1. Du précurseur au molybdate de nickel

.....

1.1. Obtention d'un précurseur

Le précurseur est une poudre de couleur bleue précipitée de la manière suivante : à 250 ml d'une solution aqueuse riche en acide oxalique, de l'heptamolybdate d'ammonium ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$) est ajouté de façon à obtenir une concentration 0,14 M en molybdène. Une quantité de nitrate de nickel permettant d'obtenir en solution un rapport atomique Ni/Mo égal à 1, est introduite dans le mélange à température ambiante. La solution est alors chauffée sous vide jusqu'à 40°C pour l'évaporer, avec une vitesse de montée en température contrôlée et lente.

La précipitation commence dès 40°C et augmente au fur et à mesure que l'eau s'évapore. Après l'élimination totale de l'eau, le précipité est étuvé 15 h à 120°C. Nous l'appellerons "précurseur oxalate".

1.2. Caractérisation

1.2.1. Identification par diffraction de rayons X

Le diffractogramme de ce "précurseur oxalate" (figure 19) ne correspond à aucune référence du fichier JCPDS et ne peut permettre une identification du produit.

Toutefois quelques raies correspondent à celles de l'oxalate de nickel hydraté $<NiC_2O_4$, $2H_2O>$. Les raies non indexées sont superposables à celles d'un produit obtenu par précipitation à partir d'une solution oxalique d'heptamolybdate d'ammonium ne contenant pas de nitrate de nickel. Ce produit n'est pas l'oxalate de molybdène connu et répertorié $<Mo(C_2O_4)_3>$. Nous appellerons ce produit inconnu "précurseur Mo-oxalate".

Ainsi, le précurseur oxalate est constitué de deux solides :

- $<NiC_2O_4, 2H_2O>,$
- précurseur "Mo oxalate".



Figure 19 : diffractogramme du précurseur "oxalate".

72

1.2.2. Evolution thermique du précurseur du molybdate de nickel stoechiométrique obtenu par voie "oxalate"

Le précurseur étant un mélange d'oxalate de nickel et du produit contenant du molybdène obtenu par voie "oxalate", nous étudions tout d'abord l'évolution thermique de ces deux composés pour faciliter l'interprétation des résultats que nous obtiendrons lors de l'étude du précurseur.

1.2.3. Evolution thermique de l'oxalate de nickel dihydraté

* décomposition sous oxygène

Une étude de la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté, par A.T.G. couplée à un spectromètre de masse (figure 20), met en évidence à 250°C une perte d'eau (masse 18) correspondant à 20 % de la masse initiale, qui conduit à la formation de l'oxalate de nickel anhydre. A 350°C, la décomposition de l'oxalate de nickel en oxyde de nickel (NiO) est observée grâce à une perte simultanée de CO_2 (masse 44) et de CO (masse 28) entraînant une variation de masse de 40 % de la masse d'oxalate de nickel.

L'expérience est conduite à pression atmosphérique sous balayage d'un mélange de 95 % d'hélium, 5 % d'oxygène, avec une vitesse de montée en température de 20°C.min⁻¹.

Dans ces conditions, la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté s'écrit en deux étapes suivies par une oxydation partielle du CO en CO_2 :

$$\langle \text{NiC}_2 \text{O}_4, 2\text{H}_2 \text{O} \rangle \stackrel{250^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{NiC}_2 \text{O}_4 \rangle + 2 [\text{H}_2 \text{O}_2 \text{O}_4 \rangle$$

 $\langle \text{NiC}_2 \text{O}_4 \rangle \stackrel{350^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{NiO} \rangle + \text{CO}_2 + \text{CO}$
 $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$

L'effet thermique (figure 21) accompagnant la première étape se traduit en A.T.D. par un pic endothermique dû à la désorption de l'eau. La deuxième étape produit un signal exothermique résultant de la désorption de CO et CO₂ (phénomène endothermique) et de l'oxydation de CO et CO₂ (phénomène fortement exothermique, $\Delta H^0_{CO \rightarrow CO_2} = -284$ kJ mol⁻¹ à 600 K).



sous balayage d'oxygène par A.T.G.-D.S.C.

L'étude de la décomposition du NiC₂O₄, 2H₂O sous air par diffractométrie de rayons X à haute température confirme le mécanisme proposé avec $\varepsilon = 1/2$.

* décomposition sous azote

En l'absence d'oxygène, la deuxième étape de la décomposition est observée à 400°C. Elle entraîne une variation de masse de 44 % et produit un mélange, identifié par diffraction des rayons X, d'oxyde de nickel (NiO) et de nickel en proportion presque égale. Nous écrivons dans ce cas là, deux réactions [26] pour décrire cette étape :

$$\langle \text{NiC}_2 \text{O}_4 \rangle^{400^{\circ}\text{C}} = \langle \text{NiO} \rangle + \text{CO}_2 + \text{CO}$$

$$\frac{1}{2} \left(\langle \text{NiO} \rangle + \text{CO} \stackrel{400^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{Ni} \rangle + \text{CO}_2 \right)$$

Une étude des phénomènes thermiques (figure 22) accompagnant la décomposition du NiC_2O_4 , $2H_2O$ sous azote montre que la perte d'eau observée à 270°C est endothermique, comme dans le cas de la décomposition sous O_2 . Deux pics endothermiques de faible intensité sont enregistrés autours de 400°C et peuvent correspondre aux pertes de CO et CO₂.

Une étude par diffractométrie des rayons X à haute température sous balayage de N_2 montre que l'oxyde de nickel n'est visible qu'à une température de 500°C. Nous pensons qu'endeçà de cette température, il est présent sous forme amorphe.

Le mécanisme de décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté sous azote peut s'écrire avec deux réactions en chaîne, suivies de deux étapes en parallèle décrivant l'évolution de NiO amorphe :

$$\langle \text{NiC}_{2}\text{O}_{4}, 2\text{H}_{2}\text{O} \rangle \stackrel{270^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{NiC}_{2}\text{O}_{4} \rangle + 2[\text{H}_{2}\text{O}]$$
$$\langle \text{NiC}_{2}\text{O}_{4} \rangle \stackrel{400^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{NiO} \rangle_{\text{amorphe}} + \text{CO} + \text{CO}_{2}$$
$$\langle \text{NiO} \rangle_{\text{amorphe}} + \text{CO} \stackrel{400^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{Ni} \rangle + \text{CO}_{2}$$
$$\langle \text{NiO} \rangle \stackrel{500^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{NiO} \rangle$$



Figure 22 : étude de la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté sous balayage d'azote par A.T.G.-D.S.C.

1.2.4. Evolution thermique du précurseur "Mo-oxalate"

* décomposition sous oxygène

Une étude du produit par A.T.G. et spectromètre de masse couplés (figure 23) permet d'identifier les gaz qui désorbent lors des quatre pertes de masse observées au cours de sa décomposition sous balayage d'un mélange de 95 % d'hélium et 5 % d'oxygène. A 120°C, une déshydratation correspondant à 2,2 % de variation de masse est enregistrée, suivie de 6 % de perte de masse accompagnée d'une désorption de CO₂ et de CO à 170°C. A 275°C, la désorption simultanée de CO₂, CO et H₂O représente une perte de masse de 39 % et la dernière variation de masse enregistrée vers 375°C (1,8 %) correspond à une perte de CO et CO₂. Les pertes de CO₂ et CO sont toujours simultanées. Après décomposition, le produit obtenu est identifié par rayons X comme de l'oxyde de molybdène (MoO₃).

La première perte de masse correspond à la désorption de 0,4 mole d'eau, la deuxième à 0,25 mole de CO_2 et de CO, la troisième à 0,7 mole de CO_2 et CO, accompagnée de 3,3 mole d'eau, la dernière à 0,05 mole de CO et CO_2 .



Nous pouvons déterminer ainsi la formule du produit initial :

$$MoO_2(C_2O_4), 3,7H_2O$$

Certains auteurs ont préparés d'autres types de complexes à base de molybdène et d'acide oxalique [27,28].

La décomposition du produit que nous avons préparé peut être décrite par les réactions bilans :

$$MoO_{2}(C_{2}O_{4}), 3,7H_{2}O \stackrel{120^{\circ}C}{=} MoO_{2}(C_{2}O_{4}), 3,3H_{2}O + 0,4 [H_{2}O]$$
$$MoO_{2}(C_{2}O_{4}), 3,3H_{2}O \stackrel{170^{\circ}C}{=} MoO_{2,25}(C_{2}O_{4})_{0,75}, 3,3H_{2}O + 0,25 CO + 0,25 CO_{2}$$

$$MoO_{2,25}(C_2O_4)_{0,75}, 3,3H_2O \stackrel{275 \circ C}{=} MoO_{2,95}(C_2O_4)_{0,05} + 0,7CO_2 + 0,7CO + 3,3H_2O$$

$$MoO_{2,95}(C_2O_4)_{0,05} \stackrel{375^{\circ}C}{=} MoO_3 + 0,05 CO + 0,05 CO_2$$

$$\operatorname{CO} + \frac{1}{2}\operatorname{O}_2 = \operatorname{CO}_2$$

Sous oxygène pur, la variation de masse observée à 350°C est très faible.

Les phénomènes thermiques (figure 24) qui accompagnent les trois premières réactions sont faiblement endothermiques et la dernière réaction est accompagnée d'un effet exothermique.

Cet effet thermique est la résultante de deux phénomènes, la désorption d'une très faible quantité de CO et de CO_2 (phénomène endothermique) et un phénomène exothermique que nous attribuons à la cristallisation du MoO₃.



L'étude par diffraction de rayons X haute température de la décomposition sous air du produit permet d'observer les raies caractéristiques du précurseur jusqu'à 250°C. A partir de cette température, le produit devient amorphe puis commence à cristalliser sous forme d'oxyde de molybdène (MoO₃) dès 350°C ; à 400°C l'oxyde de molybdène est complètement cristallisé.

* décomposition sous azote

Lorsque la décomposition du produit se fait sous balayage d'azote pur, la dernière variation de masse est observée à 390°C, représente 1,8 % de la masse initiale et elle est accompagnée d'un phénomène thermique bien marqué (figure 25).

Les autres variations de masse et phénomènes thermiques observées avant 300°C sont identiques à ceux enregistrés lors de la décomposition sous oxygène.



Le diffractogramme du produit recueilli en fin de décomposition sous azote présente les raies caractéristiques du dioxyde de molybdène (MoO_2) [29]. Le molybdène est au degré d'oxydation IV. L'analyse par diffraction de rayons X haute température montre que le produit chauffé sous balayage d'azote conserve la structure du précurseur jusqu'à 250°C puis devient

amorphe. Nous observons à partir de 400°C, un mélange de MoO_2 et de Mo_4O_{11} , où le molybdène a un degré d'oxydation proche de 4 :

$$\langle Mo_4O_{11} \rangle = \langle MoO_3 \rangle_3 + \langle MoO_2 \rangle$$

Nous pouvons écrire Mo₄O₁₁ sous la forme MoO_{2.75} [30].

En absence d'oxygène, le molybdène initialement de degré VI passe à un degré 5,5 pour finir à un degré IV.

1.2.5. Evolution thermique d'un mélange 50 % en poids de l'oxalate de nickel et du précurseur "Mo-oxalate"

L'étude conduite par diffraction de rayons X haute température permet d'observer que les produits mélangés se comportent comme les produits purs et les transitions sont observées pour les mêmes températures.

Une analyse de ce mélange par A.T.G. et spectromètre de masse couplés met en évidence une perte de H_2O , CO_2 et CO à 230°C puis une perte de CO_2 et de CO à 350°C conduisant à un mélange NiO, MoO₃.

1.2.6. Evolution thermique du "précurseur oxalate" pour donner du NiMoO₄

* décomposition sous oxygène

L'étude de la décomposition du précurseur "oxalate" sous balayage de 95 % d'hélium et 5 % d'oxygène, par A.T.G. et spectromètre de masse couplés (figure 26) met en évidence les mêmes variations de masse que pour le mélange étudié précédemment.

Une mole de précurseur perd : 1,7 mole d'eau à 60°C, puis 4,9 moles d'eau et 0,9 mole de CO₂ et CO à 240°C et enfin 1,1 mole de CO₂ et de CO à 360°C.



Au vu des résultats de la diffraction de rayons X et du bilan massique précédent, nous proposons pour le précurseur oxalate la formule suivante :

Nous pouvons écrire le mécanisme de décomposition du précurseur oxalate sous faible pression d'oxygène :

$$\langle MoO_2C_2O_4, 4, 6H_2O \rangle \stackrel{60^{\circ}C}{=} \langle MoO_2C_2O_4, 2, 9H_2O \rangle + 1,7[H_2O]$$

$$\langle \text{NiC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O} \rangle \stackrel{260^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{NiC}_2\text{O}_4 \rangle + 2[\text{H}_2\text{O}]$$

 $\langle MoO_2C_2O_4, 2,9 H_2O \rangle \stackrel{240^{\circ}C}{=} \langle MoO_{2,9} (C_2O_4)_{0,1} \rangle + 2,9 [H_2O] + 0,9 CO_2 + 0$

$$\langle \text{NiC}_2\text{O}_4 \rangle \stackrel{360^{\circ}\text{C}}{=} \langle \text{NiO} \rangle + \text{CO}_2 + \text{CO}_2$$

$$\langle MoO_{2,9}(C_2O_4)_{0,1} \rangle \stackrel{360^{\circ}C}{=} \langle MoO_3 \rangle + 0.1 CO_2 + 0.1 CO$$

 $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$

L'étude de la décomposition du précurseur "oxalate" sous air par diffraction de rayons X haute température (figure 27), montre l'apparition du mélange NiO-MoO₃ dès 350°C. A 400°C, une faible quantité de NiMoO₄ β apparaît. Cette quantité augmente avec la température et la durée du traitement :

$$\langle \text{NiO} \rangle + \langle \text{MoO}_3 \rangle^{\text{T} > 400^{\circ}\text{C}} = \langle \text{NiMoO}_4 \rangle \beta$$

Les résultats obtenus par diffractométrie des rayons X à haute température sont confirmés par l'analyse infrarouge de produits calcinés dans un four à 350°C, 450°C et 550°C sous air pendant 15 h et refroidis à température ambiante.

Pour le produit calciné à 550°C pendant 15 h, les bandes d'absorption caractéristiques de la phase NiMoO₄ β haute température sont observées (800, 890 cm⁻¹) ainsi que celles de la phase basse température (625, 930, 960 cm⁻¹). Les bandes du MoO₃ (640, 890 et 1000 cm⁻¹) ne sont pas présentes (figure 28).

Les produits calcinés à 450°C (figure 29) et 350°C (figure 30) pendant 15 h, contiennent encore du MoO₃ car la température de calcination n'est pas suffisamment élevée pour permettre l'accomplissement total de la réaction solide-solide : $\langle NiO \rangle + \langle MoO_3 \rangle \rightarrow \langle NiMoO_4 \rangle \beta$.

Les bandes d'adsorption du NiO ne sont pas observées car elles apparaissent vers 465 cm⁻¹.

L'étude du refroidissement d'un produit calciné 15 h par diffraction de rayons X haute température ne permet pas d'observer la transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$. La transition de phase se produit environ une heure après l'arrêt total du chauffage et le retour à température ambiante.



Figure 27 : étude par diffraction des rayons X à haute température de la décomposition du précurseur "oxalate".



Figure 28 : analyse IR du produit obtenu après calcination à 550°C pendant 15 h du précurseur "oxalate".



Figure 29 : analyse IR du produit obtenu après calcination à 450°C pendant 15 h du précurseur "oxalate".



Figure 30 : analyse IR du produit obtenu après calcination à 350°C pendant 15 h du précurseur "oxalate".



d'oxygène.

Les phénomènes thermiques qui accompagnent les pertes de masse successives (figure 31) peuvent être expliqués par les interprétations proposées lors de l'étude de la décomposition de l'oxalate de nickel et du précurseur "Mo-oxalate" pris séparément.

* décomposition sous azote

L'étude de l'influence de l'atmosphère gazeuse conduit à des conclusions identiques à celles obtenues pour les produits étudiés séparément. Les variations de masse et effets thermiques observés en-deçà de 300°C sont les mêmes quelle que soit l'atmosphère. La dernière réaction a lieu respectivement à 365 et 395°C si la décomposition se fait sous oxygène ou sous azote (figure 32). Sous oxygène, la variation de masse est accompagnée d'un effet exothermique.



Figure 32 : A.T.G.-D.S.C. de la décomposition sous balayage d'azote.

2. Caractérisation du molybdate de nickel "ex oxalate"

.....

Le produit que nous caractérisons est le molybdate de nickel obtenu après 15 h de calcination à 550°C sous air du précurseur oxalate.

2.1. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses indiquent 1,01 atome de nickel ; 0,98 atome de molybdène et 3,76 atomes d'oxygène. Le rapport atomique Ni/Mo est proche de la stoechiométrie : il est de 1,03.

2.2. Identification par diffraction des rayons X

Le molybdate de nickel "ex oxalate" présente principalement les raies caractéristiques du NiMO₄ α et une faible quantité de phase β .

Nous pouvons estimer la fraction molaire de phase β en mesurant le rapport des intensités de la raie principale de la phase β et de la phase α ($I_{\beta}/I_{\alpha} = 0.05$), sachant que la fraction molaire de phase β , x_{β} , est égale à :

$$\mathbf{x}_{\beta} = \frac{\frac{\mathbf{I}_{\beta}}{\mathbf{I}_{\alpha}}}{\frac{\mathbf{I}_{\beta}}{\mathbf{I}_{\alpha}} + \frac{\mathbf{I}_{\beta}^{0}}{\mathbf{I}_{\alpha}}}$$

avec : I_{α}^{0} : intensité de la raie principale de la phase α pure I_{β}^{0} : intensité de la raie principale de la phase β pure.

Le détail des calculs est développé en Annexe 6 et le rapport $I_{\beta}^{0}/I_{\alpha}^{0}$ est estimé à 1,9. Nous calculons x_β égal à 0,025.

2-Theta - Scale

ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE 24-Mar-1995 10:50



88

2.3. Taille de grain

Le produit est formé d'agglomérats de cubes d'arête égale à 1 μ m (figure 34).



Figure 34 : photographie du molybdate de nickel "ex oxalate" par microscopie électronique.

2.4. Surface spécifique

La surface spécifique du NiMoO₄ obtenu après 15 heures de calcination à 550°C du précurseur oxalate, mesurée après 1/2 h de dégazage sous vide à 80°C est égale à 9 m².g⁻¹.

2.5. Masse volumique

La valeur expérimentale calculée à partir de 30 mesures pycnométriques est égale à $4,9077 \pm 0,0820$ g.cm⁻³. La valeur estimée à partir de la composition atomique mesurée et des considérations cristallographiques vaut 4,8302 g.cm⁻³.

2.6. Thermoluminescence

Dans les conditions opératoires précisées lors de l'étude de NiMoO₄ "ex ammonium", un faible signal de thermoluminescence est obtenu pour le molybdate de nickel "ex oxalate" alors qu'aucun signal n'a été enregistré pour le molybdate de nickel "ex ammonium" (figure 35) et ceci malgré la présence de nickel, "centre poison" de luminescence.



Figure 35 : thermogramme du produit "ex oxalate".

Nous ne pouvons interpréter l'origine de ces pics. Une analyse spectrale du signal apporterait un complément utile, mais la faible intensité des signaux ne permet pas une telle détermination.

2.7. Résultats de conductivité électrique

Le molybdate de nickel stoechiométrique "ex oxalate" présente une conductivité électronique de type n.

Nous remarquons que ces résultats diffèrent de ceux obtenus sur le molybdate de nickel stoechiométrique "ex ammonium".

2.8. Résultats catalytiques

Les mesures sont conduites dans les conditions décrites lors de l'étude cinétique (A.II.1.1.) avec 0,5 g de catalyseur obtenu après 2 h de calcination des précurseurs à 550°C sous air ($S_{g_{NiMoO_4} \text{ "ex oxalate"}} \approx 11,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Les essais catalytiques sont conduits à 500°C.

Les résultats de conversion en propane et sélectivité en propène, CO, CO_2 et acroléine obtenus pour les molybdates de nickel stoechiométriques "ex oxalate" et "ex ammonium" sont présentés dans le tableau 9 :

	Conversion %	Sélectivité %			
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	co	CO ₂	C ₃ H ₄ O
NiMoO₄ "ex ammonium" phase α	14,7	50,6	25,1	22,3	1,7
NiMoO ₄ "ex oxalate" phase α + faible quantité β	16,7	56,1	26	13,8	3,7

Tableau 9 : comparaison des résultats catalytiques obtenus pour lescatalyseurs stoechiométriques.

Dans un premier temps, nous observons que le molybdate de nickel "ex oxalate" donne de meilleurs résultats quant à la conversion en propane et à la sélectivité en propène, et ceci avec une surface spécifique environ cinq fois plus faible ($S_{g_{NiMoO_4} "ex ammonium"} \approx 50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $S_{g_{NiMoO_4}"ex oxalate"} \approx 11,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Dans le cas du produit "ex oxalate", la valeur de sélectivité en propène est plus importante peut-être grâce à la présence de phase β stabilisée à température ambiante ($I_{\beta}/I_{\alpha} = 0,1$ et $x_{\beta} = 0,05$). Par contre, la phase β est moins active et nous devrions observer une conversion plus faible avec un produit contenant un peu de phase β qu'avec un produit cristallisé totalement en phase α . Au contraire, les valeurs de conversion obtenues avec le produit contenant de la phase β sont plus fortes.

Le molybdate de nickel "ex oxalate" semble être un meilleur catalyseur bien que sa surface spécifique soit faible.

Nous allons calculer les constantes cinétiques (mol.Pa⁻¹.s⁻¹.m⁻²) des vitesses mesurées pour chaque produit et les comparer (tableau 10).

Nous avons vu que nous pouvions calculer la constante cinétique de la réaction sachant que :

$$k_1 \text{ ou } k_2 K_1 K_4 = \frac{-\ln\left(1 - a \frac{RT}{q}\right)}{\beta L}$$

avec:
$$a = \Re_{L} / P_{C_{3}H_{8}}(0),$$

$$\beta = \frac{S_g \rho_S \tau_1 (1 - \phi) A_0 RT}{q}$$

 \mathfrak{R}_{L} étant la vitesse globale de formation du propène en mol.s⁻¹.

$$\begin{split} P_{C_{3}H_{g}}(0) &= 15.10^{3} \text{ Pa} \\ \rho_{s} &\approx 5.10^{6} \text{ g.m}^{-3} \\ \tau_{1} &= 0,031 \quad \text{avec} \quad \text{une} \quad \text{masse} \quad \text{de} \\ &\quad \text{catalyseur} = 0,5 \text{ g} \\ (1 - \phi) &= 0,7 \\ A_{0} &= 7,85.10^{-5} \text{ m}^{2} \\ R &= 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ T &= 500^{\circ}\text{C} = 773 \text{ K} \\ q &= 4,16.10^{-6} \text{ m}^{3}.\text{s}^{-1} \\ S_{g} : \quad \text{surface spécifique variable suivant} \end{split}$$

 $_{g}$. surface specifique variable survain le produit (m².g⁻¹).

	R _L (mol.s ⁻¹)	S _g (m ² .g ⁻¹)	$k_1 \text{ ou } k_2 K_1 K_4$ (mol.Pa ⁻¹ .s ⁻¹ .m ⁻²)
NiMoO ₄ "ex ammonium"	2,07.10-6	50	3,64.10 ⁻¹²
NiMoO ₄ "ex oxalate"	2,6.10 ⁻⁶	11,8	20.10-12

Tableau 10 : constantes cinétiques des catalyseurs stoechiométriques.

La constante cinétique du molybdate de nickel "ex oxalate" est environ six fois plus forte que celle du molybdate de nickel "ex ammonium".

Le produit "ex oxalate" est un catalyseur plus performant que le produit obtenu par voie "ammonium", sa très haute vitesse spécifique permettant de compenser les effets d'une faible surface spécifique.

Nous remarquons qu'une différence de propriétés physico-chimiques entre les deux produits est à mettre en parallèle avec cette différence de performances catalytiques : en effet, le produit "ex oxalate", bon catalyseur, présente une conductivité de type n alors que le produit "ex ammonium", catalyseur médiocre, présente une conductivité de type p.

- **B.** Influence de la non-stoechiométrie du molybdate de nickel sur ses propriétés physico-chimiques
- I. Caractérisation de molybdates de nickel surstoechiométriques en nickel préparés par la voie "ammonium"

1. Du précurseur au molybdate de nickel

.....

1.1. Obtention d'un précurseur

Le précurseur est une poudre verte obtenue par précipitation dans les conditions suivantes : les composés de départ sont le nitrate de nickel hydraté et l'heptamolybdate d'ammonium.

De l'heptamolybdate d'ammonium est dissout dans 800 ml d'eau distillée de façon à obtenir une concentration 0,25 M en molybdène, la solution est chauffée à 85°C. Le pH est ajusté avec de l'ammoniaque pour atteindre un rapport NH_2/Mo égal à 1,5. Une solution 0,25 M en nitrate de nickel chauffé à 85°C y est ajoutée avec une vitesse de 7 ml.min⁻¹. Un précipité est immédiatement formé et le pH chute après une heure de 8,48 à 7,09 [1, 2].

Le produit est filtré à chaud pendant environ 30 min, lavé avec de l'eau à 90°C puis séché dans une étuve à 120°C pendant 15 h.

Le pH étant supérieur à 6 pendant la précipitation, deux réactions peuvent avoir lieu avec les ions Ni²⁺, MoO₄²⁻ contenus dans la solution aqueuse et ammoniacale (Annexe 1).

$$\operatorname{Ni}_{\operatorname{aq}}^{2+} + \operatorname{MoO}_{4}^{2-} \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} \operatorname{NiMoO}_{4} \operatorname{s}$$

$$Ni_{aq}^{2+} + 2 OH_{aq}^{-} \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Ni (OH)_2 s$$

Dans ces conditions, nous pouvons nous attendre à obtenir un précurseur légèrement surstoechiométrique en nickel [2].

1.2. Caractérisation

1.2.1. Identification par diffraction des rayons X

Le diffractogramme du précurseur (figure 36) présente des raies indexées par Astier [31]. La formule qu'il propose est :

$$(NH_{4}^{+})_{2} Ni_{4}Mo_{5}O_{20} (NH_{3})_{3}^{2-}$$

Le rapport atomique Ni/Mo est égal à 0,8.

Pezerat [32] indique que les molybdates de nickel hydratés ont un système cristallographique triclinique et traite les problèmes de non stoechiométrie pouvant être observés pour ces produits.

Nous allons maintenant étudier l'évolution thermique du précurseur pour déterminer sa formule réelle, en évaluant les quantités d'eau et d'ammoniac présentes.

1.2.2. Evolution thermique

L'étude que nous avons menée par A.T.D. (figure 37.a.) (creuset de platine, balayage d'azote à pression atmosphérique) met en évidence un pic endothermique unique, intense entre 385°C et 470°C.

Le pic correspond à une perte de masse de 13,75 % enregistrée par A.T.G. (figure 37.b.) dans la même zone de température.

Une mesure faite par A.T.G. et D.S.C. couplées confirment la simultanéité des deux phénomènes.

Les gaz dégagés lors de la décomposition du précurseur sont analysés par thermodésorption (figure 37.c.). L'eau (masse 18) et l'ammoniac (masses 17 et 16) sont détectés en grande quantité entre 345°C et 475°C, avec une quantité d'ammoniac apparaissant supérieure à celle de l'eau. Aucun autre gaz n'a pu être mis en évidence.















Figure 37.c. : decomposition du precurseur surstoechlomen que e nickel étudié par thermodésorption.