augmentons le nombre de calcination. La transition inverse, qui a lieu lors du refroidissement se situe à la même température ($T = 170^\circ\text{C}$) quel que soit le cycle.

La transition $\alpha \rightarrow \beta$ est plus difficile à réaliser à chaque cycle.

L'intensité des pics, directement liée à l'enthalpie de transition de phase est de moins en moins forte à chaque calcination supplémentaire (tableau 2).

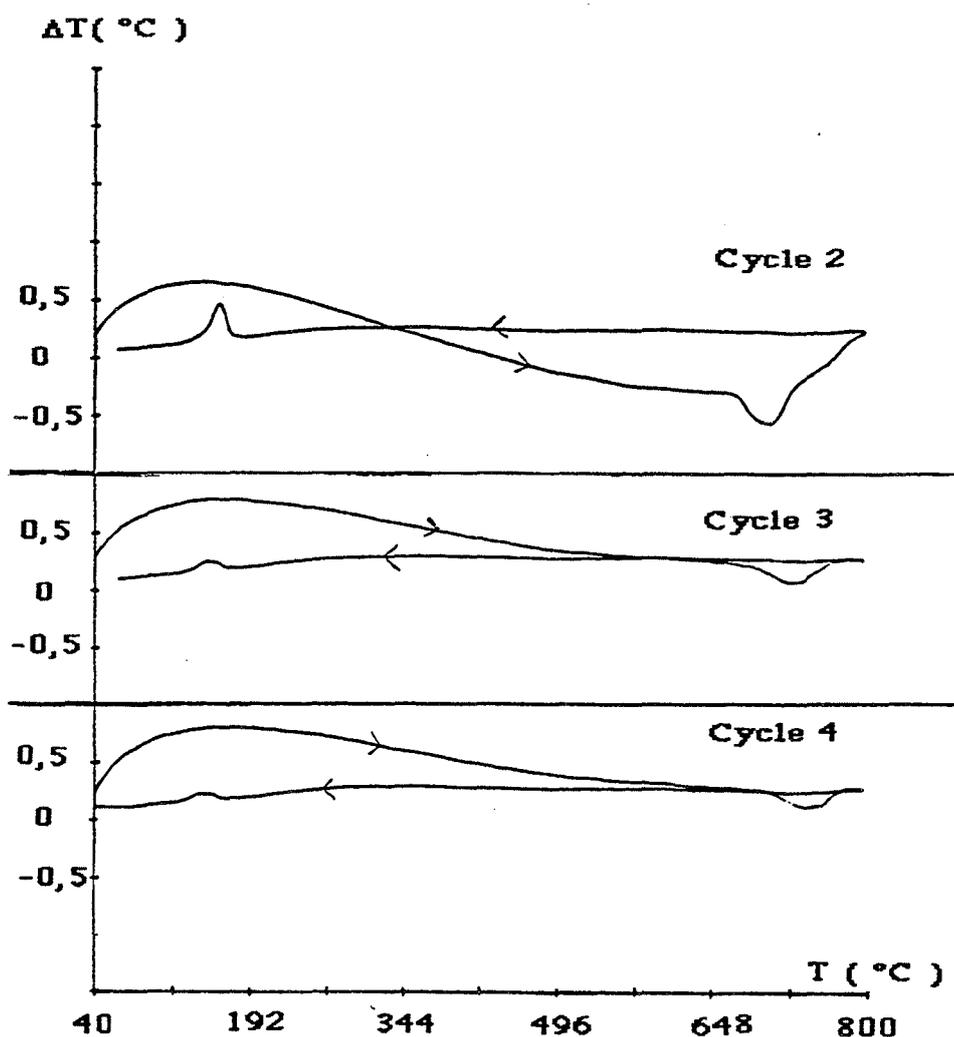


Figure 9 : cycles de montée et descente en température sous balayage d'oxygène, dans un creuset de platine.

	ΔH transition $\alpha \rightarrow \beta$ (J.g ⁻¹)	ΔH transition $\beta \rightarrow \alpha$ (J.g ⁻¹)	T(°C) transition $\alpha \rightarrow \beta$
1er cycle	précurseur \rightarrow NiMoO ₄ β pas de transition $\alpha \rightarrow \beta$	-3	
2ème cycle	24	-5	685
3ème cycle	18	-2	729
4ème cycle	13	-1,5	748

Tableau 2 : températures et enthalpies de transitions polymorphiques.

L'enthalpie de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ diminue à chaque cycle, ce qui laisse penser que la quantité de phase α à transformer en phase β lors de la montée en température diminue à chaque cycle. De même, la quantité de phase β qui se retransforme en phase basse température lors du refroidissement est moindre et l'enthalpie diminue à chaque cycle. La phase β est alors stabilisée à température ambiante.

En effet, une analyse par diffraction des rayons X après le premier, le deuxième et le quatrième cycle met en évidence la présence de phase β stabilisée à température ambiante dans le produit ayant subi quatre cycles de montée en température alors que les diffractogrammes des produits après un ou deux cycles de calcination présentent uniquement les raies caractéristiques de la phase α .

Nous avons vu que lors de la calcination à 800°C, il peut se produire une légère perte de MoO_3 . Cet appauvrissement en MoO_3 étant de plus en plus important au fil des cycles de calcination, le produit devient alors plus riche en nickel. Or, d'après Mazzocchia [12], un enrichissement en nickel favorise la stabilisation de la phase haute température à température ambiante : nos résultats sont donc cohérents avec cette observation. La température des transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ peut également varier en fonction de la température de calcination du précurseur [13].

2.7. Thermoluminescence

Cette technique permet de mettre en évidence les défauts cristallins présents dans le produit étudié [14].

Après avoir déposé par enduction environ 5 mg de la poudre à étudier sur un support en aluminium, l'échantillon est chauffé progressivement pour éliminer le rayonnement de tribo-thermoluminescence.

Le résultat de tribo-thermoluminescence obtenu dans le cas du produit stoechiométrique "ex ammonium" n'est pas exploitable car le signal est peu intense.

L'expérience de thermoluminescence, à proprement parler, consiste à irradier l'échantillon de façon à remplir avec des charges électriques, les pièges de l'édifice cristallin constitués par les défauts.

Le rayonnement choisi doit être suffisamment énergétique, nous avons adopté un rayonnement X ($i = 2 \text{ mA}$, $V = 45 \text{ kV}$ anticathode de tungstène, débit de kerna dans l'air = $0,039 \text{ Gy/min}$). L'irradiation se fait à -196°C et dure une demi-heure (environ $1,2 \text{ Gy}$).

Deux minutes plus tard, une seconde étape consiste à chauffer l'échantillon progressivement jusqu'à 400°C sous air pour libérer les électrons piégés en leur fournissant une énergie thermique croissante.

Les thermogrammes obtenus présentent des pics caractéristiques du nombre et de la profondeur des pièges représentés respectivement par l'intensité du pic et de la température d'apparition de ce pic.

Dans le cas du molybdate de nickel étudié ici, aucun pic de thermoluminescence n'est obtenu. Nous pouvons attribuer cette absence de signal à la présence d'une forte teneur de Ni^{2+} dans la matrice cristalline, ce qui a pour effet l'extinction de toute luminescence. Cet ion est connu comme "centre-poison". Les bandes d'absorption de cet ion sont très larges et couvrent l'UV et le visible.

Cet ion absorbe toute émission, y compris la sienne, de telle façon qu'aucune transition radiative n'a lieu [14].

Les molybdates quand ils ne sont pas associés à des centres poisons donnent un signal en thermoluminescence et ont une bande de transfert de charge qui commence à 300 nm . Par exemple, le molybdate de strontium pur produit une bande d'émission autour de 530 nm [15,16].

2.8. Emission exoélectronique thermostimulée (E.E.T.S.)

L'émission exoélectronique thermostimulée est une méthode qui permet d'étudier les défauts cristallins présents à la surface des solides (couche de 10 nm).

Nous allons par cette technique étudier le molybdate de nickel de façon à caractériser ses défauts cristallins de surface qui peuvent avoir un rôle déterminant dans la catalyse.

Les pièges à électrons responsables de l'E.E.T.S. doivent être proches de la surface, c'est-à-dire à une distance inférieure au libre parcours moyen d'un électron, pour avoir une probabilité non nulle de sortir du cristal.

Plusieurs modèles théoriques proposent des interprétations, nous pouvons les classer en deux catégories :

- les modèles de volume, pour lesquels les pièges de surface sont de même nature que les pièges de volume ;
- les modèles de surface, dans lesquels, seules les couches de sorption à la surface du solide interviennent, le cristal ne jouant que le rôle de substrat.

Le principe de la mesure d'E.E.T.S. consiste à relier le solide étudié à une électrode tandis qu'une autre électrode, située à une certaine distance, est portée à un potentiel positif par rapport à l'échantillon. Avant la mesure, l'échantillon est excité par un rayonnement d'énergie suffisante. Il est ensuite chauffé, et les électrons thermostimulés émis hors du cristal sont accélérés vers l'anode collectrice.

Dans le cas du molybdate de nickel "ex ammonium", un signal très faible et non exploitable est enregistré. Aucun résultat significatif ne sera obtenu pour les autres produits étudiés par la suite.

2.9. Conductivité électrique

Le produit est pastillé et un dépôt d'or est effectué sur les deux faces de la pastille cylindrique laissant la surface latérale non recouverte. (épaisseur moyenne des pastilles : environ 0,75 mm).

Cet or permet d'établir des contacts électriques et soumis à un d.d.p. ($E = 2 \text{ V}$), le produit laisse passer un courant entre les deux électrodes.

L'échantillon est placé sous balayage d'azote dans un four dont la température est fixée à 500°C.

Un courant continu traverse l'échantillon et une valeur de conductance est mesurée [17,18].

Nous étudions la variation de la conductance en fonction de la pression d'oxygène. La conductivité étant le rapport entre la conductance et l'épaisseur de la pastille, la variation de la conductance pourra être assimilée à la variation de conductivité.

La loi d'évolution de la conductance en fonction de la pression partielle d'oxygène permet de conclure si l'échantillon a une conductivité de type p ou de type n, la conductance diminuant lorsque la pression d'oxygène augmente dans un cas de type n et augmentant dans un cas de type p.

Le molybdate de nickel "ex ammonium" présente une conductivité de type p par trou d'électron (h^{\cdot}) déterminée à partir de la loi de variation de la conductivité en fonction de la pression d'oxygène, les équations permettant de la modéliser et les interprétations seront traitées ultérieurement dans un paragraphe regroupant tous les résultats de conductivité (voir Chapitre B, paragraphe II.1.7.).

Après nous être intéressé aux propriétés physico-chimiques du molybdate de nickel stoechiométrique "ex ammonium", nous allons maintenant aborder les propriétés catalytiques du produit en commençant par l'étude cinétique de la déshydrogénation du propane en propène.