



**HAL**  
open science

# Étude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O

Galliez Kévin

► **To cite this version:**

Galliez Kévin. Étude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O. Matériaux. Université de Nantes, 2012. Français. NNT: . tel-00763925

**HAL Id: tel-00763925**

**<https://theses.hal.science/tel-00763925>**

Submitted on 11 Dec 2012

**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.

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ÉCOLE DOCTORALE MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2012

# Étude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

---

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie

Spécialité : Science des matériaux

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Kévin GALLIEZ**

*Le 2 octobre 2012, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs	Mme. Sophie CASSAIGNON, Maître de conférences, Université de Paris VI M. Michel LATROCHE, Directeur de recherche, CNRS, Thiais
Examineurs	Mme Elisa LEONI, Docteur, AREVA NC-TNI M. Guy OUVRARD, Professeur des Universités, Université de Nantes M. David LAMBERTIN, Docteur, CEA Marcoule M. Philippe DENIARD, Directeur de Recherche, CNRS, Nantes
Invité	M. Stéphane JOBIC Directeur de Recherche, CNRS, Nantes

*Directeur de thèse : M. Philippe DENIARD*



## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout premièrement mes deux encadrants de thèse, David LAMBERTIN, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse au laboratoire L2ED/LP2C du CEA, et Philippe DENIARD, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe MIOPS de l'IMN. Le suivi et l'encadrement dont ils ont fait preuve durant ma thèse furent de précieux alliés tout au long de ces 3 ans et je les en remercie encore pour ça.

Je remercie également Florence BART et Stéphane JOBIC pour leurs conseils avisés et le suivi qu'ils ont apporté durant la thèse. Elisa LEONI est également remerciée pour ses conseils et la contribution qu'elle a apportée au développement du piègeur lors de la thèse.

Que Sophie CASSAIGNON, Maître de conférences à l'Université de Paris VI, et Michel LATROCHE, Directeur de recherche au CNRS de Thiais, soient remerciés pour avoir accepté d'être rapporteurs et pour l'intérêt qu'ils ont porté sur le sujet de thèse. J'exprime également toute ma gratitude à Guy OUVRARD, Professeur des Universités à l'Université de Nantes et Directeur de l'IMN pour avoir présidé le jury de thèse et pour m'avoir permis d'intégrer l'IMN.

Je remercie le Service des Procédés de Décontamination et d'Enrobage et le Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires pour leur accueil.

Je remercie aussi AREVA pour le financement de la thèse via le programme AREVA Grant.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont collaborées de près ou de loin à ma thèse. Je pense notamment à Christophe PAYEN pour les analyses de magnétométrie et Pierre-Emmanuel PETIT pour la mise en place de l'analyse PDF à l'IMN. Arnaud POULESQUEN est également remercié pour ses conseils et l'aide qu'il m'a apporté sur la compréhension du piégeage. Sont également remerciées Véronique LABED et Adeline DANNOUX-PAPIN pour leur aide et leur contribution à l'étude du piègeur. Je remercie aussi Renaud PODOR pour les analyses MEB à l'ICSM. Pardon enfin à toutes les personnes que je ne cite pas et sans qui le contenu scientifique de cette thèse ne serait pas celui présenté dans ce manuscrit.

Passons aux choses sérieuses maintenant. Je remercie tout d'abord les équipes de l'IMN et du CEA pour leur l'accueil. Khadija, Adèle, merci pour mon intégration au sein de l'équipe de l'IMN, et pour votre l'aide que vous m'avez apporté le jour J. Merci à toi Mouhamad, pour



avoir été présent mes deux premières années, m'avoir conseillé et soutenu, merci ensuite à Driesche pour avoir pris le relais, malgré les coups de Nerf<sup>®</sup> que j'ai pris en pleine tête. Mattew, merci à toi pour ton aide lors de mes déplacements à Nantes et pour les parties de Borderland, même si c'était sur Xbox... Merci aussi à Adrien B., Marilynne et Karine pour votre aide quotidienne au laboratoire. Je n'oublie pas non plus tous les stagiaires qui se sont succédés au CEA et qui ont enrichi la vie du labo : Isabelle (stagiaire multi-fuseaux horaires), Pauline, Axel, Nathalie, Sophie, Joana, Matthieu, Paul et Georges (???) ... Merci aux membres du LP2C : Adrien (Colosse), Thomas, Pierre, Anne, Denise, Véronique P., Fabien, David C., Céline, Thierry, Pascal et Jennifer. Bien évidemment, je n'oublie pas les autres thésards et je les remercie pour leur sympathie et leur présence au labo, Emilie, Prune, J-B, Ali et tout particulièrement Cédric, en qui j'ai trouvé un acolyte de choc (que la force soit avec toi pour très longtemps !!).

N'ayant pas pu rédiger ma thèse sous la forme d'une bande-dessinée, voilà tout de même un petit dessin qui résume très bien mes 3 ans de thèse (comprendra qui pourra).



## TABLE DES MATIÈRES

I.	Chapitre I : Introduction et contexte .....	1
1.	Introduction .....	5
2.	Dangerosité de l'hydrogène.....	6
2.1.	Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène .....	7
2.2.	Le risque hydrogène .....	7
2.3.	Le risque hydrogène dans le cadre du nucléaire.....	10
3.	Le colis de déchets et ses spécificités.....	11
3.1.	Origine de l'hydrogène dans le colis.....	11
3.2.	Performances d'un piègeur pour une utilisation en transport.....	12
4.	L'élimination du risque hydrogène .....	13
4.1.	L'élimination chimique de l'hydrogène .....	14
4.1.1.	Les hydrures métalliques.....	14
4.1.2.	Les piègeurs organiques.....	14
4.1.3.	Les piègeurs à base d'oxydes minéraux.....	15
4.2.	Sélection d'un piègeur pour un piégeage irréversible de l'hydrogène .....	16
5.	Conclusion.....	17
6.	Bibliographie.....	19
II.	Chapitre II : Etude bibliographique.....	23
1.	Description des oxydes de manganèse et de leur utilisation .....	27
1.1.	L'effet Jahn-Teller.....	27
1.2.	Description des phases connues d'oxyde de manganèse.....	28
1.2.1.	Degré d'oxydation II : MnO .....	28
1.2.2.	Degré d'oxydation II-III : Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	29
1.2.3.	Degré d'oxydation III : Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
1.2.4.	Degré d'oxydation III-IV .....	30
1.2.4.1.	cryptomelane $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> .....	30
1.2.4.2.	birnessite $\delta$ -MnO <sub>2</sub> .....	31
1.2.4.3.	$\lambda$ -« MnO <sub>2</sub> » .....	32
1.2.5.	Degré d'oxydation IV .....	32
1.2.5.1.	pyrolusite $\beta$ -MnO <sub>2</sub> .....	32
1.2.5.2.	ramsdellite R-MnO <sub>2</sub> .....	33

1.2.5.3.	nsutite $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> .....	33
1.2.5.4.	Akhtenskite $\varepsilon$ -MnO <sub>2</sub> .....	37
1.3.	Description des phases connues d'oxyhydroxydes de manganèse .....	38
1.3.1.	Groutite $\alpha$ -MnOOH .....	38
1.3.2.	Manganite $\gamma$ -MnOOH .....	38
1.3.3.	$\delta$ -MnOOH .....	39
2.	Interactions de l'hydrogène avec MnO <sub>2</sub> .....	39
3.	L'oxyde d'argent (I) Ag <sub>2</sub> O et le système Ag-O .....	41
3.1.	Généralités sur Ag <sub>2</sub> O .....	41
3.2.	Interactions Ag-O-H.....	41
3.2.1.	Utilisation du système Ag-O .....	41
3.2.2.	Calculs sur le système Ag-O-H.....	42
4.	Conclusion.....	43
5.	Bibliographie.....	44
III.	Chapitre III : Matériaux et méthodes .....	49
1.	Stratégie expérimentale .....	53
2.	Techniques de caractérisation.....	54
2.1.	Diffraction des rayons X (DRX) .....	54
2.1.1.	Diffraction des rayons X classique .....	55
2.1.2.	Analyse de fonction de distribution de paires (PDF) .....	56
2.2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en transmission .....	60
2.3.	Microscopie électronique.....	62
2.3.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
2.3.2.	Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et microscopie électronique en transmission (MET).....	62
2.3.2.1.	Généralités et instrumentation .....	62
2.3.2.2.	Traitement des spectres et détermination de la valence .....	64
2.4.	Magnétométrie .....	66
2.4.1.	Principe .....	66
2.4.2.	Correction des mesures .....	68
2.5.	Analyse Thermogravimétrique et Thermique Différentielle (ATG-ATD).....	69
2.6.	Mesure de surface spécifique .....	70
2.7.	Spectrophotométrie d'émission de flamme .....	70

3.	Technique de piégeage de l'hydrogène .....	71
3.1.	Préparation du piègeur.....	71
3.2.	Expérience de piégeage .....	72
3.3.	Suivi de la mesure .....	73
4.	Matériaux utilisés .....	75
5.	Bibliographie .....	77
IV.	Chapitre IV : Étude de l'influence des constituants du piègeur sur la cinétique de piégeage de l'hydrogène.....	79
1.	Paramètres physico-chimiques .....	83
1.1.	Présentation des résultats.....	84
1.2.	Piégeurs MnIII-IV .....	87
1.2.1.	cryptomelane.....	87
1.2.2.	birnessite et $\lambda$ -« MnO <sub>2</sub> » .....	88
1.2.3.	Conclusion .....	89
1.3.	Piégeurs MnIV .....	89
1.3.1.	Influence du micromaclage .....	90
1.3.2.	Influence de l'intercroissance .....	90
1.3.3.	Effet combiné des paramètres Sp, Pr et Tw .....	91
1.3.4.	Discussion sur le piégeage de l'hydrogène .....	91
1.3.5.	Conclusion .....	92
2.	Paramètres opérationnels.....	93
2.1.	Etude de la teneur en promoteur dans le piégeage .....	93
2.2.	Etude de la nature du promoteur sur la cinétique de piégeage .....	93
2.2.1.	Comparaison des promoteurs AgO, Ag <sub>2</sub> O et AgCl.....	94
2.2.2.	Comparaison des promoteurs Ag et Ag <sub>2</sub> O .....	96
2.2.3.	Conclusion .....	98
2.3.	Influence du dispersant sur le piégeage.....	98
3.	Conclusion.....	101
4.	Bibliographie.....	103
V.	Chapitre V : Détermination des paramètres cinétiques et de la nature physico-chimique du piégeage de H <sub>2</sub> .....	105
1.	Cinétique de la réaction de piégeage de H <sub>2</sub> avec $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O .....	109
1.1.	Démarche expérimentale .....	109

1.2.	Résultats des expériences de cinétique.....	111
1.2.1.	Détermination de l'ordre et de la constante cinétique à 25°C.....	111
1.2.2.	Détermination de l'énergie d'activation.....	112
1.2.3.	Analyse par DRX des piègeages en température .....	114
2.	Détermination de la nature physico-chimique du piègeage.....	116
2.1.	Protonation du piègeur .....	117
2.2.	Analyse DRX des piègeurs protonés .....	119
2.3.	Analyse IRTF des piègeurs protonés.....	122
2.4.	Mise en évidence de la réduction du manganèse.....	124
2.4.1.	Analyse par spectroscopie de pertes d'énergie .....	124
2.4.2.	Analyses par magnéto­métrie .....	126
2.5.	Irréversibilité de la réaction de piègeage .....	131
2.5.1.	Irréversibilité en température .....	131
2.5.2.	Régénération du piègeur .....	135
2.5.3.	Expériences d'irréversibilité complémentaires .....	137
3.	Conclusion.....	138
4.	Bibliographie.....	140
VI.	Chapitre VI : Apport de l'analyse de fonction de distribution de paires à l'étude du piègeur.....	141
1.	Quantification de phases.....	145
2.	Etude du piègeur.....	148
2.1.	Cas limites : piègeur neuf et piègeur quasi saturé .....	148
2.2.	Modélisation d'une série de piègeur à différents taux de piègeage en hydrogène .....	152
2.3.	Proposition d'un mécanisme réactionnel.....	159
2.4.	Piégeur recyclé .....	161
3.	Conclusion.....	163
4.	Bibliographie.....	165
VII.	Conclusion générale .....	167
VIII.	Annexes.....	173

# CHAPITRE I :

## INTRODUCTION ET CONTEXTE

Ce chapitre a pour objectif de décrire la problématique. Il s'agira à la fois de donner des informations sur le contexte de l'étude mais aussi de fournir une base bibliographique technique sur le risque hydrogène et les systèmes d'élimination de celui-ci. Le chapitre se terminera par le choix du piègeur retenu pour le piégeage irréversible de l'hydrogène dans le cadre de ce travail.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

1.	Introduction .....	5
2.	Dangerosité de l'hydrogène.....	6
2.1.	Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène .....	7
2.2.	Le risque hydrogène .....	7
2.3.	Le risque hydrogène dans le cadre du nucléaire.....	10
3.	Le colis de déchet et ses spécificités .....	11
3.1.	Origine de l'hydrogène dans le colis.....	11
3.2.	Performances d'un piègeur pour une utilisation en transport.....	12
4.	L'élimination du risque hydrogène .....	13
4.1.	L'élimination chimique de l'hydrogène .....	14
4.1.1.	Les hydrures métalliques.....	14
4.1.2.	Les piègeurs organiques.....	14
4.1.3.	Les piègeurs à base d'oxydes minéraux.....	15
4.2.	Sélection d'un piègeur pour un piégeage irréversible de l'hydrogène .....	16
5.	Conclusion.....	17
6.	Bibliographie.....	19





## 1. Introduction

Le transport de matières radioactives représente chaque année en France environ 940 000 colis, principalement dans les secteurs médicaux, industriels et nucléaires. Plus spécifiquement, le secteur du nucléaire, au travers du cycle du combustible, engendre le transport et l'entreposage de matières radioactives. Ceci va de l'extraction du minerai d'uranium au stockage final des déchets, en passant par les phases de fabrication du combustible et de son retraitement. A titre d'illustration, en 2010 le nombre de transports de matières radioactives en France s'est élevé à environ 300 pour des combustibles neufs, 250 pour des combustibles irradiés, environ une trentaine pour des combustibles MO<sub>X</sub> et une soixantaine pour de la poudre d'oxyde de plutonium.<sup>1</sup>

Lors d'une phase de transport ou d'entreposage, un colis de matière radioactive ne doit présenter aucun risque, c'est-à-dire que son intégrité doit être assurée. La sûreté du transport et de l'entreposage de matières radioactives est donc un point capital. Elle est assurée par un ensemble de mesures réglementaires imposées par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) visant à sécuriser le transport et à limiter les risques qui y sont liés. Les risques principaux sont ici la dégradation du colis et la dispersion de radioéléments. Les emballages utilisés dans le transport de combustibles usés sont par exemple capables de résister à des chocs à 50 km/h, des incendies entraînant des températures allant jusqu'à 800 °C et des immersions sous 200 m d'eau.

En dehors des agressions extérieures citées ci-dessus, certains types de déchets sont capables de générer des substances in-situ. Ces substances, telles que des gaz, peuvent menacer la sûreté intrinsèque du colis. Le gaz posant ainsi le plus de problème est le dihydrogène (désigné par le terme « hydrogène » par soucis de simplification par la suite). En effet, l'hydrogène sous sa forme gazeuse H<sub>2</sub> possède une densité énergétique très importante et le mélange air/hydrogène devient explosif à partir de 4% en volume dans l'air. De plus l'énergie nécessaire à enflammer un tel mélange est de 0.02 mJ, soit 100 fois inférieure à une décharge d'électricité statique dégagée par un être humain. Le risque impliqué par la nature explosive de ce gaz est communément appelé « **risque hydrogène** » et désigne la génération spontanée, continue ou accidentelle d'une certaine quantité d'hydrogène, menaçant la sûreté d'un dispositif. Dans le cadre du transport de déchets ou de l'entreposage de colis, ce risque est présent avec la probabilité de production d'H<sub>2</sub> à partir de matières organiques radiolysables. Cette production d'hydrogène peut générer une surpression et un risque d'explosion à l'intérieur du colis. Il est donc impératif de pouvoir éliminer l'hydrogène pour assurer la sûreté du transport ou de l'entreposage. Les matériaux organiques radiolysables sont, par exemple, les polymères couramment utilisés en laboratoire ou dans l'industrie du

---

<sup>1</sup> <http://www.asn.fr/>

nucléaire (gants, joints usés, tissus ou matériels de laboratoire en polyéthylène ou silicone, etc.).

Les **systèmes de mitigation** sont des systèmes qui permettent de limiter la présence d'hydrogène dans un milieu en l'éliminant ou en limitant sa présence. Une première technique peut consister, dans un premier temps en l'inertage par dilution de l'atmosphère mais elle ne convient pas au transport des déchets pour des raisons techniques, tout comme l'utilisation de recombineurs catalytiques. Une seconde méthode peut faire appel au piégeage chimique de l'hydrogène. Il s'agit de la technique retenue pour notre étude. Plus particulièrement, l'utilisation d'un mélange d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent ( $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ ) pour le piégeage chimique de l'hydrogène constitue une méthode polyvalente, efficace et de surcroît simple à mettre en œuvre.

L'activité de  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  vis-à-vis du piégeage de l'hydrogène a été mise en évidence par Kozawa *et al.* dans les années 80 [1–3]. Cette première étude du piègeur a consisté à évaluer les performances d'un mélange  $\text{MnO}_2$ /promoteur où le promoteur pouvait être du platine, du palladium ou des oxydes métalliques.  $\text{Ag}_2\text{O}$  a ainsi été retenu en tant que promoteur pour le piègeur de  $\text{H}_2$  et a fait l'objet d'un brevet [4]. Quelques années plus tard, ce piègeur a été étudié dans le cadre de la sûreté de l'installation nucléaire ITER [5,6]. Au cours de ces études, l'action du piègeur a bien été mise en évidence avec de nombreuses expériences réalisées sur le comportement du piègeur sous hydrogène et sur la cinétique de piégeage. Cependant des zones d'ombres quant au fonctionnement de ce piègeur subsistent : le mécanisme de piégeage, l'influence de la variété allotropique de  $\text{MnO}_2$  et le rôle des composants du mélange n'ont jamais été rationalisés. En résumé, l'aspect chimique du piégeage est très peu connu. La compréhension des phénomènes chimiques et des modifications structurales des composés qui entrent en jeu lors du piégeage de l'hydrogène dans ce mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  est donc un point crucial et doit permettre une meilleure approche dans l'utilisation de ce piègeur dans le cadre du transport ou de l'entreposage.

Le sujet de cette étude a consisté à mettre en évidence les mécanismes de piégeage de l'hydrogène par le mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  afin d'identifier la nature physico-chimique du piégeage et de démontrer son **irréversibilité** dans le cadre du transport des déchets radiolysables.

## 2. Dangerosité de l'hydrogène

La dangerosité de l'hydrogène implique de bien connaître les risques qui y sont liés. Pour cela nous allons décrire, dans un premier temps, quelques généralités physico-chimiques sur cette molécule fortement réactive. Dans la suite sera abordé le risque hydrogène en général puis dans le domaine du nucléaire de manière spécifique.

## 2.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers. A pression atmosphérique et température ambiante, il est rencontré sous la forme gazeuse H<sub>2</sub>. Le Tableau I-1 rassemble quelques données physico-chimiques le concernant. Ce composé possède une densité énergétique très importante, deux à trois fois supérieure à celles du méthane ou de l'essence (120 MJ/kg contre 42.7 MJ/kg et 50.4 MJ/kg respectivement). Sa combustion avec l'oxygène ne génère que de l'eau.

**Tableau I-1 : Données sur H<sub>2</sub> gazeux**

Masse molaire	2.016 g/mol
Teneur dans l'air	0.5 ppmv
Température d'ébullition	-252.8 °C
Température de fusion	-259 °C
Masse volumique	0.085 kg/m <sup>3</sup> (1.013 bars et 15°C)
Volume spécifique	11.986 m <sup>3</sup> /kg (1.013 bars et 15°C)
Densité énergétique	120 MJ/kg
Coefficient de diffusion dans l'air	0.61.10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s

L'hydrogène a de bonnes caractéristiques physico-chimiques qui le rendent intéressant d'un point de vue énergétique. Cependant son exploitation à grande échelle comme carburant est rendue difficile par de nombreuses limitations techniques, notamment par son stockage réversible. Celui-ci peut être réalisé via l'utilisation de matériaux comme les hydrures métalliques, les organométalliques, clathrates, etc. [7–9]. A priori le caractère réversible des réactions mises en jeu à partir de ces matériaux nous amène à ne pas les considérer pour notre application.

## 2.2. Le risque hydrogène

La production d'hydrogène peut impliquer un risque d'explosion ainsi que différents modes de sa combustion. Historiquement, la première catastrophe liée à l'hydrogène est celle du Hindenburg, le 6 mai 1937, lorsqu'un Zeppelin gonflé à l'hydrogène s'embrasa en vol. Bien qu'une décharge électrostatique fût à l'origine de l'ignition de l'hydrogène, il n'y eut pas d'explosion mais uniquement combustion du gaz. A l'époque, cette catastrophe mit à mal la réputation de l'hydrogène. Aujourd'hui ce gaz est bien connu et sa combustion bien maîtrisée. L'hydrogène brûle, avec une flamme incolore et très chaude (> 2000 °C) selon la réaction suivante :



Cette réaction exothermique entre l'hydrogène, le carburant, et l'oxygène, le comburant, présente un fort potentiel explosif et peut intervenir suivant différents modes de combustion : combustion lente, déflagration, transition déflagration-détonation ou détonation. Les limites d'explosivité correspondent à des zones définies par des teneurs spécifiques en hydrogène, oxygène et vapeur d'eau comme le montre le diagramme de Shapiro (Figure I-1) [10].

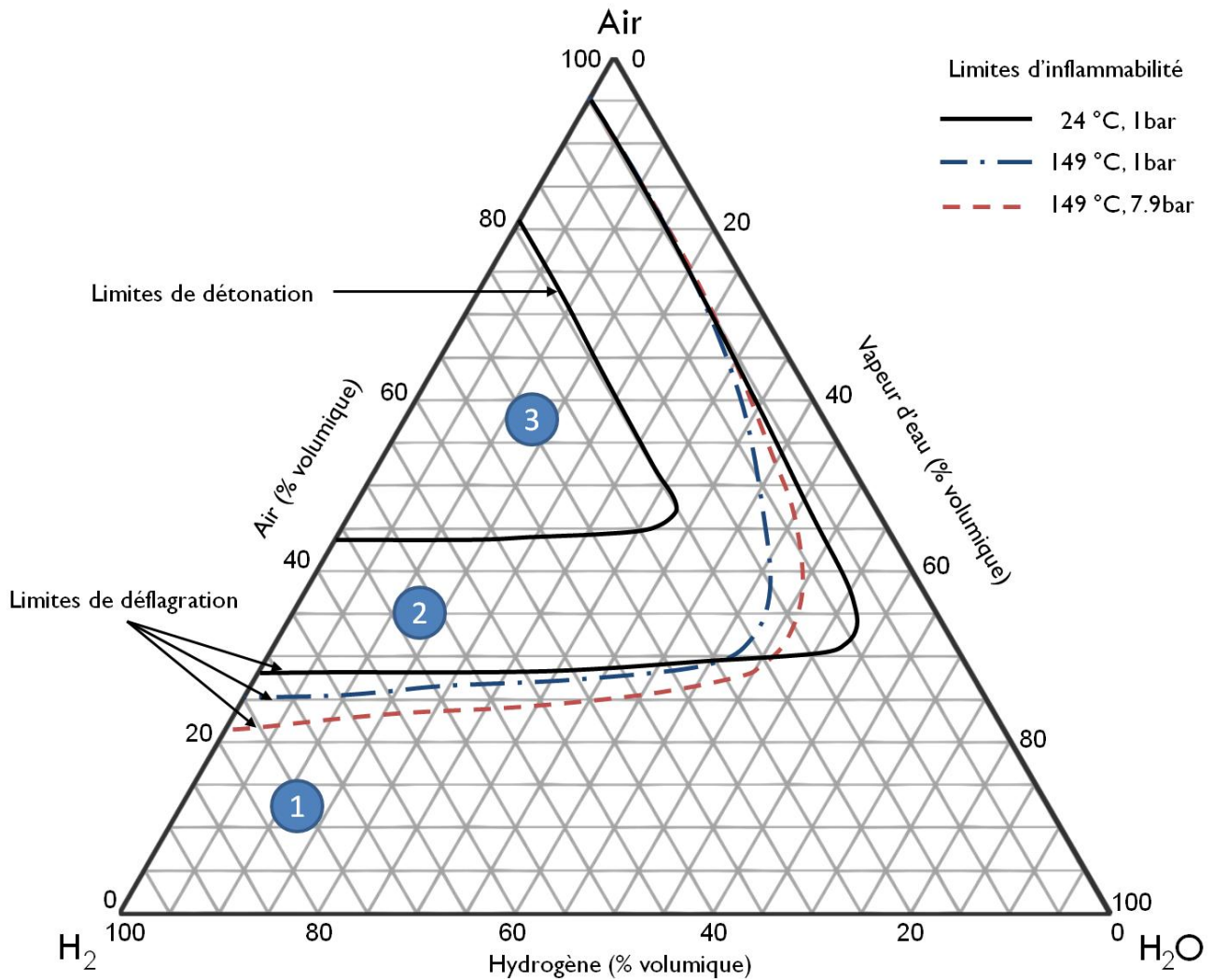


Figure I-1 : Diagramme de Shapiro H<sub>2</sub>/Air/H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> [10]

La zone 1 du diagramme est délimitée par la limite d'inflammabilité au-delà de laquelle intervient la combustion de l'hydrogène. Par exemple dans l'air sec à 1 bar et 298 K, la limite d'inflammabilité inférieure est de 4% d'hydrogène dans l'air et la limite supérieure est de 75%. Au-delà de ces limites se trouvent les zones 2 et 3 de combustion de l'hydrogène. Ces zones correspondent à deux modes de combustion différents :

- La déflagration (zone 2) : il s'agit d'une combustion rapide du gaz où la flamme se propage moins vite que la vitesse du son. La réaction chimique est essentiellement entretenue par diffusion de chaleur et de masse entre les gaz brûlés. Une suppression

de 8 à 10 fois la pression initiale est générée et un risque d'auto inflammation peut être atteint par augmentation de température ( $T > 550^{\circ}\text{C}$ ).

- **La détonation (zone 3)** : ici la vitesse de propagation du front de flamme est supérieure à la vitesse du son générant une onde de choc comprimant les gaz qui atteignent alors leur température d'auto inflammation. La surpression engendrée (supérieure à 20 bars) permet de maintenir la combustion.

Les limites de détonation déterminées par Shapiro sont donc comprises entre 20 % et 60 % d'hydrogène dans l'air sec à 1 bar et 298 K (Figure I-1). Cependant plusieurs auteurs ont remis en cause ces limites. Tieszen *et al.* ont en effet montré une limite de détonabilité comprise entre 13.5 % et 70 % d'hydrogène, tandis que Stamps démontrait que ces limites étaient dépendantes du volume de l'installation [11,12]. Quoi qu'il en soit, dans chaque cas la présence d'eau tend à diminuer l'intervalle entre les limites basse et haute d'inflammabilité et à partir d'environ 60 % d'humidité la combustion de l'hydrogène est inhibée. Il est à noter également que le dioxyde de carbone est une molécule à la capacité calorifique proche de celle de l'eau avec une influence sur les limites d'inflammabilité comparable [13].

De nos jours, les accidents dus à l'hydrogène peuvent être liés à deux types d'activité :

- Les activités dans lesquelles l'hydrogène est utilisé ou produit : chimie, raffinage, transport, conditionnement et industrie nucléaire
- Les activités dans lesquelles l'hydrogène est généré accidentellement : métallurgie, assainissement, traitement des déchets et récupération.

Le Tableau I-2 montre que les deux secteurs d'activité les plus impliqués dans les accidents liés à l'hydrogène sont la chimie et la métallurgie [14].

La dangerosité de l'hydrogène est bien réelle et le risque hydrogène ne doit pas être négligé. 84% des accidents liés à l'hydrogène (industrie nucléaire comprise) mènent à un incendie ou une explosion. C'est pourquoi des mesures doivent être prises pour limiter ce risque. L'industrie du nucléaire ne déroge pas à la règle et nous allons voir par la suite quel peut être ce risque dans ce domaine d'activité et comment l'éviter et le maîtriser.

**Tableau I-2 : Secteurs d'activités impliqués dans des accidents impliquant l'hydrogène [15]**

Activité	Sur un échantillon de 215 cas	
	Nombre de cas	%
Chimie	84	39
Raffinage/pétrochimie *	47	22
Transport, conditionnement et stockage	35	16
Métallurgie et travaux des métaux	17	7.9
Traitement de déchets/récupération	8	3.7
Industrie nucléaire	5	2.3

\* Hors transport, conditionnement et stockage

### 2.3. Le risque hydrogène dans le cadre du nucléaire

Dans le cadre de l'industrie nucléaire, le risque hydrogène peut survenir à différentes étapes du cycle : dans une installation nucléaire telle qu'un réacteur ou lors d'un transport, entreposage ou stockage de matières radiolysables. Le cas du réacteur nucléaire est traité dans la suite de cette partie tandis que le cas des matières radiolysables, au cœur du contexte de cette étude, sera traité dans la partie suivante.

Dans le cas d'une génération accidentelle d'hydrogène au sein d'un réacteur nucléaire, plusieurs scénarios ont été envisagés. Dans le cadre de l'étude d'ITER (réacteur nucléaire à fusion), les scénarios intégrant la production d'hydrogène sont liés à une brèche dans le tore et à l'intrusion d'eau de refroidissement. Cette eau réagirait avec les constituants de la paroi du tore, en l'occurrence du béryllium, du tungstène et du graphite, en produisant de l'hydrogène gazeux [6,15]. De l'hydrogène peut aussi être généré accidentellement dans le cas de réacteurs plus traditionnels à eau pressurisée (REP). Cela peut intervenir lors d'un scénario de fusion du cœur du réacteur. La fusion du cœur est la conséquence d'une importante élévation de température des matériaux constituant ce cœur suite à l'absence de refroidissement par le fluide caloporteur (fuite du circuit primaire de fluide caloporteur, arrêt des pompes de circulations, etc.). Dans ce scénario, le « dénoyage » du cœur (dont le fluide caloporteur est de l'eau dans le cas d'un REP) est à la base de l'accident grave qu'est la fusion. Suite au « dénoyage » du cœur, les barres de combustible peuvent atteindre de hautes températures (> 1200 °C). A ces températures, l'oxydation du zirconium contenu dans les gaines de crayons intervient et produit jusqu'à 0.0442 kg de H<sub>2</sub> par kg de zirconium oxydé. Si le refroidissement n'est pas effectué ou est insuffisant alors la température peut augmenter, accélérant la réaction d'oxydation du zirconium et entraînant l'accumulation d'H<sub>2</sub> dans l'enceinte. Cet hydrogène peut alors déflagrer ou détoner suivant certaines conditions. A titre d'exemple, une brèche de 10 cm dans le circuit primaire conduirait à un « dénoyage » en 30 minutes des crayons composant le cœur [16]. Les accidents liés à l'hydrogène impliquent dans 70% des cas une défaillance humaine ou organisationnelle [14]. De plus la probabilité d'un tel scénario (« dénoyage » du cœur et sa fusion) a été évaluée à 1 sur 100000 par an et par réacteur. L'IRSN souligne, dans un rapport publié en 2008, qu'il s'agit pour ce scénario d'une défaillance qui ne peut survenir « qu'à la suite d'un grand nombre de dysfonctionnements », rendant sa probabilité d'occurrence très faible. L'histoire nous a malheureusement appris que malgré la faiblesse des probabilités le risque zéro n'existe pas. En 1979, la centrale de Three Miles Island subit un incident grave de ce type suite à une succession de défaillances techniques et humaines, menant à une fusion partielle du réacteur. Cependant si une explosion liée à l'hydrogène fût détectée quelques heures après le début de l'incident, l'enceinte de confinement resta intègre. Ceci ne fût pas le cas pour l'accident de Fukushima en mars 2011 lorsqu'une suite improbable de catastrophes naturelles (tremblement de terre et raz de marée), de défaillances techniques (arrêt du refroidissement du cœur et

panne des groupes électrogènes de secours) et humaines conduisit à la fusion partielle du cœur de plusieurs réacteurs, entraînant d'importants dégagements d'hydrogène. Ces dégagements d'hydrogène furent à l'origine de plusieurs explosions qui endommagèrent trois bâtiments renfermant chacun un réacteur. Nous verrons par la suite qu'il existe des moyens pour limiter ce risque hydrogène dans le cas de réacteurs nucléaires.

La génération d'hydrogène dans le cadre du nucléaire peut avoir une cause autre qu'accidentelle, il s'agit de la radiolyse de matériaux générant de l'hydrogène.

### 3. Le colis de déchets et ses spécificités

#### 3.1. Origine de l'hydrogène dans le colis

La génération d'hydrogène dans des déchets issus de l'industrie du nucléaire, et plus précisément dans leur transport, stockage ou entreposage, a pour cause principale la radiolyse de matériaux sous l'effet de rayons ionisants. De nombreux matériaux ou matières ont en effet pour particularité de se dégrader sous un rayonnement ionisant (rayons  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ). Ils sont alors qualifiés de matériaux radiolysables. La radiolyse est la rupture homolytique ou hétérolytique de liaisons chimiques d'une molécule sous ces conditions. Les espèces ainsi formées, radicalaires ou chargées, peuvent ensuite réagir entre elles ou avec d'autres molécules environnantes. La réaction entre deux radicaux est appelée recombinaison radicalaire. La formation de nouvelles espèces sous irradiation est caractérisée par le rendement radiolytique défini par  $G(X)$  comme la quantité d'une espèce  $X$  produite par unité d'énergie déposée. L'unité dans le système S.I. est la mole/J mais la molécule pour 100eV est aussi rencontrée ( $1 \text{ molécule}/100 \text{ eV} = 1.036 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$ ). Dans le cas de la radiolyse  $\gamma$  de l'eau, dont  $G(\text{H}_2) = 4.9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/J}$ ,  $\text{H}_2$  est formée par la recombinaison de deux radicaux  $\text{H}^\cdot$  formés par radiolyse.

Il est à noter que le rendement radiolytique dépend de l'énergie linéique déposée et donc du type de rayonnement reçu. Le rendement radiolytique d'une espèce pourra donc différer selon les rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  qu'elle reçoit. Dans le cas d'une eau pure,  $G(\text{H}_2)$  peut alors varier de  $7.97 \cdot 10^{-8} \text{ mol/J}$  pour des particules  $\beta^-$  à  $4,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/J}$  pour des rayons  $\gamma$  [17]. L'eau n'est bien évidemment pas la seule espèce sujette à la radiolyse. Les composés organiques en général sont soumis à la radiolyse en présence de rayons ionisants. C'est le cas pour les plastiques, dont la radiolyse mène à la production de gaz de radiolyse tels que du méthane, de l'hydrogène, du chlorure d'hydrogène ou encore du dioxyde de carbone [18–21]. Le Tableau I-3 rassemble des valeurs de rendements radiolytiques en hydrogène pour différents polymères.

Parmi les polymères cités, certains pourront se retrouver dans des déchets, sous la forme de matériel de laboratoire (seringues, flacons, gants ou joints, etc.). La contamination



radioactive de tels matériaux ou d'autres matériaux contenus dans le même colis de déchets impliquera donc la production de rayons ionisants et par conséquent, la production d'hydrogène de radiolyse. Ces déchets de faible ou moyenne activité constituent alors une source de risque hydrogène lors de leur cycle de vie, comprenant des phases d'entreposage, de transport ou de stockage.

**Tableau I-3 : exemples de rendements radiolytiques en hydrogène en condition anaérobie sous rayonnement  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$ ) pour différents matériaux polymères présents dans les colis de déchets**

Matériaux	G(H <sub>2</sub> ) (mol/J)
Polyuréthane [19]	0.9.10 <sup>-7</sup>
Polychlorure de vinyle [20]	0.23.10 <sup>-7</sup>
Silicone	2.09.10 <sup>-7</sup>
Polyisoprène [21]	0.6.10 <sup>-7</sup>
Polypropylène [19,22]	2.70.10 <sup>-7</sup>
Polyméthacrylate de méthyle [22]	2.49.10 <sup>-8</sup>
Polystyrène [22]	3.42.10 <sup>-9</sup>
Polyéthylène haute densité [19,22]	3.42.10 <sup>-7</sup>
Copolymère éthylène-propylène-diène [19]	3.2.10 <sup>-7</sup>
Bitume (asphaltènes/maltènes)	3.3.10 <sup>-8</sup>

### 3.2. Performances d'un piègeur pour une utilisation en transport

L'accumulation d'hydrogène dans les colis de déchets est à éviter. Le colis étant « inerté » (sous atmosphère inerte), le risque hydrogène apparaît essentiellement lors de l'ouverture du colis après une phase de transport ou d'entreposage. C'est à ce moment là que l'hydrogène produit peut réagir violemment avec l'oxygène de l'air. Afin de limiter le risque hydrogène nous pouvons établir le cahier des charges qui va suivre, inspiré du cahier établi dans le cadre du projet TRUPACT II (TRansUranic PACkage Transport model 2) développé aux États-Unis par le Department of Energy pour le transport de déchets hautement radioactifs transuraniens [22,23] :

- Fonctionnement de -20 °C à 150 °C : en conditions accidentelles, la température peut en effet atteindre 150 °C pendant plusieurs heures lors d'un accident.
- Fonctionnement à diverses gammes de pression : la pression envisagée dans les colis est de 500 mbar mais le système doit permettre une élimination à des pressions supérieures.

- Fonctionnement sous une atmosphère inerte en volume clos : le pré-inertage à l'azote ou à l'argon du colis implique que le dispositif doit être capable d'éliminer l'hydrogène en absence d'oxygène.
- Résistance aux agressions chimiques : en plus de l'hydrogène, d'autres gaz sont formés par radiolyse. Ils peuvent être HCl, CO ou la triméthylamine. Ces gaz ne doivent pas détériorer le système de mitigation.
- Stabilité thermique du système de mitigation : une fois éliminé, le système ne doit en aucun cas relâcher H<sub>2</sub>. L'élimination de l'hydrogène doit être **irréversible** en température (150°C).
- Résistance du système de mitigation aux rayonnements ionisants : cela inclut la stabilité chimique ou physique du procédé d'élimination ainsi que la formation d'eau potentiellement radiolysable qui doit être évitée.

Les exigences imposées pour les transports des colis de déchets radiolysables sont très restrictives. Le milieu dans lequel le système de mitigation doit fonctionner est complexe et nous allons maintenant voir quels sont les différents systèmes de mitigation existants et pouvant convenir au problème soulevé par le risque hydrogène dans le cadre du transport et de l'entreposage des déchets radiolysables.

#### 4. L'élimination du risque hydrogène

Comme nous l'avons décrit précédemment, la mitigation du risque hydrogène regroupe les moyens techniques et organisationnels mis en place afin de limiter les risques liés à l'hydrogène. Le terme stratégie de mitigation est parfois rencontré et peut être défini par les deux principes suivants :

1. Prévenir la formation du mélange hydrogène/oxygène.
2. Prévenir la combustion du mélange hydrogène/oxygène. Les moyens de mitigation doivent être capables d'empêcher la formation d'un mélange inflammable et la combustion de celui-ci.

Il existe plusieurs systèmes de mitigation. Ceux-ci peuvent être groupés en trois catégories distinctes : les procédés d'inertage par dilution, la combustion maîtrisée de l'hydrogène et le piégeage chimique de l'hydrogène à l'aide de piègeurs. L'inertage par dilution est un procédé consistant à injecter un gaz inerte (hélium, azote ou argon) dans une enceinte où l'hydrogène est présent afin de le diluer et de se placer dans des conditions empêchant sa combustion. Dans le cas du transport de déchets radiolysables, l'enceinte dans laquelle se retrouve le déchet est close et pré-inertée à l'azote. Le fait que le volume soit clos empêche toute opération de post-inertage en cas de génération d'hydrogène. Ce dispositif n'est donc pas applicable dans le cadre visé. Dans notre cas, la combustion maîtrisée de l'hydrogène, via l'utilisation de recombineurs catalytiques [24–29], ne peut pas être appliquée vu qu'elle

nécessite la présence d'oxygène dans l'enceinte à purifier. Le piégeage chimique est, quant à lui, le système que nous avons choisi pour l'élimination de l'hydrogène et repose sur une chimisorption de l'hydrogène dans le matériau piègeur. Ce système d'élimination de l'hydrogène est traité plus en détail dans la partie suivante.

## 4.1. L'élimination chimique de l'hydrogène

L'élimination chimique de l'hydrogène est réalisée à l'aide de piègeurs solides. Ces piègeurs à hydrogène sont divisés en 3 familles :

- Les hydrures métalliques qui sont formés par réaction de métaux ou d'alliages en piégeant l'hydrogène.
- Les piègeurs organiques qui piègent l'hydrogène suite à une réaction d'hydrogénation.
- Les oxydes minéraux qui subissent une réduction suite au piégeage de l'hydrogène.

### 4.1.1. Les hydrures métalliques

Certains métaux ou alliages métalliques peuvent réagir avec l'hydrogène pour former des hydrures comme le décrivent Penzhorn *et al.* [30]. Dans ce type de piègeur, H<sub>2</sub> est adsorbé à la surface du métal et est ensuite dissocié, laissant les atomes d'hydrogène pénétrer dans le réseau cristallin. Les atomes d'hydrogène occupent les sites interstitiels du réseau métallique. L'utilisation de tels matériaux comme moyen de mitigation du risque hydrogène nécessite une pression de dissociation la plus faible possible, assurant l'irréversibilité d'un tel dispositif. De nombreuses études ont été menées sur les hydrures métalliques dans le domaine du piégeage d'hydrogène, mais nous ne citerons que celle de Prigent *et al.* qui ont spécifiquement étudié ce type de piègeur pour une application dans le domaine de la sûreté des déchets radiolysables [31]. Leur étude s'est portée sur des composés intermétalliques à base de zirconium (ZrFe<sub>2</sub>, ZrCo et un alliage Zr-Ti-V). Ils ont montré que le monoxyde de carbone ralentit la cinétique de piégeage. Du fait de cet empoisonnement possible ce type de piègeur n'a pas été retenu dans cette étude pour le piégeage irréversible de l'hydrogène.

### 4.1.2. Les piègeurs organiques

Les piègeurs organiques sont constitués de matériaux organiques à base de triples liaisons carbone-carbone auxquels est ajouté un matériau catalyseur. Le catalyseur, à base de palladium dans la plupart des cas, sert à dissocier la molécule H<sub>2</sub> afin qu'elle puisse réduire les liaisons multiples carbone-carbone. Ce type de piègeur a essentiellement été étudié par Sandia National Laboratories pour l'utilisation dans le transport de matières radiolysables

comme le signale Nigrey dans un rapport du laboratoire sus-cité [32]. Plusieurs auteurs tels que Courtney *et al.*, Powell *et al.* ou Dinh *et al.* ont ainsi respectivement étudié des piègeurs à base de 1,6-diphénoxy-2,4-hexadiyne (DPPE), 1,4-bis(phényl éthynyl)benzène (DEB) et 1,4-diphénylbutadiyne (DPB) réagissant avec l'hydrogène gazeux [33–37]. Les catalyseurs employés dans ces études sont à base de palladium : 5 % en masse de Pd-CaCO<sub>3</sub> dans le cas du DPPE et 25% en masse de palladium supporté sur carbone pour les DPB et DEB.

Plusieurs brevets ont été déposés concernant ce type de piègeurs [38–41], chacun d'eux décrivant des améliorations du piégeage. Nigrey indique cependant que la limitation d'utilisation des piègeurs organiques peut résider dans l'empoisonnement aux gaz tels que CO qui ralentit la cinétique de piégeage. De plus les effets de l'irradiation peu connus sur ces matériaux limitent l'utilisation de ce type de piègeur pour la sûreté du transport ou de l'entreposage de déchets radiolysables.

### 4.1.3. Les piègeurs à base d'oxydes minéraux

Bien que les oxydes minéraux soient connus pour leurs propriétés de stockage réversible de l'hydrogène, par exemple dans le cas des batteries [42–46], ce type de matériau a également été envisagé dans la littérature comme piègeur à hydrogène.

L'utilisation de piègeurs à base d'oxydes minéraux susceptibles de réagir avec l'hydrogène a initialement été décrite dans la littérature par Kozawa *et al.* avec l'oxyde de manganèse [1–3]. Ils ont étudié le mélange de cet oxyde avec différents catalyseurs dont du palladium, du platine et de l'oxyde d'argent. Le Tableau I-4 rassemble les capacités de piégeage (volume de H<sub>2</sub> piégé par gramme de piègeur) de plusieurs mélanges d'oxydes étudiés par Kozawa *et al.* Un brevet sur le mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O a été déposé en 1981 [4]. La réaction décrite est basée sur la chimisorption de l'hydrogène conduisant à la formation de MnOOH. Cependant aucune preuve n'a jamais été donnée dans la littérature sur la formation de ce produit. Par la suite, Chaudron et Maruejols [5,6] ont étudié ce mélange dans le cadre d'un accident libérant de l'hydrogène dans un réacteur à fusion thermonucléaire. Leurs études se basent sur la réduction de MnO<sub>2</sub> jusqu'à l'espèce MnO à la différence de Kozawa où le manganèse conserve un degré d'oxydation de III.

D'autres mélanges d'oxydes ont été étudiés pour le piégeage de l'hydrogène. Par exemple un mélange d'oxyde d'argent, d'oxyde de manganèse et d'oxyde de calcium a été décrit comme étant un piègeur efficace de l'hydrogène tritié (HT) dans le transport de conteneurs de déchets nucléaires par Janberg *et al.* [47]. La société SAES Getters commercialise quant à elle un mélange d'oxyde de calcium, d'oxyde de cobalt et d'un alliage de baryum-lithium sous le nom de COMBOGETTERS<sup>TM</sup> servant à capturer l'hydrogène.

**Tableau I-4 : capacité volumique expérimentale de piégeage des oxydes minéraux par l'hydrogène à température ambiante en présence d'un catalyseur**

Oxyde métallique	catalyseur (10 % massique)	Capacité (cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> TPN/g)
CuO	Ag <sub>2</sub> O	11
MnO <sub>2</sub>	/	11
	Ag <sub>2</sub> O	196
	Ag-Mn	212
	Pd/C	214
	PdO	275
Ag <sub>2</sub> O	PtO	238
	/	19
RuO <sub>2</sub>	Pd/C	>280
	/	43
Pd/C	Ag <sub>2</sub> O	121
	Pd/C	>280
PbO <sub>2</sub>	/	6.5
	Pd/C	13
	Ag <sub>2</sub> O	61
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O	15
	Pd/C	42
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pd/C	29

Plusieurs études sur les oxysulfures de cobalt ont également été réalisées pour piéger l'hydrogène. Par exemple Chartier *et al.* [48] ont récemment mis en évidence le mécanisme de piégeage de l'hydrogène par l'hydroxysulfure de cobalt dans le cadre de la radiolyse de déchets bitumineux. Il a été démontré dans cette étude que la présence d'hydroxysulfure de cobalt permet d'inhiber la production d'hydrogène radiolytique, assurant ainsi la sûreté du colis. Loussot *et al.* ainsi que Pichon *et al.* ont également étudié cette catégorie de piègeur au cobalt [49,50]. Ce composé au cobalt n'a cependant jamais été envisagé comme piègeur à hydrogène du fait de son instabilité chimique.

L'avantage des piègeurs minéraux est leur stabilité thermique et leur résistance à l'irradiation, contrairement à certains hydrures métalliques et piègeurs organiques. Ils sont aussi capables de piéger l'hydrogène en absence d'oxygène, ce qui en fait des candidats idéaux pour une atmosphère inerte telle que celle présente dans les colis de déchets.

## 4.2. Sélection d'un piègeur pour un piégeage irréversible de l'hydrogène

Nous venons de voir qu'il existe une grande diversité de systèmes capables d'éliminer l'hydrogène. Le Tableau I-5 en fait le récapitulatif, regroupant les inconvénients et les avantages de chacun d'entre eux. Issu d'une étude plus générale, il inclut des systèmes non adaptés à notre étude. Parmi tous les piègeurs minéraux le mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O a été retenu afin de piéger irréversiblement l'hydrogène. L'utilisation de ce piègeur dans le cadre du

transport de déchets radiolysable est en effet idéale : il est capable de piéger dans une atmosphère exempte d'oxygène, sous différentes conditions de températures et de pression comme le montrent Chaudron et Maruéjols [5,6]. De plus le piègeur résiste à l'irradiation comme une grande majorité de composés minéraux. Sa capacité de piégeage est connue, ainsi que son utilisation dans le cadre du nucléaire. N'oublions pas que l'utilisation de  $MnO_2$  et du catalyseur  $Ag_2O$  à la place de matériaux nobles (Pd, Pt...) rend l'utilisation à échelle industrielle économiquement intéressante.

**Tableau I-5 : Récapitulatif des systèmes de mitigation de l'hydrogène existants (d'après Chaudron [16])**

Mode de mitigation	Système	Type	Capacité	Fonctionnement	Divers
INHIBITION DE LA COMBUSTION	Inertage % $O_2$ <4 %	Permanent ou post-accidentel	-	Injection de gaz dépendant d'une $P_{max}$	Risque d'anoxie Surpression de l'enceinte
	Combustion $H_2/O_2$	Igniteur (passif ou actif)	Dépend du dimensionnement	4 à 10 % $H_2$ $P_{max} = 6$ bar $T_{max} = 350$ °C	Risque de déflagration et de détonation
	Recombinaison $H_2/O_2$	Recombineur catalytique passif	22 kg/h.m <sup>2</sup> à 8 % $H_2$ $P, T$ ambiant	$P, T$ ambiant Cinétique lente	
ELIMINATION DE L'HYDROGENE		Hydrures métalliques		Température ambiante (25-200°C) et pression variable.	Risque d'empoisonnement
	Voie chimique en phase solide	Composés organiques	Plusieurs centaines de ml d' $H_2$ par gramme de piègeur	Fonctionne sous atmosphère inerte	Aucune info sur l'irradiation
		Oxydes métalliques			Résiste à l'irradiation
ELIMINATION DE L'OXYGENE	Combustion de l'oxygène	Méthane	-	-	Risque d'anoxie, Surpression d'enceinte
	Absorption chimique en phase liquide	Pyrogallol	66cm <sup>3</sup> /g de pyrogallol	25 °C	Mise en œuvre par aspersion

## 5. Conclusion

Nous venons d'aborder dans ce chapitre les principaux points permettant de bien cerner le contexte de l'étude, sa problématique et ses enjeux, nous conduisant à retenir le piègeur  $MnO_2/Ag_2O$  pour le piégeage de l'hydrogène. Le but est donc de comprendre comment fonctionne ce mélange d'oxydes et d'en assurer son bon fonctionnement.

La suite de la thèse est construite de la manière suivante :

Le Chapitre II est dédié à l'étude bibliographique de différents oxydes de manganèse et de l'oxyde d'argent, ainsi que leur comportement vis-à-vis de l'hydrogène.

Le Chapitre III est consacré au matériel et aux méthodes utilisées durant l'étude.

Le Chapitre IV est focalisé sur l'étude de l'influence du mélange des oxydes, la nature du promoteur et de la phase cristallographique de  $\text{MnO}_2$  sur la cinétique de piégeage de l'hydrogène. Pour cela les synthèses de phases allotropiques de  $\text{MnO}_2$ , les préparations de mélanges  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  et différentes expériences de piégeage ont été réalisées. Cette partie est une première approche plutôt macroscopique du piégeage de  $\text{H}_2$  et permettra de mieux appréhender la suite de l'étude.

Le Chapitre V a pour but de mettre en évidence la chimisorption de l'hydrogène et l'irréversibilité en température du piégeage de l'hydrogène. Pour cela de nombreuses techniques de caractérisations telles que la magnétométrie, la diffraction des rayons X (DRX) ou encore la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier seront mises à contribution.

Le dernier chapitre, le Chapitre VI, s'intéresse à l'identification du mécanisme de piégeage de l'hydrogène dans la structure de  $\text{MnO}_2$  à l'aide des analyses des fonctions de distribution de paires dont la modélisation sera détaillée.

## 6. Bibliographie

- [1] A. Kozawa, *Denki Kagaku* 46 (1978) 416-418.
- [2] A. Kozawa, *Denki Kagaku* 44 (1976) 572-577.
- [3] A. Kozawa, K.V. Kordesch, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1489-1493.
- [4] A. Kozawa, K.V. Kordesch, Silver catalyzed manganese dioxide hydrogen gas absorber, U.S. Patent 4252666, 1981.
- [5] V. Chaudron, A. Laurent, F. Arnould, C. Latgé, 17th IEEE/NPSS Symposium on fusion engineering, Vols 1 and 2 (1998) 208-211.
- [6] C. Maruéjols, E. Bachellerie, C. Latgé, A. Laurent, J.M. Le Lann, J.C. Robin, S. Rosanvallon, *Fusion Engineering and Design* 69 (2003) 585-591.
- [7] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1121-1140.
- [8] B. Xiao, Q. Yuan, *Particuology* 7 (2009) 129-140.
- [9] S. Shi, J.-Y. Hwang, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 224-228.
- [10] Z.M. Shapiro, T.R. Moffette, Hydrogen flammability data and application to PWR loss of coolant accident, Westinghouse Electric Corp., Bettis Plant, Pittsburgh, 1957.
- [11] S.R. Tieszen, M.P. Sherman, W.B. Benedick, J.E. Sheperd, R. Knystautas, J.H.S. Lee, *Prog. Astronaut. Aeronaut.* 106 (1986) 205-219.
- [12] D.W. Stamps, detonation cells widths in hydrogen-air-diluent mixtures, The Western States Section of the Combustion Institute, San Diego, California, 1990.
- [13] F. Mallet, Étude expérimentale et numérique de la propagation de flammes prémélangées turbulentes dans une atmosphère pauvre en hydrogène et humide, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2005.
- [14] ARIA, Accidentologie de l'hydrogène, Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire, 2009.
- [15] V. Chaudron, Étude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d'un oxyde métallique, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, 1998.
- [16] G. Cénérino, Accidents graves des réacteurs à eau de production d'électricité, IRSN, 2008.
- [17] R.E. Harris, S.M. Pimblott, *Radiation Research* 158 (2002) 493-504.
- [18] A. Dannoux, Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique : application à un polyuréthane., Paris XI, 2007.
- [19] J.A. LaVerne, E.A. Carrasco-Flores, M.S. Araos, S.M. Pimblott, *Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008) 3345-3351.
- [20] S. Tadao, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 185 (2001) 43-49.



- [21] Z. Chang, J. LaVerne, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 10557-10562.
- [22] M. Stone, M. Benson, C. Orme, T.S. Luther, *Improved Hydrogen Gas Getters for TRU Waste – Final Report*, Idaho National Laboratory, 2005.
- [23] Safety analysis report for the TRUPACT-II shipping package, Nuclear Packaging Inc., Federal Way, WA, 1989.
- [24] M.W. Steinmann, W.A.A.A. Martens, J.J.G.S.A. Willems, *Electric lamp provided with a getter including palladium*, U.S. Patent 4894584, 1990.
- [25] R. Heck, G. Kelber, K. Schmidt, H.J. Zimmer, *Nuclear Engineering and Design* 157 (1995) 311-319.
- [26] P. Abadie, H. Issard, patent number 0451817, *Method and device for removing flammable gases from a sealed chamber equipped with one such device*, U.S. Patent 0451817, 2005.
- [27] G.W. Koroll, D. Lau, W.R.C. Graham, in: *Bruxelles*, 1991.
- [28] N.J. Spinks, *Passive emergency hydrogen mitigation system for water-cooled nuclear reactors*, U.S. Patent 5740217, 1998.
- [29] R. Heck, *Workshop on hydrogen behaviour and mitigation in water-cooled nuclear power reactor*, Bruxelles, 1991.
- [30] R.-D. Penzhorn, M. devillers, M. Sirch, *Journal of Nuclear Materials* 170 (1990) 217-231.
- [31] J. Prigent, M. Latroche, E. Leoni, V. Rohr, *Journal of Alloys and Compounds* 509, Supplement 2 (2011) S801-S803.
- [32] P.J. Nigrey, *An issue paper on the use of hydrogen getters in transportation packaging*, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 2000.
- [33] R. Courtney, L. Harrah, *Journal of Materials Science* 12 (1977) 175-186.
- [34] G. Powell, *Advanced materials for energy conversion II* (2004) 257-261.
- [35] G. Powell, *Advanced materials for energy conversion II* (2004) 467-475.
- [36] L.N. Dinh, M.A. Schilbach, J.L. Herberg, A.P. Saab, J.C. Weigle, S.C. Chinn, R.S. Maxwell, W. McLean II, *Journal of Nuclear Materials* 382 (2008) 51-63.
- [37] R. Trujillo, R. Courtney, *Journal of Materials Science* 12 (1977) 937-945.
- [38] T. Shepodd, B. Phillip, *Materials for the scavenging of hydrogen at high temperatures*, U.S. Patent 5703378, 1997.
- [39] T. Shepodd, W. Even Jr., *Polymer formulations for gettering hydrogen*, U.S. Patent 6110397, 2000.
- [40] T. Shepodd, *Self regulating formulations for safe hydrogen gettering*, U.S. Patent 6706247, 2004.
- [41] J. Lemay, L.M. Thompson, H.M. Smith., J.R. Schicker, *Hydrogen gettering packing material, and process for making same*, U.S. Patent 6291061, 2001.
- [42] M.M. Thackeray, M.H. Rossouw, A. de Kock, A.P. de la Harpe, R.J. Gummow, K. Pearce, D.C. Liles, *Journal of Power Sources* 43 (1993) 289-300.

- [43] M.M. Thackeray, *Progress in Solid State Chemistry* 25 (1997) 1-71.
- [44] M.M. Thackeray, A. De Kock, *Journal of Solid State Chemistry* 74 (1988) 414-418.
- [45] M. Ghaemi, A. Gholami, R.B. Moghaddam, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3250-3256.
- [46] S. Jouanneau, A. Le Gal La Salle, D. Guyomard, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 11-20.
- [47] K. Janberg, F. Petrucci, 1995 *Proceedings of the Icem-5TH International Conference Radiactive Waste Management Environmental Remediation*, Berlin, 1995, p. 285-287.
- [48] D. Chartier, C. Jussot-Dubien, D. Quinton, F. Bernard, C. Riglet-Martial, E. Excoffier, V. Dauvois, E. Sciora, F. Bouyer, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 12121-12129.
- [49] C. Loussot, C. Pichon, P. Afanasiev, M. Vrinat, M. Pijolat, F. Valdivieso, A. Chevarier, N. Millard-Pinard, P.C. Leverd, *Journal of Nuclear Materials* 359 (2006) 238-246.
- [50] C. Pichon, N. Millard-Pinard, F. Valdivieso, A. Chevarier, M. Pijolat, P.C. Leverd, *Journal of Nuclear Materials* 362 (2007) 502-509.



# CHAPITRE II :

## ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous avons retenu dans le chapitre précédent l'utilisation du mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  comme piègeur de l'hydrogène. Ce chapitre II vise à établir une base bibliographique sur les constituants de ce piègeur et leur interaction possible avec l'hydrogène. Nous ne nous limiterons donc pas aux seuls travaux cités dans le chapitre précédent, mais nous élargirons les connaissances sur différents domaines tels que la catalyse ou les batteries pour ne citer qu'eux. Un large balayage des travaux sur les différentes phases de  $\text{MnO}_2$  va être effectué. La littérature sur l'effet de l'hydrogène sur  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}_2$  sera également traitée dans deux parties distinctes.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

1.	Description des oxydes de manganèse et de leur utilisation .....	27
1.1.	L'effet Jahn-Teller.....	27
1.2.	Description des phases connues d'oxyde de manganèse.....	28
1.2.1.	Degré d'oxydation II : MnO .....	28
1.2.2.	Degré d'oxydation II-III : Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	29
1.2.3.	Degré d'oxydation III : Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
1.2.4.	Degré d'oxydation III-IV .....	30
1.2.4.1.	cryptomelane α-MnO <sub>2</sub> .....	30
1.2.4.2.	birnessite δ-MnO <sub>2</sub> .....	31
1.2.4.3.	λ-« MnO <sub>2</sub> » .....	32
1.2.5.	Degré d'oxydation IV .....	32
1.2.5.1.	pyrolusite β-MnO <sub>2</sub> .....	32
1.2.5.2.	ramsdellite R-MnO <sub>2</sub> .....	33
1.2.5.3.	nsutite γ-MnO <sub>2</sub> .....	33
1.2.5.4.	Akhtenskite ε-MnO <sub>2</sub> .....	37
1.3.	Description des phases connues d'oxyhydroxydes de manganèse .....	38
1.3.1.	Groutite α-MnOOH .....	38
1.3.2.	Manganite γ-MnOOH .....	38
1.3.3.	δ-MnOOH .....	39
2.	Interactions de l'hydrogène avec MnO <sub>2</sub> .....	39
3.	L'oxyde d'argent (I) Ag <sub>2</sub> O et le système Ag-O .....	41
3.1.	Généralités sur Ag <sub>2</sub> O.....	41
3.2.	Interactions Ag-O-H.....	41
3.2.1.	Utilisation du système Ag-O.....	41
3.2.2.	Calculs sur le système Ag-O-H.....	42
4.	Conclusion.....	43
5.	Bibliographie.....	44



## 1. Description des oxydes de manganèse et de leur utilisation

Les oxydes de manganèse naturels ou synthétiques ont été largement étudiés depuis plusieurs dizaines d'années pour diverses applications. Notamment leur effet catalytique est souvent reporté pour l'oxydation de produits organiques comme le soulignent plusieurs auteurs [1–5]. L'oxydation catalytique de gaz comme CO ou NO fait aussi partie des études les concernant [6,7]. Leur effet absorbant n'est pas en reste puisque des études ont également été réalisées sur le sujet comme par exemple pour SO<sub>2</sub> [7] ou H<sub>2</sub> [8–10]. L'utilisation en tant que matériau d'électrode comporte également de nombreuses études, nous citerons par exemple celles de Thackeray *et al.*, Johnson *et al.* et Sarciaux *et al.* qui ont utilisé MnO<sub>2</sub> pour les batteries MnO<sub>2</sub>/Li essentiellement [11–16]. Il existe encore un grand nombre de travaux sur les matériaux d'électrode avec MnO<sub>2</sub>, mais nous n'en ferons pas une liste exhaustive. Enfin MnO<sub>2</sub> en tant que super-condensateur a été aussi largement étudié [17–21].

Grâce aux études dans ces domaines d'application, la littérature nous fournit une grande quantité d'informations sur les propriétés chimiques des oxydes de manganèse, leurs synthèses, leurs structures et leurs caractérisations. Ainsi à l'aide de cette littérature riche et dense nous savons qu'il existe une grande variété d'oxydes de manganèse dans lesquels le D.O. du manganèse peut être II, III, IV ou bien pour lesquels les valences sont mixtes. En outre, le système Mn-O peut accueillir des atomes d'hydrogène dans sa structure, nous parlons alors d'oxyhydroxydes de manganèse. C'est pourquoi nous traiterons dans deux parties différentes les oxydes de manganèse et les oxyhydroxydes. Cette section consiste donc à la description des différentes espèces au manganèse dont la connaissance sera utile pour la suite de l'étude.

### 1.1. L'effet Jahn-Teller

Avant de débiter la description des phases il faut savoir que la plupart des oxydes de manganèse sont composés d'octaèdres MnO<sub>6</sub>. Ces octaèdres peuvent subir une déformation appelée déformation Jahn-Teller [22]. Cette déformation intervient lorsque l'atome central de l'octaèdre est un Mn<sup>3+</sup>, deux des liaisons Mn-O de l'octaèdre sont alors étirées suivant le même axe, comme le montre la Figure II-1. Ce phénomène sera rencontré plusieurs fois au cours de cette étude et dans ce chapitre, d'où l'intérêt de bien l'assimiler.

L'effet Jahn-Teller d'un octaèdre MnO<sub>6</sub> se caractérise par la déformation du polyèdre induite par une stabilisation électronique occasionnée par la levée de dégénérescence des orbitales d. Cet effet se manifeste pour les ions dont le nombre d'électrons dans la couche  $e_g$  est impair, ce qui est le cas des cations Mn<sup>3+</sup> de configuration 3d<sup>4</sup> (voir la Figure II-2).



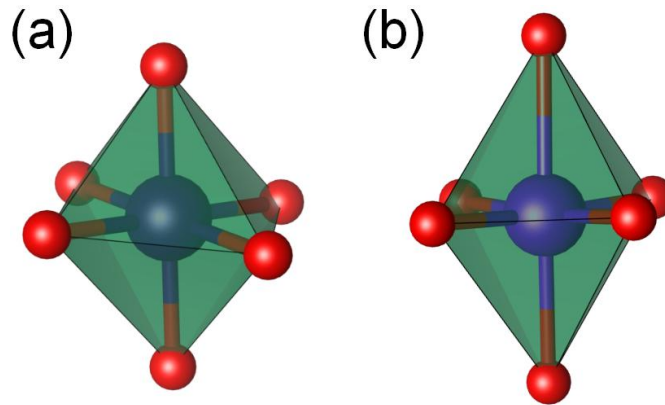


Figure II-1 : (a) octaèdre non déformé constitutif de  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . (b) octaèdre constitutif de  $\alpha$ - $\text{MnOOH}$  déformé par effet Jahn-Teller le long de l'axe vertical

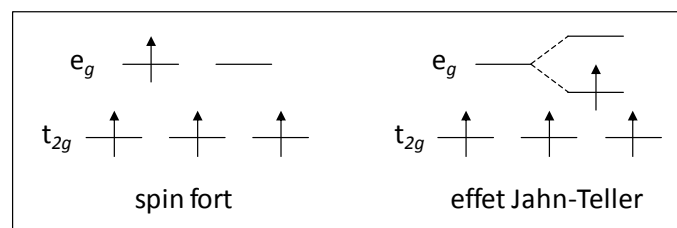


Figure II-2 : Niveau d'énergie lié à l'effet Jahn-Teller

## 1.2. Description des phases connues d'oxyde de manganèse

Les oxydes de manganèse constituent une large famille de composés dont deux structures peuvent être mises en évidence :

- Les structures lamellaires composées d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  reliés entre-eux par les arêtes pour former des feuillets. La birnessite en est le parfait exemple [23]. Entre ces feuillets peuvent s'intercaler des ions tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$  et des molécules d'eau.
- Les structures en tunnels composées d'octaèdres de  $\text{MnO}_6$  reliés entre-eux par leurs sommets et arêtes.

Il existe des composés dont l'équilibre des charges n'aboutit pas à un D.O. entier. Ce sont des composés à valence mixte II-III ou III-IV. Nous allons aborder l'ensemble des oxydes dans la suite par ordre croissant du D.O. du manganèse.

Les oxydes de manganèse sont généralement sous forme de poudres de couleur noire ou gris foncé à l'exception de  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  dont la couleur est mauve.

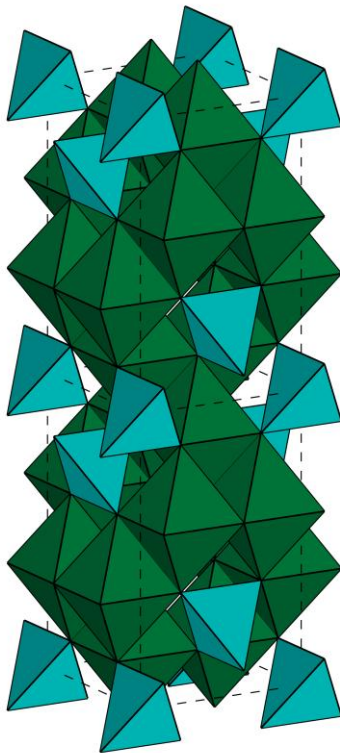
### 1.2.1. Degré d'oxydation II : $\text{MnO}$

Le protoxyde de manganèse ou manganosite  $\text{MnO}$  est le seul oxyde de degré II avec  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Il s'agit du produit final de piégeage de l'hydrogène avec  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  considéré

par Chaudron dans les conditions de son étude (2 bars, 25°C et un mélange 50/50 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) [24]. MnO n'a cependant jamais été mis en évidence et l'hypothèse de MnO en produit final ne découle que d'observations phénoménologiques (diminution de la teneur en hydrogène observée lors de l'étude).

### 1.2.2. Degré d'oxydation II-III : Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

L'hausmannite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est un composé d'oxyde de manganèse de valence mixte II-III. Il s'agit d'une structure spinelle directe comme le montre la Figure II-3, c'est-à-dire un empilement compact d'octaèdres MnO<sub>6</sub> (en vert) et de tétraèdres MnO<sub>4</sub> (en bleu) [25]. Dans cette structure, les ions Mn<sup>3+</sup> occupent les sites octaédriques tandis que les ions Mn<sup>2+</sup> occupent les sites tétraédriques. La présence d'ions Mn<sup>3+</sup> dans ce composé provoque une déformation des octaèdres par effet Jahn-Teller.



Système	Quadratique
Groupe d'espace	<i>I41/amd</i>
a (Å)	5.762
c (Å)	9.439

Figure II-3 : Structure de l'hausmannite [25]

Tout comme MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est mentionné par Chaudron dans le mécanisme de piégeage de l'hydrogène [24]. Or il n'a jamais été mis clairement en évidence. Il est donc important de s'intéresser à sa caractérisation. Ce composé ferromagnétique est facilement identifiable par mesures de moment magnétique [26], tout comme par diffraction des rayons X. S'il intervient dans la réaction de piégeage avec l'hydrogène, il sera donc facilement identifiable.

### 1.2.3. Degré d'oxydation III : $Mn_2O_3$

$Mn_2O_3$  est un composé cubique de paramètre  $a = 9.42\text{Å}$  [27]. Sa structure cubique correspond à une distorsion de la structure cubique de la bixbyite  $(Fe,Mn)_2O_3$  [28]. La distorsion par effet Jahn-Teller dans  $Mn_2O_3$  est due à la présence d'une plus grande quantité de  $Mn^{3+}$  que dans  $(Fe,Mn)_2O_3$ . Ce composé appartient au groupe d'espace  $Ia-3$ . Tout comme  $MnO$  et  $Mn_3O_4$ , Chaudron le considère comme l'un des produits finaux de piégeage, bien qu'il n'ait jamais été mis en évidence. A l'instar de  $Mn_3O_4$ , la présence ce composé peut être déterminée par magnétométrie avec une température de Néel de 80K [28,29].

### 1.2.4. Degré d'oxydation III-IV

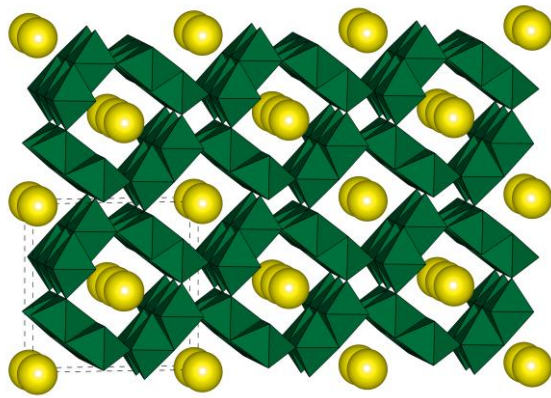
#### 1.2.4.1. cryptomelane $\alpha$ - $MnO_2$

La cryptomelane ou hollandite notée  $\alpha$ - $MnO_2$  est un oxyde de manganèse à valence mixte III-IV. Sa structure cristalline est une association d'octaèdres  $MnO_6$  formant des tunnels de section carrée de  $4.6\text{Å}$  de côté comme le montre la Figure II-4. Différents types de cations, éventuellement associés à des molécules d'eau, se trouvent au centre des tunnels (représentés en jaune sur la Figure II-4). Les ions alcalins comme  $Na^+$  ou  $K^+$  sont très courants [30–33], on peut aussi trouver des ions  $NH_4^+$  [33–35] et  $Ag^+$  [7,36,37].

Les tunnels de la cryptomelane sont appelés « tunnels 2x2 » car chaque côté du tunnel est formé par l'adjonction de 2 octaèdres. Nous verrons par la suite que d'autres types de tunnels 1x1 et 2x1 existent, plus petits, dont les côtés seront formés d'un ou deux octaèdres en fonction des phases.

Cette phase, du fait de sa structure peu dense à valence mixte est souvent rencontrée dans les domaines de la catalyse [37,38], le stockage de l'énergie [39,40] ou pour la séparation d'espèces ioniques en solution [41].

La synthèse de ce type de composés a largement été reportée dans la littérature. Nous retiendrons 3 techniques de synthèse : la médiamutation d'espèces au manganèse (réaction d'un oxydant et d'un réducteur pour donner une espèce de degré d'oxydation intermédiaire), l'oxydation de précurseurs au manganèse et l'échange d'ions. Dans le premier cas il s'agit de la réaction entre deux précurseurs au manganèse de D.O. différents pour donner un composé de D.O. intermédiaire comme l'ont réalisé Portehault *et al.* [42]. La synthèse par oxydation consiste à oxyder une espèce de D.O. inférieur à l'aide de diverses espèces comme l'acide fumarique étudié par Abuzeid *et al.* [40] ou des ions peroxodisulfates [34,39,43]. Finalement, la synthèse par échange d'ions consiste en un échange ionique d'une cryptomelane contenant un type d'ion dans une solution contenant un autre type d'ion [7].



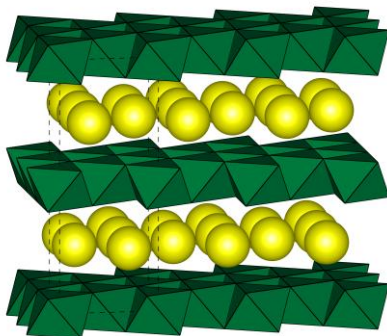
Système	Quadratique
Groupe d'espace	$I4/m$
a (Å)	9.8737
c (Å)	2.8519

Figure II-4 : Structure de la cryptomelane à l'ammonium [35]

### 1.2.4.2. birnessite $\delta$ -MnO<sub>2</sub>

La birnessite est une phase en feuillets dont les octaèdres MnO<sub>6</sub> sont reliés par les arrêtes (Figure II-5). Tout comme la cryptomelane il s'agit d'un oxyde à valence mixte III-IV. Cette phase possède des ions Mn<sup>3+</sup> ayant substitué des ions Mn<sup>4+</sup> et des ions dans l'espace inter-feuillets. Les ions rencontrés dans l'espace inter-feuillet sont du même type que dans le cas de la cryptomelane [44,45], il est aussi possible de rencontrer des molécules d'eau.

La birnessite a essentiellement été étudiée comme matériau d'insertion dans les batteries ou super-condensateurs [19,46] et pour les capteurs du fait de ses propriétés d'échanges ioniques [45].



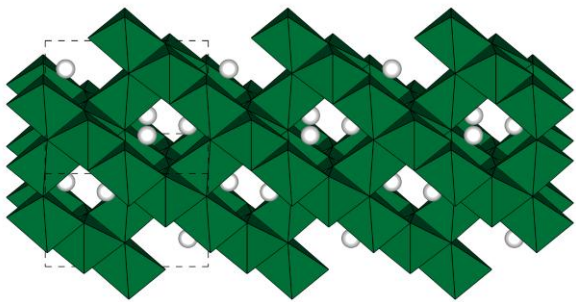
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$C12/m$
a (Å)	5.149
b (Å)	2.843
c (Å)	7.176
B (°)	100.76

Figure II-5 : Structure de la birnessite [48]

De même que pour la cryptomelane, de nombreuses synthèses de ce composé sont référencées dans la littérature. Nous retiendrons deux exemples de synthèse : l'oxydation de précurseurs au manganèse et la médiamutation. L'oxydation peut être menée en conditions hydrothermales ou normales à partir de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub> ou toute autre espèce de D.O. inférieure à IV [19,45,47]. La médiamutation a été réalisée par Portehault *et al.* à partir de MnSO<sub>4</sub> et KMnO<sub>4</sub> [42].

### 1.2.4.3. $\lambda$ -« $\text{MnO}_2$ »

La phase  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  est la dernière phase à valence mixte III-IV présentée. Il s'agit d'une structure spinelle constituée d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  formant des tunnels 1x1 (Figure II-6). Elle est principalement obtenue par échange d'ions en milieu acide à partir de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [49]. Le précurseur  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  possède aussi une structure spinelle où des atomes de lithium peuvent substituer Mn jusqu'à  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ . Lors de la synthèse de  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ , des protons viennent remplacer les atomes de lithium. Dans la structure de  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  ces protons sont liés aux atomes d'oxygènes proches des lacunes de manganèse. Ils forment des groupements hydroxyles [50]. Il a été montré que les protons échangés s'insèrent dans les sites précédemment occupés par le lithium [50,51]. Les protons sont représentés en blanc sur la Figure II-6.  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  est donc une phase pré-intercalée, à la manière de la cryptomelane ou de la birnessite.



Système	Cubique
Groupe d'espace	$Fd-3m$
a (Å)	8.0974

Figure II-6 : Structure de  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  [52]

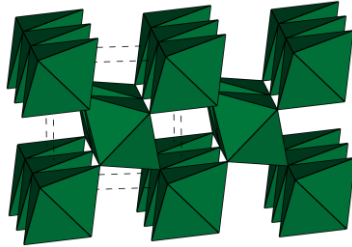
Ce composé a principalement été étudié pour son application dans les super condensateurs et les batteries [53,54].

## 1.2.5. Degré d'oxydation IV

### 1.2.5.1. pyrolusite $\beta$ - $\text{MnO}_2$

La pyrolusite est le dioxyde de manganèse le plus stable thermodynamiquement. Elle comporte des tunnels 1x1 dans une structure où les octaèdres  $\text{MnO}_6$  se partagent leurs sommets (Figure II-7). Elle est isostructurale du rutile  $\text{TiO}_2$ . Tous les oxygènes de cette structure sont cristallographiquement équivalents. La synthèse de la pyrolusite est assez simple car à partir de  $250^\circ\text{C}$ , de nombreux oxydes de manganèse s'oxydent en présence d' $\text{O}_2$  pour former cette phase de D.O. IV [22]. La pyrolusite peut aussi être préparée par l'oxydation de précurseurs au manganèse [55].

Cette phase a été étudiée principalement pour l'insertion de lithium dans le domaine des batteries [12,57]. La pyrolusite a été mentionnée par Maruéjols dans l'étude du piégeage de l'hydrogène et est simplement décrite comme peu active vis-à-vis du piégeage [58].

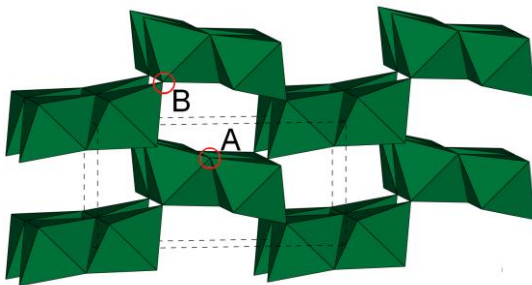


Système	Quadratique
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$
a (Å)	4.396
c (Å)	2.871

Figure II-7 : Structure de la pyrolusite [56]

### 1.2.5.2. ramsdellite R-MnO<sub>2</sub>

La ramsdellite est formée d'octaèdres MnO<sub>6</sub> reliés par leurs sommets et arrêtes pour former un ensemble de tunnels 2x1 (Figure II-8). Contrairement à la pyrolusite, deux types d'oxygènes sont rencontrés dans la ramsdellite : les oxygènes pyramidaux (A) et planaires (B). La ramsdellite a essentiellement été étudiée pour l'insertion de lithium et de proton dans le domaine des batteries [59–61]. La phase pure n'existe qu'à l'état naturel, il est effectivement très difficile de l'obtenir par synthèse au laboratoire. La synthèse de ramsdellite mène très souvent à une autre phase de faiblement ordonnée : la nsutite.



Système	Orthorhombique
Groupe d'espace	$Pbnm$
a (Å)	4.533
b (Å)	9.27
c (Å)	2.866

Figure II-8 : Structure de la ramsdellite. (A) oxygène pyramidal, (B) oxygène planaire [62]

### 1.2.5.3. nsutite $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>

La nsutite ou  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est une phase composée de tunnels 1x1 et 2x1. Cette phase peut être considérée comme l'intercroissance aléatoire de blocs pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> et de blocs ramsdellite R-MnO<sub>2</sub> (Figure II-9). Elle est souvent confondue avec la ramsdellite. Le phénomène d'intercroissance dans la nsutite a été mis en évidence par De Wolff et est depuis appelé défaut de De Wolff [63].



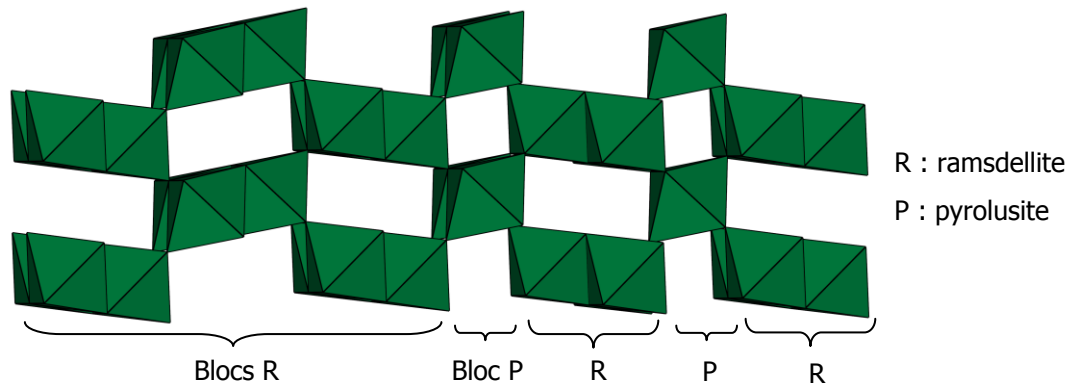


Figure II-9 : Structure non relaxée de la nsutite avec un assemblage arbitraire RRPRP

Une autre particularité de la nsutite est la présence de défauts de micromaillage. Ces défauts sont dus au maillage des plans (021) et (061) de la ramsdellite ( $Pbnm$ ) et des plans (011) et (031) de la pyrolusite. Il s'agit de l'association orientée de cristaux adjacents comme le montre l'exemple de la Figure II-10 qui correspond au micromaillage du plan (021) de la ramsdellite.

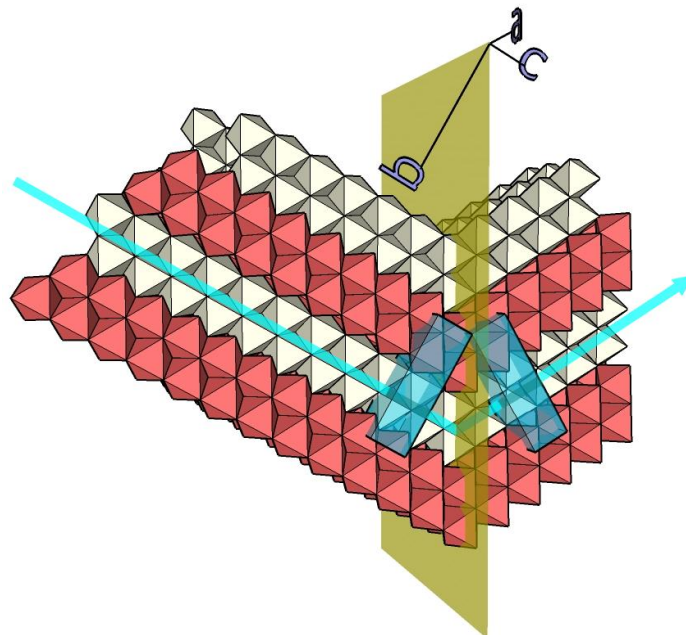


Figure II-10 : Représentation du plan de micromaillage (021) de la ramsdellite dans le plan (b,c). Les octaèdres blancs et rouges sont décalés de  $\frac{1}{2}$  selon l'axe a. La flèche bleue représente l'axe des tunnels

Il est possible de rendre compte de la structure complexe de la nsutite (intercroissance et micromaillage) en la projetant dans le plan (b,c). La Figure II-11 représente une structure arbitraire non micromaillée de la nsutite contenant des défauts d'intercroissance alors que la Figure II-12 correspond à une structure possédant à la fois le défaut de micromaillage et d'intercroissance. Dans un souci de clarté ne sont représentés sur ces figures que les atomes de manganèse (en cote 0 (jaune) et en cote  $\frac{1}{2}$  (vert)) projetés selon le plan (b,c).

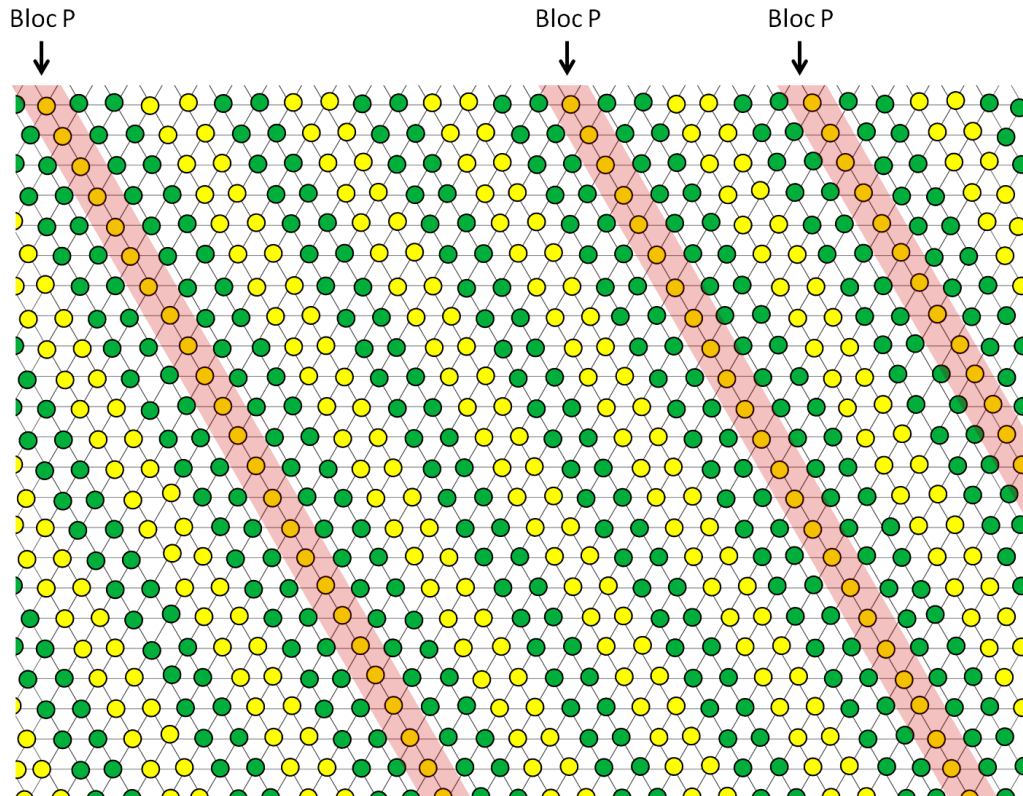


Figure II-11 : Projection de la nsutite et du défaut d'intercroissance dans le plan (b,c). Les tunnels 1x1 de l'intercroissance pyrolusite sont représentés en rose (bol C).

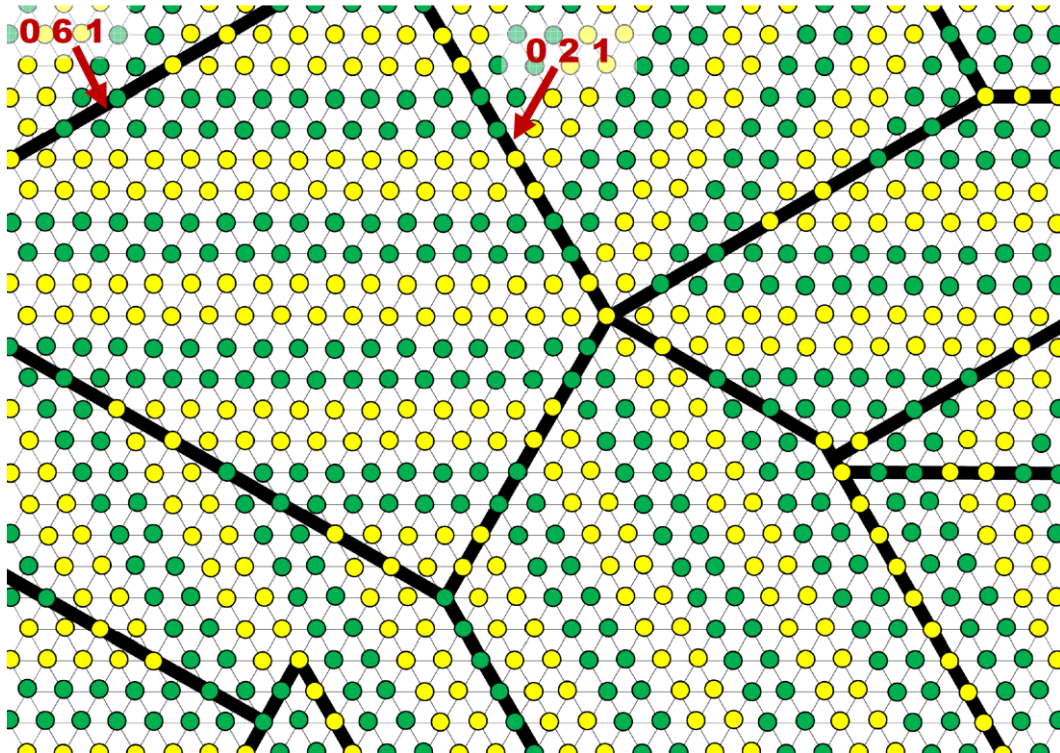


Figure II-12 : Projections de la nsutite dans le plan (b,c). Les plans de micromaclages de l'intercroissance R sont représentés en noir (inspiré de Hill et Verbaere [64])



En raison des défauts de la nsutite il n'existe pas de paramètres de maille réels, ni de groupe d'espace pour cette phase. C'est pour cela que l'affinement Rietveld de diffractogrammes RX est impossible. Hill et Verbaere [64] ont cependant proposé une structure affinée correspondant à une alternance ordonnée de ramsdellite R-MnO<sub>2</sub> et de pyrolusite β-MnO<sub>2</sub> (Tableau II-1). En réalité, la succession de R-MnO<sub>2</sub> et β-MnO<sub>2</sub> est totalement aléatoire.

**Tableau II-1 : Paramètres de la structure nsutite proposée par Hill et Verbaere [64]**

Système	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>C2/m</i>
a (Å)	13.7
b (Å)	2.867
c (Å)	4.46
β (°)	90.5

De nombreux auteurs ont étudié la structure de la nsutite. Parmi eux Chabre et Pannetier ont mis au point une méthode de calcul des teneurs en micromaclage (Tw) et en blocs d'intercroissance pyrolusite (Pr) basée sur le déplacement de certains pics de diffraction (voir paragraphe III.2.1.1) [65]. Ces calculs empiriques se révèlent cruciaux dans la compréhension de la structure de la nsutite. Suite à ces travaux, Sarciaux a étudié l'influence du micromaclage sur des composés à haute teneur en pyrolusite [66]. Pour cela il a simulé les défauts d'empilement à l'aide du programme DIFFAX [67]. Il a défini une autre grandeur (Mt) liée au micromaclage. Mt = 50 % correspond au désordre maximum dans le solide et Mt = 100% à un enchainement de micromaclage parfaitement ordonné. Il indique que sa valeur Mt est égale à Tw/2 c'est-à-dire que Tw = 100% correspond à un désordre maximal. Dans la suite de cette étude nous n'utiliserons que la méthode de Chabre et Pannetier (calcul de Tw et Pr) dont le résultat, bien que basé sur une méthode empirique est fiable et beaucoup plus simple à mettre en œuvre que la simulation des défauts d'empilement. Plus tard Hill *et al.* rapportent que le déplacement des pics de diffraction X est en grande partie dû au défaut de De Wolff [68].

La synthèse de la nsutite peut se faire par voie chimique ou électrochimique. Dans le premier cas le composé est appelé CMD (Chemical Manganese Dioxide) et peut s'obtenir par médiamutation ou oxydation de précurseurs au manganèse [5,13,42,69]. Dans le second cas le composé est dénommé EMD (Electrochemical Manganese Dioxide) et est obtenu par oxydation électrochimique de précurseurs au manganèse [16,70]. Ce type de synthèse permet de contrôler les valeurs de Pr et Tw grâce aux conditions expérimentales (courant, pH) [70]. Il est possible de classer les différents types de MnO<sub>2</sub> en fonction de leur couple (Pr,Mt) comme

le montre la Figure II-13. HTMD désigne des EMD ayant subi un traitement thermique (High Temperature Electrochemical Manganese Dioxide).

Concernant son utilisation, la nsutite a principalement été étudiée dans le domaine des batteries pour l'insertion de lithium et de proton [12,65,71–74]. La nsutite est la phase dite « active » dans les travaux effectués sur le piégeage de l'hydrogène par Kozawa, Chaudron et Maruéjols [75–77].

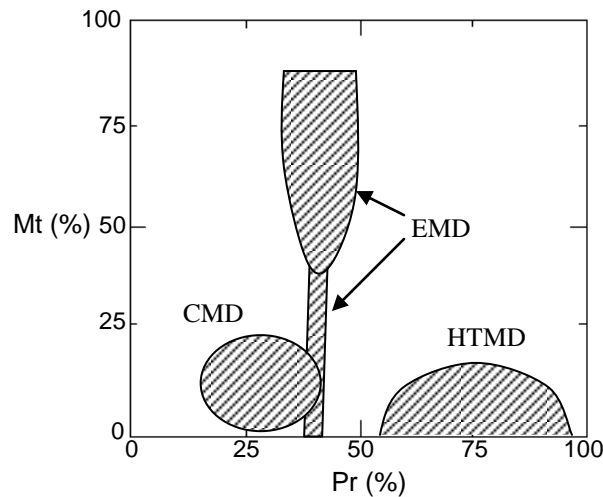


Figure II-13 : Classification de la nsutite en fonction du couple (Pr, Mt)

#### 1.2.5.4. Akhtenskite $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$

L'akhtenskite est une phase proche de la nsutite à la différence près que son taux de micromaclage est très élevé. Le désordre élevé comparé à la nsutite mène au système hexagonal de l'akhtenskite. L'akhtenskite a été étudiée à ce jour pour les mêmes applications que la nsutite, c'est-à-dire les batteries et les supercondensateurs [21,65].

Tableau II-2 : Paramètres structuraux de l'akhtenskite [78]

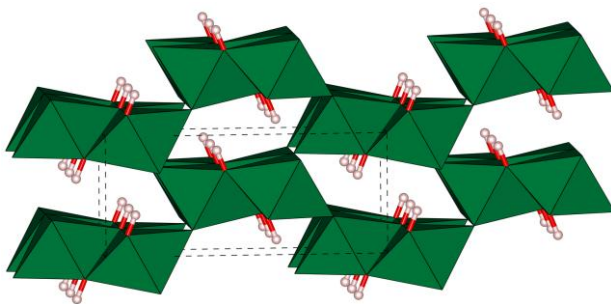
Système	Hexagonal
Groupe d'espace	$R\bar{6}3mc$
a (Å)	2.786
c (Å)	4.412

### 1.3. Description des phases connues d'oxyhydroxydes de manganèse

Dans l'hypothèse où le piégeage de H<sub>2</sub> par MnO<sub>2</sub>, quelle que soit la variété, conduirait à une réaction de chimisorption et non une simple physisorption, les différentes variétés de MnOOH sont décrites ci-après.

#### 1.3.1. Groutite $\alpha$ -MnOOH

La groutite  $\alpha$ -MnOOH est un oxyhydroxyde isostructural de la ramsdellite. Il s'agit de chaînes doubles d'octaèdres MnO<sub>6</sub> déformés par effet Jahn-Teller, compte tenu du degré III du manganèse [22,79]. Dans cet oxyhydroxyde les hydrogènes sont liés aux oxygènes pyramidaux comme le montre la Figure II-14. Il s'agit d'un composé métastable dont la synthèse en laboratoire n'a jamais été réalisée. Il existe à l'état naturel et peut par exemple être trouvé aux Etats-Unis dans la Robert Mine du Minnesota. La groutite est connue pour se transformer progressivement en un mélange groutite/ramsdellite à 130°C [80].

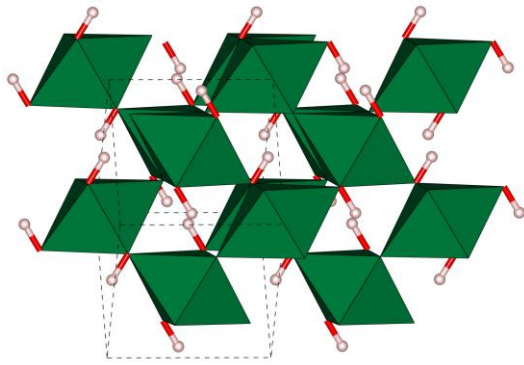


Système	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>
a (Å)	10.667
b (Å)	2.871
c (Å)	4.554

Figure II-14 : Structure de la groutite [22]

#### 1.3.2. Manganite $\gamma$ -MnOOH

La manganite est un oxyhydroxyde isostructural de la pyrolusite. Elle est constituée de chaînes d'octaèdre partageant les arêtes et liés entre eux par les sommets pour former des tunnels 1x1. Les ions Mn<sup>3+</sup> de la manganite provoquent par effet Jahn-Teller une élongation des octaèdres perpendiculairement à la direction des chaînes [22]. Le système passe de quadratique pour la pyrolusite à monoclinique pour la manganite. Contrairement à la groutite, la synthèse de ce composé est réalisable par voie hydrothermale ou chimique simple [81–83]. Ni la manganite ni la groutite n'ont jamais été évoquées dans les précédentes études du piégeage de l'hydrogène. Kozawa a indiqué former MnOOH sans préciser la nature de la phase après piégeage.



Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a (Å)	5.304
b (Å)	5.277
$\beta$ (°)	114.38

Figure II-15 : Structure de la manganite [22]

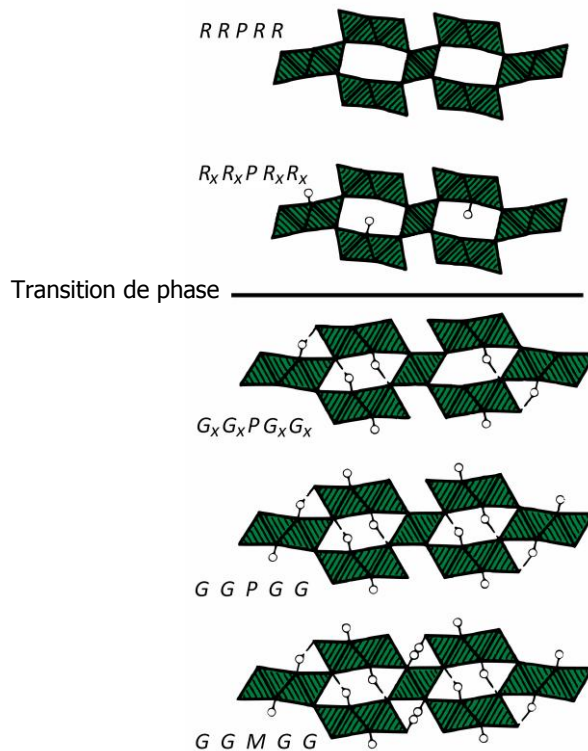
### 1.3.3. $\delta$ -MnOOH

$\delta$ -MnOOH a été décrit par Maskell *et al.* en 1981 [84] comme l'intercroissance groutite-manganite obtenue après insertion de proton dans la nsutite (protonation des blocs R et P) et passage de  $Mn^{4+}$  à  $Mn^{3+}$ . Lors de la formation de cette phase par insertion de proton, la proportion en tunnels 2x1 et 1x1 est conservée mais les auteurs annoncent que le défaut de micromaillage présent initialement dans la nsutite disparaît après insertion [85].

## 2. Interactions de l'hydrogène avec $MnO_2$

L'insertion d'hydrogène dans  $MnO_2$  a essentiellement été étudiée pour les structures ramsdellite, pyrolusite et nsutite [51,65,85,86]. D'après la littérature, l'insertion d'hydrogène dans la nsutite peut se réaliser selon deux procédés : un procédé électrochimique où une différence de potentiel sert de force motrice pour l'insertion de protons dans la structure de  $MnO_2$  [87,88] ou un procédé chimique où l'hydrogène est inséré chimiquement par réduction de  $MnO_2$  en MnOOH en milieu réducteur [73]. Dans les deux cas, la formation de MnOOH conduit, d'après les auteurs, à la perte du micromaillage comme c'est le cas dans  $\delta$ -MnOOH. La perte du micromaillage est décrite par MacLean et Tye comme la conséquence de fortes contraintes apparaissant au plan de micromaillage lors de l'insertion d'hydrogène [85]. Ces contraintes sont dues à l'expansion anisotrope de la structure lors de l'insertion (expansion dans direction perpendiculaire aux tunnels, c'est-à-dire l'axe b sur la Figure II-120). L'expansion après insertion d'hydrogène est de 19% de chaque côté du plan (021) d'après MacLean et Tye, fragilisant la zone de micromaillage. De plus l'angle entre l'axe b et le plan de micromaillage est modifié. Toutes ces modifications provoquent finalement la scission de la zone, c'est-à-dire le dé-micromaillage. Le même raisonnement peut être fait pour le plan (061). La présence de défauts de De Wolff n'influe pas sur ce processus de dé-micromaillage d'après MacLean *et al.*

Concernant le mécanisme d'insertion, Maskell *et al.* [84] décrivent un mécanisme en deux étapes où l'hydrogène s'insère jusqu'à  $\text{MnOOH}_{0.5}$  puis une deuxième étape mène à  $\text{MnOOH}$ . Chabre et Pannetier [65] dans leur étude supposent que l'insertion se fait dans un premier temps dans les tunnels 2x1 de l'intercroissance R pour former une intercroissance groutite G à la place. Ceci provoque une déformation des tunnels 1x1 rendant possible l'insertion des protons dans ces tunnels. Il y a donc formation d'intercroissance manganite M et la structure bascule vers l'oxyhydroxyde  $\delta\text{-MnO}_2$  totalement protoné. Ce mécanisme est illustré sur la Figure II-16.



**Figure II-16 : Mécanisme d'insertion de H dans  $\gamma\text{-MnO}_2$  proposé par Chabre et Pannetier [65]. R, P, G et M désignent les intercroissances ramsdellite, pyrolusite, groutite et manganite. x désigne un site partiellement hydrogéné.**

Pour finir sur l'insertion du proton dans  $\text{MnO}_2$ , Balachandran *et al.* [86] se sont intéressés à la position de l'hydrogène dans les structures ramsdellite, et pyrolusite. Il a ainsi été montré que les protons sont toujours liés par des liaisons covalentes dans  $\text{MnOOH}$ , quelle que soit la phase. De plus, dans la ramsdellite les hydrogènes viennent se lier aux oxygènes pyramidaux. Ils démontrent aussi que la diffusion de protons se fait plus facilement dans une structure ramsdellite que pyrolusite, du fait des larges tunnels présents. La diffusion de proton est également accrue avec la présence de micromaclage. Finalement, lors de l'insertion d'hydrogène une phase appelée groutellite et correspondant à  $\text{MnOOH}_{0.5}$  est formée dans le cas de la ramsdellite. Il s'agit de la phase décrite par Maskell *et al.* [84].

Il existe encore de très nombreuses études sur l'insertion d'hydrogène dans  $\text{MnO}_2$ . Nous n'avons cité là que les plus intéressantes vis-à-vis de l'étude du piégeage de l'hydrogène.

### 3. L'oxyde d'argent (I) $\text{Ag}_2\text{O}$ et le système Ag-O

#### 3.1. Généralités sur $\text{Ag}_2\text{O}$

L'oxyde d'argent (I) ou oxyde argenteux, composé utilisé comme promoteur dans le piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ , est de structure cubique. Les atomes d'oxygène occupent un réseau cubique centré et les atomes d'argent occupent la moitié des sites tétraédriques comme le montre la Figure II-17. Il se présente généralement sous la forme d'une poudre noire.

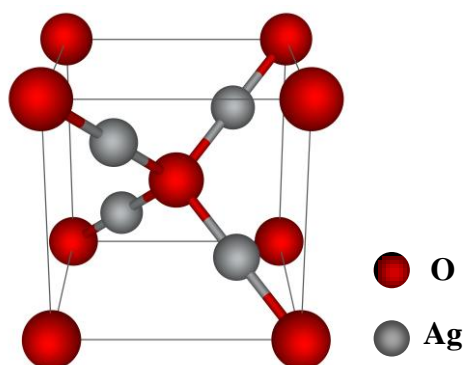


Figure II-17 : Structure de l'oxyde d'argent (I)

L'oxyde d'argent (I) se décompose à la lumière du jour et sous UV pour former de l'argent métal et de l'oxygène. La réaction est cependant très lente. Il se décompose également à la température de  $190^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique en formant les mêmes produits [89]. Ce composé peut également se carbonater en présence d'air pour former  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . La formation de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est également très lente.

#### 3.2. Interactions Ag-O-H

L'interaction de l'argent avec l'hydrogène a été très étudiée dans le domaine de la catalyse, où l'argent est connu pour faciliter les réactions de dissociation de l'hydrogène ou de l'eau. Il convient cependant de différencier deux types d'études : les études à visée applicative sur l'utilisation de catalyseurs Ag-O et les études plus théoriques sur le système Ag-O-H.

##### 3.2.1. Utilisation du système Ag-O

Dans un premier temps, Wang *et al.* ont montré que l'oxyde d'argent (I) améliore la sensibilité de capteurs à hydrogène basés sur  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  lorsque celui-ci est dopé à 6% en masse

d'Ag<sub>2</sub>O, pour une détection de gaz à 320°C. Park *et al.* ont également étudié Ag<sub>2</sub>O dans le cadre de détecteurs à hydrogène gazeux de composition SnO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O-PdO<sub>x</sub> (93:5:2 en masse) [90]. Ag<sub>2</sub>O permet de baisser la température de détection de l'hydrogène de 250°C à 125°C dans leur cas.

D'autres auteurs que Kozawa *et al.*, déjà cités en introduction, se sont intéressés au domaine du piégeage de l'hydrogène. Ainsi Juarez et Morales [91] ont montré que la présence d'Ag<sub>2</sub>O dans le piègeur MoO<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>O permettait d'abaisser l'énergie d'activation de la réduction de MoO<sub>3</sub> par H<sub>2</sub> d'un facteur 2, passant de 64 à 29 kJ.mol<sup>-1</sup>. De plus, Chen *et al.* [92] ont montré que le piégeage de l'hydrogène avec PdO est grandement amélioré en présence d'oxyde d'argent en expliquant qu'Ag<sub>2</sub>O agit comme un catalyseur aidant à l'adsorption de H<sub>2</sub> sur le piègeur. Il est également réduit en Ag pour fournir l'oxygène nécessaire à l'adsorption de H<sub>2</sub>. D'après ces auteurs, la teneur optimale est de 22% en masse dans le piègeur PdO-Ag<sub>2</sub>O.

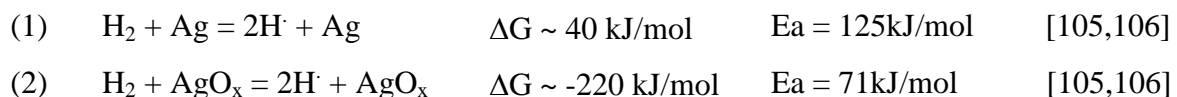
L'argent et ses oxydes ont aussi été étudiés comme catalyseurs de réactions d'oxydation, par exemple dans l'hydrogénation d'aldéhydes insaturés tels que l'acroléine C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O [93–95].

Toutes ces applications nous indiquent que le système Ag-O a un effet catalytique bien réel sur l'hydrogène. Nous allons maintenant voir que d'autres auteurs se sont intéressés aux mécanismes et aux effets de l'argent sur l'hydrogène, d'un point de vue plus théorique.

### 3.2.2. Calculs sur le système Ag-O-H

De nombreuses études ont été réalisées sur les systèmes Ag-O [96,97], Ag-H [98–102] et Ag-O-H [103–106] depuis le début des années 90. Pour la plupart il s'agit d'études à l'aide de méthodes ab-initio.

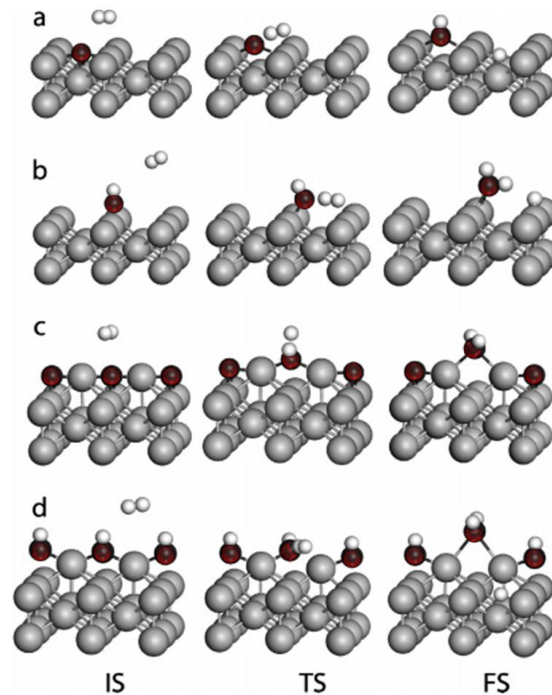
Les principales informations que nous pouvons tirer de la littérature sont que l'argent métal peut adsorber des atomes d'hydrogène sous la forme H, cependant la dissociation de H<sub>2</sub> à sa surface n'est ni thermodynamiquement, ni cinétiquement pas favorable [98,105] comme le montre l'équation (1).



Cilpa *et al.* [102] indiquent également qu'une monocouche de H<sub>2</sub> de quelques angströms peut exister à la surface de Ag et que, pour que la dissociation de la molécule d'hydrogène ait lieu, il doit y avoir impérativement la présence d'oxygène à la surface du métal. En effet, dans le cas où la surface de l'argent contient des traces d'oxygène, la barrière d'activation pour la dissociation de l'hydrogène est abaissée de 125 à 71 kJ/mol [105,106] (Equation (2)). Par

ailleurs, Mohammad *et al.* proposent les mécanismes représentés Figure II-18 pour illustrer la dissociation de l'hydrogène sur  $\text{AgO}_x$ .

Enfin, la dissociation de l'eau a elle aussi été étudiée sur des surfaces Ag ou  $\text{AgO}_x$  montrant que la présence d'oxygène pré-adsorbé permet de diviser par quatre l'énergie de dissociation de l'eau sur l'argent, la faisant passer de 188 à 48 kJ/mol [104].



**Figure II-18 : Mécanismes de dissociation de l'hydrogène sur des surfaces Ag-O [105]. (a) et (b) oxygène adsorbé à la surface. (c) oxygène lié à l'argent. (d) OH lié à l'argent**

## 4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de faire le point sur l'ensemble des connaissances nécessaires sur  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}_2$  pour mener à bien notre étude. Nous avons vu que le système Mn-O est complexe, faisant intervenir un grand nombre de phases à différents degrés d'oxydations, mais aussi qu'il existe plusieurs espèces issues de la protonation d'oxydes de manganèse IV. L'insertion de l'hydrogène dans ces matériaux a donc été décrite, ainsi que l'interaction entre le système Ag-O et l'hydrogène, toute aussi importante pour bien appréhender la suite de l'étude.

Le chapitre suivant (CHAPITRE III) concernera les matériaux utilisés et méthodes et les méthodes mises en œuvre durant cette étude.



## 5. Bibliographie

- [1] Y. Nagase, H. Nakamura, Y. Yazawa, T. Imamoto, *Nippon Kagaku Kaishi* (1992) 922-929.
- [2] K. Tomita, Y. Oshima, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 7740-7743.
- [3] Z. Yang, Y. Zhang, W. Zhang, X. Wang, Y. Qian, X. Wen, S. Yang, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 679–684.
- [4] M. Xue, L. Huang, J.Q. Wang, Y. Wang, L. Gao, J. Zhu, Z.G. Zou, *Nanotechnology* 19 (2008) 185604–185604.
- [5] X. Fu, J. Feng, H. Wang, K. Ng, *Nanotechnology* 20 (2009).
- [6] W. Gac, *Applied Catalysis B* 75 (2007) 107-117.
- [7] L. Li, D. King, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 4335-4343.
- [8] A. Kozawa, *Denki Kagaku* 46 (1978) 416-418.
- [9] A. Kozawa, K.V. Kordesch, *Electrochimica Acta* 26 (1981) 1489-1493.
- [10] A. Kozawa, *Denki Kagaku* 44 (1976) 572-577.
- [11] M.M. Thackeray, M.H. Rossouw, A. de Kock, A.P. de la Harpe, R.J. Gummow, K. Pearce, D.C. Liles, *Journal of Power Sources* 43 (1993) 289-300.
- [12] M.M. Thackeray, *Progress in Solid State Chemistry* 25 (1997) 1-71.
- [13] M.M. Thackeray, A. De Kock, *Journal of Solid State Chem.* 74 (1988) 414-418.
- [14] C.S. Johnson, M.M. Thackeray, J.C. Nipko, C.-K. Loong, *Physica B: Condensed Matter* 241-243 (1997) 1252-1254.
- [15] S. Sarciaux, A. La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *Solid State Ionics* V 548 (1999) 251-260.
- [16] S. Sarciaux, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 656-660.
- [17] M. Wu, G. Snook, G. Chen, D. Fray, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 499-504.
- [18] Y. Xue, Y. Chen, M.-L. Zhang, Y.-D. Yan, *Materials Letters* 62 (2008) 3884-3886.
- [19] J. Yan, T. Wei, J. Cheng, Z. Fan, M. Zhang, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 210-215.
- [20] A. Yuan, Q. Zhang, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1173-1178.
- [21] P. Yu, X. Zhang, Y. Chen, Y. Ma, *Materials Letters* 64 (2010) 61-64.
- [22] T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky, *Journal of Solid State Chemistry* 133 (1997) 486-500.
- [23] D. Yang, M. Wang, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 2589-2594.

- [24] V. Chaudron, Etude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d'un oxyde métallique, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, 1998.
- [25] G. Aminoff, Zeit. Krist. (1926).
- [26] E. Winkler, R. Zysler, D. Fiorani, Phys. Rev. B 70 (2004).
- [27] A. Fert, Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie 85 (1962) 267-270.
- [28] S. Geller, J.A. Cape, R.W. Grant, G.P. Espinosa, Physics Letters A 24 (1967) 369-371.
- [29] S. Mukherjee, A. Pal, S. Bhattacharya, J. Raittila, Physical review B 74 (2006).
- [30] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J. Jolivet, Chemistry of materials 19 (2007) 5410-5417.
- [31] R. Stroud, E. Carpenter, V. Browning, J. Long, K. Swider, D. Rolison, M. Rzechowski, M. Kawasaki, A. Millis, S. VonMolnar, M. Rajeswari (Éd.), Magnetoresistive Oxides and Related Materials, Materials Research Society, Warrendale, 2001, p. 283-288.
- [32] J. Liu, V. Makwana, J. Cai, S. Sui, M. Aindow, Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 9185-9194.
- [33] T. Ohzuku, M. Kitagawa, K. Sawai, T. Hirai, Journal of Electrochemical Society 138 (1991) 360-365.
- [34] K.M. Parida, S.B. Kanungo, B.R. Sant, Electrochimica Acta 26 (1981) 435-443.
- [35] P. Botkovitz, R. Brec, P. Deniard, M. Tournoux, G. Burr, Molecular Crystals and Liquid Crystals 244 (1994) 233-238.
- [36] F. Chang, M. Jansen, Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie 507 (1983) 59-65.
- [37] J. Chen, X. Tang, J. Liu, E. Zhan, J. Li, X. Huang, W. Shen, Chemistry of Materials 19 (2007) 4292-4299.
- [38] J. Chen, L. Juan, Q. Liu, X. Huang, W. Shen, Chinese Journal of Catalysis 28 (2007) 1034-1036.
- [39] P. Botkovitz, Influence du lithium préinséré chimiquement sur le comportement électrochimique du système alpha  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ , thèse de doctorat, Université de Nantes, 1993.
- [40] H.M. Abuzeid, A.M. Hashem, N. Narayanan, H. Ehrenberg, C.M. Julien, Solid State Ionics 182 (2011) 108-115
- [41] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Chem. Mat. 7 (1995) 148-153.
- [42] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J. Jolivet, Journal of Materials Chemistry 19 (2009) 2407-2416.
- [43] D. Portehault, synthèse par chimie douce en milieu aqueux d'oxydes de manganèse nanostructurés. Des matériaux pour batteries au lithium ?, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [44] J. Post, D. Veblen, American Mineralogist 75 (1990) 477-489.

- [45] O. Prieto, M. Del Arco, V. Rives, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 2815-2824.
- [46] S. Bach, J. Pereiramos, N. Baffier, R. Messina, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 1595-1603.
- [47] Q. Feng, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, *Journal of porous materials* 5 (1998) 153-161.
- [48] A. Gaillot, V. Drits, A. Manceau, B. Lanson, *Microporous and Mesoporous Materials* 98 (2007) 267-282.
- [49] B. Ammundsen, P. Aitchison, G. Burns, D. Jones, J. Roziere, *Solid State Ionics* 97 (1997) 269-276.
- [50] B. Ammundsen, J. Roziere, M. Islam, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 8156-8163.
- [51] B. Ammundsen, D.J. Jones, J. Roziere, G.R. Burns, *Chemistry of Materials* 7 (1995) 2151-2160.
- [52] M.A. Monge, J.M. Amarilla, E. Gutierrez-Puebla, J.A. Campa, I. Rasines, *ChemPhysChem* 3 (2002) 367-370.
- [53] A. Malak-Polaczyk, C. Matei-Ghimbeu, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 969-974.
- [54] R. Benedek, M.M. Thackeray, A. Van de Walle, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 369-374.
- [55] X. Liu, S. Fu, C. Huang, *Powder Technology* 154 (2005) 120-124.
- [56] N. Ohama, Y. Hamaguchi, *Journal of the Physical Society of Japan* 30 (1971) 1311-1318.
- [57] W.I.F. David, M.M. Thackeray, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* 19 (1984) 99-106.
- [58] C. Maruéjols, *Evaluation de moyens de mitigation du risque hydrogène dans les réacteurs de fusion thermonucléaire*, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, 2003.
- [59] C. Poinsignon, J.M. Amarilla, F. Tedjar, *Solid State Ionics* 70-71 (mai) 649-653.
- [60] J.C. Charenton, P. Strobel, *Journal of Solid State Chemistry* 77 (1988) 33-39.
- [61] M.M. Thackeray, M.H. Rossouw, R.J. Gummow, D.C. Liles, K. Pearce, A. De Kock, W.I.F. David, S. Hull, *Electrochimica Acta* 38 (1993) 1259-1267.
- [62] A.M. Bystroem, *Acta Chemica Scandinavica* 3 (1949) 163-173.
- [63] P.M. De Wolff, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 341-345.
- [64] L.I. Hill, A. Verbaere, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 4706-4723.
- [65] Y. Chabre, J. Pannetier, *Progress in Solid State Chemistry* 23 (1995) 1-130.
- [66] S. Sarciaux, *Les composés MnO<sub>2</sub> gamma et LixMnO<sub>2</sub> gamma : Influence des paramètres structuraux et physico-chimiques sur l'insertion électrochimique du lithium*, thèse de doctorat, Université de Nantes, 1998.
- [67] M.M.J. Treacy, M.W. Deem, J.M. Newsam, *DIFFaX*, 2010.
- [68] J.-R. Hill, C.M. Freeman, M.H. Rossouw, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 165-175.

- [69] E. Wang, L. Lin, W.L. Bowden, US Patent number 5482796, Electrochemical cell comprising gamma MnO<sub>2</sub> cathode having filamentary protrusions, U.S. Patent 5482796, 1996.
- [70] A. La Salle, S. Sarciaux, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000) 945-952.
- [71] M. Ghaemi, A. Gholami, R.B. Moghaddam, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3250-3256.
- [72] D.E. Simon, R.W. Morton, J.J. Gislason, *International Centre for Diffraction Data* 2004, *Advances in X-ray Analysis* 47 (2004) 267-280.
- [73] L.A.H. MacLean, F.L. Tye, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 891-899.
- [74] S. Jouanneau, A. Le Gal La Salle, D. Guyomard, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 11-20.
- [75] A. Kozawa, K.V. Kordesch, Silver catalyzed manganese dioxide hydrogen gas absorber, U.S. Patent 4252666, 1981.
- [76] V. Chaudron, A. Laurent, F. Arnould, C. Latgé, 17th IEEE/NPSS Symposium on fusion engineering, Vols 1 and 2 (1998) 208-211.
- [77] C. Maruéjols, E. Bachellerie, C. Latgé, A. Laurent, J.M. Le Lann, J.C. Robin, S. Rosanvallon, *Fusion Engineering and Design* 69 (2003) 585-591.
- [78] Y.D. Kondrashev, A.I. Zaslavsky, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 15 (1951) 179-186.
- [79] L.S.D. Glasser, L. Ingram, *Acta Crystallographica B* 24 (1968) 1233-1236.
- [80] C. Klingsberg, R. Roy, *The American Mineralogist* 44 (1959) 819-838.
- [81] F. Zhou, X. Zhao, C. Yuan, H. Xu, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 9978-9982.
- [82] F. Li, J. Wu, Q. Qin, Z. Li, X. Huang, *Journal of Alloys and Compounds* 492 (2010) 339-346.
- [83] S. Rabiei, D. Miser, J. Lipscomb, K. Saoud, S. Gedevanishvili, F. Rasouli, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 4995-4998.
- [84] W.C. Maskell, J.E.A. Shaw, F.L. Tye, *Electrochimica Acta* 26 (1981) 1403-1410.
- [85] L.A.H. MacLean, F.L. Tye, *Journal of Solid State Chemistry* 123 (1996) 150-160.
- [86] D. Balachandran, D. Morgan, G. Ceder, *Journal of Solid State Chemistry* 166 (2002) 91-103.
- [87] J. Fitzpatrick, L.A.H. MacLean, D.A.J. Swinkels, F.L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1996) 243-253.
- [88] J. Fitzpatrick, F.L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 130-135.
- [89] I. Karakaya, W.T. Thompson, *Journal of Phase Equilibria* 13 (1992) 137-142.
- [90] K.B. Park, S.-D. Han, I.J. Kim, J.S. Wang, Y.S. Park, *Materials Science and Engineering: B* 130 (2006) 158-162.
- [91] J.C. Juarez, R. Morales, *Metallurgical and Materials Transactions B* 39 (2008) 738-745.
- [92] S. Chen, X. Li, R. Wang, G. Xie, Y. Zeng, *Vacuum* 83 (2009) 1184-1190.
- [93] P. Claus, *Topics in Catalysis* 5 (1998) 51-62.
- [94] M. Bron, D. Teschner, U. Wild, B. Steinhauer, A. Knop-Gericke, C. Volckmar, A. Wootsch, R. Schlögl, P. Claus, *Applied Catalysis A, General* 341 (2008) 127-132.

- [95] M. Bron, E. Kondratenko, A. Trunschke, P. Claus, *International Journal of Research* 218 (2004) 405-423.
- [96] L. Becker, S. Aminpirooz, A. Schmalz, B. Hillert, M. Pedio, J. Haase, *Physical Review B* 44 (1991) 13655-13659.
- [97] M. Canepa, P. Cantini, F. Fossa, L. Mattera, S. Terreni, *Physical Review B* 47 (1993) 15823-15829.
- [98] G. Lee, E.W. Plummer, *Physical Review B* 51 (1994) 7250-7261.
- [99] A. Eichler, G. Kresse, J. Hafner, *Surface Science* 397 (1998) 116-136.
- [100] G. Lee, E. Plummer, *Physical Review B* 62 (2000) 1651-1654.
- [101] A. Montoya, A. Schlunke, B.S. Haynes, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 17145-17154.
- [102] G. Cilpa, M. Guitou, G. Chambaud, *Surface Science* 602 (2008) 2894-2900.
- [103] M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, M. Salvietti, S. Terreni, F. Valdenazzi, *Surface Science* 287-288 (1993) 273-277.
- [104] G.-C. Wang, S.-X. Tao, X.-H. Bu, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 10-16.
- [105] A.B. Mohammad, I.V. Yudanov, K.H. Lim, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007).
- [106] A.B. Mohammad, I.V. Yudanov, K.H. Lim, K.M. Neyman, N. Rosch, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 1628-1635.

# CHAPITRE III :

## MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Ce chapitre a pour but de présenter les différents outils, techniques et méthodes employés. Dans un premier temps, la stratégie expérimentale mise en place sera abordée. Viendront ensuite les techniques de caractérisation utilisées. Les méthodes de préparation du piègeur  $\text{MnO}_2$ /promoteur et la technique de piégeage seront ensuite détaillées. Ce chapitre s'achèvera avec la description des différents matériaux utilisés ainsi que leur synthèse, le cas échéant.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

1.	Stratégie expérimentale .....	53
2.	Techniques de caractérisation.....	54
2.1.	Diffraction des rayons X (DRX) .....	54
2.1.1.	Diffraction des rayons X classique .....	55
2.1.2.	Analyse de fonction de distribution de paires (PDF) .....	56
2.2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en transmission .....	60
2.3.	Microscopie électronique.....	62
2.3.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
2.3.2.	Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et microscopie électronique en transmission (MET).....	62
2.3.2.1.	Généralités et instrumentation .....	62
2.3.2.2.	Traitement des spectres et détermination de la valence .....	64
2.4.	Magnétométrie .....	66
2.4.1.	Principe .....	66
2.4.2.	Correction des mesures .....	68
2.5.	Analyse Thermogravimétrique et Thermique Différentielle (ATG-ATD).....	69
2.6.	Mesure de surface spécifique .....	70
2.7.	Spectrophotométrie d'émission de flamme .....	70
3.	Technique de piégeage de l'hydrogène .....	71
3.1.	Préparation du piègeur.....	71
3.2.	Expérience de piégeage .....	72
3.3.	Suivi de la mesure .....	73
4.	Matériaux utilisés .....	75
5.	Bibliographie .....	77





## 1. Stratégie expérimentale

Tout au long de l'étude nous avons suivi la méthodologie décrite par la Figure III-1. La démarche a consisté à étudier les différents paramètres qui peuvent influencer sur le piégeage, c'est-à-dire la nature cristallochimique de  $MnO_2$  et sa morphologie, la nature du promoteur et la préparation du piègeur. Par la suite nous avons caractérisé les piègeurs avant, pendant et après le piégeage dans le but de mettre en évidence les mécanismes de piégeage de l'hydrogène, la démarche globale sous-tendant cette recherche étant de comprendre les mécanismes de piégeage et d'optimiser les caractéristiques du piègeur afin d'en améliorer les performances.

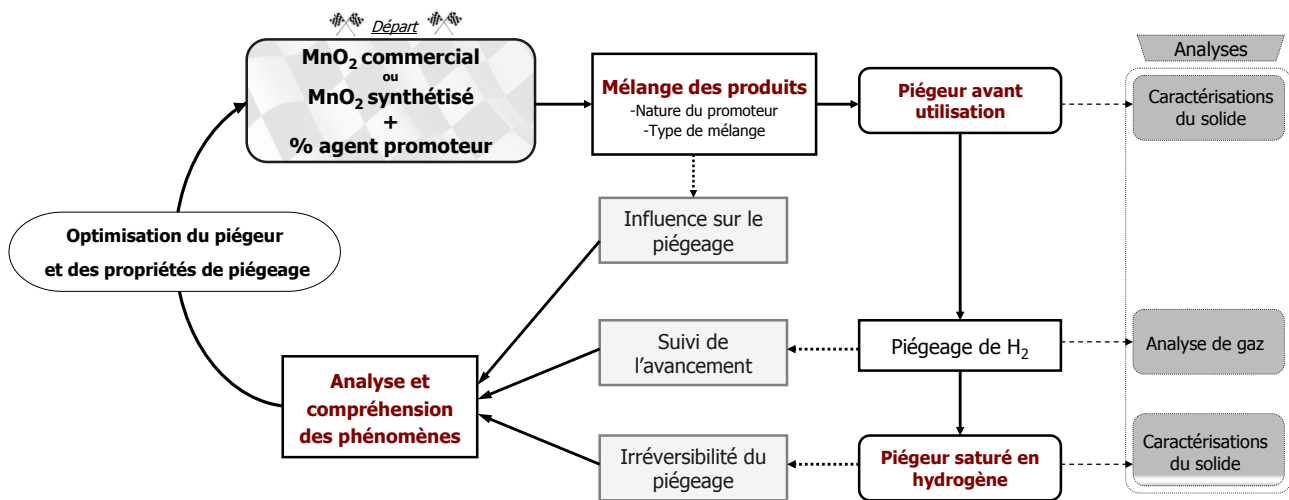


Figure III-1 : Stratégie expérimentale

Chaque étape de la stratégie expérimentale a impliqué une ou plusieurs techniques de caractérisation des solides ou d'analyse de gaz que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre. Les techniques courantes que nous avons utilisées pour caractériser les solides sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en transmission ainsi que la microscopie électronique à balayage. D'autres techniques, moins classiques, telles que l'analyse de fonction de distribution de paires, la magnétométrie ou la spectroscopie électronique par pertes d'énergie ont également été utilisées pour compléter l'étude et, comme nous le verrons plus loin, ont été déterminantes dans ce travail.

## 2. Techniques de caractérisation

### 2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X peuvent interagir de plusieurs manières avec la matière. Ces interactions sont la réfraction, la diffusion de Compton, la fluorescence, la diffusion de Rayleigh et l'absorption. Dans le cas de la diffraction des rayons X, c'est la diffusion cohérente élastique de Rayleigh qui est la base de la technique. D'autres interactions comme la fluorescence ou l'absorption n'auront qu'un effet au second ordre. Dans le cas de la diffusion de Rayleigh, l'interaction des RX avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Lorsqu'il s'agit d'un électron ou d'un atome (équivalent à un nuage d'électrons), le phénomène de diffusion conduit alors à des ondes d'amplitude très faibles. En revanche, lorsqu'un ensemble d'atomes est pris en compte, comme dans un cristal, il y aura une interaction entre toutes les ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Il s'agit du passage de la diffusion (1 atome) à la diffraction (un ensemble d'atomes).

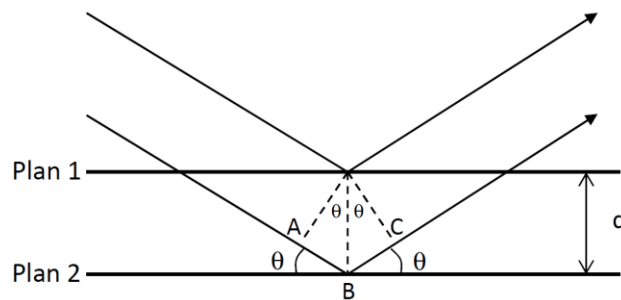


Figure III-2 : Schéma expliquant la loi de Bragg entre deux plans d'atomes

Dans le cas d'une structure cristallisée (répétition infinie et périodique d'un groupe d'atome dans les 3 directions de l'espace), la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg (Équation III-1) où  $d$  correspond à la distance inter-réticulaire séparant deux plans d'atomes,  $\lambda$  à la longueur d'onde du rayonnement X et  $n$  à l'ordre de diffraction. Cette loi de Bragg peut être vérifiée par simple trigonométrie sur la Figure III-2.

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. III-1})$$

Les familles de plans sont désignées par les indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$  de telle sorte qu'un plan  $(h \ k \ l)$  d'une maille coupe l'axe des  $x$  en  $1/h$ , l'axe des  $y$  en  $1/k$  et l'axe des  $z$  en  $1/l$ . Si l'indice est nul, alors le plan est parallèle à l'axe. Pour un réseau cristallin donné, la distance réticulaire peut être calculée à partir de ces indices.

L'intensité des pics de Bragg est reliée à la structure d'un matériau par l'intermédiaire du facteur de structure. Ce facteur dépend de la nature et de la position des atomes dans la maille.

L'Équation III-2 nous permet de noter que cette intensité n'est pas égale au carré du facteur de structure mais des termes correctifs doivent être appliqués. Ces termes sont le facteur d'échelle  $k$ , le facteur Lorentz-polarisation  $Lp$ , la multiplicité  $n$  et un facteur de correction d'absorption  $A(\theta)$ . Le facteur de structure (Équation III-3) fait intervenir le pouvoir diffusant  $f_i$  de l'atome, corrigé d'un paramètre de déplacement atomique  $U$ , facteur tenant compte soit d'une correction d'origine cinétique liée aux vibrations d'un atome dans son site, soit d'un désordre local d'ordre statique. Les coordonnées des atomes sont représentées par  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

$$I(hkl) = k * Lp * n * A(\theta) * |F(hkl)|^2 \quad (\text{Eq. III-2})$$

$$\text{Avec } F(hkl) = \sum_{\text{atomes}} f_i \exp\left\{\frac{-8\pi^2 \bar{U}_j^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right\} \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \quad (\text{Eq. III-3})$$

Dans les cas appropriés (matériau cristallisé dont le modèle structural est connu, donc le facteur de structure), la technique de DRX permet d'affiner la structure d'un composé par affinement de Rietveld.

L'essentiel des expériences de DRX a été conduit à l'IMN sur deux types de diffractomètres, le premier ayant servi à l'étude des phases présentes dans le matériau, à la méthode de quantification empirique de Pr et Tw et aux affinements de Rietveld quand cela a été possible, le second ayant été optimisé pour l'analyse de fonction de distribution de paires.

### 2.1.1. Diffraction des rayons X classique

Les mesures de diffraction classique, utilisées pour l'étude des phases en présence, ont été réalisées sur poudres, avec un appareil Bruker D8 Advance en géométrie Bragg Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Le diffractomètre est équipé d'une anticathode au cuivre, d'un monochromateur au germanium ( $\text{Cu}_{K-L3} = 1.540598 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur linéaire Linx-Eye. Le porte-échantillon utilisé est en PMMA. A la longueur d'onde du cuivre, le signal du PMMA peut donner un pic assez large vers  $12^\circ$  ( $2\theta$ ) lorsque la quantité de poudre est insuffisante pour recouvrir l'ensemble de la cavité du porte-échantillon (25mm de diamètre et 1mm de profondeur). Ceci explique le phénomène observé dans la nsutite sur certaines acquisitions de DRX. La durée des acquisitions est de l'ordre de 4h30, la plage angulaire est  $10$ - $100^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0.025^\circ$  et un temps par pas de 4.2s.

L'affinement de structure par la méthode Rietveld a été réalisé avec le logiciel JANA 2006. Ce type d'analyse a essentiellement été utilisé pour s'assurer de la pureté des produits lorsque les diagrammes de diffraction étaient suffisamment exploitables. L'analyse consiste à affiner un diagramme calculé à partir d'un modèle structural pour le faire correspondre au diagramme de diffraction expérimental en ajustant les paramètres du modèle par la méthode

des moindres carrés. Dans le cas de la nsutite, la présence de l'intercroissance et du défaut de micromaillage ne permettent pas d'avoir un modèle structural affiné. C'est pourquoi seule la méthode empirique de Chabre et Pannetier a été utilisée sur cette phase pour la détermination des paramètres Pr et Tw [1]. Cette méthode de calcul est décrite en Annexe 1. De manière succincte, elle est basée sur le déplacement de certains pics de diffraction affectés par les valeurs de Pr et Tw. Le Tableau III-1 montre l'analogie qui peut être faite entre l'augmentation des paramètres Pr et Tw et le déplacement de certaines raies.

**Tableau III-1 : Déplacements des raies de diffraction dus au micromaillage et à l'intercroissance pyrolusite calculés à partir d'une ramsdellite sans défauts de micromaillage (d'après Chabre et Pannetier [1])**

h k l	2θ (CuKα)	I <sub>calc</sub>	Micromaillage (Tw)	Intercroissance (Pr)
1 1 0	21.8	100	θ ↓	θ ↑
1 3 0	35.1	40	θ ↑	θ ↓
0 2 1	36.8	28	θ ↑	-
1 1 1	38.4	29	θ ↓	θ ↓
0 4 0	38.8	5	θ ↓	-
2 0 0	39.7	6	-	-
1 2 1	42	24	θ ↑	-
1 4 0	43.8	4	θ ↓	-
1 3 1	47.7	21	θ ↓	-
2 2 1	55.3	44	θ ↑	-
2 4 0	56.8	25	θ ↓	-
2 3 1	60.0	6	θ ↓	θ ↑
1 5 1	63.1	28	θ ↑	θ ↓
0 0 2	65.0	14	θ ↑	-
0 6 1	69	19	θ ↓	-
3 3 0	69.2	6	θ ↑	θ ↓
1 1 2	69.5	11	θ ↓	θ ↑
3 0 1	70.4	3	θ ↓	-
3 1 1	71.2	18	θ ↓	θ ↓

### 2.1.2. Analyse de fonction de distribution de paires (PDF)

La DRX pour l'analyse de fonctions de distribution de paires est une technique encore peu répandue qui s'est révélée indispensable dans la compréhension des mécanismes de piégeage. Elle a nécessité des mises au point expérimentales pour son utilisation à l'échelle du laboratoire. C'est pourquoi, plusieurs pages y seront consacrées, afin d'en assimiler le principe et la mise en œuvre dans le cadre de l'étude.

Comme déjà mentionné au paragraphe précédent, la diffraction des rayons X classique nous permet d'analyser et de modéliser des cristaux, ou polycristaux, c'est-à-dire des structures périodiques et symétriques parfaitement ordonnées. Or de nombreux matériaux ne sont pas cristallins et la DRX classique ne permet pas d'analyser leur structure dans tous les cas du fait de leurs défauts ou de la taille des particules par exemple. Fort heureusement, certaines techniques d'analyses permettent l'étude structurale de tels matériaux non cristallins,

l'analyse de la diffusion totale par la fonction de distribution de paires en fait partie (PDF). En DRX classique, l'intérêt est porté sur les pics de Bragg, indicateurs d'un réseau cristallisé ordonné, tandis que le reste du signal est issu du bruit de fond et de la diffusion diffuse que l'on néglige dans ce cas. L'analyse PDF s'intéresse quant à elle à l'ensemble du signal, pics de Bragg et diffusion diffuse inclus. La PDF est une fonction représentant la distribution des distances interatomiques dans un composé, quel que soit son état cristallin, obtenue expérimentalement par la transformée de Fourier d'un diffractogramme de poudre. L'expression de la PDF expérimentale est donnée par l'Équation III-4 [2] :

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (\text{Eq. III-4})$$

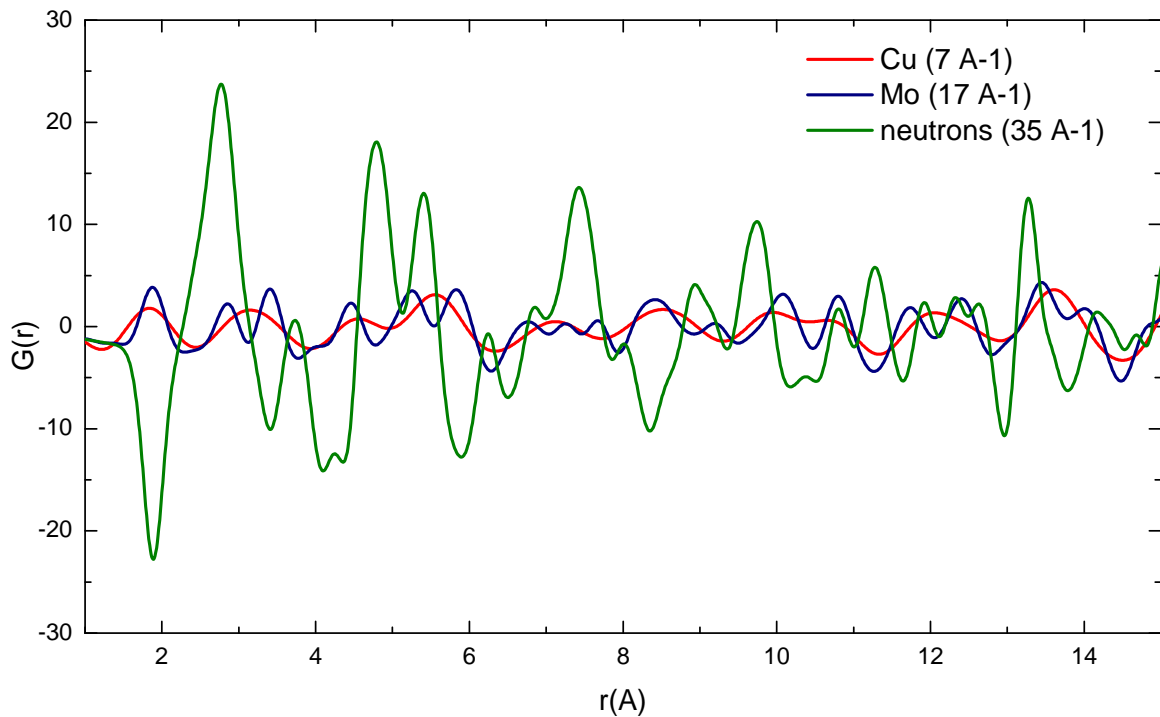
où  $G(r)$  est la PDF réduite,  $\rho(r)$  est la densité de paires microscopique,  $\rho_0$  est la densité numérique du composé (nombre d'atomes par unité de volume) et  $S(Q)$  l'intensité diffusée normalisée, appelée fonction de structure de diffusion statique totale.  $S(Q)$  s'obtient à partir de l'intensité  $I(Q)$  du diffractogramme de poudre et comprend une composante liée à la diffusion diffuse et une autre aux pics de Bragg. Le passage de  $I(Q)$  à  $S(Q)$  avant la transformée de Fourier se fait en tenant compte des corrections suivantes : l'élimination des contributions incohérente (diffusion de Compton, fluorescence), du signal provenant de l'environnement (porte-échantillon, diffusion de l'air, etc) ainsi que des effets de l'absorption. Une fois ces corrections effectuées le diffractogramme est normalisé par le carré du facteur de diffusion moyen de l'échantillon  $f$  de telle sorte que l'intensité de la PDF soit constante quelle que soit la distance interatomique  $r$ . La fonction  $S(Q)$  est alors obtenue suivie de  $G(r)$  par transformée de Fourier de la fonction  $Q^*(S(Q) - 1)$ . Dans la pratique, les corrections et le calcul de la PDF sont réalisés à l'aide du programme pdfgetX2 [3].

Il est important d'obtenir des données de diffraction à haut vecteur de diffusion, ( $Q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$ ) pour le calcul de la PDF, afin de maximiser la résolution après transformée de Fourier. Il est donc impératif de travailler avec de courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire, d'utiliser une anticathode appropriée. Au laboratoire, il est possible d'utiliser différentes anticathodes : l'anticathode au molybdène ( $\lambda_{K\alpha} = 0.70926 \text{ \AA}$ ) permettant d'atteindre une valeur de  $Q_{\max}$  de  $17 \text{ \AA}^{-1}$ , meilleure que l'anticathode au cuivre utilisée en DRX classique ( $7 \text{ \AA}^{-1}$ ) ou une anticathode à l'argent ( $21 \text{ \AA}^{-1}$ ). Comparativement, l'analyse aux neutrons effectuée sur les grands instruments permet d'atteindre  $35 \text{ \AA}^{-1}$ . A titre d'exemple, la Figure III-3 illustre la différence de résolution en fonction de la valeur de  $Q_{\max}$  utilisée. Bien que celle à l'argent possède le  $Q_{\max}$  le plus élevé au laboratoire, elle possède un flux de rayons X deux fois moins important qu'une anticathode au molybdène. Or, étant donné qu'il est important d'avoir une statistique de comptage importante pour minimiser le bruit de la fonction  $Q^*(S(Q) - 1)$ , cette anticathode à l'argent n'a pas été retenue. De plus, le détecteur à gaz utilisé (détecteur linéaire Vantec) pour l'analyse PDF montre un rendement deux fois moindre avec l'Ag que le Mo

(rendement de 17 % et 30 % respectivement). Ainsi dans nos conditions expérimentales, la combinaison du moindre flux et du plus faible rendement de l'anticathode à l'argent par rapport au molybdène avec le détecteur aurait entraîné un temps d'acquisition quatre fois plus long. L'anticathode choisie est donc celle au molybdène et la durée d'une acquisition est de 72 h. L'utilisation d'une valeur finie de  $Q$  pour l'analyse PDF aura pour effet d'ajouter à la  $G(r)$  des oscillations parasites sous la forme d'un sinus dépendant de  $r$ . Ces oscillations sont retirées grâce à la fonction de Lorch [4] appliquée dans le programme pdfgetX2 et dont la formule est donnée par l'Équation III-5 :

$$L(Q) = Q_{\max} \sin \frac{Q}{Q_{\max}} / Q \quad (\text{Eq. III-5})$$

Pour en revenir à l'expression du vecteur de diffusion, il est également important d'avoir une valeur de  $\theta$  la plus grande possible. C'est pourquoi les analyses ont été faites sur la plage  $6-150^\circ$  avec un pas de 0.008 ( $2\theta$ ). L'appareil utilisé est un D8 Advance de Bruker.



**Figure III-3 : Comparaison de la résolution des PDF simulées avec différentes valeurs de  $Q_{\max}$  à l'aide du programme PDFGUI**

Tout comme il existe l'analyse Rietveld dans le cas de la DRX classique pour modéliser une microstructure, une PDF obtenue expérimentalement peut être modélisée à partir d'un modèle structural selon l'Équation III-6 :

$$G_{calc}(r) = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[ \frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0 \quad (\text{Eq. III-6})$$

faisant intervenir les facteurs de diffusion des atomes  $i$  et  $j$  contenus dans le modèle et les distances interatomiques  $r_{ij}$ . La modélisation d'une PDF s'apparente donc à une analyse de type Rietveld effectuée dans l'espace direct. Les affinements de PDF ont été réalisés avec le programme PDFGui [5]. Il est important de noter que nous ne sommes pas en mesure de calculer d'écart-type fiable sur les modélisations des PDF. Les raisons avancées sont la corrélation entre les écarts des intensités de diffractions mesurées et un sur-échantillonnage introduisant de fortes corrélations<sup>1</sup>.

Comme nous le disions en introduction de cette partie, l'analyse PDF de laboratoire a nécessité des ajustements sur la mise au point des acquisitions compte tenu de la géométrie Bragg Brentano  $\theta$ - $\theta$  utilisée. Le diffractomètre ne comporte pas de monochromateur, le faisceau incident est simplement filtré par une feuille au zirconium, Le problème rencontré a été la transparence de l'échantillon vis-à-vis des rayons X à cause de l'utilisation d'une longueur d'onde plus énergétique que celle du cuivre habituellement utilisée en DRX. Cela implique une pénétration plus importante des rayons X dans l'échantillon et le risque de voir la contribution du porte-échantillon sur la PDF. Deux solutions sont possibles pour s'affranchir de ce problème : soustraire le signal du porte-échantillon à la PDF ou utiliser une épaisseur suffisante d'échantillon. La première solution est assez complexe à mettre en œuvre car la participation du porte-échantillon sur la  $G(r)$  varie avec l'angle et dépend de l'épaisseur d'échantillon traversée. La correction ne serait donc pas une simple soustraction du signal du porte-échantillon mais devrait prendre en compte la nature de l'échantillon et l'angle de diffraction. Cette solution n'a pas été retenue car plus complexe à mettre en œuvre. La deuxième solution envisageable est beaucoup plus simple, il s'agit d'avoir une épaisseur d'échantillon suffisante pour s'assurer que les rayons X ne le traversent pas quel que soit l'angle de Bragg. C'est la solution que nous avons retenue. Pour déterminer cette épaisseur, nous avons réalisé une analyse PDF suivi de sa modélisation sur un échantillon le moins absorbant possible, à savoir du soufre (coefficient d'absorption  $\mu = 2.084 \text{ mm}^{-1}$ ). L'épaisseur d'échantillon analysée est ici de 8 mm. Les PDF expérimentale et modélisée de cet échantillon de soufre sont représentées sur la Figure III-4. Nous voyons que la modélisation de la PDF expérimentale est quasi parfaite, indiquant donc l'absence de distances interatomiques parasites pouvant venir du porte-échantillon. Avec cet échantillon de soufre, la transmission maximale  $T_{max}$  (faisceau normal à l'échantillon) est de  $6.10^{-6} \%$ . Disposant d'un autre porte-échantillon nécessitant moins de matière pour l'analyse (1 mm de profondeur), nous avons calculé le pourcentage d'intensité transmise dans le cas du piègeur ( $\sim 12 \text{ mm}^{-1}$ ) et de ce porte-échantillon (Équation III-7).

<sup>1</sup> Discussion sur les incertitudes de mesures en PDF entre S. Billinge et P. Juhas : [https://groups.google.com/forum/#!msg/diffpy-users/blUn\\_PyGUzw/AiWmMi7ZZnwJ](https://groups.google.com/forum/#!msg/diffpy-users/blUn_PyGUzw/AiWmMi7ZZnwJ)



$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\mu * d) \quad (\text{Eq. III-7})$$

Dans ce cas là,  $T_{max}$  est de  $6.10^{-4}$  %, c'est-à-dire que l'intensité transmise est encore négligeable devant l'intensité incidente et une telle épaisseur d'échantillon ne devrait pas impacter l'analyse PDF. Nous avons donc utilisé un porte-échantillon de 1 mm d'épaisseur en PMMA de la marque Bruker.

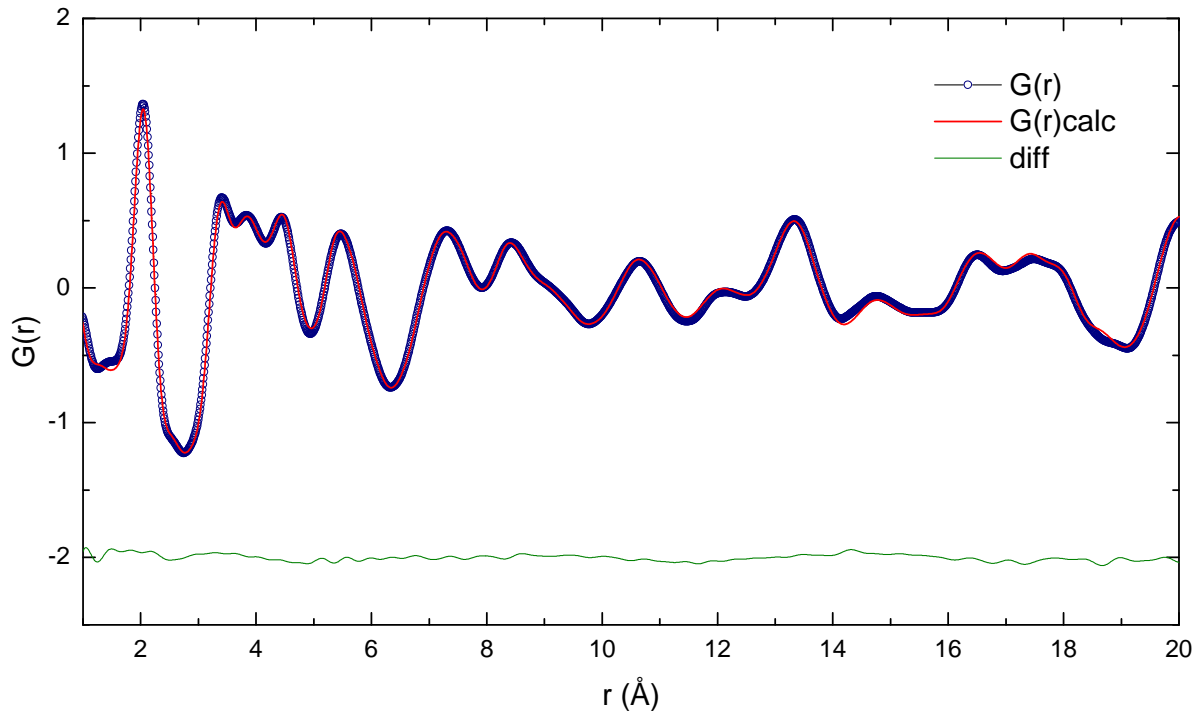


Figure III-4 : Modélisation de la PDF du soufre

Nous verrons au Chapitre VI que cette épaisseur est suffisante pour réaliser des analyses PDF fiables.

En résumé, nous avons utilisé un diffractomètre D8 advance de Bruker, en géométrie Bragg Brentano  $\theta$ - $\theta$  équipé d'un détecteur linéaire Vantec et d'une anticathode au molybdène. Le porte-échantillon en PMMA fait 1 mm de profondeur et 25 mm de diamètre. Les acquisitions durent 72 heures (acquisition de 3 diffractogrammes de 24 heures afin de vérifier la stabilité de l'intensité sur des périodes aussi longues) avec une plage angulaire allant de  $6$  à  $150^\circ$  et un pas de  $0.008^\circ$  ( $2\theta$ ).

## 2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en transmission

Classiquement, la spectroscopie IRTF est basée sur une expérience d'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. A cette fin, le matériau est dilué dans du KBr

(Figure III-5). Les liaisons chimiques du matériau absorbent l'énergie du rayonnement infrarouge lorsque celle-ci est proche de leur énergie de vibration. La diminution de l'énergie transmise par l'échantillon permet donc d'effectuer l'analyse des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Classiquement les mesures sont effectuées dans le domaine  $400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de  $\text{MnO}_2$ , les vibrations observées se situent essentiellement entre  $400$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet de différencier les phases entre elles. Les différences entre les phases cristallographiques sont par ailleurs rapportées par Julien *et al.* [6] et le Tableau III-2 fait la liste des valeurs de nombres d'onde pour les oxydes de manganèse.

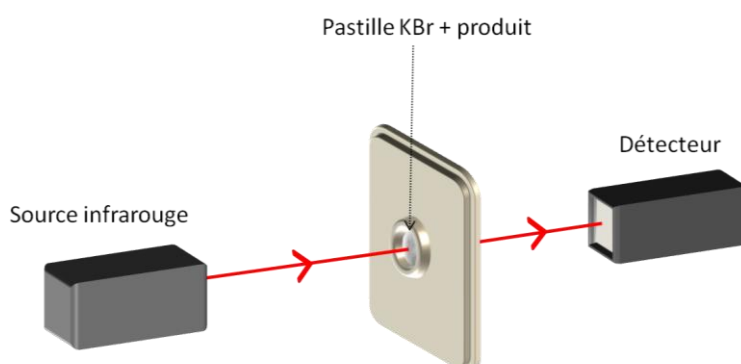


Figure III-5 : Schéma simplifié d'un montage IRTF en transmission

Les analyses par IRTF ont été effectuées à l'IMN à l'aide d'un spectromètre FTIR Bruker Vertex 70. Les pastilles contiennent environ 5% en masse de produit à analyser pour des pastilles de 100 mg environ, 1 mm d'épaisseur et 1 cm de diamètre. Elles sont réalisées à l'aide d'une presse hydraulique sous une pression de 10 tonnes.

Tableau III-2 : Nombres d'onde des modes de vibration d'oxydes de manganèse d'après Julien *et al.* [5]

phase	IR nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )								
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>4</sub>	V <sub>5</sub>	V <sub>6</sub>	V <sub>7</sub>	V <sub>8</sub>	V <sub>9</sub>
pyrolusite	–	329	387	–	–	545	618	626	–
nsutite*	–	–	374	480	530	564	–	705	–
ramsdellite	263	–	366	471	515	589	–	687	740
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	–	300	408	453	533	576	602	672	–
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	122	164	241	291	356	475	527	594	655
MnO	258	329	–	473	–	–	–	–	–
MnOOH	296	329	360	380	510	580	616	995	1022
Hollandite	–	314	–	392	463	530	579	710	–
birnessite	–	–	423	–	477	513	583	635	–

\* Pr = 29%

## 2.3. Microscopie électronique

### 2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer la morphologie des piègeurs, avant et après piégeage de l'hydrogène. Deux types de microscopes ont été utilisés : un microscope électronique à balayage (MEB) classique INSPECT S50 SEM au CEA avec une tension d'accélération de 5 kV et dont les images ont été obtenues en mode électrons secondaires et un MEB environnemental FEI Quanta 200 ESEM FEG à L'ICSM<sup>1</sup> avec une tension d'accélération de 15 kV et dont les images ont été obtenues en mode électrons secondaires et rétrodiffusés. L'utilisation d'un MEB environnemental permet de réaliser des analyses sous une faible pression lorsque l'échantillon est sensible. De plus, il permet de s'affranchir de la métallisation de l'échantillon avant l'analyse.

### 2.3.2. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et microscopie électronique en transmission (MET)

#### 2.3.2.1. Généralités et instrumentation

La spectroscopie EELS est basée sur l'analyse de la dispersion en énergie d'un faisceau d'électrons hautement énergétique transmis à la sortie d'un échantillon. Couplée avec un microscope électronique en transmission (MET), elle permet de réaliser des analyses chimiques à l'échelle du nanomètre. Les électrons interagissent de deux façons avec l'échantillon : par diffusion élastique (aucune perte d'énergie), ou par diffusion inélastique (avec perte d'énergie). A la traversée de l'échantillon, les électrons perdent donc une partie de leur énergie cinétique par interactions successives avec les électrons de cœur et de valence de celui-ci. Comme nous le verrons plus loin, un spectre de perte d'énergie comprend deux zones bien distinctes, la zone des pertes faibles et la zone des pertes de cœur (Figure III-6). Ces deux zones donnant accès à des informations différentes [7].

Le MET utilisé à l'IMN est un microscope Hitachi HF2000-FEG (cathode froide, 100 kV) essentiellement dédié à l'analyse chimique. Il est équipé d'une caméra CCD et d'un spectromètre EELS GATAN 666 constitué d'une barrette de photodiodes sur lesquelles sont dispersées en fonction de leur énergie les électrons entrants. Le schéma du microscope Hitachi est donné par la Figure III-7. En dessous du canon à électrons, le diaphragme et la lentille condenseur permettent de sélectionner une partie des électrons et de les condenser sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons traverse ensuite l'échantillon et passe par la lentille « objectif ». Le montage utilisé est appelé « couplage diffraction ». L'image agrandie est

---

<sup>1</sup> Institut de Chimie Séparative de Marcoule

observée sur l'écran et le spectromètre est couplé au cliché de diffraction. Le diagramme objectif fixe alors l'angle de collection et la zone d'analyse contribuant au spectre de l'échantillon, résolu en énergie peut être sélectionnée grâce à la projection de l'image sur l'écran. Le spectromètre est constitué d'un prisme magnétique, de quatre lentilles quadripolaires, d'un cristal  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) et de photodiodes au silicium.

La tension d'accélération utilisée est de 100 kV. La résolution en énergie est de 1.5 eV avec une dispersion de 0.2 eV/pixel. Les mesures ont été réalisées à température ambiante.

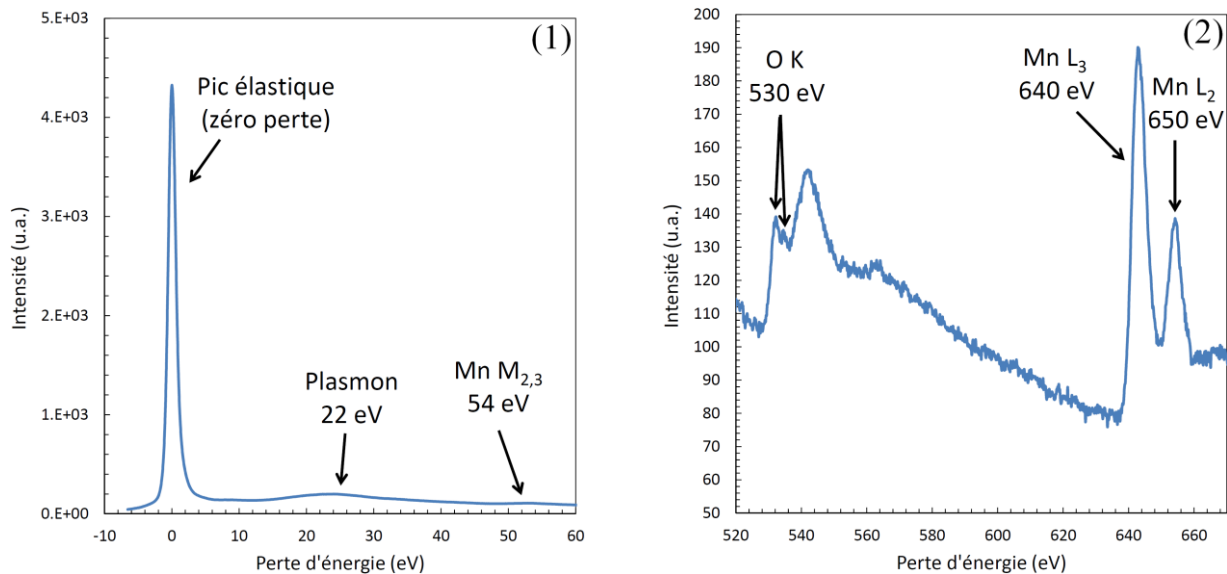


Figure III-6 : Spectres bruts de pertes d'énergie des zones des faibles pertes (1) et des pertes de cœurs liées à Mn et O (2) pour un échantillon de piègeur classique  $MnO_2/Ag_2O$

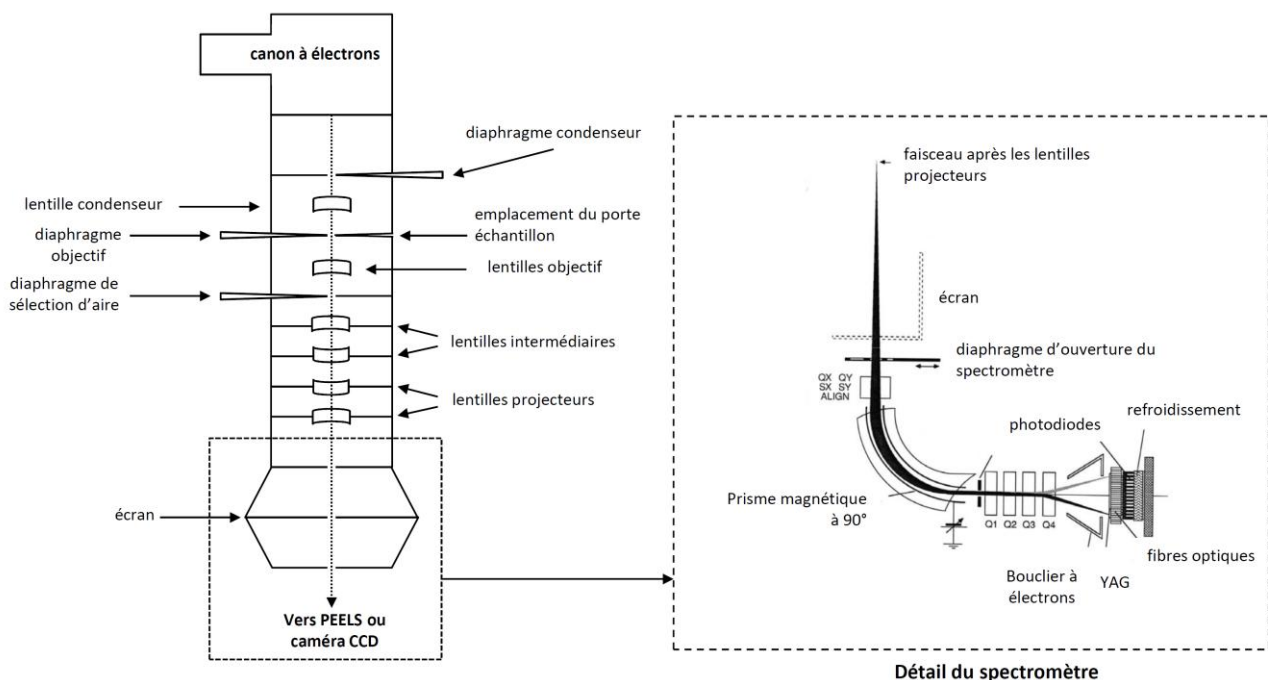


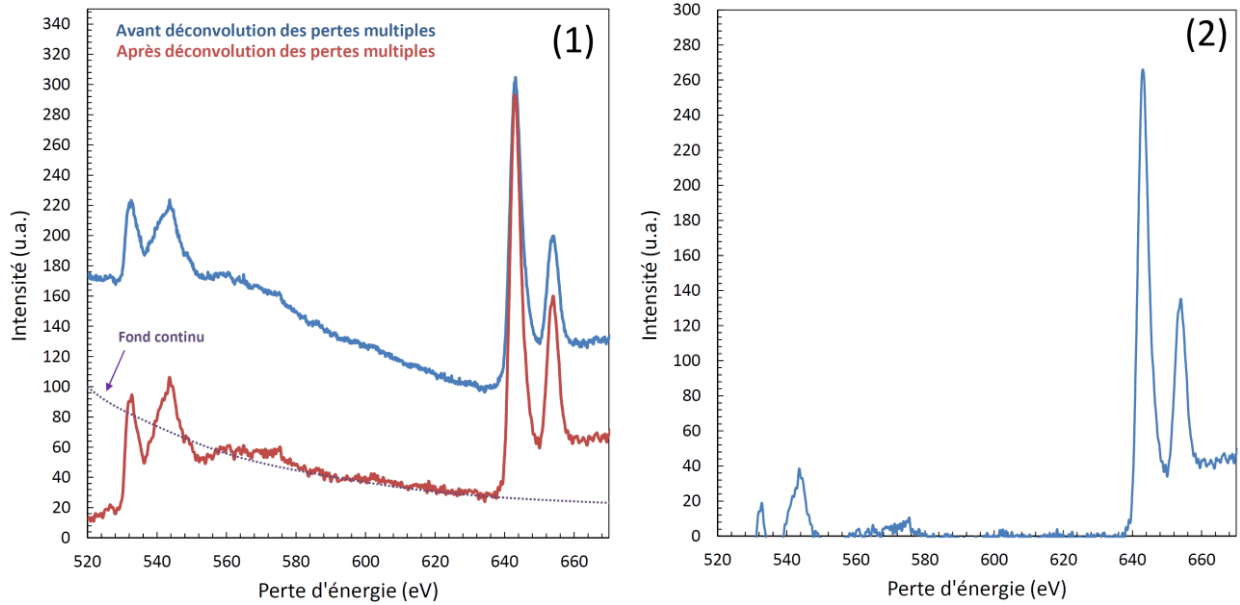
Figure III-7 : Schéma descriptif du MET Hitachi et de la partie Spectromètre EELS GATAN666 [8]

Un spectre de perte d'énergie présente deux zones bien distinctes : la zone de faibles pertes (entre 0 et ~60 eV) et la zone des pertes de cœur (>60 eV) :

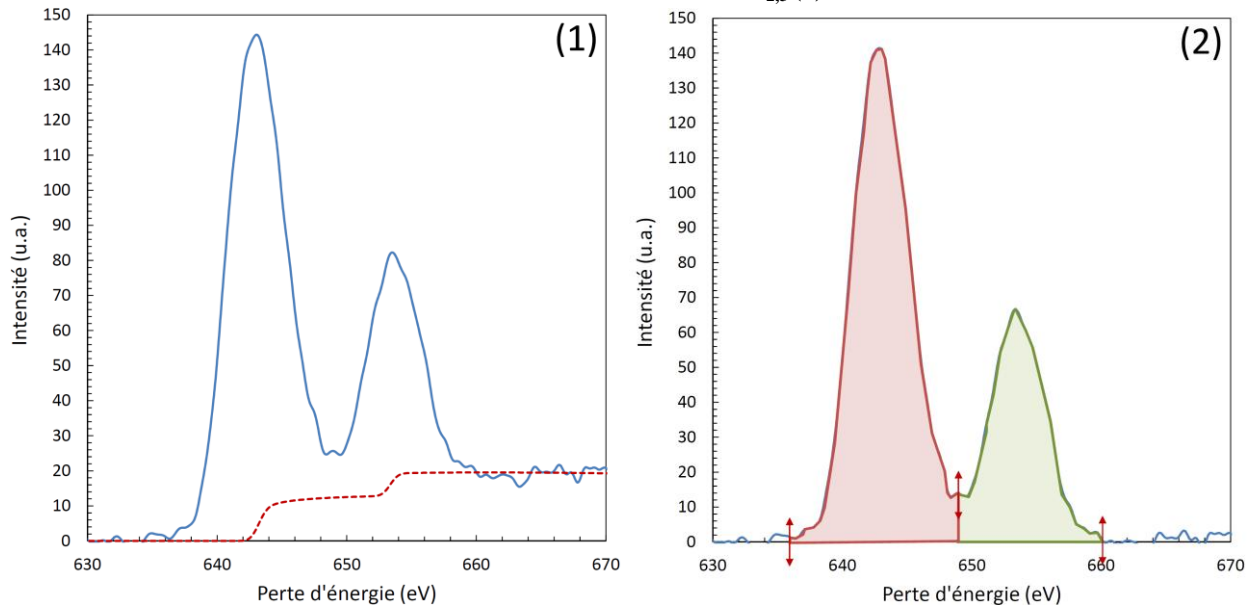
- la Figure III-6.1 montre un spectre brut de perte d'énergie dans la zone des faibles pertes. Plusieurs structures sont visibles dans cette zone. Le pic le plus intense, centré autour de 0 eV, correspond au pic élastique sans pertes d'énergie, le plasmon à 22 eV correspond à l'excitation collective des électrons de valence et le seuil du manganèse  $M_{2,3}$  à 50 eV correspond aux électrons de semi-cœur. La zone des faibles pertes comprend donc des phénomènes complexes qui impliquent à la fois la bande de valence et la bande de conduction et son interprétation se fait le plus souvent à l'aide de calculs *ab initio*. Son analyse permet notamment de remonter à l'épaisseur relative de l'échantillon et aux propriétés diélectriques.
- la Figure III-6.2 montre la zone des pertes de cœur pour les seuils  $L_3$  (640 eV) et  $L_2$  (650 eV) du manganèse (excitation des électrons  $2p^{3/2}$  et  $2p^{1/2}$  vers l'état 3d inoccupé) ainsi que le seuil K (530 eV) de l'oxygène (excitation des électrons 1s) [9]. L'analyse de cette zone permet notamment la quantification élémentaire, la détermination de l'environnement chimique (analyse des structures fines) et la valence de l'atome considéré [10–15]. Il s'agit de la zone analysée dans notre étude afin de différencier le manganèse au degré III du manganèse au degré IV.

### 2.3.2.2. Traitement des spectres et détermination de la valence

Pour chaque échantillon analysé, au moins 10 spectres obtenus sur différents grains sont enregistrés afin de contrôler l'homogénéité de l'échantillon. Avant la quantification des aires des seuils  $L_3$  et  $L_2$ , les pics du élastique et seuil Mn- $L_3$  sont fixés respectivement à 0 eV et 643 eV. Les spectres enregistrés sont déconvolués par le pic élastique à l'aide du programme PEELS [16] puis les spectres de faibles pertes sont ensuite utilisés pour retirer les effets des pertes multiples grâce à la technique « Fourier-ratio » [16,17]. L'intensité du fond continu avant les seuils Mn- $L_{2,3}$  est modélisée par une fonction puissance inverse ( $A.E^{-T}$ ) (Figure III-8.1) et soustraite aux spectres (Figure III-8.2). La section efficace correspondant au rapport théorique des intensités des seuils  $L_3$  et  $L_2$ , calculée à l'aide du programme PEELS, est soustraite au spectre dont le fond continu a été retiré (Figure III-9.1) afin de pouvoir déterminer les aires correspondantes aux deux pics. Enfin, l'intégration des seuils  $L_3$  et  $L_2$  est ensuite effectuée entre les zones 638~650 eV et 650~660 eV respectivement (Figure III-9.2) puis le rapport des aires  $L_3/L_2$  est calculé.



**Figure III-8 : Spectre avant et après déconvolution des pertes multiples (1) et après soustraction du fond continu avant les seuils Mn-L<sub>2,3</sub> (2)**



**Figure III-9 : (1) soustraction de la section efficace des seuils L<sub>3</sub> et L<sub>2</sub> de Mn. (2) détermination du rapport d'aires**

De nombreuses études se sont attachées à corrélérer le degré d'oxydation du Mn et l'analyse des seuils Mn-L<sub>2,3</sub> et O-K. Dans notre cas, l'intérêt de l'EELS sera porté sur la différenciation des seuils L<sub>2,3</sub> du manganèse au degré III et IV. En effet, selon le degré d'oxydation du manganèse, la valeur respective des seuils L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> change. Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature : la comparaison de l'écart d'énergie entre les seuils L<sub>3</sub> et L<sub>2</sub> [12], dont le  $\Delta E$  (différence d'énergie entre les seuils L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub>) dépend de l'état d'oxydation de Mn, la comparaison du rapport d'intensité des seuils L<sub>3</sub> et L<sub>2</sub> [13,15] et la comparaison du rapport de leurs aires [14,18]. La première méthode, bien que facile à mettre en œuvre, est trop imprécise (grande dispersion dans la mesure de la valeur des seuils L<sub>3</sub> et L<sub>2</sub> et écart trop faible

entre un  $Mn^{III}$  et un  $Mn^{IV}$ ), ce qui rend difficile la comparaison d'échantillons à des degrés d'oxydations proches. La méthode du rapport d'intensité est assez précise mais est moins sensible au degré d'oxydation entre  $Mn^{III}$  et  $Mn^{IV}$  [18]. La dernière méthode allie une meilleure précision et la meilleure sensibilité pour discriminer  $Mn^{III}$  et  $Mn^{IV}$ . A titre d'exemple, la Figure III-10 montre l'évolution du rapport des aires des seuils  $L_2$  et  $L_3$  à laquelle nous pourrions nous attendre. Dans le cas de notre étude nous avons décidé d'utiliser cette dernière méthode, déjà utilisée à l'IMN [14].

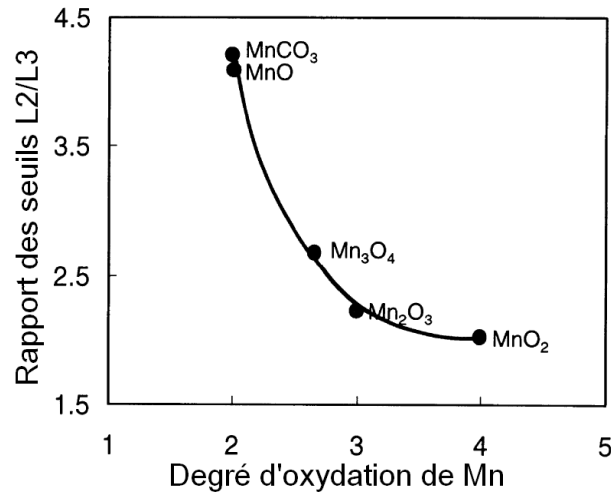


Figure III-10 : Évolution du rapport des seuils  $L_2/L_3$  en fonction du degré d'oxydation de Mn [7]

## 2.4. Magnétométrie

### 2.4.1. Principe

Les analyses par magnétométrie permettent de mesurer le moment magnétique d'un échantillon. L'aimantation et la susceptibilité magnétique de l'échantillon peuvent être déduites de ces mesures. La susceptibilité magnétique est calculée à partir du moment d'après l'Équation III-8 :

$$\chi = \frac{M}{n} / H \quad (\text{Eq. III-8})$$

$\chi$  : susceptibilité magnétique molaire ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$M/n$  : moment magnétique molaire ( $\text{emu}/\text{mol}$ )

$H$  : champ magnétique (Oersted Oe)

Les deux variétés de  $MnO_2$  (cryptomelane et nsutite) dont les caractéristiques de piégeage sont intéressantes, sont antiferromagnétiques [19–21]. La transition vers l'état antiferromagnétique est connue sous le nom de transition de Néel et intervient à la

température notée  $T_N$ . Au-delà de cette température un composé antiferromagnétique est paramagnétique et suit souvent un comportement de Curie-Weiss traduit par l'Équation III-9 :

$$\chi = C / (T - \theta) \quad (\text{Eq. III-9})$$

C : constante de Curie en  $\text{K.cm}^3/\text{mol}$

T : température en K

$\theta$  : température de Weiss en K

La susceptibilité magnétique dépend de la constante de Curie C. Cette constante de Curie est directement liée au nombre de moments atomiques et à leur intensité. En ce qui concerne la température de Weiss, celle-ci est négative pour les composés antiferromagnétiques. Le Tableau III-3 rassemble les valeurs de C,  $T_N$  et  $\theta$  pour de nombreuses phases au manganèse susceptibles d'être rencontrées par la suite.

Les mesures de moment magnétique ont été effectuées sur un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Devices) Quantum Design MPMS5 à l'IMN. Les mesures se sont déroulées entre 5 et 300K sous un champ magnétique de 5000 Oe et en mode zero-field cooled (ZFC).

Les échantillons sont préparés en plaçant une centaine de milligrammes de produit à analyser dans une gélule en gélatine (appelée nacelle), placée à l'intérieur d'une paille alimentaire. La paille est ensuite placée dans le magnétomètre (Figure III-11). L'échantillon subit un mouvement vertical de bas en haut au travers de la bobine supraconductrice de détection. Le moment magnétique de l'échantillon induit un courant électrique dans la bobine de détection, ce qui permet sa mesure.

**Tableau III-3 : Valeurs des températures de Néel, constantes et températures de Curie d'oxydes de manganèse**

phases	C ( $\text{K.cm}^3/\text{mol}$ )	$T_N$ (K)	$\theta$ (K)	référence
nsutite	n.d.	15	n.d.	Distin <i>et al.</i> [20]
	1.99	15	-318	Bahloul <i>et al.</i> [21]
$\lambda$ - $\text{MnO}_2$	1.97	16	-74	Jang <i>et al.</i> [22]
	1.97	32	-104	Greedan <i>et al.</i> [23]
cryptomelane	2	25	-390, -262, -211 (dépend du cation intercalé)	Abuzeid <i>et al.</i> [24]
	1.66	30	-297	Shen <i>et al.</i> [25]
	1.94-2.04	-	-315	Li <i>et al.</i> [26]
MnOOH	n.d.	35	n.d.	Li <i>et al.</i> [26]
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	3.26	80	51	Thota <i>et al.</i> , Geller <i>et al.</i> [27,28]
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	5.45	42	n.d.	Djerd <i>et al.</i> [29]
MnO	3.78	130	-462	Djerd <i>et al.</i> [29]
	3.10	104	n.d.	Thota <i>et al.</i> [27]



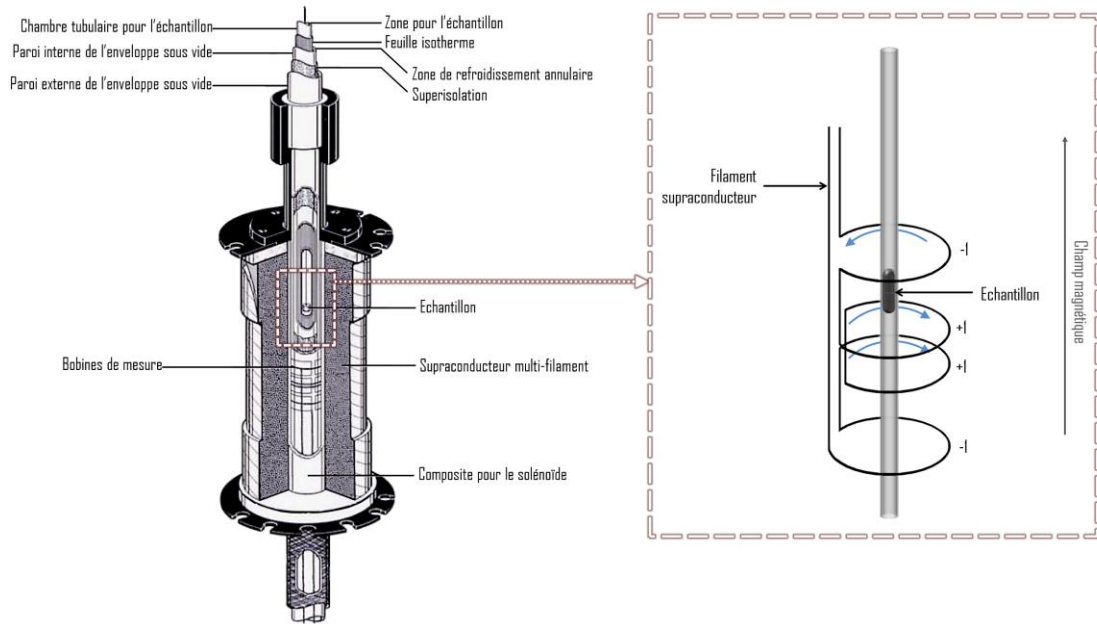


Figure III-11 : Schéma descriptif du magnétomètre à SQUID [30]

La contribution de la paille au moment magnétique est nulle. La contribution de la nacelle doit être déduite du moment magnétique mesuré. De plus, un ensemble de traitements est nécessaire pour l'exploitation des résultats. Ces traitements sont décrits dans le paragraphe suivant.

### 2.4.2. Traitement des mesures

Les mesures du moment magnétique doivent être corrigées tout d'abord par le fait que tout l'hydrogène n'est pas piégé dans  $MnO_2$  (une partie sert à la réduction du promoteur) et deuxièmement que des phases autres que celles au manganèse sont contenues dans le piègeur et vont avoir une contribution magnétique. Ces contribution sont celles d' $Ag_2O$ , d' $Ag$  après réduction d' $Ag_2O$  (cf. paragraphe III.3.3), d'une certaine quantité d'eau (déterminée par ATG, voir le paragraphe III.2.5.) et de la nacelle. Le moment magnétique mesuré doit alors être corrigé pour calculer la susceptibilité magnétique par mole de l'espèce au manganèse. Le moment magnétique massique de la nacelle a été déterminé au préalable et il suffit donc de connaître la masse de cette dernière pour effectuer la correction. Le moment de l'échantillon corrigé de la nacelle est noté  $M_{corr1}$  et est calculé d'après l'Équation III-10 :

$$M_{corr1} = M_{mesuré} - M_{1mg\ nacelle} * m_{nacelle} \quad (\text{Eq. III-10})$$

$$M_{corr2} = M_{corr1} - M_{espèce\ à\ l'argent} * X_{espèce\ à\ l'argent} * m_{échantillon\ sec} \quad (\text{Eq. III-11})$$

La contribution d' $Ag_2O$  et  $Ag$  doit ensuite être soustraite à  $M_{corr1}$  pour obtenir  $M_{corr2}$  comme le décrit l'Équation III-11 où  $M_{espèce\ à\ l'argent}$  représente le moment massique (ou aimantation) de  $Ag_2O$  ou  $Ag$  suivant l'échantillon analysé et  $X_{espèce\ à\ l'argent}$  représente la teneur

massique d'Ag<sub>2</sub>O ou Ag. Le moment massique d'Ag<sub>2</sub>O a été déterminé à partir du produit utilisé pour la préparation du piègeur, il est égal à  $-1.40 \cdot 10^{-3}$  emu/g (300K) et le moment massique de l'argent est égal à  $-9.75 \cdot 10^{-4}$  emu/g (300K) [31]. Ces phases étant diamagnétiques, leur moment est indépendant de la température. D'après les informations obtenues par DRX (cf. IV.2.2, disparition d'Ag<sub>2</sub>O et formation d'Ag), l'influence de l'oxyde d'argent n'est à prendre en compte que pour le piègeur initial, alors que l'influence de l'argent est à considérer pour tous les piègeurs protonés. Pour rappel, la teneur massique initiale en Ag<sub>2</sub>O est de 13% tandis que la teneur en Ag après réduction de Ag<sub>2</sub>O via  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$  est de 12%. La teneur massique en eau des échantillons a été déterminée par ATG. L'Équation III-11 prend donc en compte la présence d'Ag<sub>2</sub>O et d'argent et de la nacelle.

Nous pouvons maintenant calculer la susceptibilité massique et molaire de l'espèce au manganèse à partir de  $M_{\text{corr}2}$  d'après les Équations III-12 et III-13 où  $X_{\text{MnO}_2}$  correspond à la teneur massique en MnO<sub>2</sub> dans l'échantillon, H/Mn au taux de piégeage, ne prenant en compte que l'hydrogène piégé par MnO<sub>2</sub> (voir paragraphe III.3.3.), et  $M_{\text{MnO}_2}$  et  $M_{\text{MnOOH}}$  aux masses molaires des espèces MnO<sub>2</sub> et MnOOH. Il faut noter que le calcul de la susceptibilité massique est réalisé à partir de la masse d'échantillon sec, calculée grâce à  $m_{\text{échantillon sec}} = m_{\text{échantillon}} \cdot (1 - X_{\text{eau}})$ .

$$\chi_{\text{massique}} = \frac{M_{\text{corr}2}}{H * m_{\text{échantillon sec}} * X_{\text{MnO}_2}} \quad (\text{Eq. III-12})$$

$$\chi_{\text{molaire}} = \chi_{\text{massique}} * \left( M_{\text{MnOOH}} * \frac{H}{\text{Mn}} + M_{\text{MnO}_2} * \left( 1 - \frac{H}{\text{Mn}} \right) \right) \quad (\text{Eq. III-13})$$

L'influence de la formation de MnOOH sur le calcul de la susceptibilité molaire est cependant très faible compte tenu du très faible écart entre les valeurs de masses molaires de MnO<sub>2</sub> (86.94 g/mol) et MnOOH (87.94 g/mol). Les corrections liées à Ag<sub>2</sub>O et à Ag étant du même ordre de grandeur, la transformation d'Ag<sub>2</sub>O en Ag au cours de la réaction de piégeage modifie assez peu la valeur de la susceptibilité massique des phases au manganèse. En ce qui concerne Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la susceptibilité massique est simplement calculée à partir de  $M_{\text{corr}1}$  et de l'Équation III-8.

## 2.5. Analyse Thermogravimétrique et Thermique Différentielle (ATG-ATD)

L'ATG est une technique permettant de mesurer la masse d'un échantillon en fonction d'une modification de la température sous une atmosphère bien définie. Typiquement le résultat obtenu est la perte ou prise de masse en fonction de la température. La teneur en eau des échantillons peut être déterminée par cette méthode d'analyse. L'ATD est une technique

basée sur le dégagement ou l'absorption de chaleur d'un échantillon, par exemple lors d'un changement d'état, une recristallisation ou une perte d'eau, entraînant une variation de température. Cette température est comparée à une référence inerte placée près de l'échantillon dans l'appareil. La différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée par un thermocouple.

Concernant le comportement thermique de  $\text{MnO}_2$  sous atmosphère inerte, la littérature [32] mentionne le schéma de réactions suivant pour des températures croissantes :



L'étape I correspond à la perte d'eau et à la transformation nsutite vers la phase thermodynamiquement favorisée pyrolusite. Le départ d'eau correspond à l'eau physisorbée (100 °C), adsorbée en surface sous la forme d'hydroxyles (200 °C) et adsorbée dans la masse aussi sous la forme d'hydroxyles (300 °C). L'étape II intervient vers 400 °C, l'étape III entre 460 et 570 °C et l'étape IV vers 1300 °C [33,34].

L'appareil utilisé est de type SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA de TA Instruments localisé au CEA. Les mesures sont faites sous un balayage d'azote à la pression de 120 mm de Hg à des vitesses de chauffe de 2, 5 ou 10 °C/min. La gamme de température étudiée dépend des échantillons et peut aller jusqu'à 800°C.

Des mesures d'ATD couplées à un spectromètre de masse ont également été effectuées. Elles permettent d'identifier les gaz émis lors du chauffage et de les relier à des évènements subis par l'échantillon. Pour ces mesures, l'appareil utilisé a été un appareil d'ATD Perkin-Elmer Model TGS-2 TGA system couplé à un spectromètre de masse HP 5889 A. Les analyses ont été réalisées sous argon à la vitesse de 5°C/min.

## 2.6. Mesure de surface spécifique

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par adsorption-désorption d'azote sur un échantillon pulvérulent avec l'appareil Micromeritics Tristar II 3020 de l'IMN. La surface spécifique est calculée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET).

## 2.7. Spectrophotométrie d'émission de flamme

La spectrométrie de flamme est utilisée pour le dosage des ions alcalins contenus dans certains échantillons de  $\text{MnO}_2$ . Le dosage est basé sur l'intensité lumineuse  $I$  émise après excitation thermique d'un ion, directement liée à la concentration de l'ion en question. Une courbe d'étalonnage est initialement réalisée en fonction de l'ion à doser. Elles ont été réalisées à partir de  $\text{LiCl}$  pour le dosage de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NaCl}$  pour le dosage de  $\text{Na}^+$  et  $\text{KCl}$  pour le

dosage de  $K^+$ . Les échantillons à analyser sont dissous dans une solution d'acide sulfurique concentrée puis la solution obtenue est diluée pour la ramener dans une zone de concentration où la réponse de l'appareil est linéaire. La solution d'acide sulfurique initiale est elle aussi analysée afin de s'assurer de l'absence d'ions alcalins provenant de cette solution. L'appareil utilisé au CEA est un spectromètre d'émission de flamme JENWAY PFP7.

### 3. Technique de piégeage de l'hydrogène

#### 3.1. Préparation du piègeur

Dans un premier temps il est important de noter que de nombreuses compositions de piègeurs ont été réalisées, avec des teneurs différentes en promoteur, différentes espèces de promoteurs ou dans des conditions différentes (milieu sec ou humide). Ensuite un protocole unique de préparation du piègeur a été développé et sauf mention contraire, son utilisation est récurrente tout au long de l'étude.



Figure III-12 : Piégeur classique  $MnO_2/Ag_2O$  à 13% massique en  $Ag_2O$

La méthode classique a consisté à broyer l'oxyde de manganèse à l'aide d'un broyeur planétaire (1h à 300 rpm) ou au mortier. L'oxyde de manganèse est ensuite mélangé à l'oxyde d'argent (MERCK, 99+) à l'aide d'un mortier dans les proportions massiques 87/13 pendant quelques minutes puis le mélange est humidifié à hauteur de 2 fois la masse du mélange. Le mélange humide est placé sous ultrasons pendant 20 minutes pour homogénéisation puis séché sous vide pendant un à deux jours. Le piègeur est dénommé piègeur classique. Il se présente sous la forme d'une poudre noire (Figure III-12).

Dans la méthode de préparation classique, le rapport molaire entre l'argent et le manganèse correspondant à 13% massique d' $Ag_2O$  est  $Ag/Mn = 0.11$ . Outre la nature de  $MnO_2$  entrant dans la composition du piègeur, nous avons aussi étudié, d'une part, différents

promoteurs à l'argent ainsi que, d'autre part, différentes manières d'humidifier le mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O pendant la préparation du piègeur. Pour des soucis de temps et de simplification, seule la variété nsutite de provenance MERCK a été utilisée pour ces deux études. Le Tableau III-4 rassemble les compositions des piègeurs préparés avec les différentes espèces promotrices à l'argent, le rapport Ag/Mn = 0.11 étant conservé.

**Tableau III-4 : Compositions des piègeurs avec différentes espèces promotrices**

Matériau 1	Matériau 2 (promoteur)	wt% en promoteur	Ag/Mn*100
MnO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O MERCK	13.0	0.11
MnO <sub>2</sub>	AgO MERCK	13.7	0.11
MnO <sub>2</sub>	Ag MERCK*	12.2	0.11

\* lors de la préparation, le mélange MnO<sub>2</sub>/Ag a été humidifié avec 10% en eau à cause du caractère hydrophobe de l'argent métallique

En ce qui concerne les différentes méthodes d'humidification du mélange, elles ont consisté à humidifier ou non et séparément les matériaux du piègeur, plus exactement, soit d'humidifier MnO<sub>2</sub> puis de le sécher (MnO<sub>2</sub>(h)), soit d'humidifier Ag<sub>2</sub>O puis de le sécher (Ag<sub>2</sub>O(h)), soit de réaliser un mélange à sec (mortier et pilon) des composés ainsi préparés. Le Tableau III-5 regroupe les compositions des trois mélanges alternatifs réalisés. Ce type de préparation a par exemple été utilisé pour observer l'influence de l'eau sur le piégeage.

**Tableau III-5 : Compositions des piègeurs avec une préparation à sec**

Matériau 1	Matériau 2 (promoteur)	wt% en promoteur	désignation
MnO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O	13	MnO <sub>2</sub> / Ag <sub>2</sub> O sec
MnO <sub>2</sub> (h)	Ag <sub>2</sub> O	13	MnO <sub>2</sub> (h)/ Ag <sub>2</sub> O
MnO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O (h)	13	MnO <sub>2</sub> / Ag <sub>2</sub> O(h)

### 3.2. Expérience de piégeage

L'expérience de piégeage consiste à exposer le piègeur à un mélange à 4%<sup>1</sup> d'hydrogène dans l'azote. Pour cela, un mélange H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> est réalisé dans un pot métallique de 5L. La teneur en hydrogène est déterminée à partir de la pression d'injection d'hydrogène dans le pot et de la pression totale du mélange H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La teneur est ensuite contrôlée par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Une fois le mélange gazeux préparé, le piègeur est placé dans un pot métallique étanche mis sous vide. Ce pot est ensuite relié au pot contenant le mélange gazeux puis la jonction entre ces deux pots est réalisée, laissant le gaz pénétrer dans le pot de piégeage. Un fois le mélange gazeux injecté (cela prend entre 5 et 10 secondes) le pot de piégeage est isolé et des prélèvements gazeux à des intervalles de temps réguliers permettent

<sup>1</sup> Limite maximum utilisable au laboratoire, en lien avec le risque hydrogène occasionné (cf. Chapitre I)

de suivre l'évolution de la teneur en hydrogène dans le pot. Le volume de prélèvement est de 4.5 ml pour un volume de pot compris entre 250 ml et 1 L selon les expériences. Le dispositif complet est schématisé sur la Figure III-13. Les analyses de gaz sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une CPG VARIAN CP 3800 équipé d'une colonne de 2 mètres de longueur et 2 mm de diamètre garnie d'un tamis moléculaire de 45 à 60 mesh.

Lors des expériences de piégeage la température est maintenue constante, et sauf mention contraire, elle est de 25°C. La pression totale initiale dans le pot de piégeage est de 1600 ou 2000 mbar selon les expériences. La pression initiale a peu d'incidence sur la description des phénomènes de piégeage à cette échelle, seule la quantité initiale d'hydrogène change.

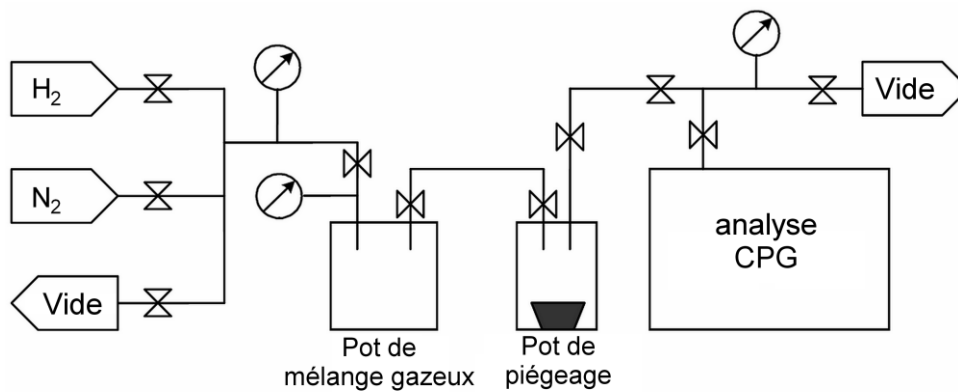


Figure III-13 : Dispositif de piégeage

### 3.3. Suivi de la mesure

La mesure de la teneur en hydrogène restante dans le pot permet de remonter à la quantité d'hydrogène piégée par le matériau grâce à la loi des gaz parfaits. De plus, la quantité d'hydrogène prélevée est prise en compte dans le calcul de la quantité d'hydrogène piégée. La quantité piégée d'hydrogène est donc calculée à partir du bilan de l'Équation III-14 :

$$n_{\text{piégé}} = n_{\text{initial}} - n_{\text{résiduel}} - \sum_m n_{\text{prélevé}} \quad (\text{Eq. III-14})$$

Où  $\sum_m n_{\text{prélevé}}$  correspond au cumul de  $m$  prélèvements gazeux à un instant  $t$ . Après développement, nous obtenons l'Équation III-15 suivante qui nous sert à calculer la quantité piégée d'hydrogène sous la forme  $H_2$  :

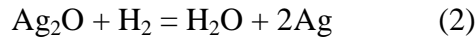
$$n_{\text{piégé}} = \frac{V_{\text{pot}}}{RT} \left[ (x_0 \cdot P_0 - P_i \cdot x_i) - \frac{V_{\text{prélevé}}}{V_{\text{pot}}} \cdot \sum_{i=1}^m P_i \cdot x_i \right] \quad (\text{Eq. III-15})$$

Avec  $R$  la constante des gaz parfait ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}$ ),  $T$  la température de travail,  $x_0$  et  $x_i$  les teneurs initiales et à un instant  $t$  en hydrogène,  $P_0$  et  $P_i$  les pressions totales initiale et à un instant  $t$  du pot et  $V_{pot}$  et  $V_{prélevé}$  les volumes du pot et de prélèvement de  $\text{H}_2$ . Plus le volume du pot est grand devant le volume prélevé, plus la quantité prélevée est négligeable. Durant l'étude, ce rapport de volumes varie de 0.5% à 2% selon le volume du pot utilisé. Plus le rapport est élevé, plus le nombre de prélèvements est réduit pour ne pas influencer le piégeage.

Le suivi de la réaction se fait par le calcul de l'avancement défini par l'Équation III-16 :

$$\alpha = \frac{n_{\text{piégé}}}{n_0} \quad (\text{Eq. III-16})$$

De cette manière lorsque  $\alpha = 1$  tout l'hydrogène a été piégé. L'avancement  $\alpha$  sert essentiellement à comparer différents piégeages entre eux.  $\alpha = 1$  ne signifie pas pour autant que tout le piègeur est protoné. Si le piègeur est initialement en excès par rapport à  $\text{H}_2$ , il faudra alors une série de plusieurs piégeages pour totalement saturer en hydrogène le piègeur. On considère d'une part que l'hydrogène est piégé par  $\text{MnO}_2$  en formant  $\text{MnOOH}$  et d'autre part par  $\text{Ag}_2\text{O}$  par réduction en  $\text{Ag}$  :



Le taux de piégeage est défini par la quantité d'hydrogène piégé par manganèse. Cette grandeur est désignée par le rapport  $\frac{H}{Mn}$  et calculée d'après la réaction (1) grâce à l'Équation III-17 suivante :

$$\frac{H}{Mn} = \frac{n_H^{\text{MnO}_2}}{n_{\text{MnO}_2}} = \frac{2.(n_{\text{H}_2\text{piégé}} - n_{\text{H}_2}^{\text{Ag}_2\text{O}})}{n_{\text{MnO}_2}} \quad (\text{Eq. III-17})$$

Avec  $n_H^{\text{MnO}_2}$  correspondant à la quantité d'hydrogène réagissant avec  $\text{MnO}_2$  uniquement et  $n_{\text{H}_2}^{\text{Ag}_2\text{O}}$  correspondant à la quantité de d'hydrogène sous la forme  $\text{H}_2$  ayant réagit avec  $\text{Ag}_2\text{O}$ . La quantité d'hydrogène piégé par  $\text{Ag}_2\text{O}$  est déduite d'après la réaction (2) et calculée en fonction de la quantité d' $\text{Ag}_2\text{O}$  initiale et restante dans le piègeur. Lorsque  $H/Mn = 1$ , le piègeur est totalement saturé en hydrogène d'après la réaction (1). Cela correspond à l'obtention hypothétique de  $\text{MnOOH}$ .

En considérant les réactions (1) et (2) nous pouvons définir la capacité volumique ( $C_v$ ) de piégeage comme étant le volume d'hydrogène maximal pouvant être piégé par gramme de piègeur (en  $\text{cm}^3/\text{g}$  de piègeur,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{O}$  confondus). Dans un souci de normalisation  $C_v$

est toujours ramenée à 1 bar et 25°C. Dans ce cas,  $C_v$  du piègeur classique peut être calculée d'après les réactions (1) et (2) et est égale à 138 cm<sup>3</sup>/g de piègeur (respectivement 124 cm<sup>3</sup> piégé par MnO<sub>2</sub> et 14 cm<sup>3</sup> piégé par Ag<sub>2</sub>O dans 1 gramme de piègeur).

#### 4. Matériaux utilisés

Les oxydes de manganèse utilisés pour préparer les piègeurs ont en grande partie été achetés, mais l'obtention de certaines phases cristallochimiques n'a pu se faire que par synthèse. D'autre part certaines phases n'existent qu'à l'état naturel. Ce paragraphe regroupe donc l'ensemble des matériaux commerciaux, naturels et synthétisés nécessaire pour cette étude, ainsi que leur désignation. Pour plus de clarté le Tableau III-6 rassemble toutes les synthèses réalisées, les conditions de synthèse, la référence et la composition de la phase synthétisée. Sont aussi inclus les matériaux commerciaux et leur provenance.

Tableau III-6 : Récapitulatif de l'ensemble des matériaux utilisés lors de cette étude

	référence	Conditions de synthèse*	Formule**
nsutite W	[35]	MnSO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> à 20°C pdt 1 nuit	γ-MnO <sub>2</sub> (32;44)
nsutite P	[36]	MnSO <sub>4</sub> + KMnO <sub>4</sub> à 60°C @ pH 6 pdt 24h	γ-MnO <sub>2</sub> (22;21)
nsutite T	[37]	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à 40 °C @ pH 1 pdt 13j	γ-MnO <sub>2</sub> (34;18)
nsutite M	MERCK	-	γ-MnO <sub>2</sub> (66;12)
nsutite D	DELTA Chemicals	-	γ-MnO <sub>2</sub> (45;81)
nsutite I	IBA No15	-	γ-MnO <sub>2</sub> (32;44)
ramsdellite	Mistake Mine	Naturel	R-MnO <sub>2</sub> (0;0)
pyrolusite	Riedel-de Häen	-	β-MnO <sub>2</sub> (100;0)
K <sup>+</sup> -cryptomelane	[36]	MnSO <sub>4</sub> + KMnO <sub>4</sub> à 95°C @ pH 1 pdt 7j	K <sub>2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -cryptomelane	[38]	MnSO <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> à 80°C pdt 3h	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> -cryptomelane	[38]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub> à 250°C pdt 3j sous vide	(H <sub>3</sub> O) <sub>x</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
Ag <sup>+</sup> -cryptomelane	[39]	cryptomelane H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + AgNO <sub>3</sub> à 55°C pdt 24h + 250°C pdt 2h	Ag <sub>2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
birnessite	[36]	MnSO <sub>4</sub> + KMnO <sub>4</sub> à 95°C @ pH 11 pdt 7j	K <sub>2.2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
λ-MnO <sub>2</sub>	[40]	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à 20°C @ pH 0 pdt 1 nuit	Li <sub>0.06</sub> MnO <sub>2</sub>
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[41]	γ-MnO <sub>2</sub> à 600°C sous air pdt 150 min	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Groutite	Robert Mine	Naturel	-

\*les synthèses sont détaillées en Annexe 2

\*\* les valeurs entre parenthèse correspondent au couple (Pr ;Tw) calculés par la méthode de Chabre et Pannetier [1]

Trois types de nsutite commerciales ont été utilisées : la **nsutite M** (MERCK, précipité actif pour synthèse), la **nsutite D** (DELTA Chemicals) et la **nsutite I** (International Battery Association IBA No15). La **pyrolusite** provient de Riedel-de-Häen. La **ramsdellite** est un



échantillon naturel broyé provenant de Mistake Mine en Arizona (Etats-Unis) et la **groutite** est elle aussi un produit naturel provenant de Robert Mine dans le Minnesota (Etats-Unis).

Différentes méthodes de synthèses, déjà abordées dans le Chapitre II ont été réalisées en fonction des phases. Le détail de ces synthèses est donné en Annexe 2. Pour résumer, 3 échantillons de nsutite ont été synthétisés d'après les protocoles de synthèse de Portehault *et al.* [36] (**nsutite P**), Wang *et al.* [35] (**nsutite W**) et Thackeray *et al.* [37] (**nsutite T**). Quatre échantillons de cryptomelane ont été synthétisés selon Portehault *et al.* [36] (**K<sup>+</sup>-cryptomelane**), Botkovitz *et al.* [38] (**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-cryptomelane** et **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-cryptomelane**) et Li *et al.* [39] (**Ag<sup>+</sup>-cryptomelane**). La notation fait référence au type de cations contenus dans les tunnels de la structure cryptomelane. Les phases **birnessite** et **λ-MnO<sub>2</sub>** ont été synthétisées d'après Portehault *et al.* [36] et Ammundsen *et al.* [40] respectivement. Une dernière phase a été synthétisée d'après Yuan *et al.* [40], il s'agit de **Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

Mis à part Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la groutite, chaque phase a ensuite été mélangée à Ag<sub>2</sub>O par la méthode classique de préparation du piègeur. Dans la suite de l'étude lorsque nous citerons une phase, la présence d'Ag<sub>2</sub>O à hauteur de 13% en masse sera sous-entendue.

## 5. Bibliographie

- [1] Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 1-130.
- [2] T. Egami, S.J.L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*, Pergamon Pr, 2003.
- [3] X. Qiu, J.W. Thompson, S.J.L. Billinge, *Journal of Applied Crystallography* 37 (2004) 678-678.
- [4] E. Lorch, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 2, (1969) 229.
- [5] C.L. Farrow, P. Juhas, J.W. Liu, D. Bryndin, E.S. Božin, J. Bloch, T. Proffen, S.J.L. Billinge, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 335219.
- [6] C.M. Julien, M. Massot, C. Poinignon, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60 (2004) 689-700.
- [7] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer, 1996.
- [8] GATAN, manuel d'utilisation du spectromètre GATAN666
- [9] H. Kurata, E. Lefevre, C. Colliex, R. Brydson, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13763-13768.
- [10] R.F. Egerton, *Reports on Progress in Physics* 72 (2009) 016502.
- [11] T. Riedl, T. Gemming, W. Gruner, J. Acker, K. Wetzig, *Micron* 38 (2007) 224-230.
- [12] J.L. Mansot, P. Leone, P. Euzen, P. Palvadeau, *Microscopy Microanalysis Microstructures* 5 (1994) 12.
- [13] H.K. Schmid, W. Mader, *Micron* 37 (2006) 426-432.
- [14] Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, *Micron* 31 (2000) 571-580.
- [15] Z. Wang, N. Dupré, L. Lajaunie, P. Moreau, J.-F. Martin, L. Boutafa, S. Patoux, D. Guyomard, *Journal of Power Sources* 215 (2012) 170-178.
- [16] P. Fallon, C.A. Walsh, *Parallel EELS Analysis Program*, Cavendish laboratory, University of Cambridge, Angleterre, 1997.
- [17] F. Wang, R. Egerton, M. Malac, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 1245-1249.
- [18] T. Riedl, T. Gemming, K. Wetzig, *Ultramicroscopy* 106 (2006) 284-291.
- [19] S.L. Strong, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19 (1961) 51-53.
- [20] J. Distin, P. Yeno, P. LeMaire, M. McNally, K. Coolahan, *Bulletin of the American Physical Society*, American Physical Society, 2012.
- [21] A. Bahloul, B. Nessark, N.-E. Chelali, H. Groult, A. Mauger, C.M. Julien, *Solid State Ionics* 204-205 (2011) 53-60.
- [22] Y.-I. Jang, F.C. Chou, B. Huang, D.R. Sadoway, Y.-M. Chiang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2525-2533.
- [23] J.E. Greedan, N.P. Raju, A.S. Wills, C. Morin, S.M. Shaw, J.N. Reimers, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 3058-3067.

- [24] H.M. Abuzeid, A.M. Hashem, N. Narayanan, H. Ehrenberg, C.M. Julien, *Solid State Ionics* In Press, Corrected Proof (s. d.).
- [25] X.-F. Shen, Y.-S. Ding, J. Liu, Z.-H. Han, J.I. Budnick, W.A. Hines, S.L. Suib, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 6166-6167.
- [26] J. Li, Y.J. Wang, B.S. Zou, X.C. Wu, J.G. Lin, L. Guo, Q.S. Li, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 3047.
- [27] S. Thota, B. Prasad, J. Kumar, *Materials Science and Engineering: B* 167 (2010) 153-160.
- [28] S. Geller, J.A. Cape, R.W. Grant, G.P. Espinosa, *Physics Letters A* 24 (1967) 369-371.
- [29] I. Djerdj, D. Arçon, Z. Jagličić, M. Niederberger, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 3614-3623.
- [30] M. Elfresh, *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring Quantum Design's Property Measurement System*, Quantum Design, Purdue University, 1994.
- [31] D.R. Ride, *CRC handbook of chemistry and physics* (87th ed.), Boca Raton, FL, 2006, p. 142-147.
- [32] W.M. Dose, S.W. Donne, *Materials Science and Engineering: B* 176 (2011) 1169-1177.
- [33] J. Lee, C. Newnham, F. Tye, *J. Colloid Interface Sci.* 42 (1973) 372-380.
- [34] J. Lee, C. Newnham, F. Stone, F. Tye, *J. Colloid Interface Sci.* 45 (1973) 289-294.
- [35] E. Wang, L. Lin, W.L. Bowden, US Patent number 5482796, Electrochemical cell comprising gamma MnO<sub>2</sub> cathode having filamentary protrusions, U.S. Patent 5482796, 1996.
- [36] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J. Jolivet, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 2407-2416.
- [37] M.M. Thackeray, A. De Kock, *Journal of Solid State Chemistry* 74 (1988) 414-418.
- [38] P. Botkovitz, *Influence du lithium préinséré chimiquement sur le comportement électrochimique du système alpha LixMnO<sub>2</sub>*, thèse de doctorat, Université de Nantes, 1993.
- [39] L. Li, D. King, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 4335-4343.
- [40] B. Amundsen, J. Roziere, M. Islam, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 8156-8163.
- [41] Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, G. Du, B.-L. Su, *Chemical Physics Letters* 389 (2004) 83-86.

## CHAPITRE IV :

# ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES CONSTITUANTS DU PIÉGEUR SUR LA CINÉTIQUE DE PIÉGEAGE DE L'HYDROGÈNE

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'influence de plusieurs paramètres sur le piégeage dans le but d'optimiser la préparation du piégeur. Il s'agit de paramètres structuraux (phases allotropiques de  $\text{MnO}_2$ , particularités structurales des phases) et de paramètres opérationnels (teneur en promoteur, nature du dispersant et du promoteur). Ce chapitre servira de première approche au piégeage de l'hydrogène et constituera une base de données expérimentales pour la suite de l'étude.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

1.	Paramètres physico-chimiques .....	83
1.1.	Présentation des résultats.....	84
1.2.	Piégeurs MnIII-IV .....	87
1.2.1.	cryptomelane .....	87
1.2.2.	birnessite et $\lambda$ -« MnO <sub>2</sub> » .....	88
1.2.3.	Conclusion .....	89
1.3.	Piégeurs MnIV .....	89
1.3.1.	Influence du micromaclage .....	90
1.3.2.	Influence de l'intercroissance .....	90
1.3.3.	Effet combiné des paramètres Sp, Pr et Tw .....	91
1.3.4.	Discussion sur le piégeage de l'hydrogène .....	91
1.3.5.	Conclusion .....	92
2.	Paramètres opérationnels.....	93
2.1.	Etude de la teneur en promoteur dans le piégeage .....	93
2.2.	Etude de la nature du promoteur sur la cinétique de piégeage .....	93
2.2.1.	Comparaison des promoteurs AgO, Ag <sub>2</sub> O et AgCl.....	94
2.2.2.	Comparaison des promoteurs Ag et Ag <sub>2</sub> O .....	96
2.2.3.	Conclusion .....	98
2.3.	Influence du dispersant sur le piégeage .....	98
3.	Conclusion.....	101
4.	Bibliographie.....	103



Les paramètres étudiés sont divisés en deux catégories : les paramètres physico-chimiques et les paramètres opérationnels. Les paramètres physico-chimiques correspondent à la nature cristallochimique de l'oxyde de manganèse utilisé et à leurs particularités structurales, c'est-à-dire la présence de défauts de structure et la surface spécifique. L'étude des paramètres physico-chimiques a essentiellement pour but de déterminer la phase cristallochimique de  $\text{MnO}_2$  ayant les meilleures performances de piégeage de  $\text{H}_2$ . Les paramètres opérationnels désignent quant à eux les paramètres de préparation du piègeur. Il s'agit de la nature du promoteur, le dispersant utilisé dans la préparation du mélange et la teneur en promoteur dans le piègeur. Nous allons voir dans la suite de quelle manière ces paramètres influent sur la cinétique de piégeage afin de sélectionner le piègeur le plus efficace pour la suite du travail. A ce stade de l'étude seront présentés les faits observés à l'échelle macroscopique qui nous permis de construire une base de données expérimentales ayant servi à alimenter les réflexions ultérieures basées sur une étude à l'échelle atomique. Le comportement macroscopique comparé des différents piègeurs sera donc réexaminé à la fin de ce mémoire, à la lumière des mécanismes obtenus à l'échelle atomique grâce aux analyses PDF notamment.

## 1. Paramètres physico-chimiques

Outre la détermination de l'influence de la phase cristallochimique de  $\text{MnO}_2$  sur la cinétique de piégeage de  $\text{H}_2$ , le but est également d'identifier les paramètres structuraux influents sur la cinétique de piégeage. Pour cela différentes phases préparées au laboratoire, achetées dans le commerce ou existant à l'état naturel ont été testées sous hydrogène, additionnées à 13% d' $\text{Ag}_2\text{O}$  selon la méthode classique de préparation du piègeur (mélange dans l'eau aux ultrasons et séchage sous vide dynamique). Toutes ces phases ont été décrites dans le Chap. II.1.2 et correspondent à la birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ), la cryptomelane ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ),  $\lambda\text{-MnO}_2$ , la pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), la ramsdellite ( $\text{R-MnO}_2$ ) et la nsutite ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ). Dans un premier temps nous présenterons une vue générale des résultats, suivie de l'étude détaillée des différentes phases et de leur paramètres structuraux. Pour cela seront traités séparément les piègeurs à base de  $\text{Mn}^{\text{III-IV}}$  et  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Il est important de noter que la comparaison entre les différents piègeurs se fera essentiellement sur le seul critère de leur vitesse de piégeage. C'est-à-dire qu'un piègeur captant plus rapidement l'hydrogène que les autres sera qualifié de « plus efficace ». La quantité d'hydrogène piégeable, définie par la capacité de piégeage, est quant à elle pilotée par le degré d'oxydation initial du manganèse dans le matériau. Un composé tel que la cryptomelane dont le degré d'oxydation du manganèse est mixte III-IV aura de ce fait une capacité de piégeage plus faible qu'une nsutite de degré IV. Cependant nous sommes placés en **excès de piègeur** dans les expériences décrites ci-dessous et nous ne nous focaliserons ici que sur la vitesse de piégeage



## 1.1. Présentation des résultats

Les résultats des expériences de piégeage sont rassemblés dans les Figure IV-1a et Figure IV-1b où sont reportés respectivement les avancements de la réaction de piégeage en fonction du temps pour les composés de valence mixte III-IV et de valence entière IV. Pour rappel, l'avancement  $\alpha$  représente la quantité d'hydrogène restante mesurée par CPG ramenée à la quantité d'hydrogène initiale. Une rapide observation de la Figure IV-1 montre clairement que toutes les phases sont capables de piéger l'hydrogène, plus ou moins rapidement mais que l'on ne peut avoir la certitude, compte tenu des temps de mesures utilisés, d'atteindre la saturation pour toutes les phases testées. La Figure IV-1 permet donc d'avoir un instantané à différents temps de piégeage, par exemple à 10 h ou à 100 h. La réaction de piégeage est en général rapide dans les premières heures puis la vitesse de piégeage décroît lorsque la teneur en hydrogène diminue. A partir de là, nous remarquons que la vitesse de piégeage dépend fortement de la phase cristallographique. En effet, d'après les Figure IV-2a et Figure IV-2b qui représentent l'avancement arrêté à 10h de piégeage ( $\alpha$ -10h) pour chacune des phases, l'ordre croissant en fonction de l'efficacité de piégeage est le suivant :

pyrolusite < ramsdellite <  $\lambda$ -« MnO<sub>2</sub> » < birnessite < Ag<sup>+</sup>-cryptomelane < K<sup>+</sup>-  
cryptomelane < nsutite T < nsutite I < H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-cryptomelane < nsutite W < nsutite D < NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-  
cryptomelane < nsutite M < nsutite P

Cette séquence n'est pas significativement affectée après 100h de piégeage même si une inversion a lieu entre K<sup>+</sup>-cryptomelane, birnessite et Ag<sup>+</sup>-cryptomelane aux alentours de 35h de piégeage.

Un point important que ne montre pas la Figure IV-1 est que l'avancement de la réaction tend asymptotiquement vers 1 en fonction du temps pour tous les piégeurs. Cependant en ce qui concerne la pyrolusite nous remarquons que cette phase montre une faible affinité vis-à-vis de H<sub>2</sub> et n'atteint un avancement que de 0.3 après 1000h de piégeage (n'apparaît pas sur la Figure IV-1). Globalement, toutes les autres phases atteignent un avancement de 1 mais la durée du piégeage de l'hydrogène est cependant très variable et peut prendre de 24 heures à plus de 2000 heures pour la nsutite P et la pyrolusite respectivement.

A ce stade, nous pouvons nous demander quels sont les paramètres influençant le piégeage. C'est pourquoi en observant les Figure IV-1 et Figure IV-2, au moins deux paramètres semblent se démarquer : la surface spécifique (Sp) et la structure de l'oxyde de manganèse. C'est-à-dire que plus la Sp sera grande, plus l'avancement  $\alpha$ -10h sera élevé. Cela peut avoir pour origine le fait que la Sp tendrait à améliorer et accélérer l'échange entre l'hydrogène et le piégeur (meilleur accès aux sites actifs par exemple, grâce à une meilleure surface de contact entre MnO<sub>2</sub> et le promoteur). La structure de MnO<sub>2</sub> a également un impact sur la cinétique de piégeage dans le sens où les phases à faible dimension auront une

meilleure efficacité de piégeage. Donc en se basant sur ce fait, les phases en couches devraient mieux insérer l'hydrogène que les phases tridimensionnelle et l'insertion dans les phases à tunnels 2x1 devrait être plus aisée que dans les phases 1x1. Bien évidemment ces affirmations doivent prendre en compte d'autres facteurs tels que l'occupation des sites actifs par des molécules d'eau ou des contre cations, le degré d'oxydation de Mn avant piégeage (III-IV ou IV) et la Sp. Dans ce contexte, il convient de remarquer que pour les piègeurs  $\text{Ag}^+$ -cryptomelane, birnessite et nsutite D dont les Sp sont respectivement de  $40\text{m}^2/\text{g}$ ,  $48\text{m}^2/\text{g}$  et  $39\text{m}^2/\text{g}$  (soit une moyenne de  $44\text{m}^2/\text{g}$ ), la séquence nsutite D >  $\text{Ag}^+$ -cryptomelane ( $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ) > birnessite ( $\text{K}_{2.2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ) peut être établie d'après l'évolution de  $\alpha$ -10h. Cela indique que les piègeurs à base de  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  sont plus efficaces que les piègeurs à base de  $\text{Mn}^{\text{III-IV}}$ , nous indiquant que le taux de pré-réduction du manganèse joue un rôle dans la vitesse de piégeage : plus le manganèse sera pré-réduit (présence plus importante de contre ions dans la structure), moins le piégeage sera rapide. De plus la birnessite a une teneur en eau beaucoup plus importante que  $\text{Ag}^+$ -cryptomelane ( $2\text{H}_2\text{O}$  par Mn et  $0.3\text{H}_2\text{O}$  par Mn respectivement) du fait de sa structure lamellaire souple, permettant l'intercalation d'un grand nombre de molécules d'eau et par conséquent limitant le piégeage de l'hydrogène.

D'un autre côté, en comparant toutes les phases sans prendre en compte leur surface spécifique, les Figure IV-1 et Figure IV-2 montrent que les piègeurs à base de nsutite ont tendance à piéger  $\text{H}_2$  plus rapidement. Par exemple, le piègeur nsutite P ( $93\text{m}^2/\text{g}$ ) montre les meilleures performances de piégeage tandis que  $\text{NH}_4^+$ -cryptomelane dont la Sp est deux fois plus importante ( $161\text{m}^2/\text{g}$ ) montre une efficacité de piégeage assez proche. Les échantillons nsutite T et I dont les Sp sont inférieures à  $20\text{m}^2/\text{g}$  montrent également une meilleure efficacité que  $\text{K}^+$ -cryptomelane de Sp deux fois et demi plus grande.

Dans la suite de cette partie nous avons donc choisi de traiter séparément les piègeurs à base de  $\text{Mn}^{\text{III-IV}}$  (cryptomelane, birnessite et  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ ) et ceux à base  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (nsutites). Ce choix résulte d'une part de la particularité des phases  $\text{Mn}^{\text{III-IV}}$  à contenir des contre-ions en leur structure et donc un manganèse pré-réduit et d'autre part du fait que la nsutite est une phase complexe, constituée de micromaclages et d'intercroissances de ramsdellite et pyrolusite, dont l'étude structurale justifiera à elle seule un traitement spécifique.

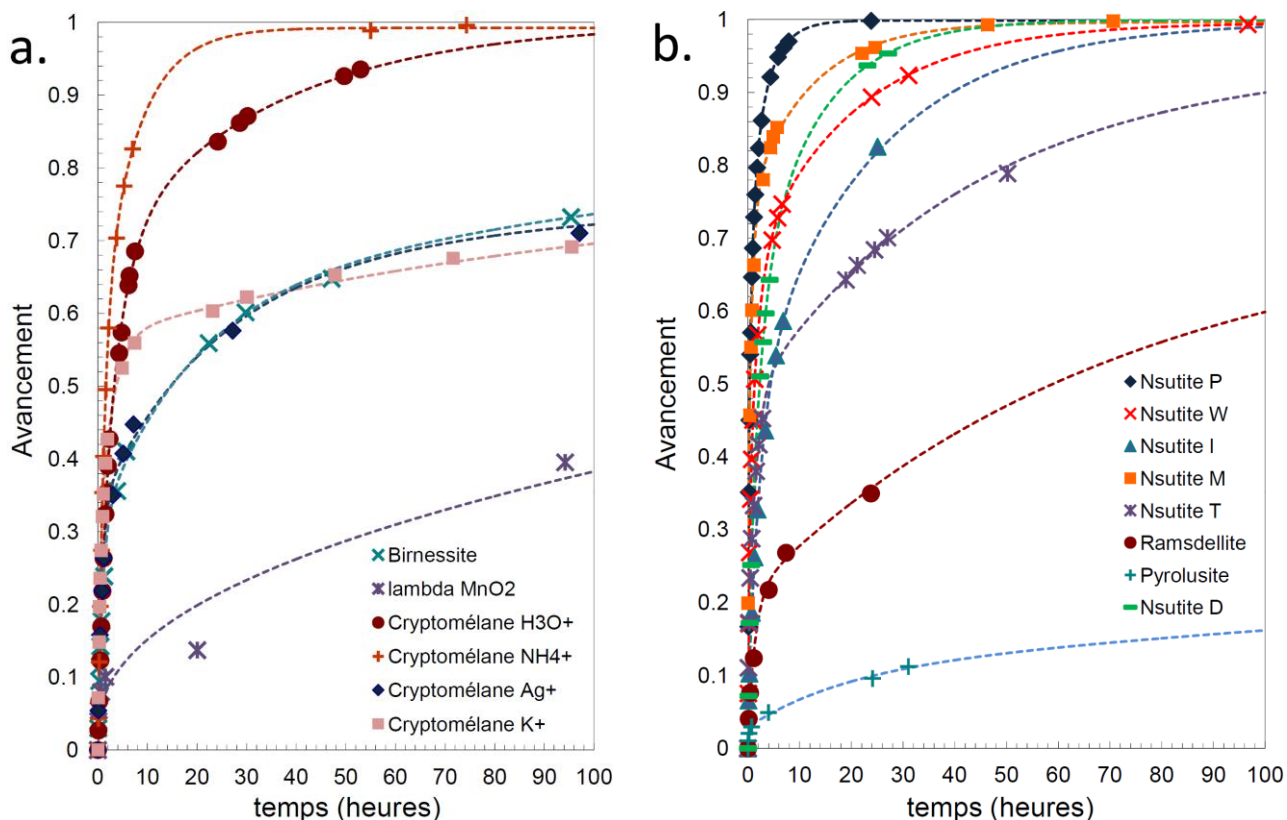


Figure IV-1 : Avancement du piégeage de H<sub>2</sub> en fonction du temps avec les piégeurs à base de MnIII-IV (a) et MnIV (b)

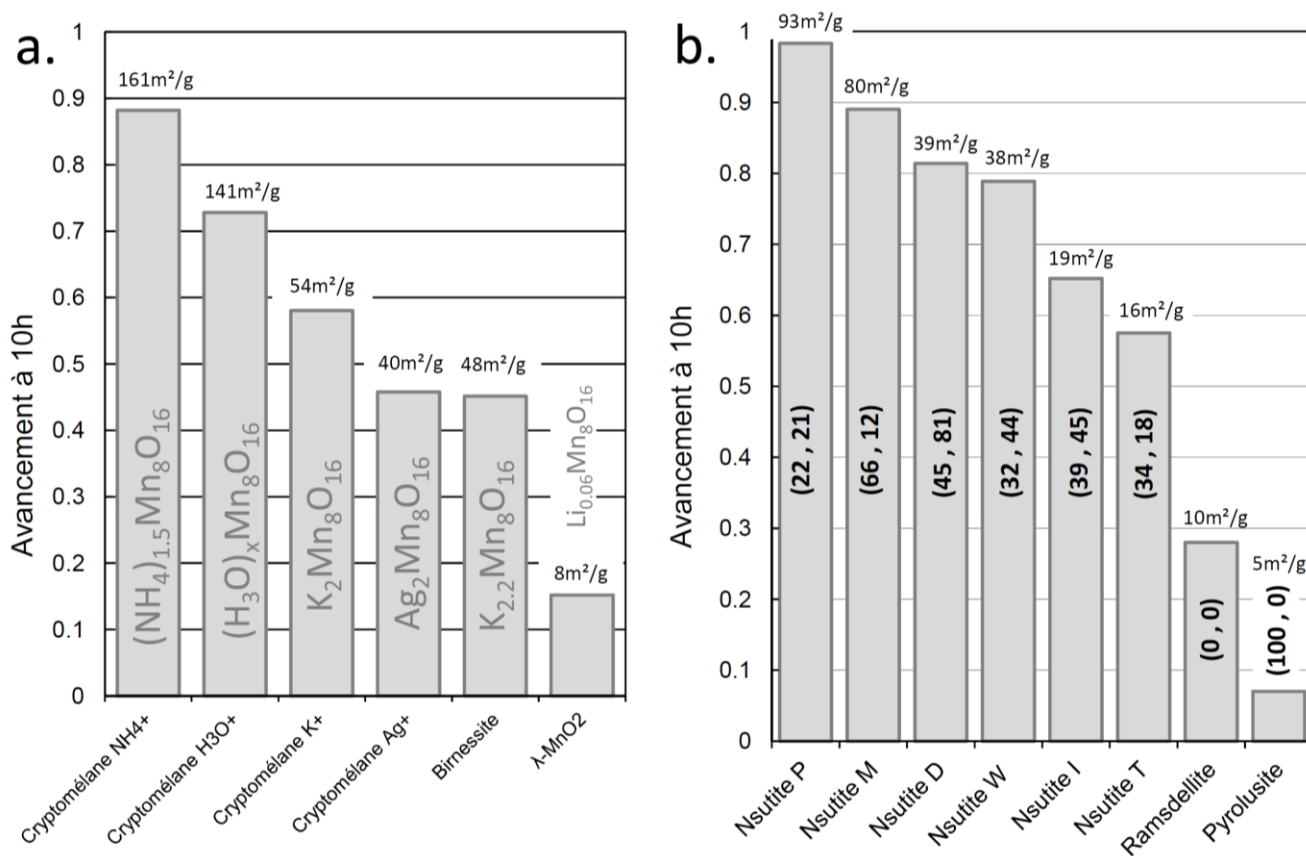






Figure IV-2 : avancement de la réaction de piégeage arrêté à 10h pour l'ensemble des phases testée sous hydrogène. Les surfaces spécifiques ainsi que les couples (Pr ;Tw) sont indiqués.

## 1.2. Piégeurs MnIII-IV

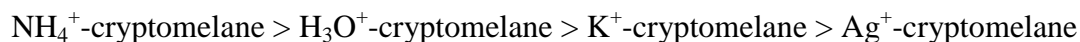
### 1.2.1. cryptomelane

Les différentes phases cryptomelane  $A_xMn_8O_{16}$  testées diffèrent par la nature de l'ion contenu dans leurs tunnels, ainsi que par sa quantité (Tableau IV-1) et par leur Sp.

Tableau IV-1 : Rayons ioniques des ions contenus dans les piègeurs à base de cryptomelane

	Rayon ionique (pm)	formule
	95	-
	115	$Ag_2Mn_8O_{16}$
	138	$K_2Mn_8O_{16}$
	142	$(NH_4)_{1.5}Mn_8O_{16}$

Le contenu en  $H^+$  de  $H_3O^+$ -cryptomelane n'a pas été déterminé mais il a été montré dans la littérature que celui-ci est supérieur à la valeur de  $NH_4^+$  dans  $NH_4^+$ -cryptomelane car les protons dans  $H_3O^+$ -cryptomelane n'occupe pas la même position que  $NH_4^+$ . En effet pour stabiliser les tunnels 2x2, les protons peuvent se fixer sur les oxygènes par liaisons hydrogène dans ces tunnels [1]. Par ailleurs il a été montré que des molécules d'eau sous la forme  $H_3O^+$  peuvent également être présentes au sein des tunnels [2]. La présence des protons près d'oxygènes dans les tunnels et des ions hydronium fait en réalité de cette phase  $H_3O^+$ -cryptomelane une phase plus encombrée que  $NH_4^+$ -cryptomelane. Dans ce cas le manganèse est donc dans un état légèrement plus réduit que dans  $NH_4^+$ -cryptomelane à cause de la plus importante présence de  $H_3O^+$ . Les différents  $\alpha$ -10h des cryptomelanes sont affichés sur la Figure IV-2a. La séquence suivante peut être établie à la vue de cette figure, dont  $NH_4^+$ -cryptomelane serait la phase cinétiquement la plus efficace :



D'après l'encombrement des tunnels 2x2 discuté précédemment, l'ordre observé entre  $NH_4^+$ -cryptomelane et  $H_3O^+$ -cryptomelane était prévisible. En revanche l'influence de la taille de l'ion sur le piégeage de l'hydrogène ne semble pas évidente. Nous remarquons aussi sur la Figure IV-3 que les valeurs de  $\alpha$ -10h sont divisées en deux groupes d'après le degré de réduction initial de Mn (valeur dépendante de x dans la formule  $A_xMn_8O_{16}$ ), c'est-à-dire que les piègeurs les plus efficaces sont ceux dont la valeur de x est la plus faible (Mn le moins réduit initialement). Mais le paramètre dont l'influence sur la vitesse de piégeage est la plus importante reste la surface spécifique, comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe 1.1.

Cet effet de la Sp sur la cinétique d'insertion de H dans  $\text{MnO}_2$  a déjà été mis en évidence par MacLean *et al.* [3] qui expliquent que l'augmentation de la Sp n'accélère que la cinétique et ne modifie pas la quantité totale d'hydrogène « insérable » ou piégeable dans  $\text{MnO}_2$ . Nous avons observé le même phénomène. Par exemple,  $\text{NH}_4^+$ -cryptomelane a atteint une  $C_v$  de  $76.4\text{cm}^3/\text{g}$  après plus de 1500 heures de piégeage alors que la  $C_v$  maximale est de  $138\text{cm}^3/\text{g}$ , soit la moitié. Une haute surface spécifique permettrait donc un mélange plus intime entre  $\text{MnO}_2$  et le promoteur à l'argent ce qui explique finalement pourquoi  $\text{NH}_4^+$ -cryptomelane avec une Sp de  $161\text{m}^2/\text{g}$  possède la meilleure « efficacité ».

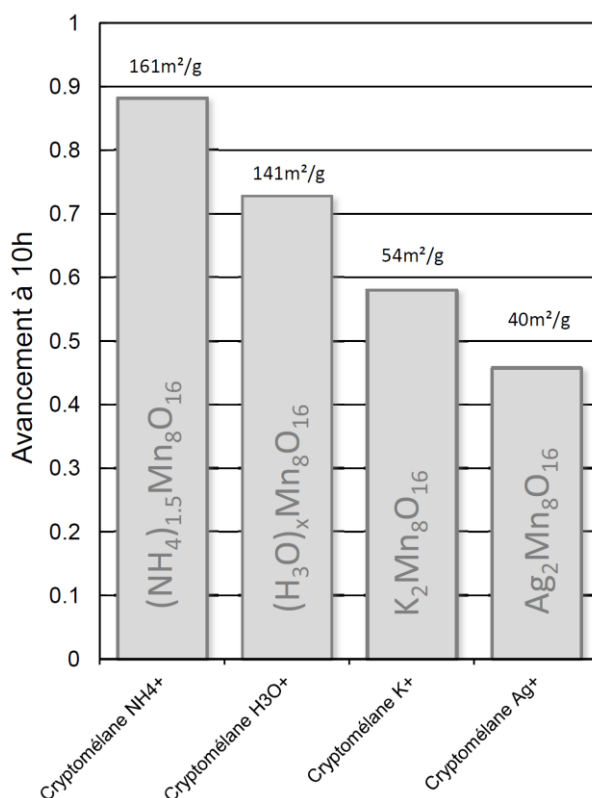


Figure IV-3 : avancement à 10h du piégeage pour les 4 cryptomelanes

### 1.2.2. birnessite et $\lambda$ -« $\text{MnO}_2$ »

Les cinétiques de piégeage de la birnessite et de  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  sont plutôt lentes par rapport à celles de la cryptomelane, en dépit d'une Sp est voisine de celle de  $\text{K}^+$ -cryptomelane et que ces deux phases contiennent le même ion. Cela peut venir du fait que dans le cas de la birnessite, une plus grande quantité de  $\text{K}^+$  est présente dans la structure par rapport à  $\text{K}^+$ -cryptomelane (rapports K/Mn respectifs de 0.28 et 0.25), mais surtout du fait que la birnessite contient beaucoup plus de molécules d'eau comme nous l'avons déjà mentionné ( $2\text{H}_2\text{O}$  par Mn et  $0.3\text{H}_2\text{O}$  par Mn respectivement). La teneur en eau semble ici être le facteur limitant à l'insertion de l'hydrogène dans la birnessite.

Dans le cas de  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>, la très faible efficacité de cette phase est premièrement due à la faible Sp du matériau mais aussi à cause de sa structure tridimensionnelle de forme spinelle qui rend la structure très compacte et limite l'accès à l'hydrogène. Il ne faut pas oublier que  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> est un matériau pré-inséré impliquant une diminution de la vitesse de piégeage (encombrement limitant l'accès de l'hydrogène aux sites actifs) et de la quantité maximum de piégeage (manganèse pré-réduit).

### 1.2.3. Conclusion

Pour conclure avec les piégeurs à base de Mn<sup>III-IV</sup>, les piégeurs cryptomelane à haute Sp (141 et 161 m<sup>2</sup>/g) sont les plus efficaces pour piéger l'hydrogène. Le facteur principal que nous avons identifié est la surface spécifique qui améliore grandement les cinétiques de piégeage. En allant dans cette direction, il est très probable que des matériaux composés de nanoparticules et de très haute surface spécifique puissent montrer une grande efficacité de piégeage vis-à-vis de l'hydrogène. Quant aux matériaux dont l'encombrement stérique dû à leur structure est élevé, ceux-ci montrent une efficacité amoindrie et ne forment pas de bons piégeurs à hydrogène.

### 1.3. Piégeurs MnIV

La Figure IV-1b montre l'avancement de la réaction de piégeage en fonction du temps pour les piégeurs à base de nsutite, ramsdellite et pyrolusite. La tendance suivante peut être extraite de cette figure, par ordre croissant d'efficacité :

$$\text{pyrolusite} < \text{ramsdellite} < \text{nsutite T} < \text{nsutite I} < \text{nsutite W} \\ < \text{nsutite D} < \text{nsutite M} < \text{nsutite P}$$

Comme nous l'avons observé précédemment, plus la Sp est grande, plus l'efficacité augmente. Nous pouvons donc voir sur la Figure IV-2b que la séquence décrite ci-dessus suit l'évolution de la Sp. Cependant, en dépit de cette séquence d'autres paramètres sont impliqués et doivent être pris en compte : le taux de pyrolusite Pr et le taux de micromaclage Tw. L'influence de la Sp est ainsi visible en comparant deux piégeurs dont les valeurs de Pr et Tw sont proches. C'est le cas des nsutite I (39,45) et nsutite W (32,44) de Sp de 19 m<sup>2</sup>/g et 38 m<sup>2</sup>/g respectivement, dont la comparaison (Figure IV-2b) montre bien l'influence bénéfique de l'augmentation de la surface spécifique. Cette observation est en accord avec les observations faites sur les piégeurs à base de Mn<sup>III-IV</sup>.

Afin d'étudier l'influence des paramètres Pr et Tw, des piégeurs avec des Sp semblables peuvent être comparées. Ainsi les piégeurs nsutite T et I (16 et 19m<sup>2</sup>/g respectivement), les

piégeurs nsutite D et W (39 et 38m<sup>2</sup>/g respectivement) et les piégeurs nsutite M et P (80 et 93 m<sup>2</sup>/g respectivement) peuvent être comparés deux à deux. Les valeurs de Pr et Tw sont indiquées entre parenthèse par la notation (Pr;Tw).

### 1.3.1. Influence du micromaclage

L'influence du micromaclage peut être mise en évidence par la comparaison des nsutite T (34;18) et nsutite I (39;45) dont la Sp et le taux Pr sont similaires (Figure IV-2b). L'examen de la Figure IV-2b montre que la nsutite I piège l'hydrogène plus rapidement que la nsutite T ( $\alpha$ -10h de 0.65 contre 0.57 respectivement). Ce résultat montre qu'un plus fort Tw améliore la cinétique de piégeage. Ce défaut structural peut en effet être vu comme un chemin préférentiel qui tendrait à favoriser l'atteinte du site de chimisorption par l'hydrogène. Cette observation peut être confirmée avec la comparaison des nsutite D (45;81) et nsutite W (32;44) dont le résultat est le même, c'est-à-dire que  $\alpha$ -10h est supérieur pour la nsutite D (Tw plus élevé) par rapport à la nsutite W (Figure IV-2b).

En conclusion une augmentation du taux de micromaclage de la nsutite a un effet bénéfique sur la cinétique de piégeage en l'augmentant. Cette conclusion a également été faite par Chabre et Pannetier et par Jouanneau *et al.* [4,5] dans le cas de l'insertion électrochimique de l'hydrogène dans  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> pour les batteries. L'insertion de l'hydrogène dans la nsutite requière donc un désordre initial maximal, donc une forte valeur Tw.

### 1.3.2. Influence de l'intercroissance

L'effet de l'intercroissance sur le piégeage de l'hydrogène peut être observé à travers la comparaison des nsutite P (22;21) et nsutite M (66;12) de Sp égales à 93 et 80m<sup>2</sup>/g respectivement. Les Figure IV-1b et Figure IV-2b montrent que la nsutite P piège plus rapidement l'hydrogène que la nsutite M ( $\alpha$ -10h de 0.98 et 0.88 respectivement et l'avancement atteint 1 en 24 et 70h respectivement). Cela montre qu'une valeur de Pr plus faible peut avoir un effet bénéfique sur l'augmentation de la cinétique de piégeage. Pour rappel, de faibles valeurs de Pr indiquent un plus fort taux de tunnels 2x1, donc plus larges que les 1x1. C'est pourquoi si nous considérons que l'hydrogène s'insère préférentiellement dans les tunnels 2x1, il est logique qu'une diminution de Pr implique une amélioration de la cinétique. Cette conclusion est en accord avec les observations de Chabre et Pannetier qui ont prédit une insertion plus efficace de l'hydrogène pour des nsutites à faible Pr [4]. En revanche, MacLean *et al.* qui ont étudié l'insertion de H dans la nsutite par reflux dans du propan-1-ol [6], ont conclu que Pr ne jouait pas de rôle significatif dans l'amélioration de la cinétique d'insertion de H, mais que c'était la surface spécifique le principal facteur influant

sur cette cinétique. Dans notre cas, nous montrons que l'augmentation de Pr peut améliorer sensiblement la cinétique de piégeage. C'est d'ailleurs pourquoi la pyrolusite (100;0) montre une cinétique de piégeage plus lente que la ramsdellite (0;0) de même Sp. Le piègeur à base de ramsdellite dont la valeur de Pr est nulle ne montre pas une cinétique très rapide par rapport aux autres nsutites du fait de sa faible Sp (10 m<sup>2</sup>/g). Nous pouvons aussi revenir dans ce cas, comme évoqué ci-dessus, sur les aspects de micromaclage qui vont être un frein à une cinétique rapide.

### 1.3.3. Effet combiné des paramètres Sp, Pr et Tw

Dans ce paragraphe nous nous focaliserons sur le fait que l'efficacité (piégeage rapide de l'hydrogène) d'un piègeur ne dépend pas seulement d'un unique paramètre mais d'une combinaison des trois paramètres que nous avons analysés, c'est-à-dire la surface spécifique Sp, le taux de pyrolusite Pr et d'intercroissance Tw.

En comparant les piègeurs nsutite I et nsutite M sur la base de leurs paramètres Pr et Tw nous pourrions nous attendre à un piégeage plus rapide de la part de la nsutite I (faible Pr et fort Tw) par rapport à la nsutite M. Cependant la nsutite M piège H<sub>2</sub> plus rapidement et ceci en raison de sa Sp plus élevée. Similairement, l'effet de Tw sur le piégeage ne doit pas être négligé. Par exemple, si nous prenons la nsutite D et la nsutite M dont la Sp est 2 fois plus élevée, nous remarquons que leurs cinétiques de piégeage sont proches. Cela s'explique par le paramètre Tw de la nsutite D, 7 fois supérieur à celui de la nsutite M. Il y a donc compensation de la faible Sp. Nous voyons alors que la diminution d'une cinétique à cause d'un paramètre peut être compensée par les autres paramètres.

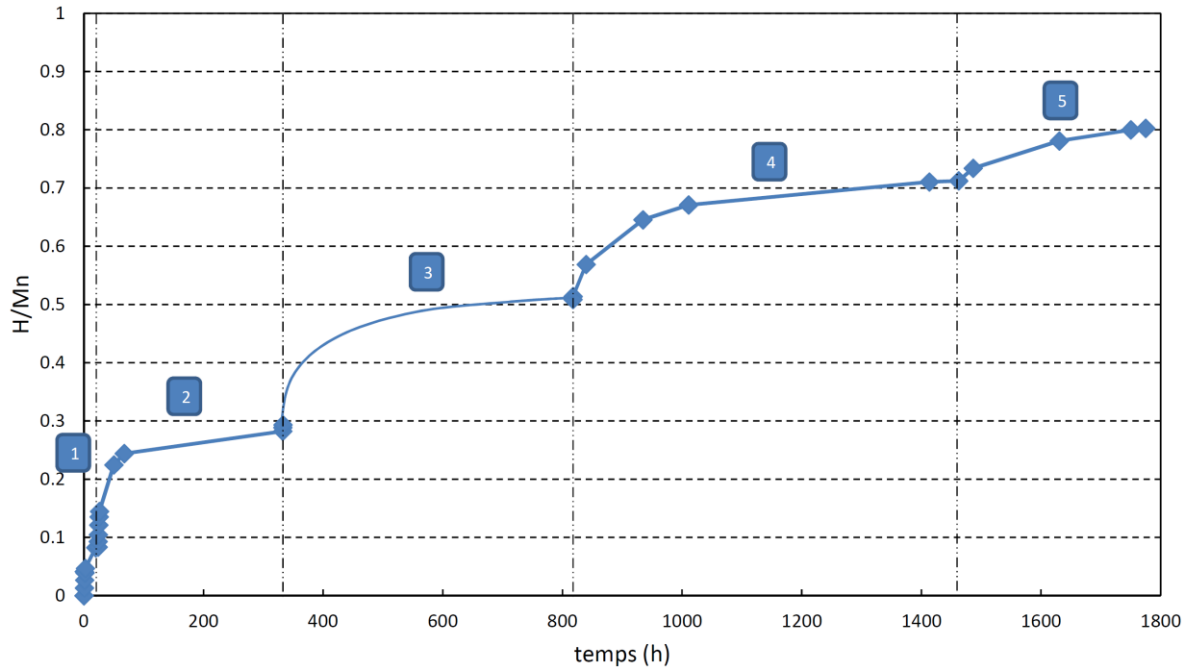
### 1.3.4. Discussion sur le piégeage de l'hydrogène

D'après les résultats décrits précédemment (piégeage favorisé à faible taux de tunnels 1x1 et à fort micromaclage), nous pouvons supposer que l'hydrogène s'insère dans la structure MnO<sub>2</sub>, notamment à l'intérieur des tunnels 2x1 comme l'on suggéré Chabre et Pannetier [4]. Ce qui explique pourquoi la pyrolusite montre une faible performance de piégeage. A partir de ce constat il aurait été normal que la ramsdellite montre une très bonne cinétique de piégeage, or il n'en est rien comme il l'a été décrit dans le paragraphe précédent. Il est donc possible que la coexistence des tunnels 1x1 et 2x1 au sein du même matériau constitue une condition favorable au piégeage efficace de l'hydrogène.

Expérimentalement, nous sommes parvenus à atteindre une teneur en hydrogène correspondant au rapport H/Mn = 0.80 pour une nsutite M à l'aide de 5 piégeages successifs (Figure IV-4). Or, compte tenu de la quantité d'hydrogène piégé et dans l'hypothèse d'une insertion de l'hydrogène dans MnO<sub>2</sub>, cela implique forcément la participation, non seulement



des tunnels 2x1 mais aussi des tunnels 1x1 pour insérer le proton. Cette observation est en accord avec les résultats de Maclean *et al.* [6]. Nous approfondirons ce point dans la suite de l'étude, notamment lors de la détermination de la nature physico-chimique du piégeage et de l'analyse par fonction de distribution de paires des pièges.



**Figure IV-4 : Réalisation de 5 piégeages successifs en vue d'atteindre un fort taux H/Mn en hydrogène réalisé sur le même piègeur nsutite M. A chaque palier l'atmosphère est renouvelée en pompant l'atmosphère résiduelle et en injectant un nouveau mélange  $H_2/N_2$  à 2 bars et à 4% en  $H_2$ .**

### 1.3.5. Conclusion

Trois paramètres influent sur la cinétique de piégeage dans le cas des phases nsutite : le taux de micromaclage ( $T_w$ ), le taux d'intercroissance 1x1 ( $Pr$ ) et la surface spécifique. Comme c'est déjà le cas pour les oxydes de manganèse à valence mixte III-IV, la surface spécifique joue un important rôle sur l'efficacité de la phase, plus celle-ci est élevée, plus le piégeage est rapide. Concernant le taux de micromaclage, plus il est élevé, c'est-à-dire plus la structure est désordonnée, plus la cinétique de piégeage sera élevée. Cela peut se traduire par le fait que les zones de micromaclage peuvent représenter des chemins préférentiels pour l'insertion de l'hydrogène. Le taux d'intercroissance joue lui aussi un rôle sur la cinétique, en effet plus la quantité de tunnels 1x1 est faible dans la nsutite (faible  $Pr$ ), plus la cinétique est rapide. Finalement nous avons vu que l'absence de défaut de micromaclage (ramsdellite) ou de tunnels 2x1 (pyrolusite) sont des conditions inhibitrices du piégeage de l'hydrogène, limitant l'accès de l'hydrogène aux sites actifs de la nsutite.

Dans la suite de ce chapitre nous allons nous intéresser à l'amélioration de la cinétique de piégeage via l'influence des paramètres opérationnels tels que la nature du promoteur, du

dispersant et du mélange des deux oxydes, en ne considérant que la nsutite dans cette comparaison.

## 2. Paramètres opérationnels

Maintenant que nous avons déterminé que la nsutite est la phase ayant la meilleure efficacité de piégeage de  $H_2$ , nous allons étudier l'influence de paramètres opérationnels sur la cinétique de piégeage. Ces différentes études sont réalisées avec la nsutite MERCK (66;22), qui ne correspond pas forcément aux meilleurs critères de piégeage en terme de Pr et Tw mais qui, disponible en grande quantité commercialement, permettra d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

### 2.1. Étude de la teneur en promoteur dans le piégeage

Avant de se pencher sur l'influence de la nature du promoteur, il est intéressant d'étudier l'influence de la teneur en promoteur dans le piégeur sur la cinétique de piégeage. Pour cela nous avons choisi arbitrairement  $Ag_2O$  qui a été déjà bien étudié dans la littérature.

Initialement, Kozawa a étudié une teneur de 10% massique d' $Ag_2O$  dans le piégeur [7]. Par la suite, Chaudron [8] a confirmé qu'une teneur comprise entre 10 et 20% en  $Ag_2O$  confère au piégeur la meilleure cinétique de piégeage, dans une gamme de teneurs étudiées allant de 0.5% à 50%. Nous avons cherché à reproduire les expériences de Chaudron et nous avons ainsi déterminé qu'une teneur en  $Ag_2O$  optimale de 13% massique permettrait d'améliorer la cinétique sans avoir une quantité d' $Ag_2O$  trop importante. Nous avons également étudié l'influence de fortes teneurs en  $Ag_2O$  (>50%) et nous avons remarqué qu'une teneur trop importante en promoteur n'améliore pas significativement les performances de piégeage.

Pour la suite de l'étude, la teneur de 13% en masse d' $Ag_2O$  sera conservée.

### 2.2. Étude de la nature du promoteur sur la cinétique de piégeage

Cette partie a pour but d'étudier l'influence de la nature du promoteur sur le piégeage, afin d'en comprendre son rôle et d'améliorer les performances de piégeage. L'oxyde de manganèse seul n'a pas la possibilité de piéger l'hydrogène gazeux. En le mélangeant à d'autres espèces appelées catalyseurs ou promoteurs (tout dépend de leur participation la réaction), il est possible de piéger l'hydrogène. Dans la littérature, divers promoteurs mélangés à  $MnO_2$  ont déjà été étudiés. Ces différents promoteurs ont déjà été énumérés dans

le Chapitre I.5.3. Il s'agit de l'oxyde d'argent  $Ag_2O$ , d'un alliage Ag-Mn, de palladium supporté sur carbone et d'oxydes de platine PtO et de palladium PdO [9,10]. Malgré ces études il n'existe pas de comparaison des cinétiques de piégeage entre les différents promoteurs étudiés. C'est pourquoi dans l'étude qui suit nous nous focalisons sur la comparaison des cinétiques de piégeage de  $H_2$  avec l'utilisation de différents promoteurs. Les promoteurs sélectionnés sont à base d'argent, il s'agit d'AgO,  $Ag_2O$ , AgCl et de l'argent métallique. Le choix de ces quatre promoteurs est lié au degré d'oxydation de l'argent. Ainsi il est de II pour AgO, I pour  $Ag_2O$  et AgCl et de 0 pour Ag. Nous verrons l'importance du degré d'oxydation de l'argent sur la cinétique de piégeage.

### 2.2.1. Comparaison des promoteurs AgO, $Ag_2O$ et AgCl

Les trois piégeurs sont préparés par la méthode classique de telle sorte que le rapport molaire Ag/Mn soit de 0.11 dans chacun d'eux. La teneur massique en promoteur est ainsi de 13.7% pour le piégeur  $MnO_2/AgO$ , de 11% pour  $MnO_2/AgCl$  et de 13% pour  $MnO_2/Ag_2O$ . Le rapport molaire Ag/Mn est donc de 0.11 pour tous les piégeurs. Ils ont été testés sous deux conditions résumées dans le Tableau IV-2. Dans la condition 1 le piégeur est en large excès devant  $H_2$  ( $MnO_2/H_{2initial} \gg 1$ ) tandis que dans la condition 2 la quantité entre  $MnO_2$  et  $H_2$  est stœchiométrique, dans l'hypothèse de formation de  $MnOOH$ .

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales de piégeage de  $H_2$  avec  $MnO_2/AgO$  et  $MnO_2/Ag_2O$

Conditions	①	②
Volume de piégeage	1 L	1 L
% $H_2$	4%	4%
$P_{totale\ initial}$	1.6 bar	2 bar
Rapport $MnO_2/H_2\ initial$	~8	2

La Figure IV-5 représente l'évolution de l'avancement de la réaction de piégeage en fonction du temps pour les piégeages effectués dans les conditions 1 et 2 pour les piégeurs à base d' $Ag_2O$ , AgCl et AgO. Pour rappel l'avancement  $\alpha$  est défini par le ratio de la quantité de dihydrogène piégé sur la quantité initiale de dihydrogène. Cette figure montre une cinétique identique pour AgO et  $Ag_2O$ , quelles que soient les conditions de piégeage.  $MnO_2/AgCl$  montre une cinétique de piégeage bien moins rapide. En effet ceux-là piègent la totalité de l'hydrogène en une cinquantaine d'heures tandis que l'avancement ne dépasse guère 0.15 pour  $MnO_2/AgCl$  au même temps. La condition 2 de piégeage nous a permis d'atteindre un taux H/Mn de 0.7 en 1300 heures de piégeage environ, avant que la cinétique ne devienne trop lente. La cinétique très lente à partir de H/Mn=0.7 ne nous a pas permis d'atteindre H/Mn=1 en des temps raisonnables qui correspondraient à la formation théorique

de MnOOH. La cinétique de piégeage de MnO<sub>2</sub>/AgCl n'a pas été réalisée du fait des piètres performances déjà obtenues en excès de piègeur. Le chlorure d'argent ne sera plus considéré dans la suite de l'étude.

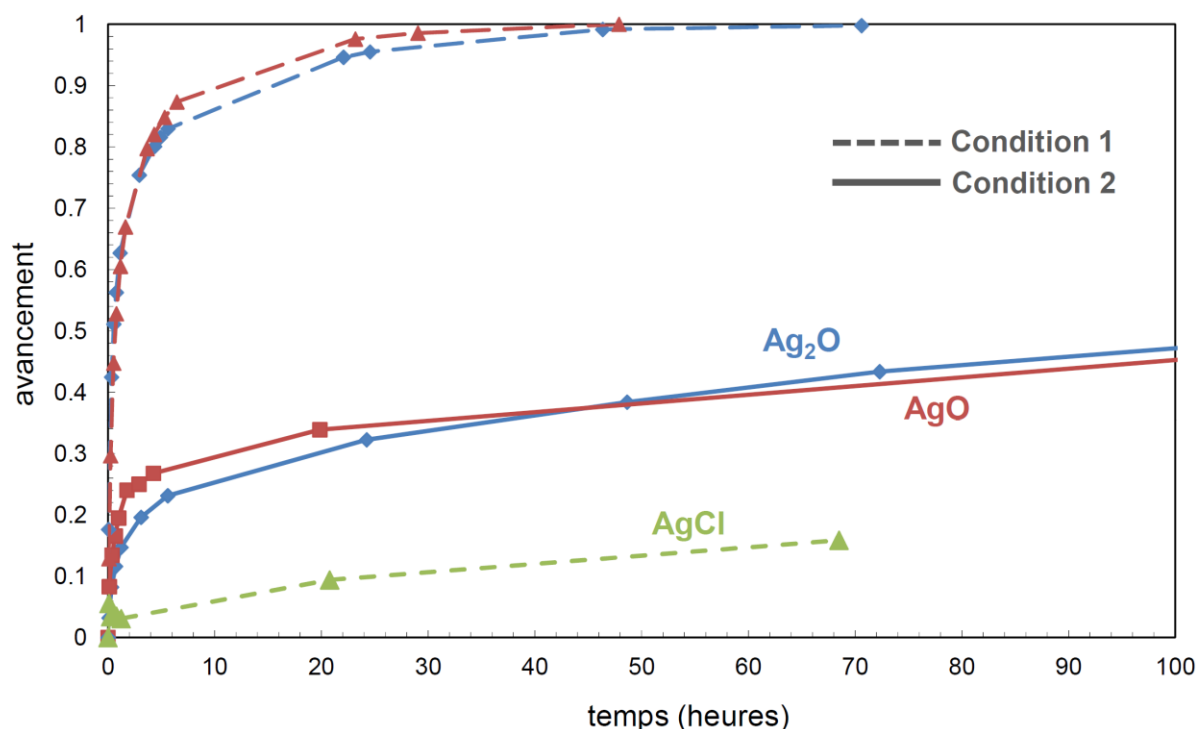


Figure IV-5 : Comparaison graphique des piégeages avec MnO<sub>2</sub>/AgO et MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O sous deux conditions expérimentales décrites au Tableau IV-2

Il est intéressant de noter que lors du piégeage les oxydes d'argent AgO et Ag<sub>2</sub>O sont réduits en argent métallique comme le montrent les diffractogrammes RX de la Figure IV-6. Il convient donc bien d'appeler ces deux espèces « promoteurs » et non « catalyseurs » comme la littérature peut parfois l'indiquer. Nous remarquons aussi sur la Figure IV-6 que les intensités correspondant à Ag<sub>2</sub>O et AgO sur les diffractogrammes avant piégeage sont très faibles par rapport aux intensités liées à l'argent métal formé après piégeage. Cela signifie qu'il y a une partie d' « Ag<sub>2</sub>O » et « AgO » qui n'est pas visible par DRX initialement, mais dont la présence est indéniable du fait de la quantité d'Ag métal obtenue après piégeage. Cette remarque est pour le moment mise de côté et sera abordée dans la suite de la thèse car nous n'avons pas encore les informations nécessaires pour rendre compte de cette observation.

Le choix entre les deux oxydes Ag<sub>2</sub>O et AgO comme promoteur dans le piègeur doit se faire sur d'autres critères que la cinétique de piégeage, puisque celle-ci est la même pour les deux promoteurs. Dans son article, Tudela a montré que plus le degré d'oxydation de l'argent dans un oxyde est élevé, moins celui-ci est stable [11]. Or AgO, qui est en fait un mélange d'Ag<sup>I</sup> et d'Ag<sup>III</sup> (Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est donc thermodynamiquement moins stable que Ag<sub>2</sub>O, il se décompose en effet en Ag<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> avec le temps. Pour la suite notre choix se portera donc sur Ag<sub>2</sub>O.

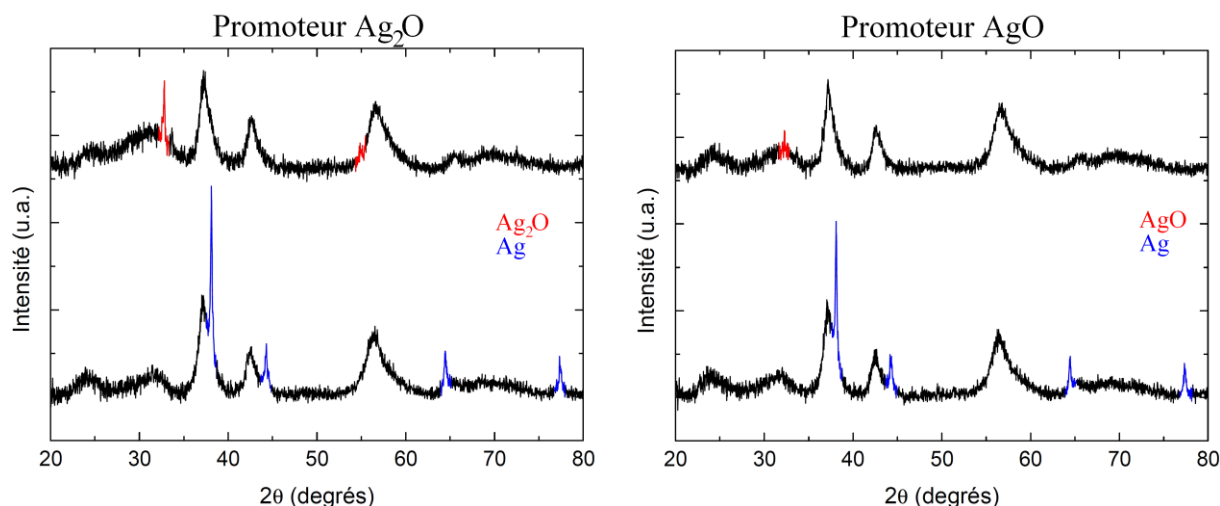


Figure IV-6 : Diffractogrammes RX des piègeurs MnO<sub>2</sub>/AgO et MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O avant et après piégeage sous la condition 1 de piégeage. Les pics non indexés appartiennent à  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>

### 2.2.2. Comparaison des promoteurs Ag et Ag<sub>2</sub>O

Ag<sub>2</sub>O est un composé thermodynamiquement stable dont la réduction lors du piégeage induit la formation d'eau. Or cette formation d'eau est à éviter car elle est impliquée la formation d'H<sub>2</sub> sous irradiation dans un colis de déchets. C'est pourquoi nous avons pensé à une autre espèce à l'argent : Ag. En effet, si Ag est un bon promoteur, celui-ci n'impliquera pas la formation d'eau puisque l'argent est déjà au degré 0. De plus, il pourrait perdre l'appellation de « promoteur » pour récupérer un vrai statut de « catalyseur ». La préparation du piègeur à l'argent est différente de la méthode classique car l'argent sous sa forme pulvérulente est un composé hydrophobe. La préparation du piègeur a donc été réalisée avec le minimum d'eau possible (voir Chapitre III.3.1.), un piègeur avec Ag<sub>2</sub>O a été préparé de la même façon pour y être comparé. De façon à garder un rapport Ag/Mn de 0.11 la teneur massique en Ag est de 12.2% et de 13% en Ag<sub>2</sub>O. Les conditions de piégeage sont les rappelées sous la Figure IV-8.

Nous pouvons voir sur la Figure IV-8 que la cinétique de piégeage de l'hydrogène avec Ag comme promoteur est plus lente que celle avec Ag<sub>2</sub>O. La littérature permet de prédire ce résultat, car Mohammad *et al.* [12,13] affirment d'après des modélisations *ab-initio* que la dissociation de l'hydrogène sur l'argent est thermodynamiquement et cinétiquement possible uniquement en présence d'oxygène à la surface d'Ag, comme le montre la Figure IV-7. Dans notre cas nous observons tout de même un piégeage avec le promoteur Ag métal, la cause étant la présence supposée de traces d'oxygène à la surface d'Ag, inévitables lors de la préparation du piègeur. L'activité du promoteur à l'argent reste cependant moindre que celle d'Ag<sub>2</sub>O.

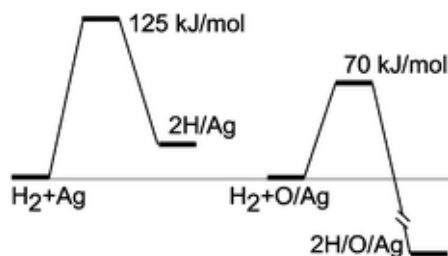


Figure IV-7 : Énergies d'activations et chemins réactionnels de la dissociation de H<sub>2</sub> par Ag et Ag/O [12].  
La dissociation sur Ag pur est impossible

Afin de vérifier le rôle joué par l'oxygène, nous avons repris les mêmes expériences que ci-dessus, mais cette fois-ci sous air. Le promoteur Ag<sub>2</sub>O devrait lui aussi subir un regain d'activité car il est réduit en Ag lors du piégeage, l'action de l'argent ainsi formé se verrait alors améliorée par la présence d'air. Il s'agit exactement du phénomène observé sur la Figure IV-8, c'est-à-dire que la présence d'air améliore grandement la cinétique de piégeage.

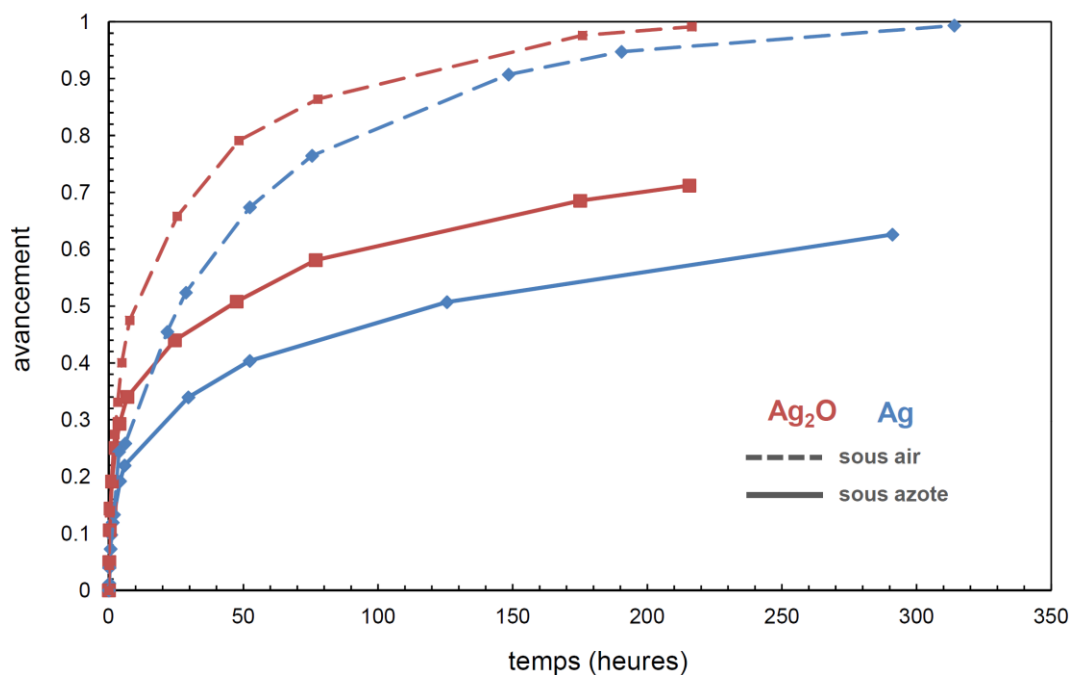


Figure IV-8 : Comparaison des piégeages avec MnO<sub>2</sub>/Ag et MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O sous azote et sous air.  
V<sub>piégeage</sub> = 250ml, P<sub>tot</sub> = 1bar, rapport MnO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 2

Grâce à l'oxygène de l'air, la performance du promoteur Ag se rapproche de celle d'Ag<sub>2</sub>O avec l'avantage qu'il n'est pas modifié chimiquement lors du piégeage, c'est-à-dire qu'il agit en tant que véritable catalyseur, et non comme un simple promoteur dans le cas d'Ag<sub>2</sub>O. L'avantage de Ag est donc qu'il n'y a pas de production d'eau lors du piégeage contrairement à la réduction de Ag<sub>2</sub>O selon la réaction  $Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$ . Cependant, dans le transport des déchets radiolysables se fait systématiquement sous atmosphère inerte et donc, cette dernière expérience, bien que très positive, ne pourrait être appliquée. L'oxyde d'argent, bien plus efficace sous azote, est alors préférable. La production d'eau lors de la réduction de

l'oxyde d'argent reste un problème dans son utilisation comme promoteur, néanmoins la quantité d'eau produite par gramme de piègeur due à  $\text{Ag}_2\text{O}$  est relativement faible (10mg d'eau/g de piègeur), compte-tenu de la teneur en  $\text{Ag}_2\text{O}$  utilisée dans le piègeur (13% en masse).

### 2.2.3. Conclusion

En conclusion, malgré les performances honorables d'AgO et de l'argent métal, l'utilisation d' $\text{Ag}_2\text{O}$  a été retenue pour le piégeage de l'hydrogène. La moindre stabilité chimique d'AgO et la plus faible efficacité d'Ag sous atmosphère inerte par rapport à  $\text{Ag}_2\text{O}$  ont été les facteurs déterminant ce choix. Nous verrons dans la suite de la thèse que le rôle d' $\text{Ag}_2\text{O}$  et son devenir dans le piégeage est plus complexe que ce que nous avons décrit dans cette partie. Les observations que nous avons faites permettent cependant d'aborder la suite sans difficultés et correspondent à la démarche que nous avons menée pendant cette étude. Quant à AgCl, il possède malheureusement une très faible efficacité en tant que promoteur et a été mis de côté dès le départ.

## 2.3. Influence du dispersant sur le piégeage

Dans la méthode de préparation classique du mélange, le mélange des deux produits est réalisé sous eau (appelé ici le dispersant) et nécessite par la suite un séchage sous vide. Afin d'accélérer l'étape de séchage sous vide, qui peut prendre plus de 24h, nous avons testé le remplacement du dispersant par deux autres espèces dont la pression de vapeur saturante est plus élevée et donc, dont l'évaporation est plus rapide à température ambiante : l'éthanol et l'acétone. L'étude de l'impact du dispersant sur la cinétique de piégeage a été réalisée dans le but de comprendre et d'optimiser son influence lors de la préparation du piègeur.

La Figure IV-9 montre les différentes cinétiques de piégeage avec les piègeurs préparés par mélange dans l'eau (classique), dans l'éthanol ou l'acétone. Le piègeur préparé par mélange dans l'eau montre une meilleure cinétique de piégeage de l'hydrogène. L'eau semble donc avoir un effet positif sur la cinétique de piégeage par rapport à l'acétone ou l'éthanol.

Afin de comprendre cette différence de comportement nous avons analysé par diffraction des rayons X les 3 piègeurs avant piégeage. Les diffractogrammes sont rassemblés sur la Figure IV-10. Les pics non indexés sur cette figure correspondent à la nsutite. Curieusement, pratiquement aucun pic d' $\text{Ag}_2\text{O}$  n'apparaît sur les mélanges effectués dans l'eau ou dans l'éthanol. D'autre part, nous pouvons noter la présence d'Ag métal assez bien cristallisé pour les préparations à l'acétone et à l'éthanol. Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'Ag métal ne semble pas être le meilleur promoteur dans le cas d'un piégeage sous atmosphère inerte, ce qui peut expliquer les moins bonnes performances des piègeurs réalisés

sous acétone ou éthanol. Nous pouvons noter aussi que le seul piègeur qui contienne encore  $\text{Ag}_2\text{O}$  de manière notable (mélange dans l'acétone) aurait dû donner de bonnes performances si  $\text{Ag}_2\text{O}$  était un bon promoteur.

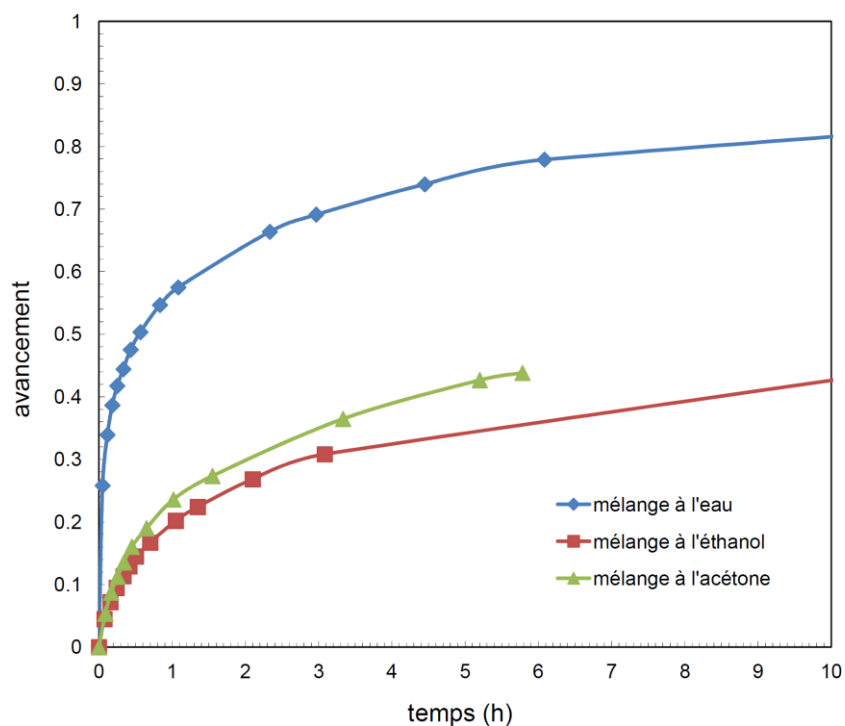


Figure IV-9 : Comparaison des cinétiques de piégeage avec différents dispersants (rapport  $\text{MnO}_2/\text{H}_2$  initial égal à 8)

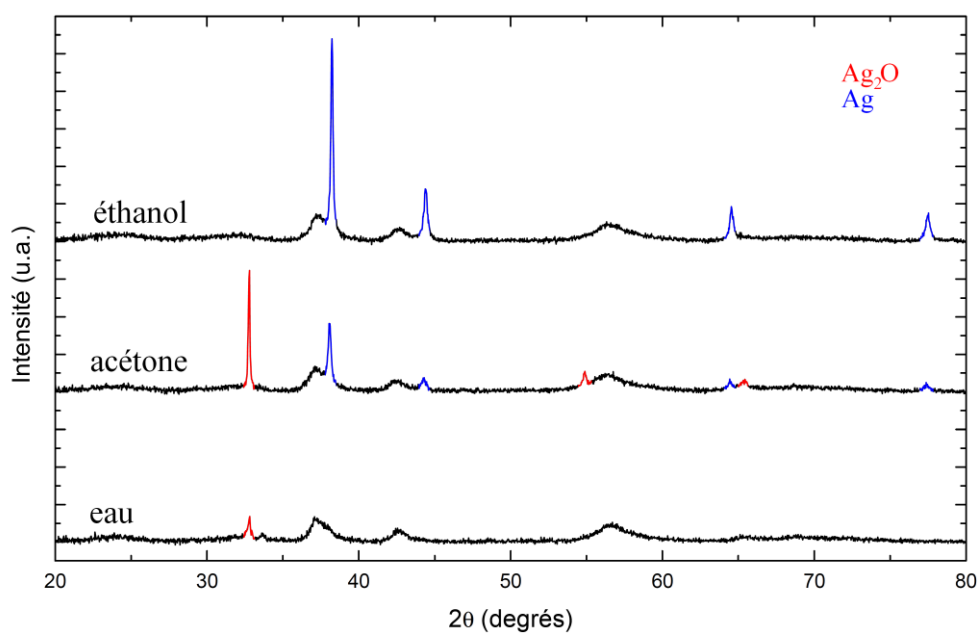
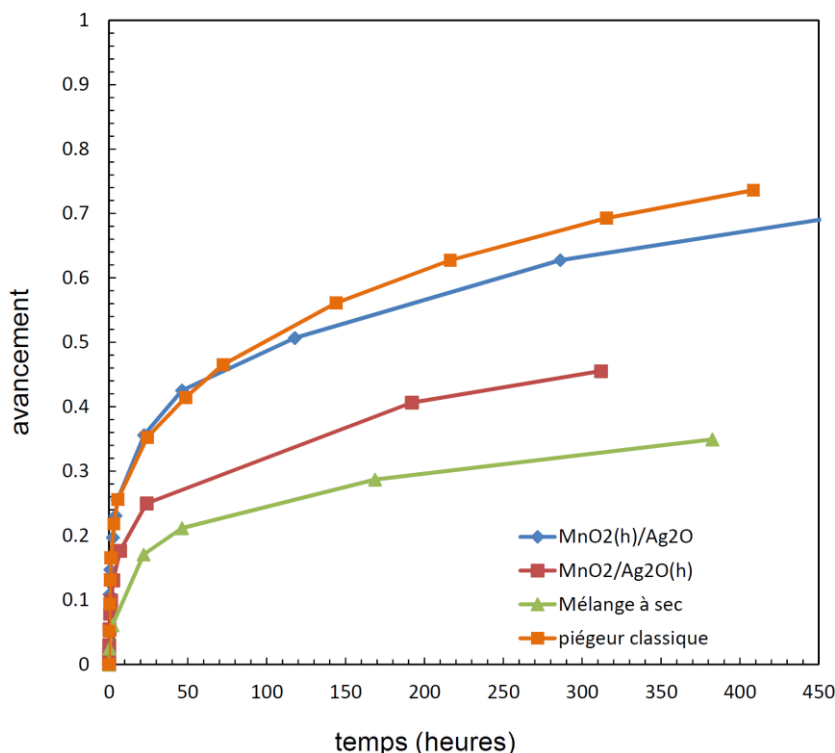


Figure IV-10 : Diffractogrammes RX des piègeurs préparés sous eau, acétone et éthanol



Pour comprendre le rôle de l'eau sur l'efficacité du piégeage, 4 piégeurs ont été préparés, désignés au Chapitre III.3.1. par  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  sec,  $\text{MnO}_2^{(h)}/\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}^{(h)}$  et « piégeur classique » correspondant respectivement à un mélange à sec des deux oxydes, avec humidification puis séchage d'un des deux oxydes (noté (h) en exposant sur l'oxyde) et des oxydes mélangés par voie classique. La comparaison de la cinétique de piégeage de ces quatre échantillons devrait nous permettre de mettre en évidence quel effet exerce l'eau sur les oxydes.



**Figure IV-11 : Comparaison de l'influence de l'eau lors de la préparation du piégeur sur la cinétique de piégeage.**

Nous voyons sur la Figure IV-11 que l'effet de l'eau est le plus visible sur  $\text{MnO}_2$ , car lorsque celui-ci est hydraté puis séché, l'efficacité du piégeur devient très proche de celle du piégeur classique, que nous considérons comme la référence. Cependant l'eau a aussi un effet sur  $\text{Ag}_2\text{O}$ , mais compte tenu de la quantité d' $\text{Ag}_2\text{O}$  dans le piégeur (13% en masse), l'effet est moins marqué. L'absence d'eau lors du mélange des oxydes diminue fortement l'efficacité du piégeur, c'est-à-dire que la cinétique est réduite de moitié par rapport au piégeur de référence.

La littérature signale qu'en présence d'eau, les oxydes d'éléments de transition comme Mn ou Ag tendent à former des groupements hydroxyyles en surface, comme le montre le schéma de la Figure IV-12 [14,15]. Nous pouvons, à ce stade de l'étude, envisager que la présence des groupements hydroxyyles en surface des oxydes ait un rôle dans l'amélioration de la cinétique de piégeage de l'hydrogène.

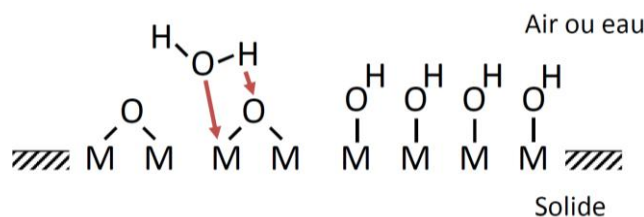


Figure IV-12 : Schéma de la chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde [14]

Bien que l'activation d'oxydes par des groupements hydroxyles ait effectivement déjà été mise en évidence dans la littérature vis-à-vis de la réduction de  $H_2$  [16] nous verrons par la suite que ces groupement ne sont pas les seuls à jouer un rôle dans le piégeage. Ce point sera abordé et détaillé lors de l'analyse PDF du piégeur au Chapitre VI.

En conclusion, l'eau introduite lors de la préparation du piégeur a bien un effet bénéfique sur le piégeage de l'hydrogène, permettant d'obtenir une cinétique de piégeage plus rapide. Bien que nous n'ayons pas encore expliqué le phénomène à ce stade de l'étude, le mélange  $MnO_2/Ag_2O$  dans l'eau a été retenu pour la suite.

### 3. Conclusion

Tout au long de ce chapitre nous avons vu les différents paramètres qui peuvent modifier la cinétique de piégeage de l'hydrogène. Les paramètres étudiés peuvent être divisés en deux catégories : les paramètres physico-chimiques (surface spécifique, variété allotropique et défauts structuraux) et les paramètres opérationnels (préparation du piégeur, conditions de piégeage).

Les paramètres physico-chimiques étudiés concernent l'influence des variétés allotropiques de  $MnO_2$  sur la cinétique de piégeage, ainsi que leurs paramètres structuraux. Six phases différentes d'oxyde de manganèse ont ainsi été testées, certaines à valence mixte  $Mn^{III-IV}$ , d'autres ne contenant que  $Mn^{IV}$ . Les résultats ont montré qu'en raison de leur état plus oxydé, les phases avec  $Mn^{IV}$  comme par exemple la nsutite possèdent une meilleure efficacité de piégeage. L'efficacité des autres phases avec un  $Mn^{III-IV}$  dépend de la surface spécifique, de la présence de contre-cations et de la structure du composé. La structure en 3 dimensions de  $\lambda$ - $MnO_2$  a montré par exemple une faible efficacité du fait de la difficulté à insérer de l'hydrogène dans une structure très compacte. Quant à la birnessite et sa structure en feuillet, elle s'est avérée moins efficace que la cryptomelane car elle peut accepter une forte teneur en eau, gênant le piégeage de  $H_2$ . La cryptomelane est la plus efficace des phases à  $Mn^{III-IV}$ . Les paramètres influents sur les phases  $Mn^{IV}$  ont été étudiés, il s'agit de la surface spécifique, qui joue le rôle le plus important, toutes phases confondues, le taux d'intercroissance et le taux de micromaclage. C'est-à-dire que pour cette famille de  $MnO_2$  constituée de tunnels 1x1 et 2x1, plus la quantité de tunnels 1x1 sera faible, plus le piégeage sera rapide, de même plus le désordre sera grand à cause du micromaclage, plus le piégeage

sera rapide. Nous avons vu que l'absence de micromaclage et la présence de 100% de tunnels 1x1 sont des conditions limitant fortement la cinétique de piégeage. Les conditions sur Pr et Tw que nous avons déterminées sont également celles qui régissent la cinétique d'insertion de l'hydrogène dans le domaine de l'électrochimie. Ces résultats nous poussent à penser que le mécanisme serait donc celui de l'insertion de l'hydrogène dans les tunnels de la nsutite.

En ce qui concerne les paramètres opérationnels, la teneur optimale en promoteur dans le piègeur a été déterminée à 13% massique d'Ag<sub>2</sub>O. Nous avons ensuite vu que l'utilisation de l'oxyde d'argent au degré I (Ag<sub>2</sub>O) comme promoteur du piègeur est préférable pour plusieurs raisons. Premièrement l'argent métal qui a été testé montre une cinétique de piégeage plus lente lorsqu'il est mélangé à MnO<sub>2</sub>. Nous avons cependant mis en évidence le fait que l'argent métal tendait à piéger très efficacement H<sub>2</sub> lorsque l'atmosphère à purifier contenait de l'oxygène, corroborant les prévisions de la littérature [12,13]. Cependant l'utilisation de tels piègeurs dans le cadre du transport de matériaux radiolysables ne peut être retenue compte tenu de l'atmosphère inerte présente dans les colis. Deuxièmement, l'oxyde d'argent II (AgO) montre quant à lui une efficacité égale à l'oxyde d'argent I, mais sa stabilité chimique plus faible qu'Ag<sub>2</sub>O tend à lui faire préférer l'utilisation d'Ag<sub>2</sub>O comme promoteur. Un dernier promoteur a été testé, AgCl, qui montre une activité quasi nulle comme promoteur du piégeage de l'hydrogène. Par élimination, et dans le but d'avoir la cinétique de piégeage la plus rapide, c'est l'oxyde d'argent I qui a été retenu. Un autre paramètre influant sur la cinétique est la nature du dispersant utilisé lors du mélange des oxydes, ainsi l'utilisation de l'eau comme dispersant est préférable. Nous avons également mis en évidence le fait que l'eau jouait essentiellement sur MnO<sub>2</sub>, bien que l'effet sur Ag<sub>2</sub>O ait été également observé en de plus faibles proportions. Voilà donc ce qu'il en est pour les paramètres opérationnels optimaux : l'utilisation d'Ag<sub>2</sub>O comme promoteur à 13% massique ainsi qu'un mélange des deux oxydes MnO<sub>2</sub> dans l'eau.

Pour conclure sur ce chapitre, la nsutite a été décrite comme la phase la plus efficace testée et sera la seule et unique phase étudiée dans la suite de ce travail. L'essentiel des expériences sera réalisé sur la nsutite M, disponible en grande quantité dans le commerce et nous permettant d'avoir la plus grande reproductibilité possible dans les expériences, toutes réalisées avec le même lot initial.

## 4. Bibliographie

- [1] P. Botkovitz, Influence du lithium préinséré chimiquement sur le comportement électrochimique du système  $\alpha$   $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ , thèse de doctorat, Université de Nantes, 1993.
- [2] M. Rossouw, D. Liles, M. Thackeray, W. David, S. Hull, *Materials Research Bulletin* 27 (1992) 221-230.
- [3] J. Boyero Macstre, E. Fernández López, J.M. Gallardo-Amores, R. Ruano Casero, V. Sánchez Escribano, E. Pérez Bernal, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 889-899.
- [4] Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 1-130.
- [5] S. Jouanneau, S. Sarciaux, A. La Salle, D. Guyomard, *Solid State Ionics* 140 (2001) 223-232.
- [6] L.A.H. MacLean, F.L. Tye, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 891-899.
- [7] A. Kozawa, K.V. Kordesch, Silver catalyzed manganese dioxide hydrogen gas absorber, U.S. Patent 4252666, 1981.
- [8] V. Chaudron, Etude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d'un oxyde métallique, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, 1998.
- [9] A. Kozawa, *Denki Kagaku* 46 (1978) 416-418.
- [10] A. Kozawa, *Denki Kagaku* 44 (1976) 572-577.
- [11] D. Tudela, *Journal of Chemical Education* 85 (2008) 863.
- [12] A.B. Mohammad, I.V. Yudanov, K.H. Lim, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007).
- [13] A.B. Mohammad, I.V. Yudanov, K.H. Lim, K.M. Neyman, N. Rosch, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 1628-1635.
- [14] J. Jolivet, De la solution à l'oxyde, CNRS Edition, Paris, 1994.
- [15] A.P. Malloy, G.J. Browning, S.W. Donne, *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 653-664.
- [16] E.V. Dokuchits, A.V. Khasin, A.A. Khassin, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 103 (2011) 261-266.



## CHAPITRE V :

# DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES ET DE LA NATURE PHYSICO- CHIMIQUE DU PIEGEAGE DE H<sub>2</sub>

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence la nature physico-chimique du piégeage et l'irréversibilité de la réaction. Pour cela une étude cinétique sera menée afin de déterminer les paramètres cinétiques du piègeur et un ensemble de techniques de caractérisations microstructurales seront appliquées au piègeur neuf et protoné afin d'identifier les phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors du piégeage. Ce chapitre se terminera par des tests d'irréversibilité en température sous différentes atmosphères.



## SOMMAIRE DU CHAPITRE 5

1.	Cinétique de la réaction de piégeage de H <sub>2</sub> avec $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O .....	109
1.1.	Démarche expérimentale .....	109
1.2.	Résultats des expériences de cinétique .....	111
1.2.1.	Détermination de l'ordre et de la constante cinétique à 25°C .....	111
1.2.2.	Détermination de l'énergie d'activation .....	112
1.2.3.	Analyse par DRX des piégeages en température .....	114
2.	Détermination de la nature physico-chimique du piégeage .....	116
2.1.	Protonation du piègeur .....	117
2.2.	Analyse DRX des piègeurs protonés .....	119
2.3.	Analyse IRTF des piègeurs protonés .....	122
2.4.	Mise en évidence de la réduction du manganèse .....	124
2.4.1.	Analyse par spectroscopie de pertes d'énergie .....	124
2.4.2.	Analyses par magnétométrie .....	126
2.5.	Irréversibilité de la réaction de piégeage .....	131
2.5.1.	Irréversibilité en température .....	131
2.5.2.	Régénération du piègeur .....	135
2.5.3.	Expériences d'irréversibilité complémentaires .....	137
3.	Conclusion .....	138
4.	Bibliographie .....	140





Nous avons vu au chapitre précédent que la surface spécifique jouait un rôle important dans la cinétique de piégeage : son augmentation induit une cinétique plus rapide. Cette variation de la cinétique de piégeage avec la  $S_p$  pourrait être la signature d'une physisorption de l'hydrogène. Cette dernière n'est pas souhaitable car elle impliquerait une réversibilité assez facile du phénomène par simple adsorption/désorption de  $H_2$  sur le piègeur. En revanche une chimisorption de l'hydrogène, avec formation de liaisons liant l'hydrogène à l'oxygène contenu dans le piègeur pourrait conduire à une réaction irréversible de piégeage, dans la mesure où contrairement aux expériences d'insertion électrochimique de l'hydrogène dans  $MnO_2$  pour désinsérer le proton, aucune force électromotrice n'est appliquée dans notre cas. Le chapitre commencera par une analyse cinétique du piégeage afin d'identifier les mécanismes mis en jeu et de déterminer les valeurs de constantes cinétiques, l'ordre cinétique et l'énergie d'activation de la réaction de piégeage. Ensuite une part importante de ce chapitre concernera la caractérisation physico-chimique du piègeur avant, pendant et après le piégeage afin d'analyser le processus de piégeage de l'hydrogène. Une fois la nature du piégeage mise en évidence, son irréversibilité en température sera abordée.

## 1. Cinétique de la réaction de piégeage de $H_2$ avec $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

Nous avons utilisé dans le chapitre précédent le terme de « cinétique de réaction » sans jamais la quantifier, c'est-à-dire lui donner un ordre, une constante cinétique et une énergie d'activation. La détermination de ces paramètres cinétiques a été effectuée sur un piègeur  $MnO_2/\text{Ag}_2\text{O}$  classique où  $MnO_2$  est sous la forme nsutite (MERCK, Pr=66% et Tw=21%) pour les raisons évoquées à la fin du chapitre précédent. Seront abordées dans un premier temps la démarche expérimentale, puis, dans un second temps l'exploitation des résultats.

### 1.1. Démarche expérimentale

Afin de déterminer la cinétique de piégeage de l'hydrogène par le piègeur  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  nous avons placé 0.5g de piègeur dans un volume de 250ml et une atmosphère à 4% en hydrogène dans l'azote à 25°C et suivi la disparition de l'hydrogène par mesures chromatographiques en phase gazeuse comme le décrit le protocole de piégeage du paragraphe III.3.2. Comme nous l'avons vu, cette expérience se traduit par une décroissance de la quantité d'hydrogène en fonction du temps. Il est possible de modéliser ce comportement grâce à une loi de vitesse décrivant la cinétique de piégeage. La loi de vitesse de base pour décrire la cinétique de réaction est la suivante :

$$-\frac{dC_{H_2}}{dt} = k * C_{H_2}^a \quad (\text{Eq. V-1})$$

$C_{H_2}$  désigne la concentration d'hydrogène restante en mol,  $k$  la constante cinétique et  $a$  l'ordre cinétique. Cette équation est valable si le composé formé ne perturbe pas la vitesse de réaction ou dans le cas contraire, si aucun composé gazeux n'est formé. L'Équation V-1 peut être intégrée dans deux cas différents, le cas où l'ordre  $a$  est égal à 1, et le cas où l'ordre  $a$  est différent de 1. L'intégration de l'Équation V-1 entre 0 et un temps  $t$  mène respectivement dans ces deux cas aux Équations V-2 et V-3. Le cas où  $a = 1$  est un cas particulier puisque l'intégration de l'Équation V-1 correspond à un logarithme alors que dans le cas où  $a \neq 1$  le résultat correspond à l'intégration d'une fonction à la puissance  $-a$ .

$$\ln C_{n_2} = \ln C_0 - k * t \quad (\text{Eq. V-2})$$

$$\forall a \neq 1 : C_{H_2} = \left( (a-1) * k * t + C_0^{(1-a)} \right)^{\frac{1}{1-a}} \quad (\text{Eq. V-3})$$

$C_0$  désigne la concentration initiale d'hydrogène lors du piégeage. L'Équation V-2 peut également se mettre sous la forme d'une décroissance exponentielle de la forme :

$$C_{H_2} = C_0 * \exp(-k * t) \quad (\text{Eq. V-4})$$

Il est donc possible de modéliser les évolutions de  $n_{H_2}$  en fonction du temps  $t$  grâce aux Équations V-3 et V-4 à partir des données expérimentales en ajustant les valeurs de  $k$  et  $a$ . Le fait de modéliser l'ordre 1 et un ordre  $a \neq 1$  nous permettra de comparer les modèles et de déterminer lequel représente au mieux l'évolution de la quantité d'hydrogène en fonction du temps. Le modèle s'ajustant le mieux à l'évolution expérimentale sera retenu pour la suite.

Une fois le modèle choisi, il est possible de calculer l'énergie d'activation de la réaction en réalisant une série de piégeages à différentes températures. Cela est rendu possible grâce à la loi d'Arrhenius selon laquelle la constante cinétique, qui dépend de la température, est liée à l'énergie d'activation selon l'Équation V-5 et dont l'intégration mène à l'Équation V-6.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R * T^2} \quad (\text{Eq. V-5})$$

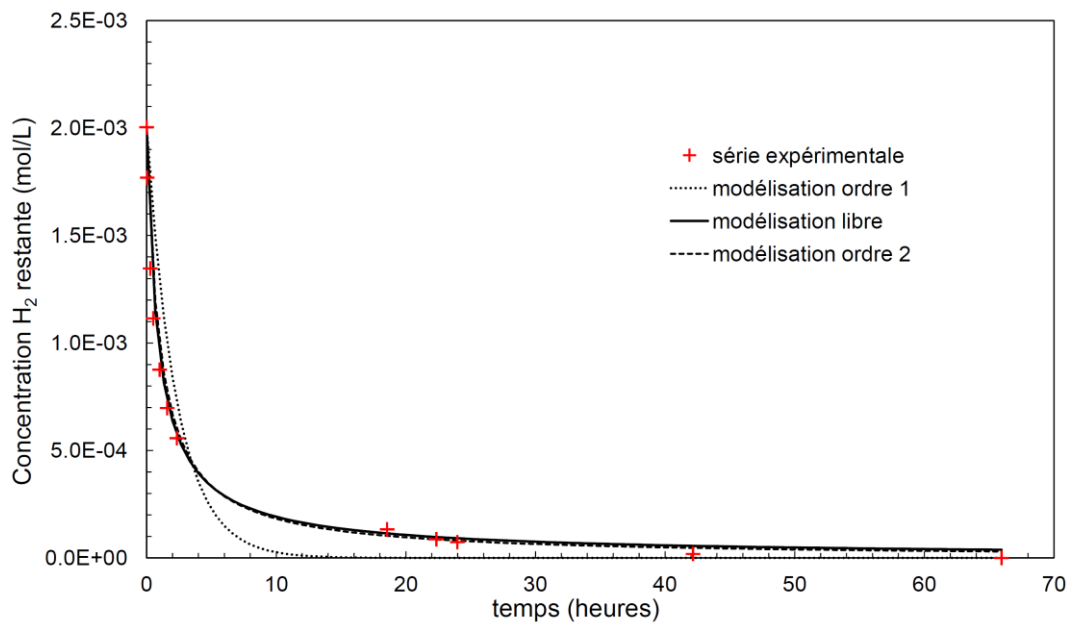
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R * T} \quad (\text{Eq. V-6})$$

$\ln A$  représente une constante d'intégration et  $R$  la constante des gaz parfait égale à 8.314 J/mol/K. Il est donc possible de déterminer  $E_a$  en J/mol en effectuant une régression linéaire du tracé de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ . L'utilisation de la relation d'Arrhenius implique que l'énergie d'activation soit indépendante de la température, ce qui est en général le cas dans un petit intervalle de température.

## 1.2. Résultats des expériences de cinétique

### 1.2.1. Détermination de l'ordre et de la constante cinétique à 25°C

Nous avons tout d'abord déterminé l'ordre de la réaction et la constante cinétique à 25°C. La détermination de la constante de vitesse a été réalisée dans le cas où le piègeur est en excès et donc dans l'hypothèse où la formation du produit de piégeage n'a pas d'influence sur la cinétique observée. Dans ces conditions il est possible de rendre compte d'une valeur de  $k$  caractéristique du piégeage de  $H_2$  par le piègeur. L'excès en piègeur utilisé, traduit par le rapport  $\varepsilon = \frac{MnO_{2\text{initial}}}{H_{2\text{initial}}}$  est de 10. Un rapport  $\varepsilon$  proche de 2 impliquera la stœchiométrie entre  $MnO_2$  et  $H_2$  dans l'hypothèse de formation de  $MnOOH$  ou  $Mn_2O_3$ , et la cinétique dépendra donc fortement de la formation du produit final.

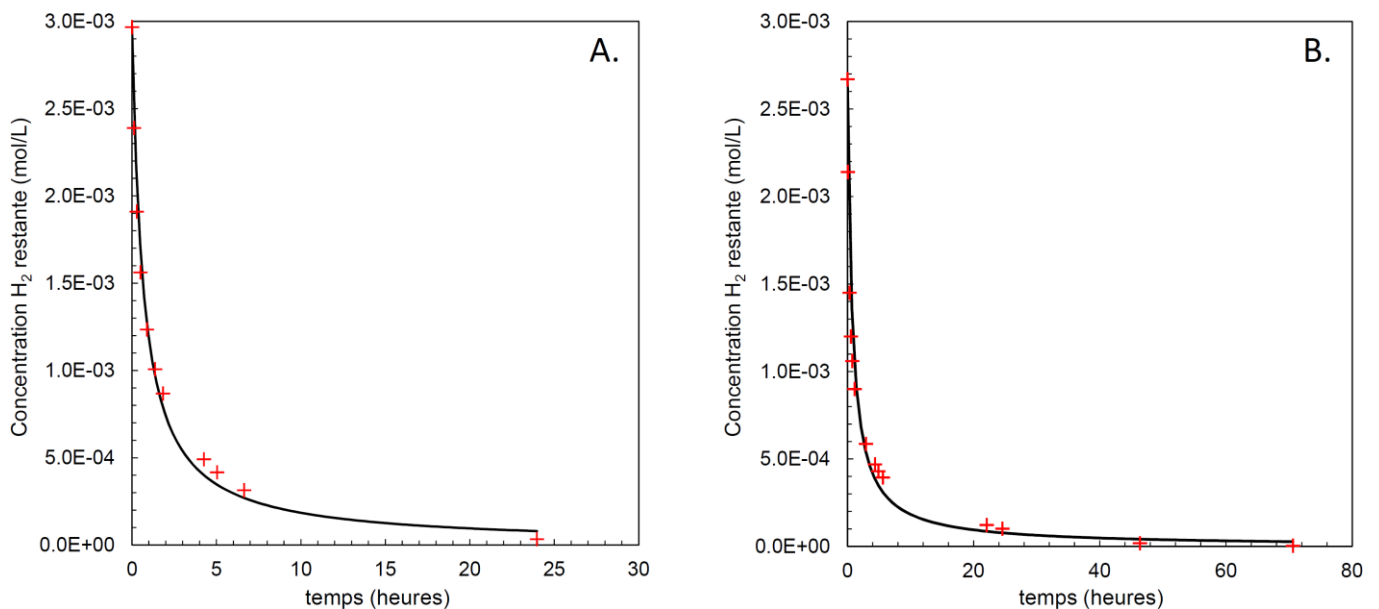


**Figure V-1 : Modélisation de la cinétique de piégeage d'une expérience à 25 °C avec un piègeur à base de  $\gamma\text{-MnO}_2(\text{MERCK})/\text{Ag}_2\text{O}$ .  $m_{\text{piégeur}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $P_{\text{initiale}} = 1200\text{mbar}$ ,  $x_{H_2}=4 \text{ vol\%}$ ,  $V_{\text{pot}} = 250 \text{ ml}$**

La Figure V-1 montre l'évolution de la concentration en hydrogène restant dans le pot de piégeage en fonction du temps. Trois modélisations sont tracées sur la Figure V-1 : la modélisation de la cinétique à un ordre 1 d'après l'Équation V-4 et les modélisations à un ordre libre (« modélisation libre » sur le graphique) et à un ordre 2 d'après l'Équation V-3. Nous voyons que la modélisation à l'ordre 1 ne rend pas compte de la cinétique expérimentale observée. La modélisation libre s'ajuste bien à la série de mesures expérimentales. La valeur de l'ordre ainsi déterminé est de  $2.13 \pm 0.04$ , valeur n'ayant pas réellement de sens physique et très proche de 2. La modélisation à l'ordre entier 2 s'ajuste très bien à la série

expérimentale et la constante cinétique déterminée est de  $498 \pm 16 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  soit  $0.138 \pm 0.004 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . La valeur de la constante cinétique est confirmée par d'autres expériences réalisées sous d'autres conditions initiales (masse de piègeur, volume de pot et pression initiale), mais toujours avec un excès initial de piègeur du même ordre de grandeur que précédemment. Les modélisations à l'ordre 2 de ces expériences complémentaires sont tracées sur la Figure V-2. Les constantes de vitesse déterminées à l'ordre 2 pour ces autres expériences sont aussi très proches de  $0.138 \pm 0.004 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

En ce qui concerne la littérature sur la cinétique du piégeage, Chaudron [1] indique dans son étude que le piégeage est régi par une cinétique d'ordre supérieur à 1 dans les premiers instants de la réaction et qu'un ordre égal à 1 intervient à des temps plus élevés. Cependant les différences de mise en œuvre entre notre étude et celle de Chaudron rendent difficile la comparaison des résultats.

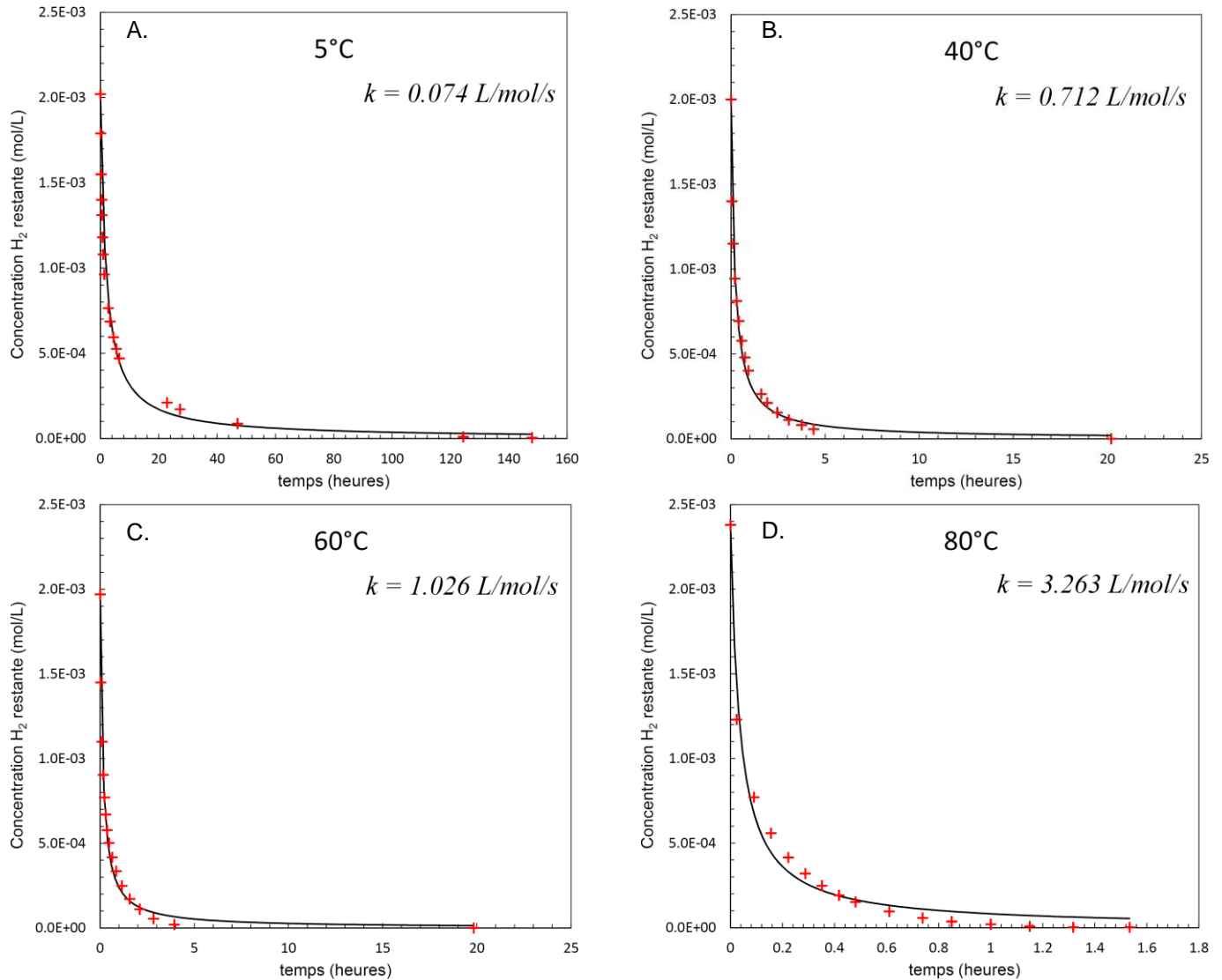


**Figure V-2 : Modélisation de la cinétique de piégeage. A :**  $m_{\text{piégeur}} = 3 \text{ g}$ ,  $P_{\text{initiale}} = 1950 \text{ mbar}$ ,  $x_{\text{H}_2} = 4 \text{ vol\%}$ ,  $V_{\text{pot}} = 1 \text{ L}$ . **B :**  $m_{\text{piégeur}} = 2 \text{ g}$ ,  $P_{\text{initiale}} = 1950 \text{ mbar}$ ,  $x_{\text{H}_2} = 4 \text{ vol\%}$ ,  $V_{\text{pot}} = 1 \text{ L}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$

### 1.2.2. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation de la réaction de piégeage de  $\text{H}_2$  peut être déterminée grâce à la relation d'Arrhenius (Équation V-6). Pour cela une série de piégeages entre 5 et 80 °C a été réalisée et la constante de réaction a été calculée pour chacun de ces piégeages pour une réaction d'ordre 2. L'ensemble de ces piégeages correspond aux Figure V-3A à V-3D sur lesquelles sont indiquées les constantes cinétiques déterminées à l'ordre 2. L'observation de ces courbes de piégeage montre que l'augmentation de la température accélère la cinétique de piégeage, c'est à dire la valeur de la constante cinétique. Le tracé de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  de la Figure V-4 montre une évolution à tendance linéaire indiquant que le piégeage suit la loi

d'Arrhenius. Il est alors possible de calculer la valeur de l'énergie d'activation grâce à la pente de la droite de régression linéaire, égale à  $\frac{E_a}{R}$  d'après l'Équation V-6. L'énergie d'activation déterminée est donc de 48.9 kJ/mol, soit 0.507 eV.



**Figure V-3 : Modélisations de la cinétique de piégeage à 5°C (A), 40°C (B), 60°C(C) et 80 °C (D) avec un piègeur à base de  $\gamma\text{-MnO}_2$ (MERCK)/ $\text{Ag}_2\text{O}$ .  $m_{\text{piégeur}} = 0.5 \text{ g}$ ,  $P_{\text{initiale}} = 1200 \text{ mbar}$ ,  $x_{\text{H}_2} = 4 \text{ vol\%}$ ,  $V_{\text{pot}} = 250 \text{ ml}$**

A titre de comparaison, le piégeage de H<sub>2</sub> avec les piègeurs organiques a une énergie d'activation de 39 kJ/mol [2]. Il est également possible de trouver dans la littérature des valeurs d'énergie d'activation pour des réactions faisant intervenir H<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> et Ag<sub>2</sub>O :

- L'utilisation du palladium comme promoteur permet par exemple de diminuer l'énergie d'activation du piégeage à 15 kJ/mol pour le piégeage de H<sub>2</sub> par MnO<sub>2</sub>/Pd [3].

- L'oxydation de H<sub>2</sub> avec un MnO<sub>2</sub> catalytiquement actif (sans précision du catalyseur) a également déjà été étudiée et montre une énergie d'activation de 36.4 kJ/mol [4], l'ordre de grandeur correspond à nos résultats.
- Il est très intéressant de noter que Juarez *et al.* ont déterminé que la réduction d'Ag<sub>2</sub>O en Ag, dont l'énergie d'activation est de 64 kJ/mol, permet de diminuer l'énergie nécessaire au piégeage de H<sub>2</sub> par MoO<sub>3</sub>, passant de 124 kJ/mol sans Ag<sub>2</sub>O à 29 kJ/mol avec Ag<sub>2</sub>O [5].
- Concernant le piégeage de H<sub>2</sub> avec un piègeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O, Chaudron a déterminé une énergie d'activation de 23 kJ/mol [1].
- L'oxydation de H<sub>2</sub> par un piègeur Pt-MnO<sub>2</sub> conduit à une énergie d'activation de 96 kJ/mol [6]. Il s'agit là de l'énergie d'activation la plus forte trouvée dans la littérature.

L'effet promoteur d'Ag<sub>2</sub>O est donc bien mis en évidence puisque l'énergie d'activation de la réaction de piégeage que nous avons déterminée est inférieure à celles des réductions d'Ag<sub>2</sub>O et MnO<sub>2</sub>. L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation est globalement bien respecté, compte tenu des valeurs trouvées dans la littérature.

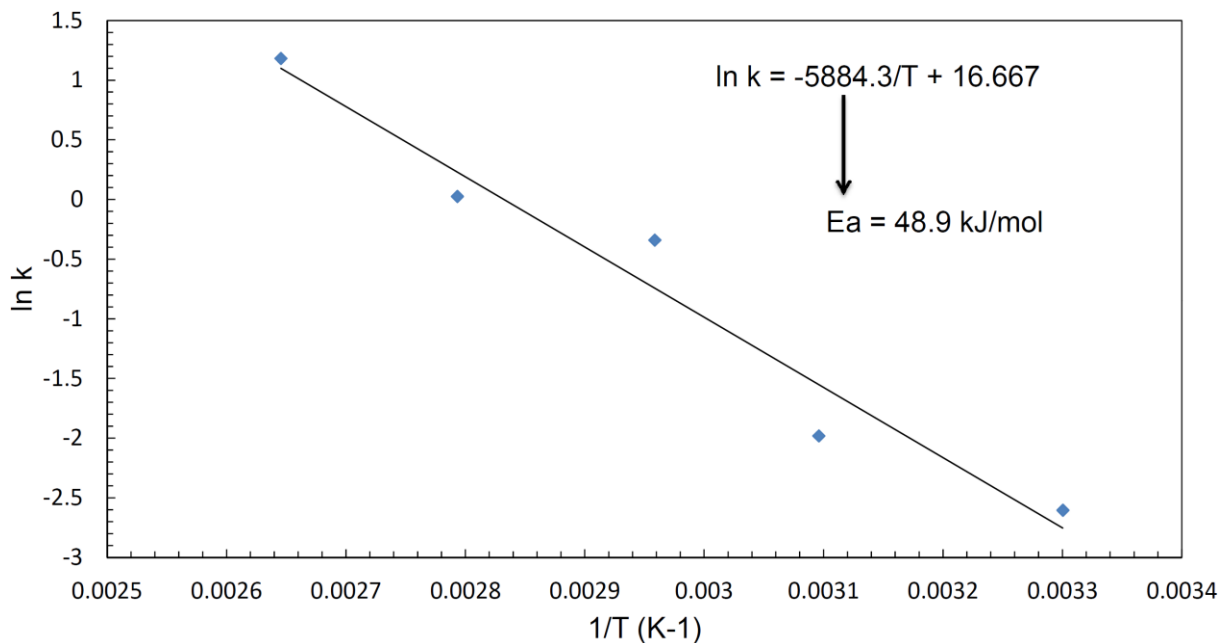


Figure V-4 : calcul de l'énergie d'activation grâce à la relation d'Arrhenius par régression linéaire de ln k en fonction de 1/T

### 1.2.3. Analyse par DRX des piégeages en température

Après avoir réalisé les piégeages en température pour la détermination de l'énergie d'activation, les échantillons ont été analysés par DRX. L'analyse DRX nous permet de voir si de nouvelles phases apparaissent ou disparaissent, mais elle peut également nous permettre

de mettre en évidence une partie du mécanisme de piégeage. La Figure V-5 représente les diffractogrammes des piègeurs avant piégeage et après piégeage à 40 °C, 60 °C et 80 °C. Il est important de souligner que la quantité d'hydrogène piégée est la même pour toutes les températures testées.

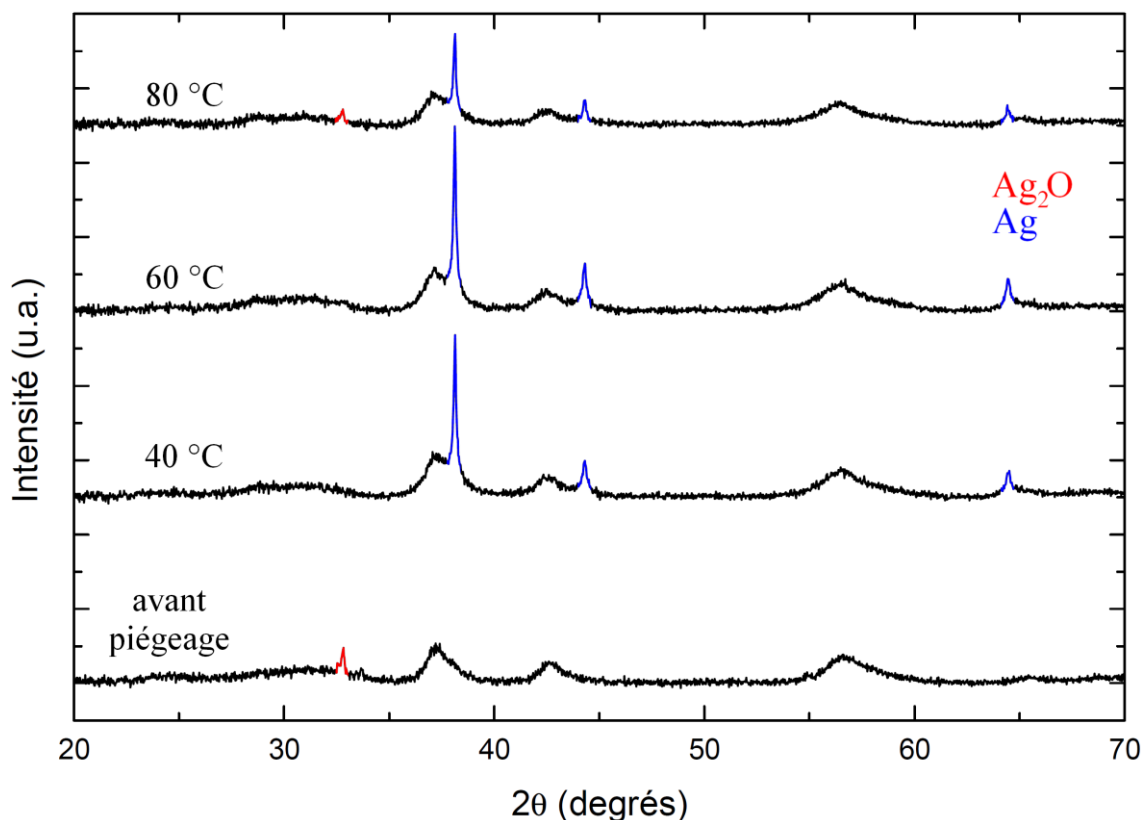


Figure V-5 : Diffractogrammes RX des échantillons de piégeage en température d'après les conditions expérimentales de la Figure V-3. Les pics non indexés correspondent à  $\text{MnO}_2$

Nous ne nous intéressons ici qu'au comportement des espèces à l'argent, l'oxyde de manganèse sera traité par la suite. Nous voyons sur la Figure V-5 que le peu d' $\text{Ag}_2\text{O}$  visible en DRX avant piégeage (cf. chapitre IV) est immédiatement réduit après piégeage à 40°C, 60°C et 80°C pour former de l'argent métal Ag. L'intensité des pics de l'argent est la plus importante à 60°C. A 80°C, l'intensité des pics de l'argent est plus faible qu'à 40°C et il reste de l'oxyde d'argent visible par DRX.

Comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2.1., il y a donc bien réduction de l'oxyde d'argent avec l'augmentation en température puisque l'intensité des pics de l'argent croît avec la température, sauf à 80°C où l'intensité de l'argent est plus faible alors que la réduction d' $\text{Ag}_2\text{O}$  devrait être plus importante. De plus il y a encore de l'oxyde d'argent visible à 80°C. Ces deux phénomènes inattendus montrent qu'il existe une compétition entre deux réactions dans le mécanisme de piégeage : une réaction consommant  $\text{H}_2$  pour réduire  $\text{Ag}_2\text{O}$ , et l'autre, consommant également  $\text{H}_2$  par un procédé différent. La seconde réaction serait cinétiquement très favorisée par rapport à la première à 80°C, cela expliquerait pourquoi nous avons moins



d'argent formé à 80°C. Cependant il nous est difficile d'identifier quelle peut être cette deuxième réaction car il nous manque une information sur la présence d'Ag<sub>2</sub>O avant piégeage. En effet comme nous le voyons sur la Figure V-5, l'intensité du pic d'Ag<sub>2</sub>O est trop faible pour expliquer la totalité de l'intensité des pics de l'argent après piégeage. Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre précédent, il y a donc de l'argent sous une autre forme qu'Ag<sub>2</sub>O avant piégeage, invisible par DRX, et dont la réduction par H<sub>2</sub> forme également de l'argent métal. Nous n'avons pour l'instant aucune information sur cette espèce mais nous pouvons désormais affirmer que le mécanisme de piégeage comporte au moins deux étapes, dont une consistant en la réduction de Ag<sub>2</sub>O pour former Ag.

## 2. Détermination de la nature physico-chimique du piégeage

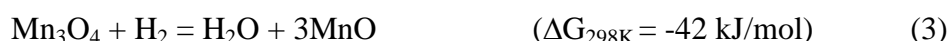
Jusqu'à présent, bien que nous ayons émis l'hypothèse de la formation de MnOOH lors du piégeage au chapitre précédent, nous n'avons donné aucune information sur la nature physico-chimique du piégeage, c'est-à-dire s'il s'agit d'une réaction chimique entre MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> ou simplement une adsorption physique des molécules de l'hydrogène à la surface du piègeur comme pourrait laisser sous-entendre la dépendance de la cinétique avec la surface spécifique. La littérature n'est pas claire sur ce point puisqu'aucune caractérisation physico-chimique n'a jamais été réalisée sur un piègeur protoné, c'est notamment le cas de Chaudron [1]. Le fait de connaître la nature du piégeage est important dans des applications comme la sûreté de l'hydrogène où l'on vise un piégeage irréversible. Le but de cette partie du chapitre est donc de déterminer la nature physico-chimique du piégeage à l'aide de plusieurs techniques de caractérisations. Nous verrons que la mise en évidence n'est pas chose aisée avec des techniques classiques telles que la diffraction des rayons X sur poudre (XRD), la microscopie à balayage électronique (MEB) ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en transmission (FTIR). Finalement nous verrons que la magnétométrie et l'analyse par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) sont des méthodes d'analyses qui se sont avérées indispensables pour mettre en évidence la réduction de l'oxyde de manganèse lors du piégeage de H<sub>2</sub> et donc nous permettre de déterminer la nature du piégeage.

Avant de débiter la description et l'analyse des résultats nous allons considérer trois scénarios envisageables dans le cas du piégeage de H<sub>2</sub>. Ces trois scénarios serviront de base de réflexion dans notre enquête visant à déterminer la nature du piégeage. Chacun de ces scénarios implique la réduction d'Ag<sub>2</sub>O en Ag comme nous l'avons observé dans les parties précédentes.

- Scénario 1: H<sub>2</sub> est adsorbé à la surface du piègeur via un processus appelé physisorption. Ce processus implique des interactions faibles entre la molécule adsorbée et le piègeur. Il n'y a aucune liaison covalente créée lors du piégeage.

Ce scénario n'est pas souhaitable car le piégeage serait réversible (température élevée dans le conteneur).

- Scénario 2 : H<sub>2</sub> est piégé et oxydé en eau via la formation de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou d'un oxyde inférieur (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO...) à partir de la réaction (1). Il s'agit du scénario envisagé par Chaudron [1] dans l'étude du piégeage de H<sub>2</sub> avec MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O. Dans son scénario, il envisage la réduction de MnO<sub>2</sub> jusqu'à former MnO via les réactions (2) et (3).



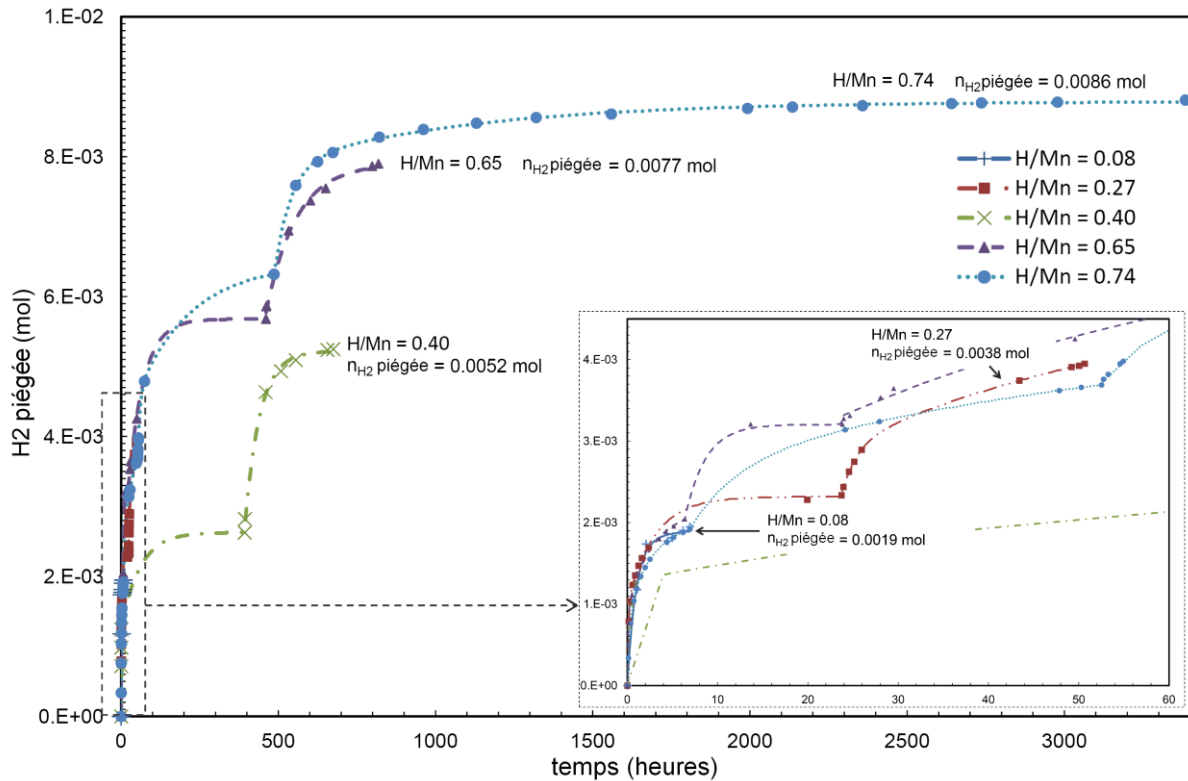
Bien que ces réactions soient irréversibles à température ambiante, il y aurait formation d'eau potentiellement radiolysable sous irradiation (donc formation d'hydrogène). Ce scénario est donc acceptable mais n'est pas souhaitable à cause de la formation d'eau.

- Scénario 3 : H<sub>2</sub> est dissocié et piégé par l'insertion d'un proton H<sup>+</sup> (ou d'un radical H) dans la structure de MnO<sub>2</sub> pour former un oxyhydroxyde MnOOH. Il s'agit d'un processus de chimisorption faisant intervenir la formation de liaisons O-H. L'insertion se ferait dans les tunnels 1x1 et/ou 2x1 de la nsutite comme cela existe en électrochimie [7–10] où ces matériaux sont connus pour leur réversibilité sous l'action d'une force motrice (tension appliquée). Dans notre cas, cette force motrice extérieure n'existe pas et nous pouvons alors envisager l'irréversibilité du processus de piégeage, qui pourrait alors convenir à l'application envisagée.

L'ensemble des analyses que nous avons réalisées a été effectué sur des piègeurs à l'état initial (que nous appellerons piègeurs neufs par la suite) ainsi que partiellement protonés. La protonation se traduit par le rapport H/Mn décrit au paragraphe III.3.3., c'est-à-dire qu'un piègeur neuf est désigné par H/Mn = 0 et un piègeur partiellement protoné possèdera un rapport H/Mn strictement supérieur à 0. Nous allons débiter ce chapitre par la mise en œuvre et l'analyse de la protonation du piègeur en hydrogène.

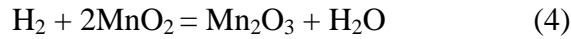
## 2.1. Protonation du piègeur

La préparation de piègeurs partiellement protonés a été réalisée par piégeages successifs comme nous l'avons décrit au paragraphe IV.2.2. La Figure V-6 montre ces piégeages successifs réalisés pour atteindre des valeurs de H/Mn précises.



**Figure V-6 : piégeages successifs de  $H_2$  pour plusieurs piégeurs du même lot afin d'atteindre les valeurs de H/Mn souhaitées. A chaque palier l'atmosphère est renouvelée en pompant l'atmosphère résiduelle et en injectant un nouveau mélange  $H_2/N_2$  à 1.6 bars et à 4% en  $H_2$ .**

Les piégeages successifs sont représentés par des paliers, chaque nouveau palier d'un même échantillon correspond donc à la mise en contact du piégeur avec un nouveau volume de gaz à 4% d'hydrogène. Le piégeage est arrêté lorsque la valeur de H/Mn voulue est atteinte. Nous voyons sur la Figure V-6 que les premiers paliers sont atteints très rapidement, de l'ordre de la dizaine d'heures, alors que les paliers correspondant aux piégeurs plus protonés sont atteints beaucoup plus lentement (à partir d'une centaine d'heures de piégeage). Cela se traduit par une diminution de la cinétique due à la protonation des sites actifs du piégeur qui peine donc à piéger  $H_2$  après de plusieurs piégeages. L'échantillon le plus protoné (H/Mn = 0.74) a par exemple été obtenu après 3500 heures de piégeage. Par ailleurs il est intéressant de noter que la valeur de H/Mn obtenu pour l'échantillon le plus protoné ne dépasse pas 1, ce qui correspondrait à la formation de  $MnOOH$  ou  $Mn_2O_3$ . Il est alors possible que nous nous trouvions soit en présence d'échantillons dont l'hydrogène se serait inséré dans les tunnels pour former  $MnOOH_x$  ( $x < 1$ ) comme cela existe en électrochimie, auquel cas nous aurions chimisorption de l'hydrogène dans  $MnO_2$ , soit que nous ayons formé  $Mn_2O_3$  via la réaction (4), auquel cas il n'y aurait pas insertion de H dans  $MnO_2$  simplement réduction du manganèse avec formation d'eau. Le scénario 1 faisant intervenir la physisorption de  $H_2$  n'est pas écarté. La suite de l'étude nous permettra de conclure sur la formation de  $MnOOH$ , de  $Mn_2O_3$  ou encore sur la physisorption de  $H_2$ .



## 2.2. Analyse DRX des piègeurs protonés

Dans notre enquête visant à identifier la nature physico-chimique du piégeage, la diffraction des rayons X sur poudre a initialement été abordée comme la technique de référence pour analyser des matériaux cristallisés. La Figure V-7 montre l'ensemble des diffractogrammes des piègeurs aux différentes valeurs de H/Mn. Les pics indiqués en pointillés correspondent à  $\gamma\text{-MnO}_2$ , celui à  $12^\circ$  sur le diffractogramme H/Mn = 0 correspond au signal du PMMA du porte-échantillon (échantillon de faible volume). Nous remarquons que le faible pic lié à  $\text{Ag}_2\text{O}$  pour H/Mn=0 disparaît dès H/Mn=0.08 mais qu'il était déjà très faible à H/Mn = 0, comme déjà mentionné. Nous observons par ailleurs qu'il se forme de l'argent métal dès H/Mn=0.08 et que l'intensité des pics liés à Ag augmente en fonction de H/Mn, sauf pour H/Mn=0.8 où l'intensité de Ag est la même qu'à H/Mn=0.74. La seule modification concernant les pics de  $\gamma\text{-MnO}_2$  est un déplacement des pics de diffraction vers des angles plus faibles comme le montrent les flèches sur la Figure V-7. Aucune disparition de pics ni d'apparition de pics qui correspondrait à la formation d'une nouvelle phase au manganèse n'est observée.

La disparition d' $\text{Ag}_2\text{O}$  a déjà été observée précédemment et signifie que le composé est réduit dès le début du piégeage pour former de l'argent métal, d'où l'importance de soustraire l'hydrogène oxydé par  $\text{Ag}_2\text{O}$  dans le calcul de H/Mn pour ne prendre en compte que l'hydrogène piégé par  $\text{MnO}_2$ . L'augmentation de l'intensité des pics de l'argent traduit une augmentation de la quantité d'argent avec le piégeage, mais aussi que la quantité visible d'argent par DRX après piégeage ne correspond pas à la quantité initialement visible d' $\text{Ag}_2\text{O}$ , comme nous venons de le voir précédemment. En effet l'intensité d' $\text{Ag}_2\text{O}$  initialement présent est trop faible pour expliquer l'intensité finale d'Ag. L'argent existe donc initialement sous une autre forme invisible par DRX, que nous n'avons à présent pas encore identifiée. Sur le diffractogramme H/Mn=0.8, l'intensité de Ag égale à celle à H/Mn=0.74 signifie qu'il n'y a pas eu d'Ag produit entre les deux échantillons. Cela montre que l'espèce à l'argent qui est invisible par DRX a été entièrement consommée et que l'argent n'est plus que sous la forme Ag métal dans ces deux échantillons. L'augmentation de la quantité d'argent peut être reliée à l'apparition de bâtonnets d'argent (whiskers en anglais) visibles dès H/Mn=0.40 à la surface du piègeur observée par MEB (Figure V-8 et Figure V-9) dont la taille augmente avec la valeur de H/Mn.

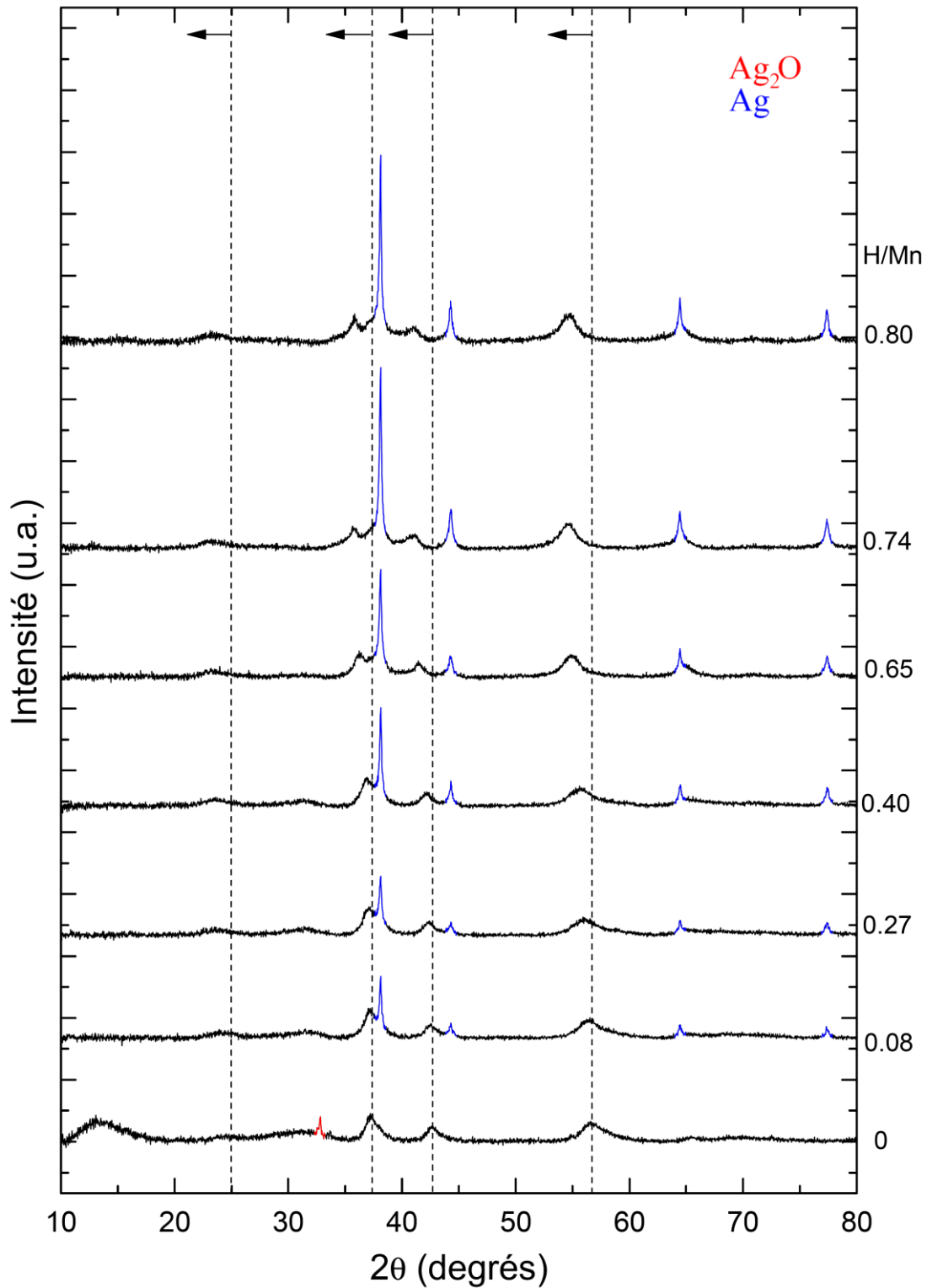


Figure V-7 : diffractogrammes RX des échantillons aux différentes valeurs de H/Mn. Les valeurs de H/Mn sont indiquées sur les diffractogrammes.

L'absence de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sur les diagrammes nous permet d'éliminer le scénario 2, à moins que cette phase n'ait une trop faible longueur de cohérence pour donner lieu à des pics de Bragg. Le déplacement des pics de diffraction de  $\text{MnO}_2$  signifie tout de même qu'une modification structurale a eu lieu. La nsutite étant un composé formé d'intercroissances

totale­ment aléatoires, aucun modèle structural n'existe et il ne nous est donc pas possible de réaliser un affinement de type Rietveld sur le pié­geur. Il existe tout de même des modèles idéaux mais ne représentant pas l'exac­titude de la structure (à cause de la nature aléatoire de l'intercroissance et du défaut de micromaclage). Hill et Verbaere [11] ont par exemple proposé une structure modèle de la nsutite correspondant à une succession d'intercroissance  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> et R-MnO<sub>2</sub> dont la valeur de Pr serait égale à 50%. La simulation de diffractogrammes RX de ce modèle réalisée avec JANA2006 montre que le déplacement des pics de Bragg vers de plus faibles angles est lié à l'augmentation des paramètres de maille du modèle. Par analogie avec les observations faites sur la Figure V-7, nous pouvons soupçonner que le même phénomène est à l'origine du déplacement des pics de Bragg de la Figure V-7. De plus, le déplacement de pics vers de plus bas angles a déjà été observé dans la littérature [11,6] lors de l'insertion électrochimique de protons dans une structure  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>.

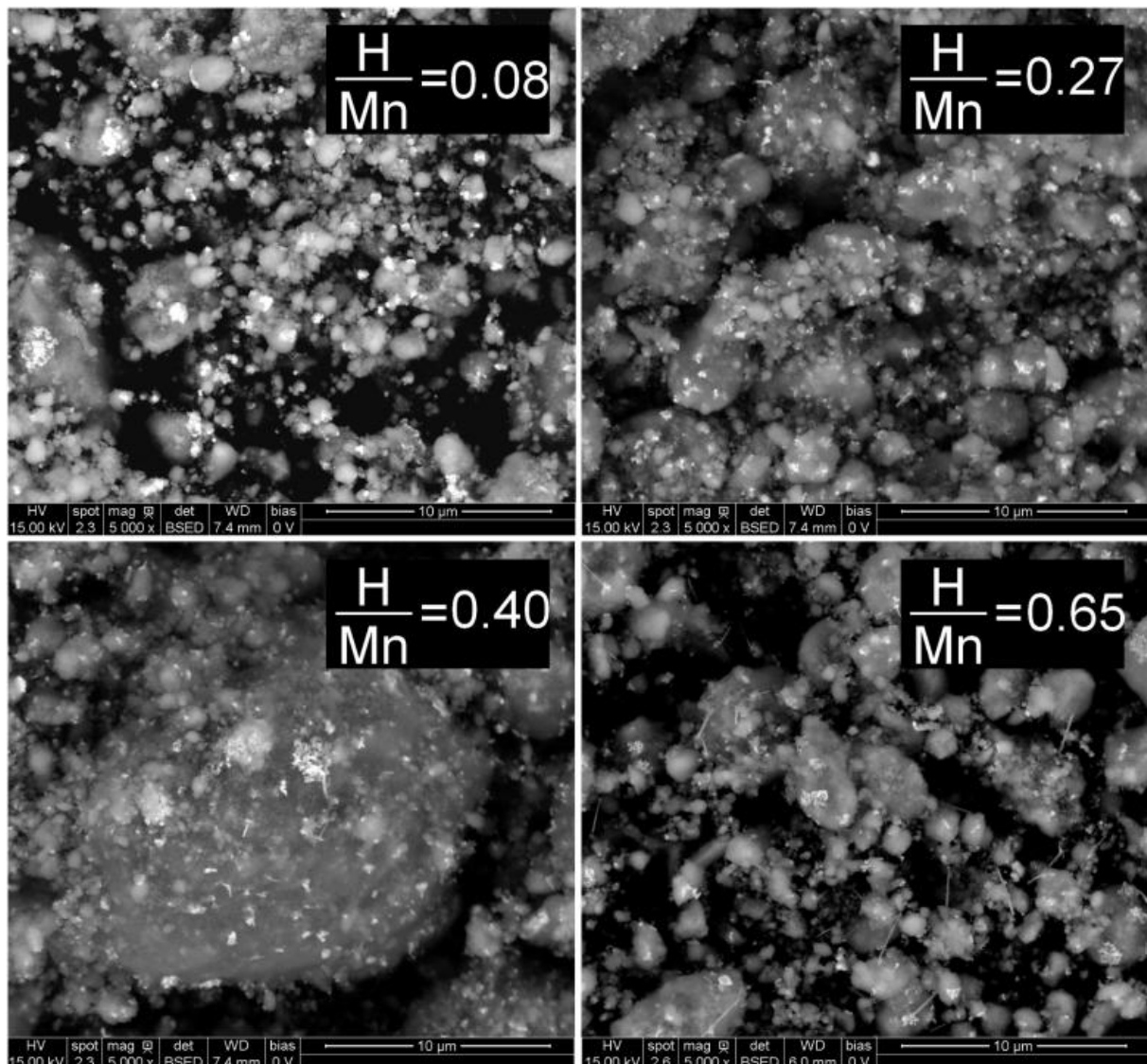


Figure V-8 : images MEB en électrons rétrodiffusés de pié­geurs à différents H/Mn. Grossissement x5000.

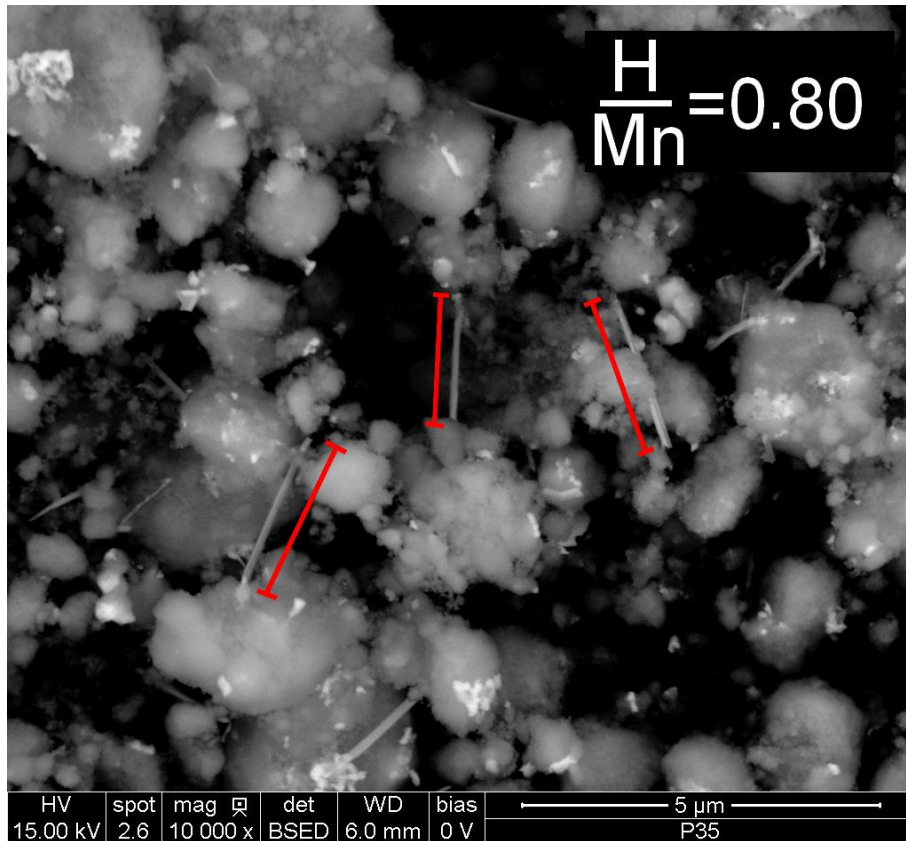


Figure V-9 : images MEB en électrons rétrodiffusés du piègeur à H/Mn=0.8. Grossissement x10000.  
La taille de bâtonnets atteint 2.5 µm

Nous avons réalisé une analyse qualitative des diffractogrammes RX et l'insertion de H dans la structure est indirectement montrée par le déplacement des pics de diffraction. Nous ne pouvons malheureusement pas tirer plus d'informations des diffractogrammes. Malgré cela, l'absence d'apparition de phase au manganèse élimine le scénario 2 (formation de  $Mn_2O_3$ ). Pour observer l'insertion de H dans la structure, l'analyse IRTF est envisageable. En effet l'apparition de liaison O-H correspondant à l'oxohydroxyde  $MnOOH_x$  a déjà été réalisée dans la littérature [8] et en toute logique, s'il y a insertion d'hydrogène, la mise en évidence des liaisons O-H devrait pouvoir nous permettre de progresser.

### 2.3. Analyse IRTF des piègeurs protonés

L'analyse IRTF en transmission des piègeurs à différentes valeurs de H/Mn a été réalisée dans le but d'identifier les liaisons O-H qui sont susceptibles d'être formées dans le cas de l'insertion de l'hydrogène. Elle devrait nous permettre de mettre en évidence d'éventuelles distorsions des octaèdres  $MnO_6$  constituant la structure de  $MnO_2$ .

La Figure V-10 représente l'ensemble des spectres IRTF des échantillons à différents rapports H/Mn. Les spectres peuvent être découpés en 4 zones. La première zone ( $400-800\text{ cm}^{-1}$ ) contient les pics dus aux vibrations octaédriques  $[MnO_6]$  fondamentales tandis



que les trois autres zones ( $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1900-2000\text{ cm}^{-1}$  et  $2600-2700\text{ cm}^{-1}$ ) contiennent les pics liés à des liaisons O-H [8,13]. Une dernière zone, non représentée sur la Figure V-10 et située entre  $1250$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux harmoniques des pics de la zone 1 [8]. Deux petits pics vers  $2350\text{ cm}^{-1}$  sont également observés sur certains spectres, ils sont dus au signal de KBr utilisé pour fabriquer la pastille.

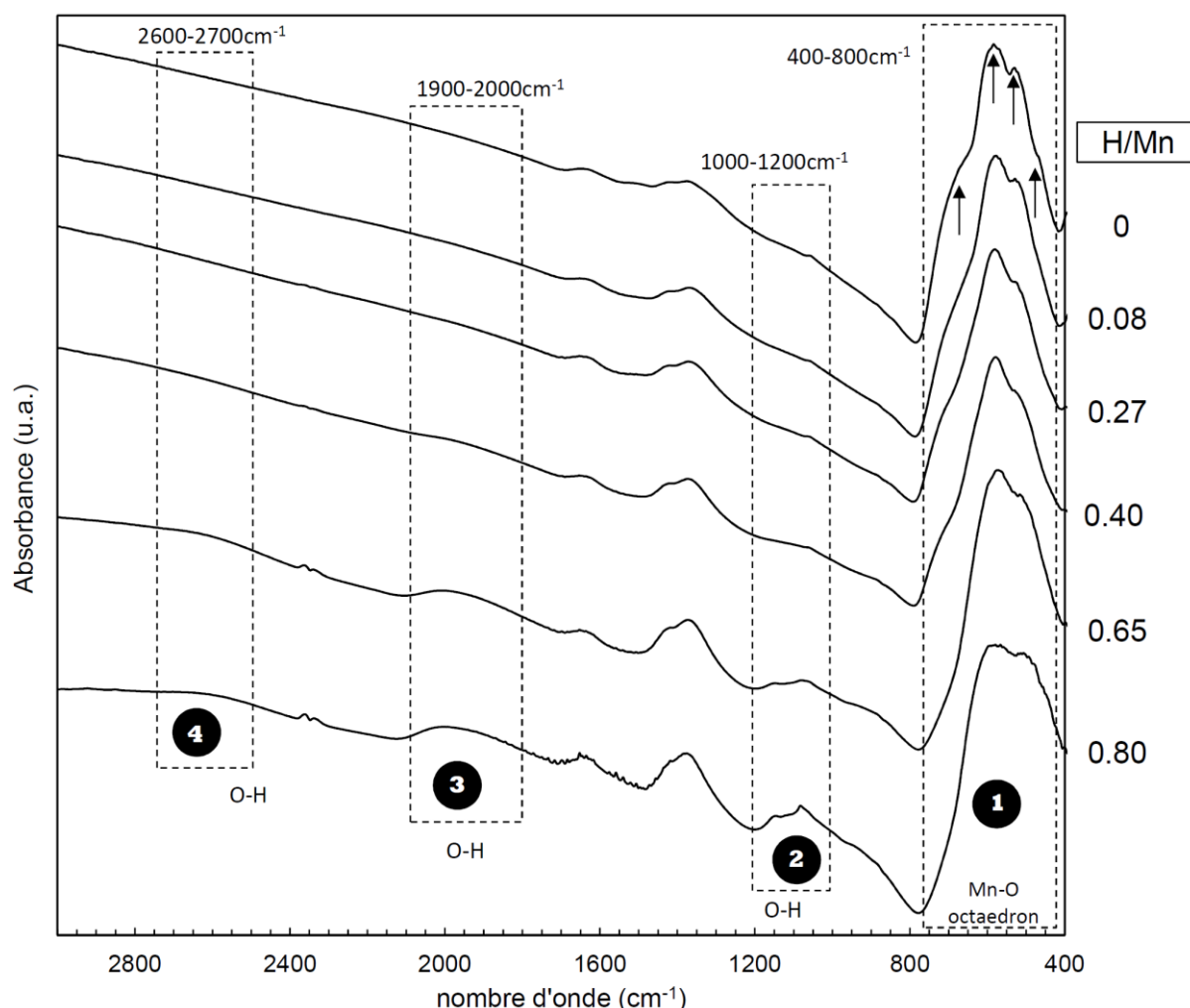


Figure V-10 : Spectres infrarouges des piégeurs à différents H/Mn.

La zone 1 est donc composée d'un massif à environ  $600\text{ cm}^{-1}$  constitué de quatre pics superposés dont les contributions sont indiquées par des flèches sur le spectre H/Mn = 0 de la Figure V-10. Nous observons qu'au fur et à mesure que le piégeur est protoné, le massif évolue pour ne plus former qu'un ensemble de deux pics visibles sur le spectre H/Mn = 0.80 de la même figure. Cette modification du massif est due au déplacement des quatre pics initiaux [8]. Ces déplacements sont la conséquence d'une modification des liaisons au sein de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$ . D'après Fitzpatrick et Maclean [8,13] ces observations traduisent l'insertion de l'hydrogène dans les tunnels de  $\gamma\text{-MnO}_2$  qui se trouvent déformés par l'effet Jahn-Teller. La zone 2 voit apparaître à partir de H/Mn = 0.65 deux pics vers  $1060\text{ cm}^{-1}$  et  $1130\text{ cm}^{-1}$ . Ces



pics sont dus à l'apparition de liaisons O-H présentes dans l'espèce manganite  $\gamma$ -MnOOH [8,14]. La manganite étant l'équivalent hydrogéné de la phase pyrolusite, cela signifie qu'à partir de  $H/Mn = 0.65$  des liaisons O-H présentes dans les tunnels 1x1 de l'intercroissance pyrolusite sont visibles sur les spectres. L'insertion de protons dans les tunnels 2x1, conduisant à la groutite, n'est pas observée (absence de bandes caractéristiques liées à cette phase). Il est possible que la quantité d'hydrogène insérée dans les tunnels 2x1 soit trop faible pour que ces liaisons O-H puissent être visibles en IRTF. La formation de liaisons O-H est également visible pour les zones 3 et 4 à partir du spectre  $H/Mn = 0.65$ . De larges pics apparaissent en effet et correspondent à des liaisons O-H formées au cours de la protonation des piègeurs, ces observations ont également été faites lors de l'insertion de H dans  $MnO_2$  [8,13].

Nous mettons en évidence l'apparition de liaisons O-H dans le piègeur, qui correspondrait donc à la formation d'une phase intermédiaire entre  $MnO_2$  et MnOOH. De plus les changements observés sur l'ensemble de la zone 1 des spectres IR nous montrent qu'une modification structurale a lieu au niveau des octaèdres  $MnO_6$ . En reprenant les résultats obtenus par DRX dans la partie précédente nous déduisons donc que la transformation structurale observée sur les diffractogrammes est due à l'insertion de protons dans les tunnels de  $\gamma$ - $MnO_2$ , observée par IRTF avec l'apparition des bandes liées à O-H.

Le paragraphe suivant va concerner les mesures physiques mises en œuvre pour confirmer la réduction du manganèse dans la structure.

## 2.4. Mise en évidence de la réduction du manganèse

Deux techniques ont été envisagées afin de mettre en évidence la réduction du manganèse ; d'une part la spectroscopie par pertes d'énergie (EELS) et d'autre part la magnétométrie. Ces deux méthodes vont s'avérer être cruciales en l'absence d'information structurale fiable.

### 2.4.1. Analyse par spectroscopie de pertes d'énergie

Les échantillons analysés sont un piègeur  $MnO_2/Ag_2O$  servant de référence  $Mn^{IV}$ , un oxyde synthétisé  $Mn_2O_3$  correspondant à  $Mn^{III}$  et un piègeur protoné en hydrogène dont la valeur de  $H/Mn$  est de 0.93. Ce dernier étant obtenu après protonation d'un piègeur jusqu'à  $H/Mn = 0.75$ , suivi d'un mélange nouveau avec  $Ag_2O$  (à 13% en masse) par la méthode classique pour finalement subir un nouveau piégeage ( $H_2/N_2$  à 4% à 1600mbar, 1L et 25°C) afin d'atteindre le taux de 0.93. Nous reviendrons sur cette remarque à la fin du chapitre VI sur les PDF. Les rapports d'aires calculés entre les seuils  $L_3$  et  $L_2$  pour chaque échantillon sont rapportés dans le Tableau V-1.

Nous voyons dans le Tableau V-1 que la valeur de  $L_3/L_2$  est plus importante lorsque le manganèse est dans un état plus réduit. En effet pour le  $Mn^{III}$ , la valeur de  $L_3/L_2$  est de  $2.73 \pm 0.13$  alors qu'elle est de  $2.09 \pm 0.21$  dans le cas de  $Mn^{IV}$ . La valeur de  $L_3/L_2$  de l'échantillon  $H/Mn=0.93$ , égale à  $2.67 \pm 0.27$ , est comprise dans l'intervalle  $[2.09 ; 2.73]$ , ce qui signifie que le manganèse de cet échantillon se trouve dans un état d'oxydation intermédiaire entre III et IV. Par ailleurs, la valeur est très proche de celle de l'échantillon  $Mn^{III}$ , ce qui est en accord avec le rapport  $H/Mn = 0.93$ . Ce rapport peut effectivement signifier que nous sommes en présence de  $MnOOH$  ou  $Mn_2O_3$ . Des études plus poussées auraient pu permettre de les différencier, que ce soit par l'analyse des structures fines (forme du seuil) du seuil K de l'oxygène ou par la quantification élémentaire du rapport  $Mn/O$ . Cependant nous savons qu'il pourrait s'agir de  $MnOOH$  puisque l'hypothèse de formation de  $Mn_2O_3$  a été écarté par DRX. Il y a également réduction de Mn lors du piégeage, il ne peut donc pas n'y avoir que physisorption de  $H_2$  sur le piégeur. Concernant les valeurs des intervalles de confiance, un intervalle plus large (pour  $Mn^{IV}$  et  $H/Mn = 0.93$ ) signifie que le bruit des spectres était plus important.

Il est remarquable que les valeurs déterminées dans le Tableau V-1 soient supérieures à celles trouvées dans la littérature notamment pour la référence  $Mn^{III}$ . Wang *et al.* [14] ont par exemple déterminé des valeurs de  $L_3/L_2$  proche de 2 et 2.5 pour respectivement  $Mn^{IV}$  et  $Mn^{III}$ . Cette différence avec la littérature peut s'expliquer par des dégâts d'irradiation du faisceau d'électrons sur l'échantillon lors de la mesure, menant à une réduction partielle du manganèse. Ce désagrément pourrait être évité par la suite en réalisant les mesures à froid.

**Tableau V-1 : Valeurs des rapports d'aire  $L_3/L_2$  pour les échantillons  $Mn^{III}$ ,  $Mn^{IV}$  et  $H/Mn=0.93$**

	MnIII	MnIV	H/Mn=0.93
mesure 1	2.82	2.27	3.06
mesure 2	2.90	2.18	2.76
mesure 3	2.78	1.90	2.63
mesure 4	2.80	1.95	2.64
mesure 5	2.71	2.17	2.85
mesure 6	2.63	2.15	2.63
mesure 7	2.61	1.99	2.42
mesure 8	2.73	2.04	2.50
mesure 9	2.73	2.30	2.63
mesure 10	2.64	2.00	2.53
moyenne	2.74	2.10	2.67
Intervalle de confiance (95%)	0.13	0.21	0.26

Grâce à ces mesures nous avons écarté la possibilité du scénario 1 qui consiste à uniquement physisorber l'hydrogène en surface du piégeur. Nous allons voir qu'une autre technique va conforter ce résultat.

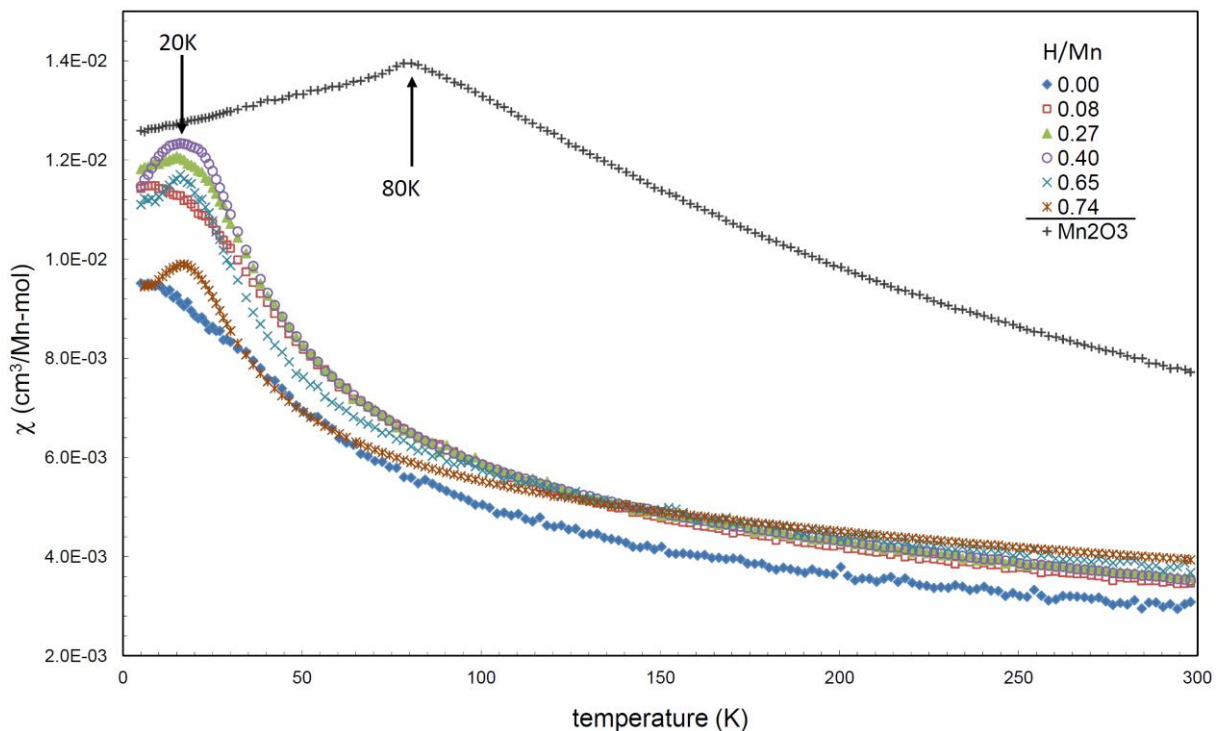
### 2.4.2. Analyses par magnétométrie

Comme nous l'avons décrit au paragraphe III.2.4., la magnétométrie est une technique d'analyse qui permet de mesurer le moment magnétique d'un échantillon. Cette technique complémentaire de l'EELS a été utilisée pour sa rapidité de mise en œuvre et son caractère semi-quantitatif comparé à cette première technique. Le moment magnétique de l'échantillon est relié à la susceptibilité magnétique  $\chi$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) par l'Équation V-7 où  $M$  est le moment magnétique mesuré (emu),  $n$  la quantité de matière de l'espèce analysée (en mol de Mn) et  $H$  le champ magnétique appliqué lors de la mesure (Oersted).

$$\chi = \frac{M}{nH} \quad (\text{Eq. V-7})$$

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (\text{Eq. V-8})$$

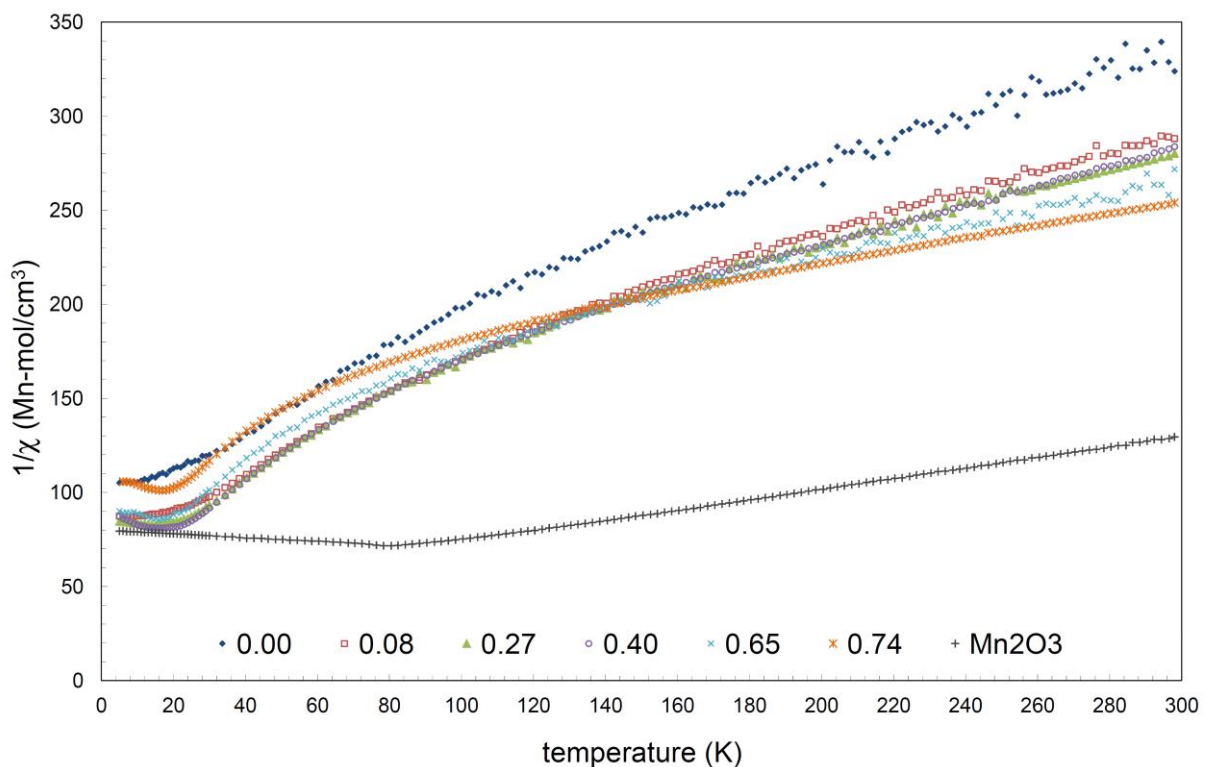
L'intérêt du calcul de la susceptibilité magnétique est qu'elle peut être reliée au degré d'oxydation d'une espèce via la détermination de la constante de Curie. Plus la constante de Curie d'une espèce est faible, plus cette espèce est oxydée. C'est pourquoi les échantillons  $H/\text{Mn} = 0$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  synthétisés servent de références  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  et  $\text{Mn}^{\text{III}}$  respectivement pour une comparaison expérimentale.



**Figure V-11 : Évolution de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température (5-300 K) pour des échantillons à différents H/Mn et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .**

$\text{MnO}_2$  est un composé antiferromagnétique et devient paramagnétique au-delà d'une température notée température de Néel  $T_N$ . L'évolution de la susceptibilité magnétique, au-delà de  $T_N$ , peut suivre la loi de Curie-Weiss (Équation V-8) où  $C$  est la constante de Curie

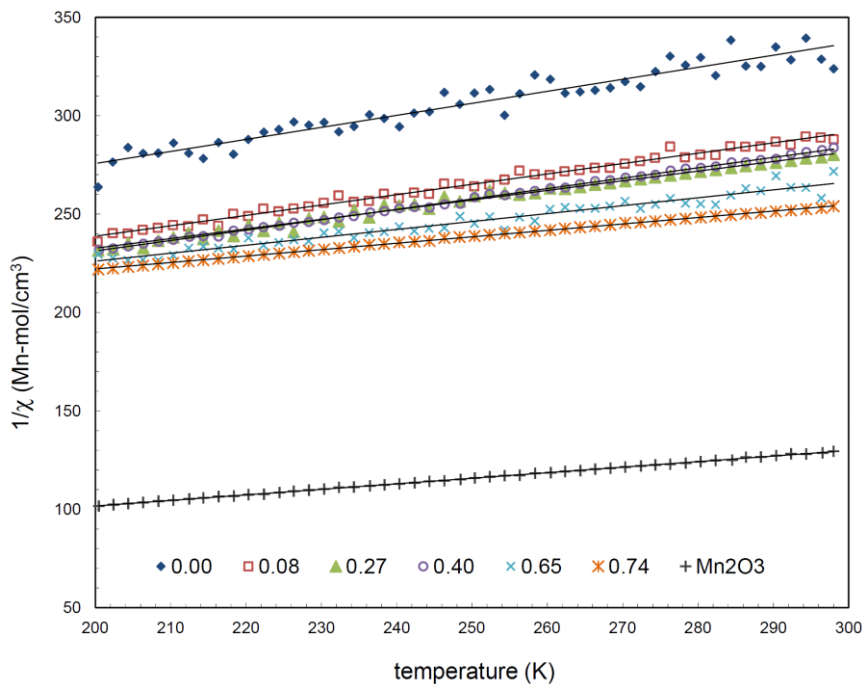
exprimée  $\text{K}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$  de manganèse,  $T$  la température et  $\theta$  la température de Weiss toutes deux en Kelvin. Il est donc possible de déterminer la constante de Curie si l'évolution du moment magnétique suit cette loi en mesurant la susceptibilité en fonction de la température. La Figure V-11 regroupe l'ensemble des tracés de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température entre 5 et 300 K pour l'ensemble des échantillons. Nous noterons que le calcul des corrections effectuées sur les mesures et qui sont détaillées au paragraphe III.2.4.2. a été fait pour une teneur en eau déterminée par ATG de 2.7% pour le piègeur initial et en moyenne de 3.7% pour les piègeurs protonés. Nous noterons par ailleurs que 1% d'eau formée après piégeage correspond à la quantité d'eau attendue par réduction d' $\text{Ag}_2\text{O}$  en Ag (0.98 % en théorie). Nous observons l'apparition d'une bosse aux environs de 20K à partir de  $H/\text{Mn} = 0.27$  jusqu'à  $H/\text{Mn} = 0.74$ . Cette température représente la température de Néel décrite précédemment, c'est-à-dire la température de transition antiferromagnétique-paramagnétique. La courbe représentant le comportement de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  montre une température de Néel de 80 K.



**Figure V-12 : Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température entre 5 K et 300 K pour des échantillons à différentes teneurs en hydrogène et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .**

Celle des piègeurs (20 K) est proche de celles données dans la littérature pour  $\text{MnO}_2$  [15-18]. C'est également le cas pour  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dont la littérature donne aussi des valeurs proches de 80 K [19,20]. La différence de température de Néel entre les piègeurs et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  montre donc clairement qu'il n'y a pas formation de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dans le processus de piégeage comme le prouvaient les diffractogrammes RX de la Figure V-7. Cela signifie que si le manganèse est

réduit durant le piégeage, ce n'est pas sous la forme  $Mn_2O_3$ . L'apparition de la bosse à 20 K pour les piègeurs protonés est également la preuve d'une modification subie par l'oxyde de manganèse lors du piégeage. Il est bien connu que l'insertion d'hydrogène dans un oxyde de manganèse induit une déformation des octaèdres  $MnO_6$  par effet Jahn-Teller [21]. L'apparition des bosses à 20K pourrait alors être liée à l'effet Jahn-Teller au sein de l'oxyde de manganèse, nous indiquant d'une part que l'hydrogène s'insère dans la structure mais également que le manganèse est réduit. Concernant le manganèse, nous allons voir que sa réduction peut être mise en évidence par la détermination de la constante de Curie de chaque échantillon protoné.



**Figure V-13 :** Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température entre 200 K et 300 K pour des échantillons à différents teneurs en hydrogène et  $Mn_2O_3$ .

L'exploitation de la partie paramagnétique est plus aisée par la représentation de  $1/\chi$  en fonction de la température (Figure V-12). L'inverse de l'Équation V-8 permet en effet de déterminer la pente de la partie linéaire, égale à  $1/C$  et l'ordonnée à l'origine, égale à  $\theta/C$ . La représentation de  $1/\chi = f(T)$  entre 200 et 300K (Figure V-13) permet donc de calculer la constante de Curie ainsi que la température de Weiss. Le Tableau V-2 rassemble les résultats. Est également reporté le moment paramagnétique  $\mu_{para}$  des échantillons, égal à  $\sqrt{8C} * \mu_B$  où  $\mu_B$  correspond au magnéton de Bohr. D'après la Figure V-13 et le Tableau V-2 nous voyons que la constante de Curie tend à augmenter avec la valeur de H/Mn. Les références pour  $Mn^{IV}$  et  $Mn^{III}$  ont pour valeurs de C respectivement 1.64 et 3.55  $K.cm^3/mol$ . L'ensemble des valeurs à H/Mn est compris dans cet intervalle. Nous observons également que la température de Weiss est fortement négative et diminue quand la valeur de H/Mn augmente, passant aussi de -251 K à -478 K. Notons cependant que le point H/Mn = 0.40 pose problème (valeur de C

trop faible pour la valeur de H/Mn). Nous reviendrons sur ce problème dans le Chapitre VI. La température de Weiss de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est moins basse et se situe à -161 K. Les valeurs du moment paramagnétique évoluent logiquement de la même manière que C et se trouvent entre 3.62μ<sub>B</sub> et 5.33μ<sub>B</sub> pour l'ensemble des échantillons. Les valeurs limites correspondent respectivement aux références Mn<sup>IV</sup> et Mn<sup>III</sup>.

**Tableau V-2 : Valeurs des constantes de Curie, des températures de Curie et du moment paramagnétique (μ<sub>B</sub>) calculés d'après les régressions linéaires des droites de la Figure V-13.**

H/Mn	C (K.cm <sup>3</sup> /Mn-mol)	θ (K)	√(8C) (μ <sub>B</sub> )
0.00	1.64	-251.10	3.62
0.08	1.90	-253.27	3.90
0.27	2.04	-274.83	4.04
0.40	1.90	-238.69	3.90
0.65	2.48	-361.69	4.46
0.74	3.06	-478.76	4.94
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.55	-161.31	5.33

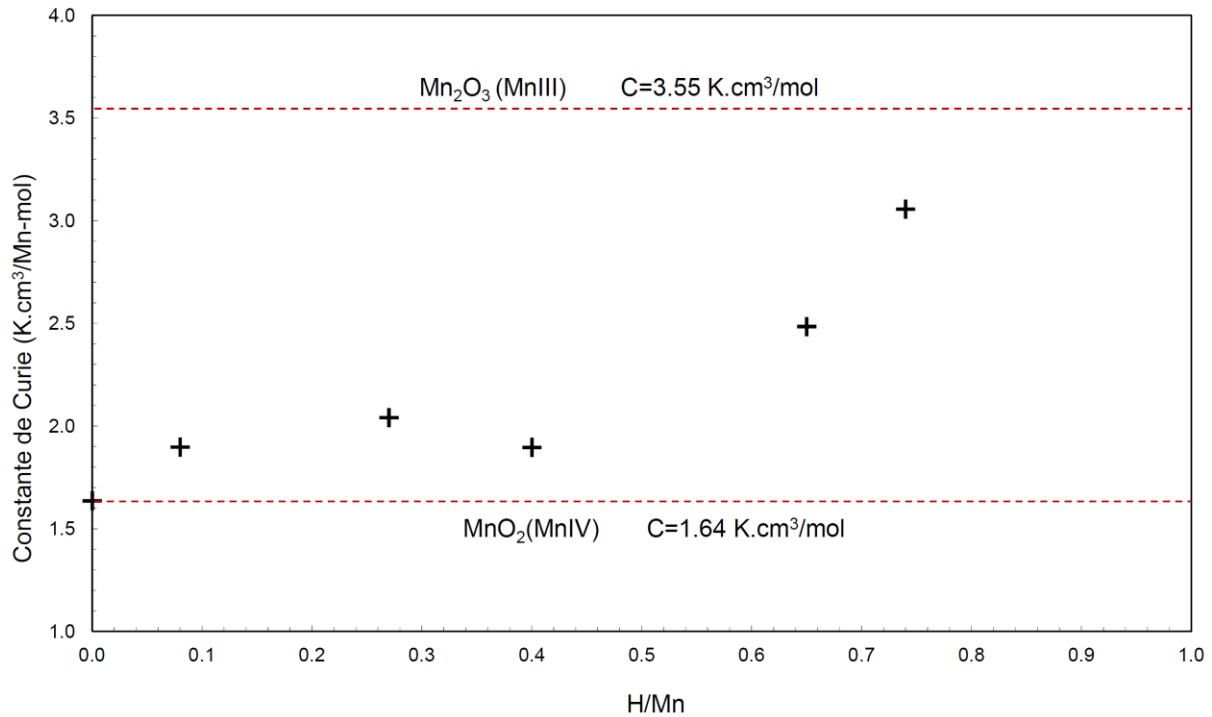
Les valeurs de C et  $\sqrt{8C}$  sont légèrement différentes de la littérature et de ce que donne la théorie. La littérature donne des valeurs de C de 1.99 [18] proche de notre valeur de C égale à 1.66 pour Mn<sup>IV</sup>. Concernant la valeur de C pour Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> il y a également un écart avec la littérature. En effet Thota *et al.* donnent une valeur de C égale à 2.76 alors que nous trouvons 3.55. Cependant il est également intéressant de noter qu'une valeur de C pour Mn<sup>III</sup> proche de la nôtre a déjà été mise en évidence par Li *et al.* pour MnOOH (3.63 K.cm<sup>3</sup>/mol) [22]. Il est possible de calculer la valeur théorique attendue de C et à l'aide de l'Équation V-9 où s correspond au spin pour Mn<sup>IV</sup> (s = 3/2 pour une configuration électronique d<sup>3</sup>) et Mn<sup>III</sup> (s = 2 pour une configuration électronique en d<sup>4</sup>) et en supposant g (facteur de Landé) égal à 2 :

$$\mu_{para} = g\sqrt{s(s+1)} * \mu_B \text{ avec } g\sqrt{s(s+1)} * \mu_B = \sqrt{8C} \quad (\text{Eq. V-9})$$

Les valeurs théoriques de C pour Mn<sup>IV</sup> et Mn<sup>III</sup> sont donc de 1.87 et 2.98 K.cm<sup>3</sup>/mol respectivement. Ces valeurs sont légèrement différentes de celles que nous avons déterminées, mais restent du même ordre de grandeur. Il est possible que le domaine de température entre 200 K et 300 K ne constitue par une zone suffisamment linéaire pour le calcul de C, ce qui expliquerait les écarts de valeur trouvés entre nos expériences et la littérature. Ces écarts peuvent avoir deux autres raisons, la première étant un écart à 2 de la valeur du facteur de Landé (valeur qui pourrait être déterminée par mesures RPE) et d'autre part à une contribution du moment orbital dans l'Équation V-9.

Grâce à toutes ces comparaisons entre nos expériences, la littérature et la théorie, nous voyons donc que la constante de Curie varie bien en fonction du degré d'oxydation du manganèse. Ceci signifie que l'augmentation de C en fonction de H/Mn que nous observons

dans le Tableau V-2 indique une réduction de Mn en fonction de H/Mn. La Figure V-14 montre le tracé de C en fonction de H/Mn, affichant bien l'augmentation de C avec H/Mn. Nous démontrons ainsi que le manganèse est réduit au cours du piégeage et qu'il s'agit donc d'une réaction de chimisorption de l'hydrogène.



**Figure V-14 : Evolution de la constante de Curie en fonction de H/Mn. Les limites Mn<sup>IV</sup> et Mn<sup>III</sup> correspondent à H/Mn=0 et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Les valeurs fortement négatives de  $\theta$  indiquent de fortes interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques du manganèse. L'augmentation en valeur absolue de la température de Weiss indique donc une augmentation du caractère antiferromagnétique de l'échantillon. L'augmentation de cette température est également à mettre en lien avec le degré de frustration des échantillons dont le coefficient de frustration géométrique a été défini par Ramirez *et al.* [23]. Ce coefficient égal à  $f = |\theta|/T_N$  indique si un système est frustré ou non. Lorsque  $f$  est supérieur à 1, il y a frustration. Cette frustration est due à la géométrie triangulaire constitutive des faces des octaèdres MnO<sub>6</sub>. En effet dans un matériau antiferromagnétique les spins de chaque atome sont opposés à ceux des atomes voisins, ce qui ne peut être le cas lorsque la géométrie est triangulaire. Ce phénomène est alors appelé frustration géométrique. Dans notre cas la température de Weiss est très supérieure à la température de Néel et nous montrons donc la présence d'une frustration dont le coefficient  $f$  est proche de 10. L'augmentation de la frustration géométrique avec H/Mn ( $f = 10$  et  $16$  pour H/Mn = 0 et 0.64 respectivement) est également à mettre en lien avec l'apparition de la déformation des octaèdres suite à la réduction de manganèse. Notons aussi qu'une telle valeur élevée de  $f = |\theta|/T_N$  pourrait aussi provenir de la basse dimensionnalité de nos échantillons

qui devrait se traduire par un comportement linéaire pour  $T \ll |\theta|$ . Un tel comportement n'est pas observé sur la Figure V-12, c'est donc bien le phénomène de frustration qui est observée dans cette étude.

La technique d'analyse par magnétoétrie est complémentaire de l'analyse par spectroscopie de pertes d'énergie et nous permet de confirmer la réduction du manganèse. Le scénario intervenant lors du piégeage est donc le scénario 3 décrit précédemment. Il reste donc à vérifier si ce piégeage chimique est irréversible puisque c'est un pré-requis à son utilisation pour l'application visée.

## 2.5. Irréversibilité de la réaction de piégeage

### 2.5.1. Irréversibilité en température

Cette partie a pour but de s'assurer de l'irréversibilité en température de la réaction de piégeage. C'est-à-dire vérifier s'il est possible de dégager de l'hydrogène après piégeage, sous la forme  $H_2$  ou  $H_2O$  par exemple. Pour cela l'irréversibilité de la réaction a été testée en température à  $150^\circ C$  sur des périodes allant jusqu'à 6 semaines. Le chauffage du piègeur protoné est réalisé sous azote, représentant l'atmosphère inerte présente dans le cas d'un colis de déchets. L'analyse de l'atmosphère est réalisée à intervalle régulier par CPG pour mesurer la teneur en  $H_2$  potentiellement dégagée.

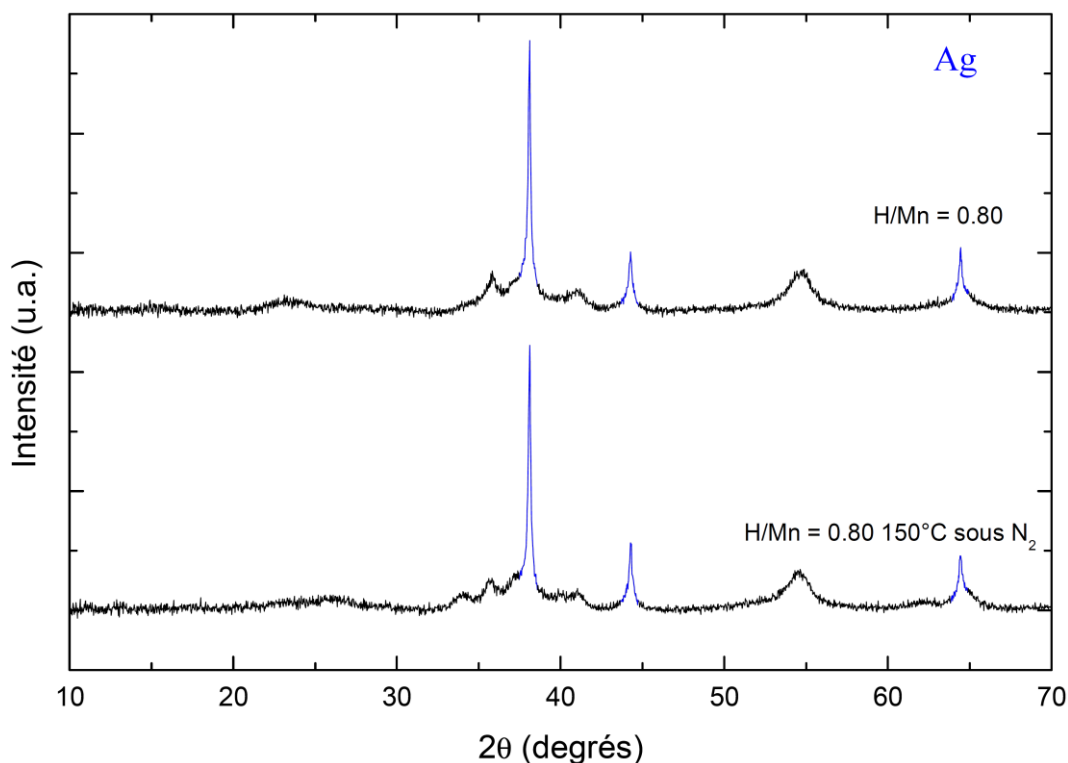


Figure V-15 : Diffractogrammes RX du piègeur H/Mn = 0.8 avant et après 6 semaines de chauffage à  $150^\circ C$  sous azote. Les pics non indexés appartiennent à  $MnOOH_{0,8}$



Lors du chauffage du piègeur il n'a été observé aucun dégagement de  $H_2$ . Après chauffage, le piègeur a été analysé par DRX et a été comparé au piègeur protoné avant chauffage afin d'observer les modifications structurales qu'il aurait pu subir. La Figure V-15 montre ainsi les diffractogrammes piègeur H/Mn = 0.80 avant et après 6 semaines de chauffage sous azote. Les deux diffractogrammes sont très similaires, en termes d'intensité et de positions de pics. La seule différence provient de l'apparition d'un pic à  $34^\circ$  sur le diffractogramme du piègeur chauffé. Ce pic se trouve généralement dans la manganite  $MnOOH$  comme simulé sur la Figure V-16. Cela signifie qu'il y a eu une recristallisation du piègeur protoné pour former un composé  $MnOOH_{0.8}$  mieux ordonné à longue distance.

Il est cependant difficile de conclure sur la formation exclusive de manganite car la comparaison du diffractogramme de la manganite pure avec le piègeur chauffé (Figure V-16) montre que les intensités et les largeurs de raies ne concordent pas (indiquées par des flèches sur la Figure V-16). Il est en effet plus probable que nous ayons formé une intercroissance de tunnels hydrogénés 1x1 et 2x1, c'est-à-dire une intercroissance manganite/groutite car initialement nous avons 66% de tunnels 1x1 vides. La formation exclusive de manganite impliquerait un grand nombre de ruptures de liaisons, phénomène a priori difficile à concevoir.

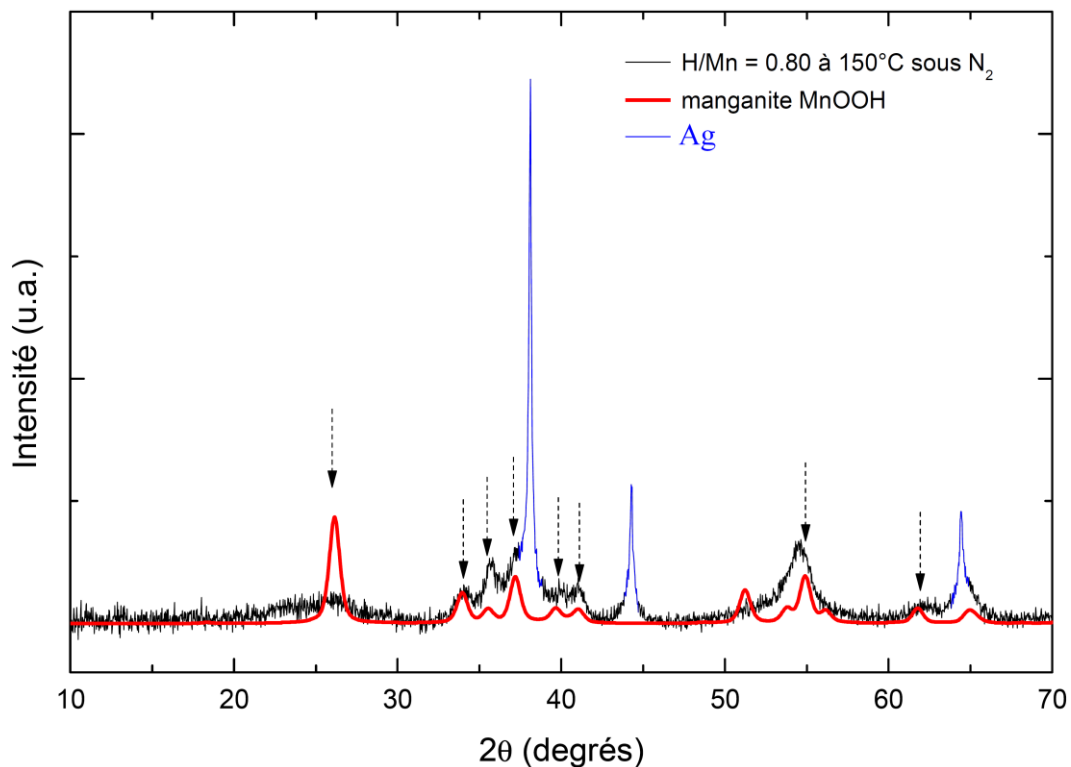
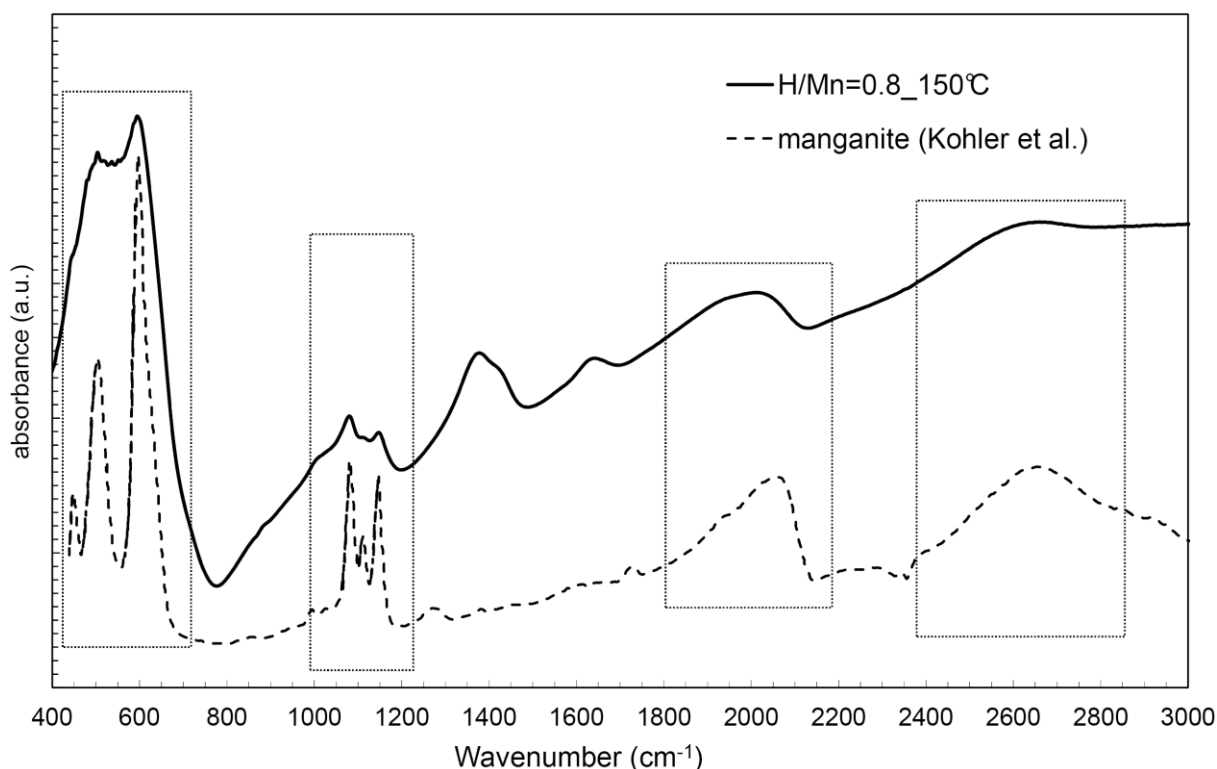


Figure V-16 : Comparaison de la manganite avec le piègeur chauffé à  $150^\circ C$  sous azote

La formation d'une phase MnOOH est également confirmée par analyse IRTF en transmission comme le montrent les spectres de la Figure V-17. En effet mise à part la largeur des pics, les spectres sont très similaires. C'est-à-dire que les pics caractéristiques présents dans la manganite sont tous présents dans le spectre de notre piègeur. Cela ne signifie pas pour autant que nous ayons exclusivement de la manganite comme nous aurions pu le penser également par DRX. Les liaisons O-H visibles par IRTF sont indépendantes de la présence d'intercroissance dans le matériau et ne dépendent que de l'environnement local des liaisons, c'est pourquoi nous ne pouvons conclure qu'en la présence de liaison O-H dans un environnement proche de celui de la manganite.

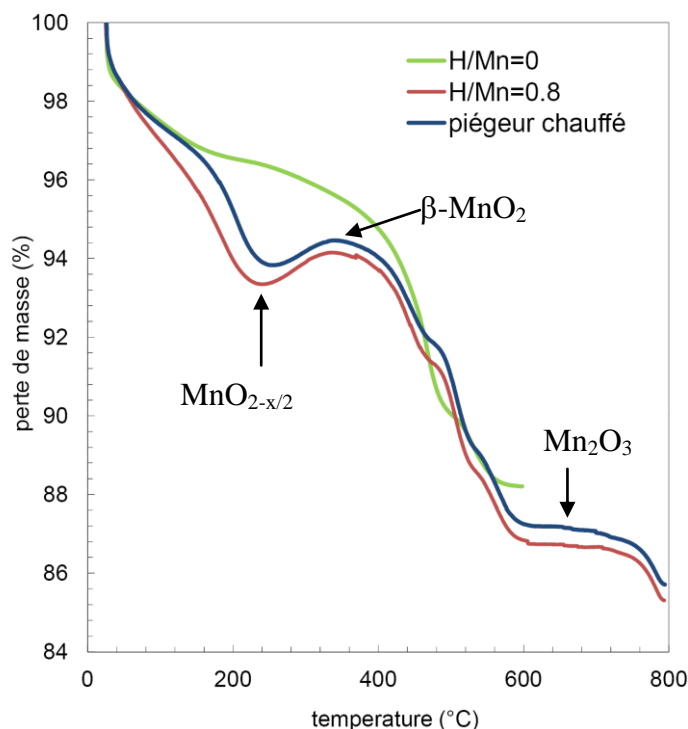
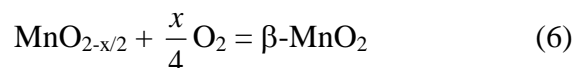
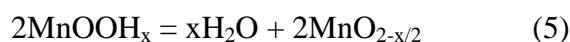


**Figure V-17 : Comparaison du spectre du piègeur chauffé sous azote à 150°C avec celui de la manganite [28]**

Le comportement en température du piègeur a également été testé en ATG. La Figure V-18 représente la perte de masse par ATG du piègeur neuf ( $H/Mn = 0$ ), du piègeur protoné avant chauffage ( $H/Mn = 0.8$ ) et après chauffage. La courbe du piègeur neuf montre une perte de masse progressive, jusqu'à une forte perte de masse vers 500 °C. Les courbes avant et après chauffage sont similaires. La masse diminue jusqu'à 250 °C puis un gain de masse est observé vers 350°C et rechute vers 500 °C jusqu'à un palier à 700 °C. Le piègeur chauffé perd moins de masse que le piègeur  $H/Mn = 0.8$ . La principale différence entre le piègeur neuf et protoné est donc la perte de masse plus importante et la bosse à 350 °C.

La perte de masse jusqu'à 250°C correspond à la perte d'eau comme nous l'ont indiqué des mesures de spectrométrie de masse réalisées sur le piègeur. Cette eau provient de l'eau

adsorbée et de l'eau de cristallisation dans le cas du piègeur neuf. Dans le cas du piègeur protoné l'eau vient également de la réduction de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en Ag mais aussi de la réaction (5).



**Figure V-18 : ATG sous flux d'azote d'un piègeur H/Mn=0.8 chauffé à 150°C sous azote pendant 6 semaines**

Le piègeur chauffé ayant déjà subi un chauffage à 150 °C, il est normal de voir une perte moins importante d'eau par ATG dans la zone 25-250 °C. Après chauffage, le piègeur perd donc moins d'eau, mais compte tenu des résultats de la DRX, cette eau désorbée lors du chauffage à 150 °C ne provient pas de l'hydrogène piégé, mais plutôt de l'eau faiblement liée du piègeur déjà présente avant piégeage. Cela signifie que la réaction (5) a lieu entre 150 °C et 250 °C et que le piégeage est irréversible avant au moins 150 °C. A la température de 150 °C il existe donc un oxyde de manganèse sous-stœchiométrique en oxygène. Bien que l'expérience est été faite sous azote, de faibles traces d'oxygène existent dans l'enceinte de l'ATG et expliquent la prise de masse à 350 °C correspondant à la formation d'un  $\beta\text{-MnO}_2$  stœchiométrique (réaction (6)), espèce la plus stable à cette température. Le palier à 700 °C correspond à la formation de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

La Figure V-18 montre donc un comportement similaire entre le piègeur chauffé et le piègeur  $H/Mn = 0.8$ , notamment au niveau de la perte d'eau et la prise d'oxygène, ce qui signifie que le chauffage n'a pas modifié le comportement en température du produit.

Nous avons démontré par le biais des analyses décrites ci-dessus que le chauffage du piègeur protoné ne provoque pas de dégagement d'hydrogène sous la forme  $H_2$ , mais permet au contraire d'assurer une meilleure cohésion de la structure  $MnOOH$  formée via la recristallisation du matériau. Ces observations montrent donc que le piégeage est irréversible jusqu'à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  et satisfait alors aux critères définis au paragraphe I.3.2., c'est-à-dire qu'il piège irréversiblement l'hydrogène.

### 2.5.2. Régénération du piègeur

Nous venons de voir que le piégeage est irréversible en température sous atmosphère inerte, c'est-à-dire en condition d'utilisation dans le conteneur. Qu'en est-il lorsque le piègeur est chauffé sous air ? Pour le savoir nous avons placé un piègeur  $H/Mn=0.8$  sous air à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  dans une enceinte fermée pendant 6 à 18 jours, afin de contrôler un dégagement éventuel de  $H_2$  par CPG. Le piègeur a ensuite été analysé par DRX afin d'observer les modifications qu'il aurait pu subir.

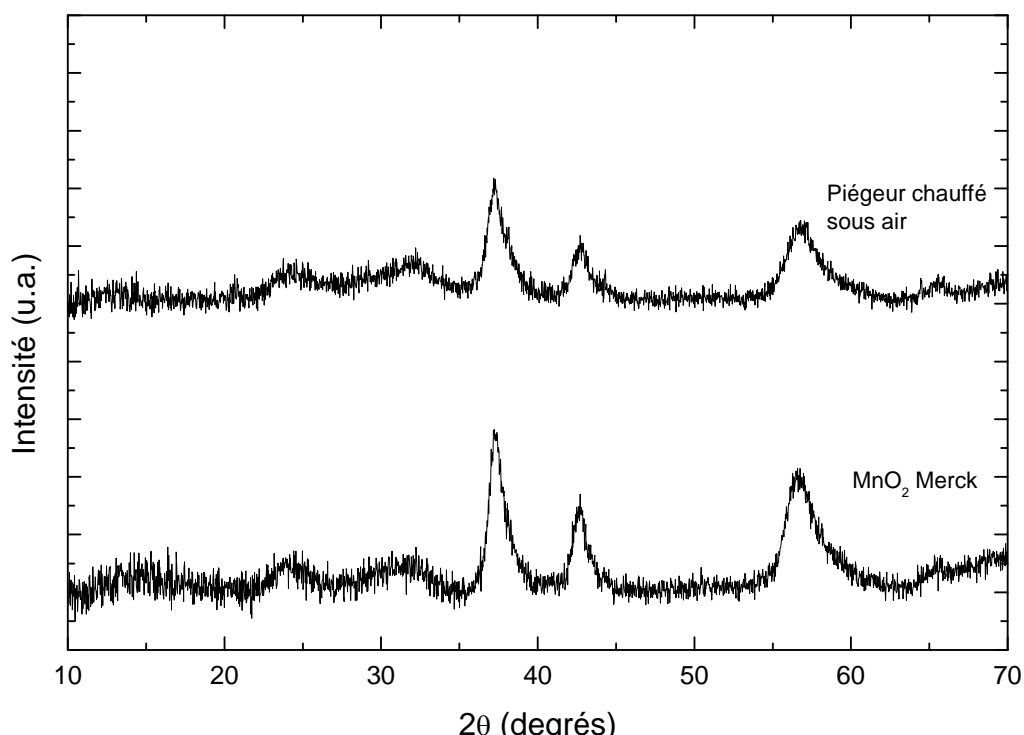
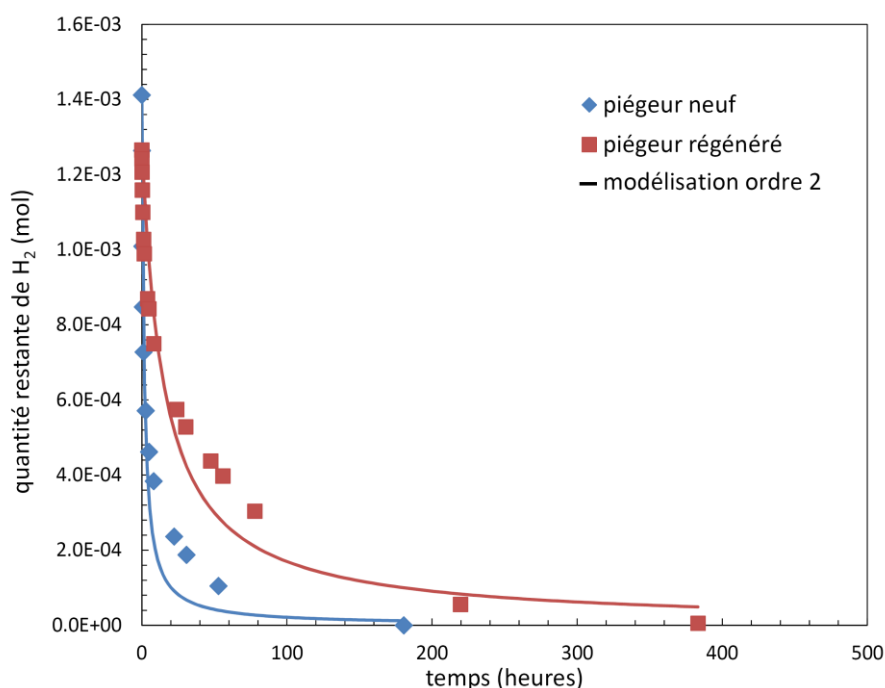


Figure V-19 : Comparaison entre  $MnO_2$  et le piègeur  $H/Mn=0.8$  chauffé 6 jours sous air

Tout d'abord il faut signaler qu'aucune trace d'hydrogène n'a été détectée lors du chauffage sous air. Ce qui signifie que si l'hydrogène est relâché, ce n'est pas sous sa forme  $H_2$ . L'analyse DRX correspondant à la Figure V-19 montre la comparaison entre le

piégeur chauffé et la nsutite utilisée pour fabriquer le piégeur classique ( $\text{MnO}_2$  MERCK). Les deux diffractogrammes sont quasi identiques, mis à par deux épaulements présents sur le diffractogramme du piégeur chauffé à  $38^\circ$  et  $44^\circ$  correspondant à l'argent métal. Lorsque le piégeur est chauffé pendant 18 jours, l'argent disparaît totalement. Il est remarquable de voir que le piégeur semble avoir été ré-oxydé en  $\text{MnO}_2$ , mais également qu'il n'y a plus aucune trace d'espèces à l'argent. Nous savions déjà que l'oxyde d'argent n'était pas entièrement visible par DRX mais nous découvrons par cette analyse qu'il disparaît totalement après chauffage sous air. Deux solutions sont possibles pour la disparition de l'argent : soit il est encore sous la forme d'oxyde, soit sous la forme d'une autre espèce mais, dans les deux cas le matériau possède une longueur de cohérence trop faible pour donner lieu à des pics de Bragg. Nous avons également analysé le piégeur chauffé sous air par ATG et son comportement est le même que celui du piégeur neuf, ce qui signifie que nous aurions reformé un piégeur initial  $\text{H/Mn}=0$ , tout du moins concernant la partie  $\text{MnO}_2$ .

Afin de tester la qualité de régénération du piégeur, nous avons réalisé une nouvelle expérience de piégeage. La Figure V-20 montre la comparaison entre un piégeage effectué avec un piégeur neuf et un piégeage effectué avec le piégeur régénéré.



**Figure V-20 : Comparaison entre un piégeage d' $\text{H}_2$  effectué avec un piégeur neuf et un piégeur  $\text{H/Mn}=0.8$  chauffé sous air au préalable.  $V=1\text{ L}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{initiale}}=1600\text{mbar}$ ,  $m_{\text{piégeur}} = 1\text{g}$ ,  $\% \text{volH}_2 = 2\%$ .**

Cette figure montre bien qu'il y a régénération du piégeur puisque le piégeur chauffé permet de piéger à nouveau l'hydrogène, chose qui n'est pas possible lorsque le piégeur possède un fort taux d'hydrogène. Il ne présente cependant pas la même efficacité qu'au départ puisqu'il ne récupère pas sa cinétique de piégeage initiale. A ce titre la modélisation de la cinétique du piégeur régénéré donne une constante de  $0.0142\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un ordre 2

tandis que celle du piègeur neuf donne une valeur de  $0.127 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , proche de celle déterminée au début de ce chapitre ( $0.138 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ). La constante cinétique après régénération est donc dix fois moins importante. Les performances de piégeage après chauffage sont tout de même correctes et nous pouvons conclure sur ce paragraphe qu'il est possible de régénérer le piègeur par chauffage sous air  $150^\circ\text{C}$  pendant 18 jours.

### 2.5.3. Expériences d'irréversibilité complémentaires

Ce paragraphe a pour but de faire une courte parenthèse sur d'autres phases d'oxyde de manganèse dont l'irréversibilité du piégeage en température a été testée. Notamment, nous avons testé l'irréversibilité du piégeage avec une autre phase nsutite afin de voir si elle est une propriété propre à la nsutite MERCK testée dans ce chapitre. Ce test a été effectué sur une nsutite aux paramètres Pr et Tw de 22% et 12% respectivement. Il s'agit du piègeur nsutite P étudié dans le chapitre précédent. Le chauffage sous azote du piègeur protoné  $\text{H/Mn} = 0.9$  à base de nsutite (22,12) ne montre aucun dégagement d'hydrogène gazeux pendant les 6 jours passés à  $150^\circ\text{C}$ , tout comme dans le cas précédent. Cependant un examen approfondi par DRX du piègeur nous a montré qu'il y avait formation de cryptomelane à l'argent après chauffage sous air. Si ce phénomène n'affecte pas l'irréversibilité de la réaction de piégeage en température, il en est autrement pour sa recyclabilité. En effet nous avons précédemment vu que la cryptomelane est une phase moins active vis-à-vis de l'hydrogène par rapport à la nsutite. Il y aura donc une perte non négligeable de la réactivité après recyclage du piègeur. L'apparition de cryptomelane au sein de la nsutite a deux causes. La première est la présence d'argent sous la forme Ag, la seconde provient de la forte teneur en tunnels  $2\times 1$  dans le piègeur (78 %). En effet ce piègeur possède une forte teneur en tunnels  $2\times 1$  lui assurant la meilleure réactivité possible mais il possède a contrario une faible teneur en tunnels  $1\times 1$ . Ces tunnels  $1\times 1$  dans lesquels l'hydrogène ne s'insère pas facilement, et qui sont donc difficilement déformables, peuvent être assimilés à la charpente du matériau, c'est pourquoi dans le cas de la nsutite MERCK à 66 % de tunnels  $1\times 1$ , cette charpente permet de maintenir le piègeur dans son état, alors que dans le cas de nsutite P, la faible teneur en tunnels  $1\times 1$  ne permet pas d'assurer le maintien de la structure, d'où la formation de tunnels  $2\times 2$ . Il est fort probable que ces tunnels  $2\times 2$  soient issus de tunnels  $2\times 1$  non adjacents à des tunnels  $1\times 1$ , et donc plus fragiles.

Grâce à l'observation du comportement du piègeur nsutite P, nous remarquons qu'il est donc crucial de faire un compromis sur les performances du piègeur si l'on souhaite effectuer un recyclage du piègeur. Ainsi un piègeur avec un faible Pr impliquera une cinétique de piégeage des plus rapides mais avec une recyclabilité faible, tandis qu'un piègeur avec un fort Pr aura une cinétique plus faible mais dont la recyclabilité sera améliorée. Dans l'idéal il conviendrait donc de prendre un piègeur dont la valeur de Pr serait intermédiaire, assurant à la

fois une bonne cinétique mais également une bonne recyclabilité. Cette valeur optimale de Pr pourra faire l'objet d'expériences complémentaires.

### 3. Conclusion

Ce chapitre a essentiellement été dédié à la mise en évidence de la nature physico chimique du piégeage, mais également à la détermination des paramètres cinétiques de piégeage. Sur ce dernier point, une réaction d'ordre cinétique égal à 2 a été relevée, dont la constante de vitesse est égale à  $0.138 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'énergie d'activation a également été déterminée comme étant égale à  $48.9 \text{ kJ/mol}$ , soit  $0.507\text{eV}$ . Il s'agit ici d'une énergie d'activation intermédiaire entre une réduction de  $\text{MnO}_2$  par  $\text{H}_2$  sans catalyseur et une réduction de  $\text{MnO}_2$  à l'aide du catalyseur palladium. Cela montre bien l'effet promoteur qu'a  $\text{Ag}_2\text{O}$  sur le piégeage en réduisant l'énergie d'activation, probablement par dissociation de la molécule d' $\text{H}_2$ .

Il convient bien en effet de parler de promoteur concernant  $\text{Ag}_2\text{O}$  car l'analyse DRX de piègeurs à différents taux en hydrogène nous a montré que celui-ci est réduit en argent au cours du piégeage. Il ne s'agit donc pas d'un catalyseur. L'apparition de l'argent observée par DRX peut également être mise en lien avec l'apparition de bâtonnets d'argent observés par microscopie électronique. La DRX ne nous a cependant pas permis de quantifier les phases en présence à cause de la complexité du matériau nsutite étudié. Nous avons uniquement observé un déplacement des pics de Bragg de l'oxyde de manganèse vers de plus bas angles signifiant une modification de ses paramètres de mailles, sans pouvoir les quantifier. L'analyse IRTF en transmission d'échantillons à différents taux en hydrogène nous a permis de mettre en évidence l'apparition de liaisons O-H en fonction de la valeur H/Mn. Il y a donc formation de liaisons hydroxyles dans le matériau de piégeage. Cette observation est un premier pas dans la détermination de la nature physico-chimique du piégeage et montre que nous aurions une chimisorption de l'hydrogène piégé. De plus, par rapport aux résultats décrits en DRX, nous pouvons à ce stade supposer que le piégeage de l'hydrogène se fait dans les tunnels de la nsutite car nous avons vu que l'augmentation de H/Mn provoque une augmentation des paramètres de mailles. Par la suite, la nature chimique du piégeage de l'hydrogène a été confirmée par des mesures par spectroscopie électronique de pertes d'énergie et de magnétométrie. En effet dans les deux cas est mise en évidence la réduction du manganèse.

Une chimisorption n'impliquant pas forcément l'irréversibilité de la réaction de piégeage, nous avons mené des expériences d'irréversibilité en température à  $150^\circ\text{C}$  dans l'azote afin de tester le comportement du piègeur en condition accidentelle envisagée dans le transport des déchets. Les résultats nous ont montré que la réaction est irréversible en température jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  sous azote car aucun relâchement d'hydrogène gazeux n'a été observé, mais également

que ce chauffage permet de renforcer la cohésion du piègeur par le biais d'une recristallisation de la phase  $\text{MnO}_2$  protonée.

La recyclabilité du piègeur, qui peut présenter un intérêt économique en conditions réelles d'exploitation, a également été testée en chauffant un piègeur à fort taux H/Mn sous air à 150 °C pendant plusieurs jours. Ces expériences nous ont montré qu'il était possible de reformer le piègeur de départ, tout au moins la partie  $\text{MnO}_2$ , après ce traitement thermique, et sans relâchement d'hydrogène gazeux, l'hydrogène étant relâché sous forme d'eau. De plus le piègeur reformé après recyclage permet de piéger à nouveau l'hydrogène, mais avec une cinétique plus lente que celle du piègeur initial, peut être due à une surface d'échange moins grande suite à la recristallisation. Nous avons cependant mis en évidence que le piègeur est recyclable à condition qu'il ne possède pas une trop grande teneur initiale en tunnels 2x1. En effet un  $\text{MnO}_2$  à forte teneur en 2x1 aura tendance à former une phase cryptomelane après chauffage sous air, ce qui diminuerait ses performances. Le piègeur étudié MERCK à 66 % de tunnels 1x1 est donc recommandé pour ce genre d'expériences, bien que la teneur idéale reste à déterminer.

Pour résumer, nous avons mis en évidence dans ce chapitre que le piégeage de l'hydrogène est de nature chimique, qu'il est irréversible en température en condition d'utilisation et qu'il est recyclable. Il convient maintenant de s'intéresser au mécanisme de piégeage mis en jeu et à la localisation de l'hydrogène dans le piègeur. Ces points seront abordés dans le chapitre suivant dédié à l'apport de l'analyse par fonction de distributions de paires sur la compréhension des mécanismes de piégeage.



## 4. Bibliographie

- [1] V. Chaudron, Etude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d'un oxyde métallique, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, 1998.
- [2] R. Courtney, L. Harrah, *Journal of Materials Science* 12 (1977) 175-186.
- [3] V.M. Belousov, M.A. Vasylyev, L.V. Lyashenko, N.Y. Vilkova, B.E. Nieuwenhuys, *Chemical Engineering Journal* 91 (2003) 143-150.
- [4] C.S. Brooks, *Journal of Catalysis* 4 (1965) 535-545.
- [5] J.C. Juarez, R. Morales, *Metallurgical and Materials Transactions B* 39 (2008) 738-745.
- [6] G.E. Batley, A. Ekstrom, D.A. Johnson, *Journal of Catalysis* 34 (1974) 368-375.
- [7] J. Fitzpatrick, F.L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 130-135.
- [8] J. Fitzpatrick, L.A.H. MacLean, D.A.J. Swinkels, F.L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1996) 243-253.
- [9] S. Jouanneau, A. Le Gal La Salle, D. Guyomard, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 11-20.
- [10] Y. Chabre, J. Pannetier, *Progress in Solid State Chemistry* 23 (1995) 1-130.
- [11] L.I. Hill, A. Verbaere, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 4706-4723.
- [12] L.A.H. MacLean, F.L. Tye, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 891-899.
- [13] L. MacLean, A. Mohameden, F. Tye, *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003) 2015-2023.
- [14] Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, *Micron* 31 (2000) 571-580.
- [15] H.M. Abuzeid, A.M. Hashem, N. Narayanan, H. Ehrenberg, C.M. Julien, *Solid State Ionics* 182 (2011) 108-115
- [16] X.-F. Shen, Y.-S. Ding, J. Liu, Z.-H. Han, J.I. Budnick, W.A. Hines, S.L. Suib, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 6166-6167.
- [17] Y. Liu, H. Wang, Y. Zhu, X. Wang, X. Liu, H. Li, Y. Qian, *Solid State Communications* 149 (2009) 1514-1518.
- [18] A. Bahloul, B. Nessark, N.-E. Chelali, H. Groult, A. Mauger, C.M. Julien, *Solid State Ionics* 204-205 (2011) 53-60.
- [19] S. Thota, B. Prasad, J. Kumar, *Materials Science and Engineering: B* 167 (2010) 153-160.
- [20] S. Geller, J.A. Cape, R.W. Grant, G.P. Espinosa, *Physics Letters A* 24 (1967) 369-371.
- [21] T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky, *Journal of Solid State Chemistry* 133 (1997) 486-500.
- [22] J. Li, Y.J. Wang, B.S. Zou, X.C. Wu, J.G. Lin, L. Guo, Q.S. Li, *Applied Physics Letters*

## CHAPITRE VI :

# APPORT DE L'ANALYSE DE FONCTION DE DISTRIBUTION DE PAIRES A L'ETUDE DU PIEGEUR

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que la diffraction des rayons X apporte peu d'informations sur le mécanisme de piégeage de l'hydrogène par  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ . De plus, cette technique a soulevé une interrogation sur le devenir de l'oxyde d'argent dans le piègeur neuf, invisible par DRX classique, interrogation à laquelle nous n'avons pour le moment pas su répondre. Nous allons voir dans ce chapitre, qu'un retour à la DRX, pour peu qu'elle soit adaptée à une étude par fonction de distribution de paires, nous a permis d'avancer dans la compréhension du mécanisme de piégeage de  $\text{H}_2$ .



## SOMMAIRE DU CHAPITRE 6

1. Quantification de phases.....	145
2. Etude du piègeur.....	148
2.1. Cas limites : piègeur neuf et piègeur quasi saturé .....	148
2.2. Modélisation d'une série de piègeur à différents taux de piégeage en hydrogène .....	152
2.3. Proposition d'un mécanisme réactionnel.....	159
2.4. Piégeur recyclé .....	161
3. Conclusion.....	163
4. Bibliographie .....	165



Nous allons décrire dans un premier temps les conditions dans lesquelles l'analyse PDF a été appliquée à nos matériaux composés d'intercroissances. Cette technique d'analyse est en effet encore jeune et a nécessité quelques travaux préliminaires, notamment sur la détermination du modèle à appliquer pour modéliser l'intercroissance de phases dans notre piègeur. Dans un second temps, l'analyse PDF sera étendue à toute une série de piègeurs à différents taux de protonation, dans le but d'élucider le mécanisme de piégeage. Le voile sera également levé sur l'invisibilité de l'oxyde d'argent en DRX.

## 1. Quantification de phases

Nous avons vu lors du Chapitre III qu'il est possible d'obtenir une PDF expérimentale à partir d'un diffractogramme de laboratoire. Au travers des facteurs d'échelle apparaissant dans la formule de la contribution à l'intensité totale de chaque phase, il est possible, comme par la méthode de Rietveld, de quantifier les phases en présence [1,2]. Qu'en est-il lorsque le modèle structural du composé analysé n'est pas connu, et que ce composé est constitué d'une intercroissance, comme dans le cas de la nsutite ? Nous avons vu dans les chapitres précédents que la nsutite est formée d'une intercroissance aléatoire de tunnels 1x1 et 2x1, il n'existe aucun modèle structural ordonné pour cette phase. Si nous souhaitons analyser l'ensemble des phases de nos piègeurs il faut donc mettre au point l'analyse PDF sur ce type de matériau.

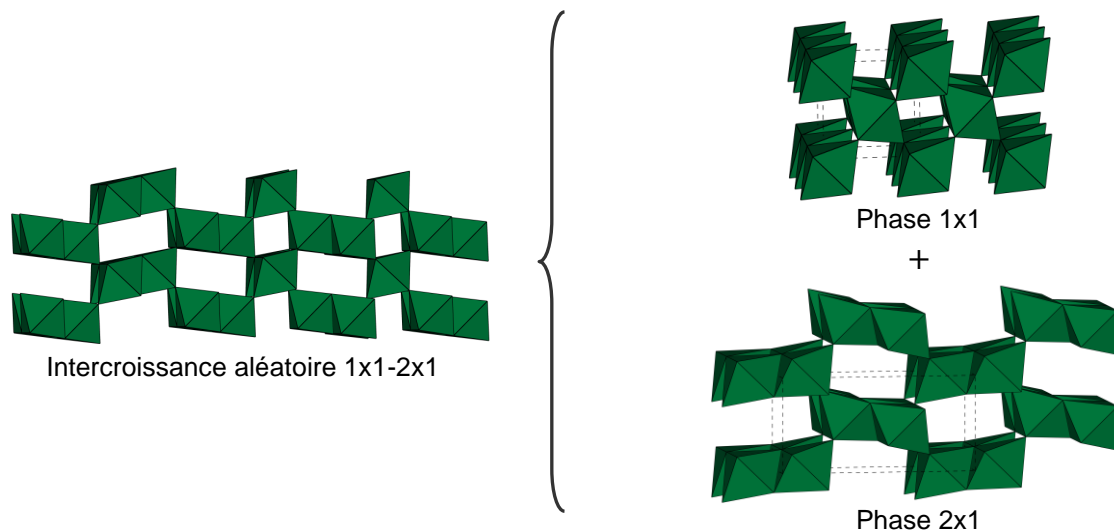


Figure VI-1 : Structure de la nsutite modélisée par un mélange de deux phases

Nous avons donc choisi de modéliser l'intercroissance de la nsutite par la méthode la plus simple qui soit, c'est-à-dire par un mélange de phases. L'intercroissance de tunnels 1x1 et 2x1 sera modélisée par les phases en tunnels 1x1 (pyrolusite) et 2x1 (ramsdellite) prises indépendamment l'une de l'autre (Figure V-1). Cette simplification ne prend donc pas en compte la zone d'intercroissance entre les deux types de tunnels 1x1 et 2x1 dans le matériau

réel où les distances subissent certainement une relaxation. Notons de plus que notre modèle ne va pas tenir compte des défauts de micromaillage mais leur effet devrait être de moindre importance sur la  $G(r)$  obtenue. En effet, les distances Mn-Mn et Mn-O, de part et d'autre d'un plan de micromaillage vont être identiques à celles de la phase non fautée. On peut donc s'attendre à n'avoir que quelques imperfections sur la  $G(r)$  qu'à de plus longues distances au niveau des zones d'intercroissances.

Afin de vérifier la validité de cette modélisation, nous l'avons appliquée à un cas plus simple que celui du piègeur complet, en nous focalisant sur  $\text{MnO}_2$  seul. La quantification de phases par analyse PDF a, à cette fin, été réalisée sur deux échantillons différents de nsutite : la nsutite MERCK dont le taux de tunnels 1x1 s'élève à 66% d'après la méthode de quantification des tunnels par Chabre et Pannetier [3], et la nsutite IBA-15 dont la teneur en tunnels 1x1 s'élève à 39% d'après la même méthode. Les affinements ont été effectués avec le programme PDFGui et de cette manière, nous espérons pouvoir comparer le taux de pyrolusite de  $\gamma\text{-MnO}_2$  au pourcentage de phase donné par affinement.

Avant de discuter du résultat des affinements de ces deux échantillons, il est important de préciser la démarche adoptée. En effet, le nombre de phases en présence et la complexité de certaines d'entre elles nous obligent à verrouiller certains paramètres afin que les facteurs d'échelles ne soient pas trop affectés par des corrélations avec des paramètres ayant perdu tout sens physique. Cette démarche est applicable aux deux échantillons de nsutite décrits ci-dessus mais aussi à tous les autres échantillons analysés par la suite. La démarche est la suivante :

- Les fiches utilisées pour les composés ramsdellite et pyrolusite correspondent respectivement aux fiches ICSD n° 24034 et n° 246888. Celles des phases manganite et groutite sont respectivement les fiches ICSD n° 84949 et n° 84948. Celles de l'argent et  $\text{Ag}_2\text{O}$  sont respectivement les fiches ICSD n° 604631 et n° 605623. Les positions atomiques ne seront pas affinées au cours du traitement.
- Les affinements sont effectués entre 1 et 20 Å.
- Les facteurs d'échelle des phases sont les premiers paramètres affinés, suivis du facteur de corrélation atomique linéaire  $\delta_l$  et des paramètres de mailles.  $\delta_l$  est un facteur correctif intervenant sur la largeur des pics appliqué pour prendre en compte l'élargissement à faible distance interatomique [4].
- Lorsqu'il y a plus de trois phases dans l'affinement, seules les phases majoritaires (supérieures à 20% en masse) voient leurs paramètres de mailles affinés.
- Le facteur de corrélation atomique linéaire  $\delta_l$  n'est affiné que pour les phases majoritaires (supérieures à 20% en masse). Il est contraint à la même valeur entre ces phases.
- Si un facteur d'échelle devient négatif, la phase est retirée de l'affinement.
- Le facteur d'amortissement  $Q_{damp}$  n'est pas affiné et est fixé à 0.05.  $Q_{damp}$  est un facteur correctif intervenant sur l'amortissement de la PDF [4].

- Les facteurs de déplacement atomique de tous les atomes sont fixés à  $u = 0.01$ .
- Le paramètre *Spdiameter* [4], permettant de tenir compte du caractère nanométrique d'une phase, n'est pas affiné lorsque celle-ci présente des pics de Bragg visibles par diffraction des rayons X classique.

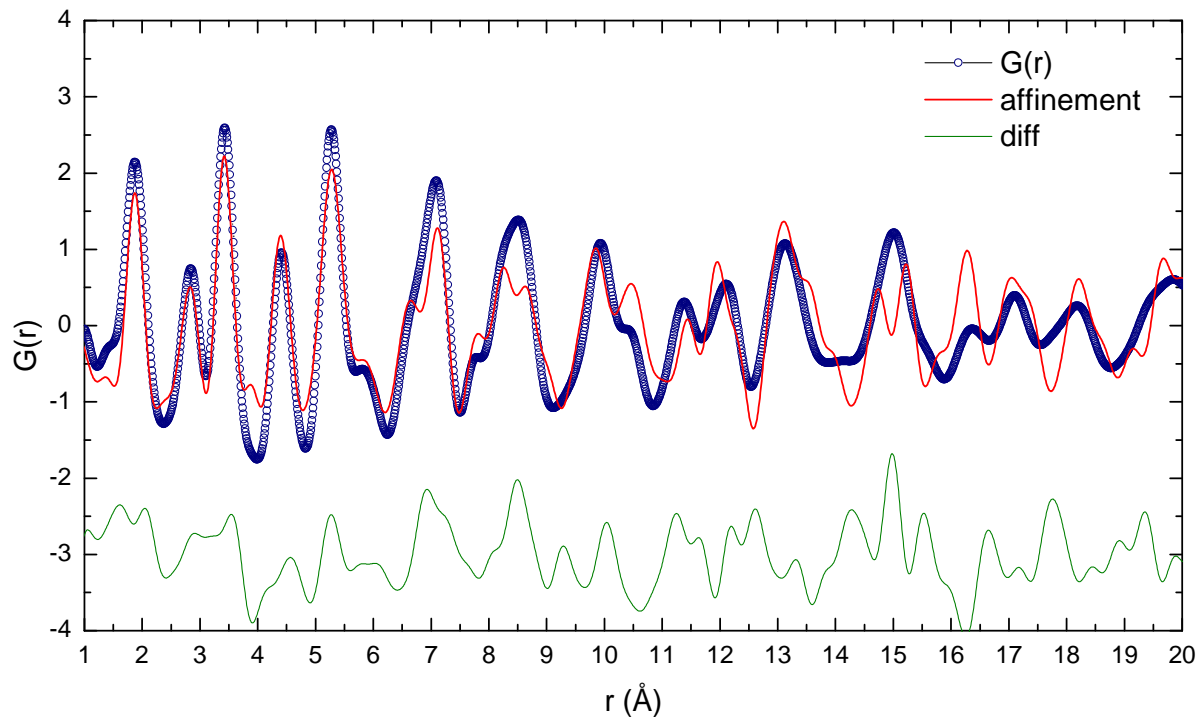


Figure VI-2 : Affinement de la PDF de  $MnO_2$  MERCK à partir d'un mélange de pyrolusite et ramsdellite. 62% de pyrolusite (tunnels 1x1) calculés pour 66% attendus

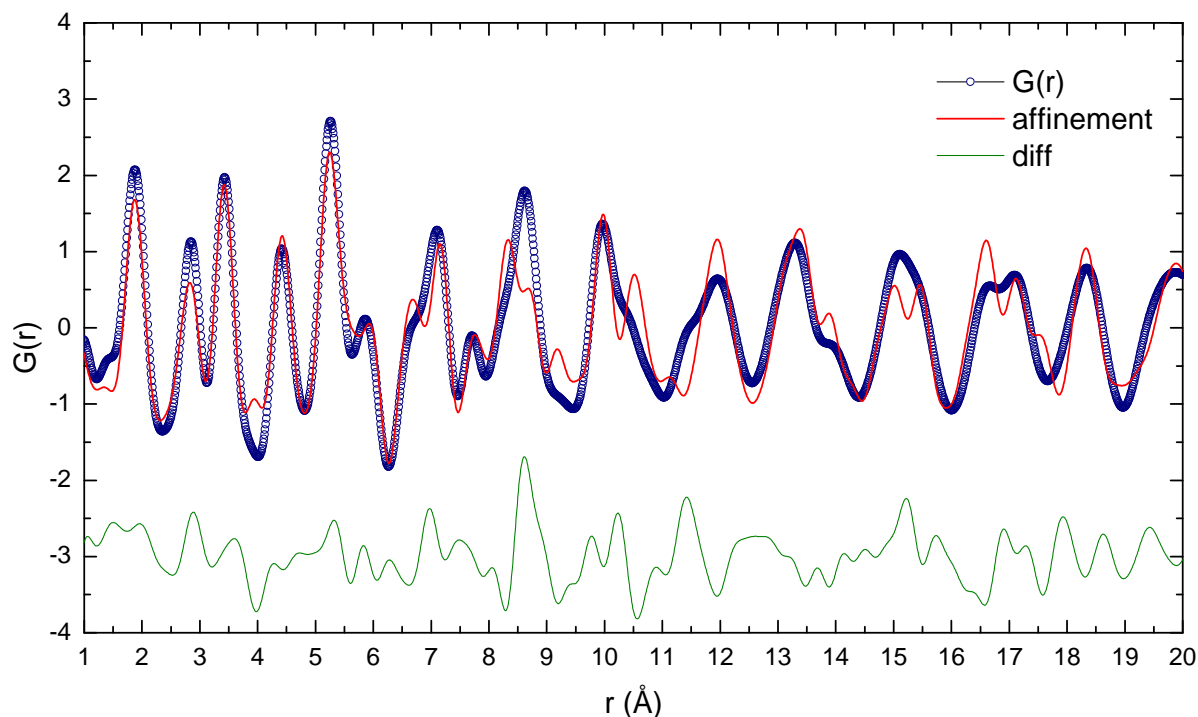


Figure VI-3 : Affinement de la PDF de  $MnO_2$  IBA-15 à partir d'un mélange de pyrolusite et ramsdellite. 39% de pyrolusite (tunnels 1x1) calculés pour 39% attendus



L'affinement des deux matériaux  $\text{MnO}_2$  MERCK et IBA-15 conduit aux Figure VI 2 et Figure VI 3 respectivement. L'ajustement entre PDF expérimentale et calculée n'est pas parfait, comme nous pouvions nous y attendre, du fait de la simplification de la modélisation de l'intercroissance et de la non prise en compte des micromaclages dans la procédure (voir par exemple les forts résidus autour de 8.5 et 15Å). Néanmoins les facteurs d'échelle des deux phases, traduisant la valeur relative de la distribution de distances liées à des tunnels 1x1 d'une part et à des tunnels 2x1 d'autre part, semblent peu affectés et donc conduisent à des pourcentages de pyrolusite en très bon accord avec les valeurs obtenues par la méthode empirique de Chabre et Pannetier. L'affinement de  $\text{MnO}_2$  MERCK montre en effet 62% de pyrolusite pour une valeur déterminée empiriquement de Pr de 66% tandis que celui de  $\text{MnO}_2$  IBA-15 montre 39% de pyrolusite pour une valeur préalablement estimée de 39%.

## 2. Étude du piègeur

Après cette étude préliminaire concernant  $\text{MnO}_2$  seul, nous allons maintenant aborder la quantification de phases dans le piègeur complet, c'est-à-dire  $\text{MnO}_2$  MERCK, le promoteur, l'argent formé et  $\text{MnOOH}$  en fonction des étapes de piégeage.

### 2.1. Cas limites : piègeur neuf et piègeur quasi saturé

Nous nous intéressons premièrement à l'analyse des PDF des deux piègeurs extrêmes, c'est-à-dire le piègeur initial  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  et le piègeur « saturé »  $\text{H}/\text{Mn}=0.80$  (teneur maximale atteinte). Pour la suite de ce chapitre nous utiliserons la nomenclature suivante par souci de simplification : la phase 1x1 désigne la pyrolusite (tunnels 1x1 vides), la phase 2x1 désigne la ramsdellite (tunnels 2x1 vides), la phase H 1x1 désigne la manganite (tunnels 1x1 hydrogénés) et la phase H 2x1 désigne la groutite (tunnels 2x1 hydrogénés).

L'affinement de la PDF du piègeur initial a été réalisé avec les phases 1x1, 2x1 et  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Les résultats sont rassemblés dans le Tableau VI-1. D'après l'affinement, le piègeur contient donc 61% de 1x1 et 39% de 2x1 mais seulement 1.1% en masse d' $\text{Ag}_2\text{O}$ , soit un rapport  $\text{Ag}/\text{Mn}$  de  $8.10^{-3}$  alors qu'il devrait être de 0.11 compte tenu de l'oxyde d'argent initialement introduit dans le piègeur. La faible teneur en  $\text{Ag}_2\text{O}$  concorde avec les observations faites en DRX précédemment, c'est-à-dire qu' $\text{Ag}_2\text{O}$  n'est présent qu'en quantité infime dans le piègeur. La DRX classique aurait pu laisser supposer l'existence de  $\text{Ag}_2\text{O}$  nanométrique et ne donnerait par conséquent pas lieu à de fins pics de Bragg mais cette hypothèse doit être rejetée ici car l'analyse PDF serait sensible à la présence d'une telle phase. Nous confirmons donc avec l'analyse PDF qu' $\text{Ag}_2\text{O}$  n'est pratiquement plus présent dans le piègeur initial.

**Tableau VI-1 : Résultats des affinements des PDF du piègeur initial et saturé à H/Mn=0.8**

	Piégeur initial		Piégeur saturé H/Mn=0.8	
	Pourcentage de phase	Pourcentage massique	Pourcentage de phase	Pourcentage massique
1x1	61	-	0	-
2x1	39	-	22	-
H 1x1	absent	absent	48	-
H 1x1	absent	absent	30	-
Ag <sub>2</sub> O	-	1.1	absent	absent
Ag	absent	absent	-	12.3

En ce qui concerne l'analyse PDF du piègeur H/Mn = 0.8 le modèle comporte 5 phases : 1x1, 2x1, H 1x1, H 2x1 et Ag. Nous considérons donc que l'hydrogène est inséré dans les tunnels 1x1 et 2x1 sans distinction et que le piègeur contient encore des tunnels vides étant donné qu'il n'est pas saturé (H/Mn<1). L'argent métal provient de la réduction de l'espèce à l'argent initiale que nous n'avons pas encore identifiée. D'après les résultats du Tableau VI-1 nous voyons que les tunnels 1x1 ont été totalement hydrogénés tandis que les tunnels 2x1 ne sont qu'à moitié remplis. Nous reviendrons sur cette observation plus tard. Il est intéressant de noter que la quantité d'argent déterminée par l'affinement est de 12.3% massique, correspondant un rapport Ag/Mn de 0.11 attendu.

Cette observation de l'argent sur le piègeur H/Mn=0.8 confirme donc que l'argent est bien présent dans le piègeur même au stade initial mais sous une forme à préciser. Étant donné que l'analyse par PDF nous permet de mettre en évidence des composés de très petite taille, nous avons refait les affinements du piègeur initial en testant dans le modèle de nouvelles phases à l'argent, dont la taille serait de quelques dizaines d'Angstrom. Les phases ayant été testées sont diverses variétés d'argent métal ou d'oxydes d'argent. Tous les affinements réalisés avec ces nouvelles phases ont conduit à des pourcentages massiques pratiquement nuls. Parallèlement à cette étape, le hasard a voulu que, testant un Ag<sub>2</sub>O par DRX en vue de préparer un nouveau piègeur, nous nous sommes rendus compte que cet échantillon d'Ag<sub>2</sub>O resté à l'air à température ambiante pendant plusieurs mois contenait du carbonate d'argent formé par carbonatation avec le CO<sub>2</sub> de l'air. Ce processus lent permet la formation d'un Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> très bien cristallisé et visible par DRX (pics de Bragg, Figure VI-4).

Jusqu'alors, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> n'avait jamais été envisagé comme composé susceptible d'être présent dans le piègeur initial or il est tout à fait possible que le même phénomène de carbonatation soit observé dans le cas de la préparation du piègeur initial. Cette préparation MnO<sub>2</sub> + Ag<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O se faisant en 20 minutes, nous pouvons imaginer que le carbonate d'argent formé ait une longueur de cohérence trop faible pour donner lieu à des pics de Bragg. C'est donc dans cette hypothèse qu'un ultime affinement de la PDF du piègeur initial a été réalisé en incluant Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ICSD n°8011) en plus d'Ag<sub>2</sub>O dans le modèle. Le tracé de l'affinement de la PDF du piègeur initial avec les phases 1x1, 2x1, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Ag<sub>2</sub>O correspond à la Figure VI-5.

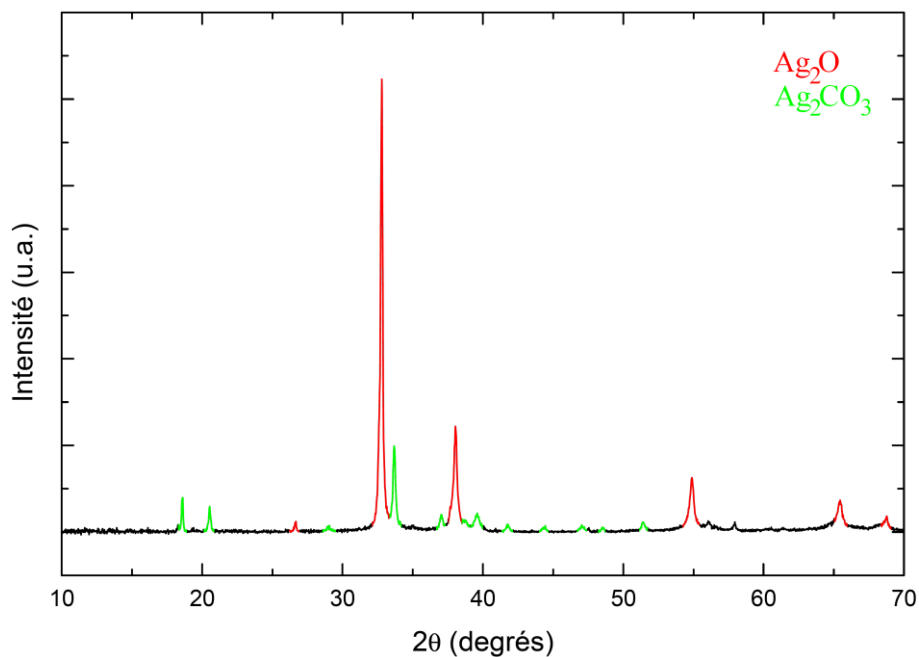


Figure VI-4 : Diffractogramme RX d'un échantillon d'Ag<sub>2</sub>O carbonaté à l'air pendant plusieurs mois.

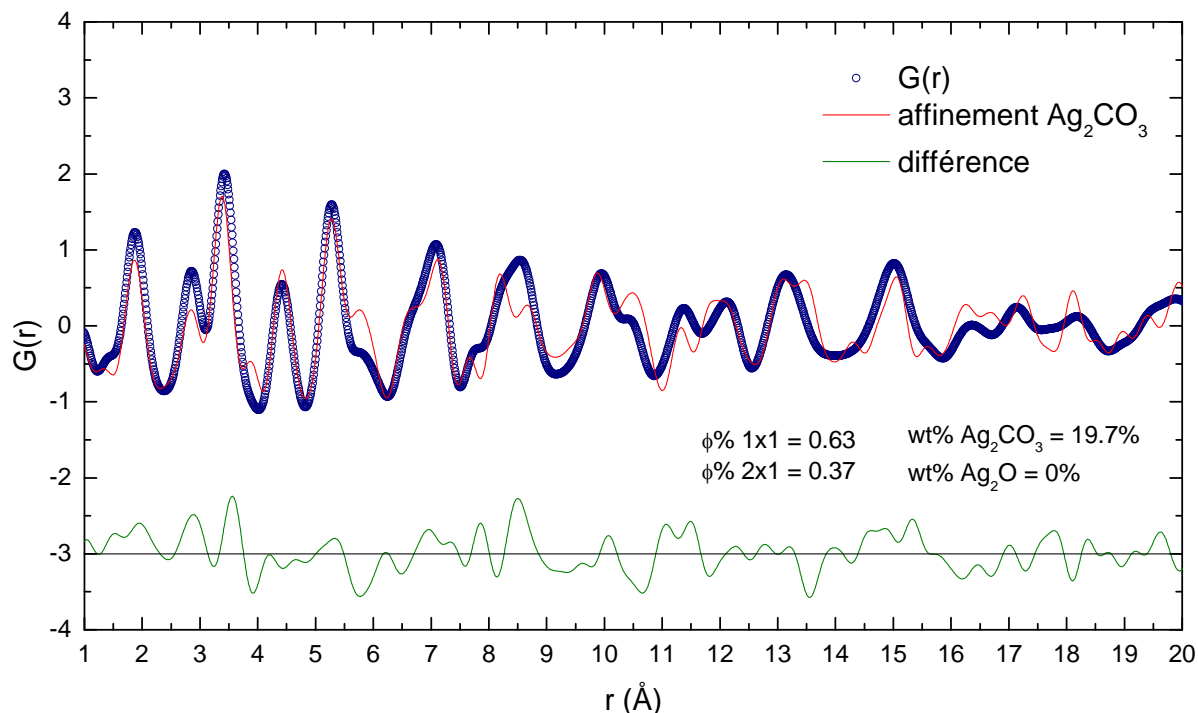


Figure VI-5 : Affinement de la PDF du piègeur initial avec les phases 1x1, 2x1 et Ag<sub>2</sub>O ou Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+Ag<sub>2</sub>O  $\phi\%$  correspond au pourcentage de phase et wt% au pourcentage massique.

Le résultat de cet affinement donne une teneur massique en carbonate d'argent de 19.7%. L'affinement de la taille des particules montre qu'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a une taille de particule de 35 Å, ce qui correspond bien à une taille suffisamment petite pour donner des pics très larges par DRX. La teneur massique en carbonate d'argent de 19.7 correspond à un rapport Ag/Mn de 0.15, un peu supérieure au rapport 0.11 attendu. La teneur en Ag<sub>2</sub>O est quant à elle évaluée à 0% alors

qu'un très faible pic est quand même visible par DRX classique. Nous atteignons là peut être les limites de la quantification de phases par analyse PDF à l'aide de notre modèle. Ceci pourrait expliquer une certaine corrélation entre la teneur en  $\text{Ag}_2\text{O}$  non prise en compte et un léger excès d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

A ce stade de l'étude il est légitime de se demander si la présence d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pourrait être confirmée par d'autres techniques et notamment pourquoi elle serait passée inaperçue par IRTF. Jusqu'à maintenant les expériences d'IRTF étaient menées en transmission, c'est-à-dire que l'échantillon était dilué dans une pastille de KBr. Ainsi le signal d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  aurait pu être masqué par celui de  $\text{MnO}_2$ . Nous avons donc décidé de faire des mesures d'IRTF en réflexion, donc sans diluer l'échantillon. Les résultats sont rapportés sur les Figure VI-6 et Figure VI-7, la première correspondant à  $\text{Ag}_2\text{O}$  carbonaté à l'air et la seconde à la comparaison entre piègeur initial et final. En plus de confirmer la présence de carbonate dans le piègeur, nous remarquons également que le carbonate disparaît pratiquement totalement après le piégeage, certainement par un départ de  $\text{CO}_2$  lors de la réduction d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Pour expliquer la formation d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  il faut savoir que l'eau distillée dans laquelle est préparé le piègeur a un pH légèrement acide de 5.6 environ dû de la présence de dioxyde de carbone dissous. Il y a donc une réaction entre ce  $\text{CO}_2$  dissous et  $\text{Ag}_2\text{O}$  lors du mélange aux ultrasons de  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Ag}_2\text{O}$  menant à la formation d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Il faut absolument noter qu'un échantillon d' $\text{Ag}_2\text{O}$  seul et humidifié à l'eau distillée qui subit le même traitement aux ultrasons ne conduit pas à la formation d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Nous reviendrons par la suite sur le rôle que pourrait jouer  $\text{MnO}_2$  dans la formation du carbonate d'argent.

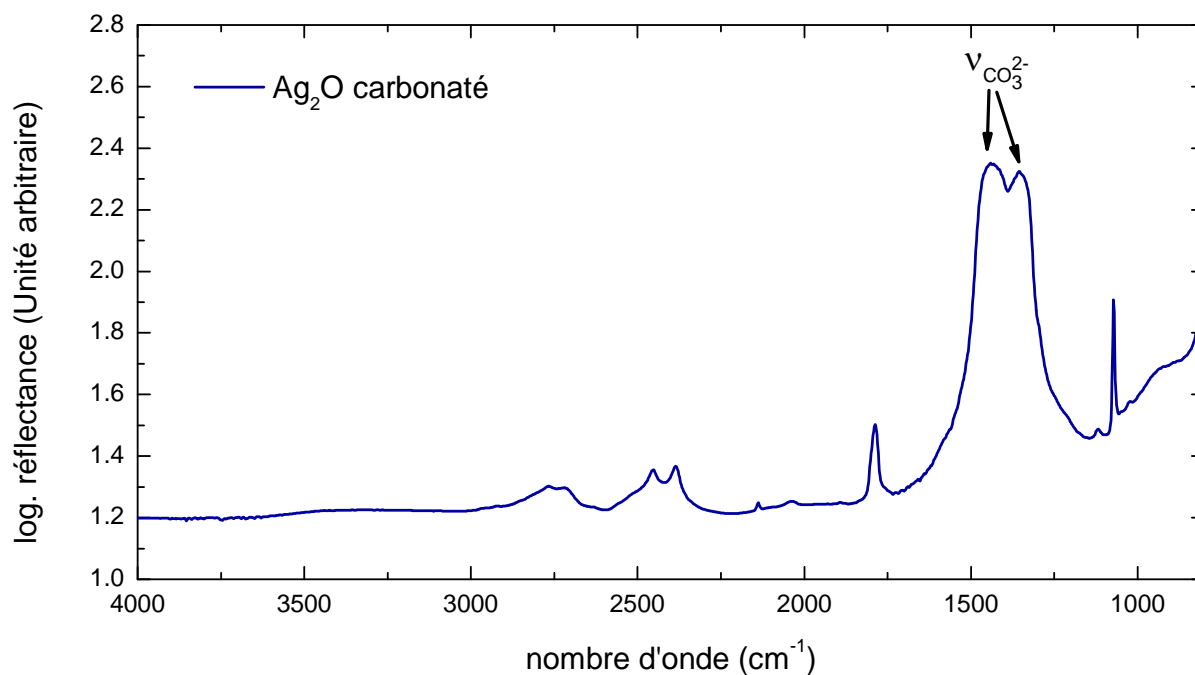


Figure VI-6 : Spectres IRTF en réflexion totale du précurseur  $\text{Ag}_2\text{O}$  carbonaté à l'air. Les bandes de vibration de  $\text{CO}_3^{2-}$  se situent à 1350 et 1440  $\text{cm}^{-1}$

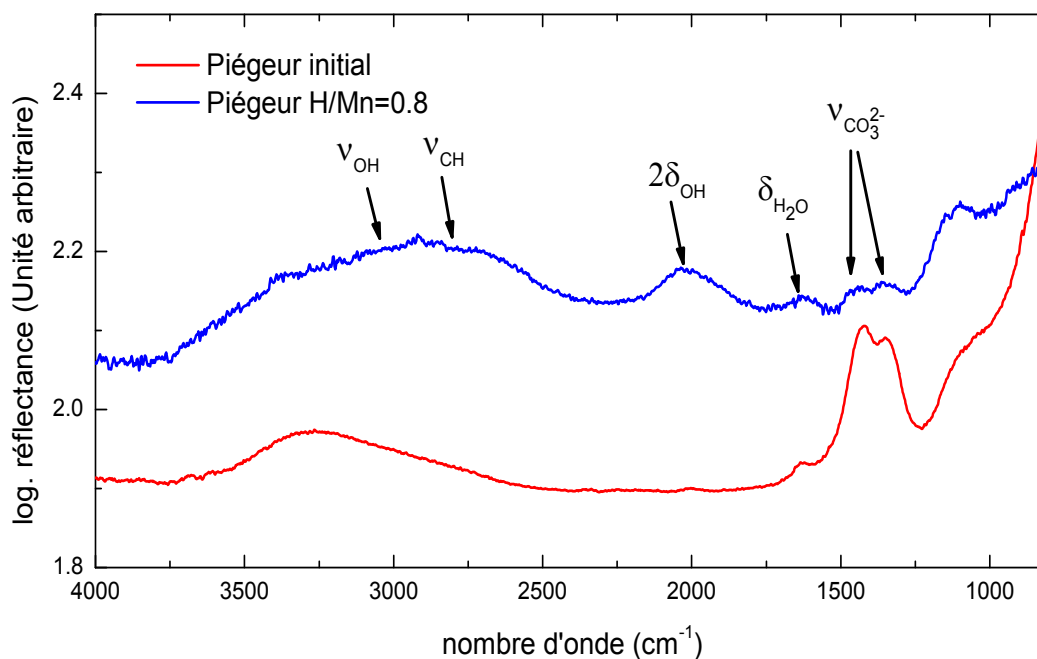


Figure VI-7 : Spectres IRTF en réflexion totale des piègeurs initial et saturé H/Mn=0.8

Dans la suite de ce chapitre, le piègeur ne sera donc plus considéré comme un mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  mais comme un mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , où la taille des particules du carbonate d'argent est de 35 Å, comme déterminé par l'analyse PDF précédente.

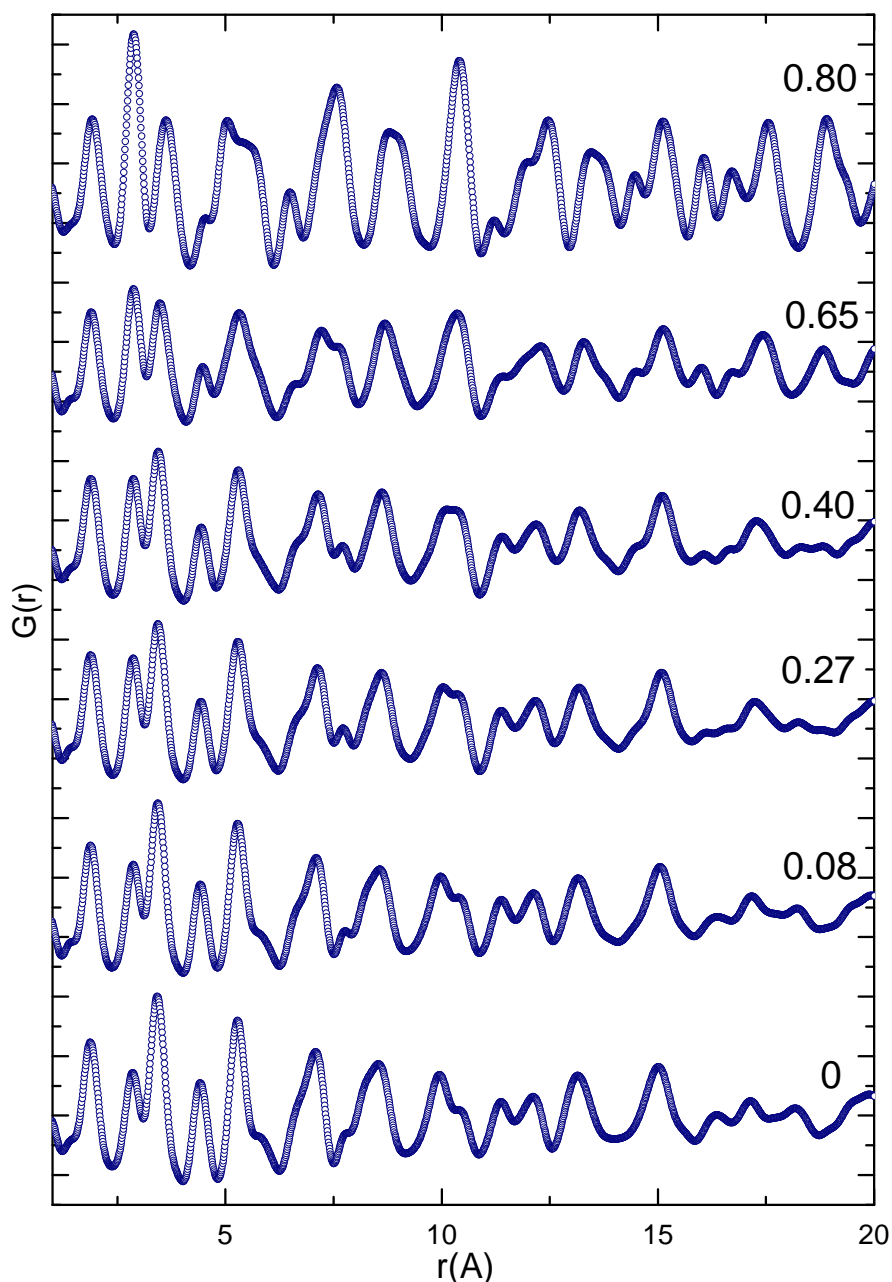
## 2.2. Modélisation d'une série de piègeurs à différents taux de piégeage en hydrogène

Maintenant que la présence d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  a été montrée dans le piègeur initial, il est possible d'envisager la modélisation d'une série de piègeurs à différents taux de piégeage en hydrogène en prenant en compte l'ensemble des espèces impliquées.

Jusqu'à maintenant, la détermination du rapport H/Mn était réalisée par CPG. Dorénavant, il est possible de déterminer le rapport H/Mn par quantification des phases avec l'analyse PDF. C'est pour cela que nous utiliserons dans la suite de ce chapitre une nouvelle nomenclature où  $\text{H/Mn}_{\text{CPG}}$  correspond au rapport déterminé par CPG (décrit au paragraphe III.3.3.) et  $\text{H/Mn}_{\text{PDF}}$  au rapport déterminé par analyse PDF.

Les échantillons analysés ont des saturations  $\text{H/Mn}_{\text{CPG}}$  de 0, 0.08, 0.27, 0.4, 0.95 et 0.80. Il s'agit en partie des échantillons analysés précédemment par magnétométrie (sauf  $\text{H/Mn}=0.80$ ). Pour chaque affinement, le modèle fait intervenir les phases 1x1, 2x1, H 1x1, H 2x1, Ag et  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Plus exactement l'affinement commence toujours par l'introduction des phases 1x1, 2x1, H 1x1 et H 2x1, ensuite les phases dont le facteur d'échelle est quasiment nul sont éliminées de l'affinement, puis les phases Ag et  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sont injectées dans le

modèle. Cela permet de considérer au plus 5 phases, étant donné que le programme n'en supporte pas plus simultanément.

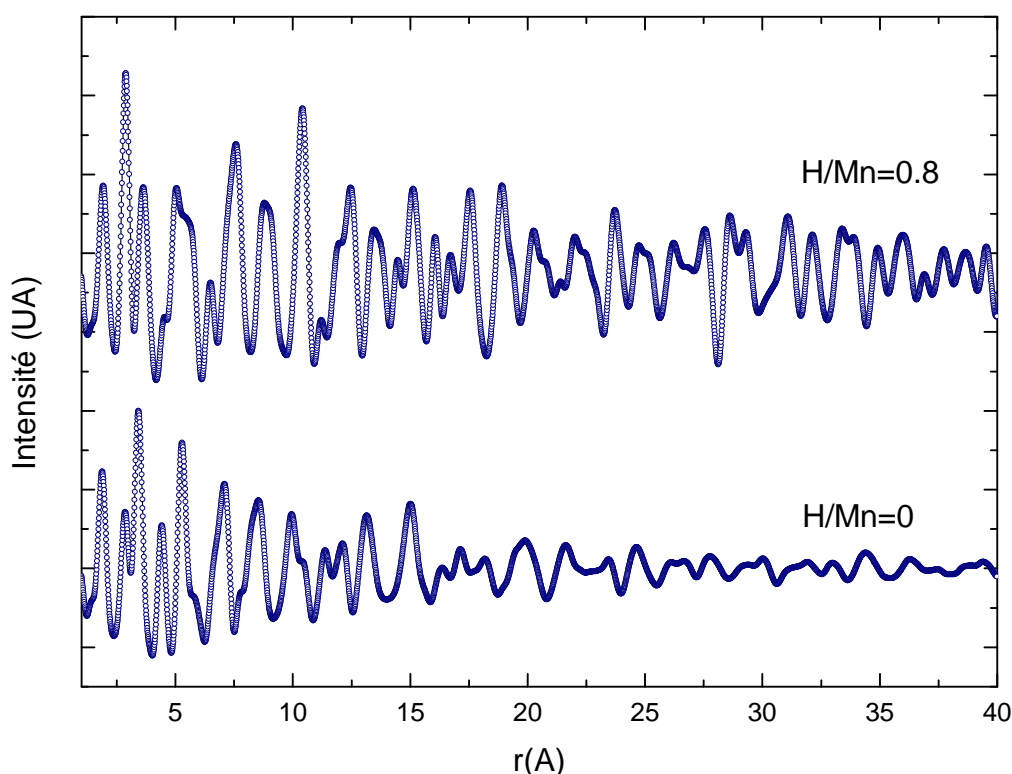


**Figure VI-8 : PDF expérimentales des piègeurs à différents degrés de saturation. La valeur de  $H/Mn_{CPG}$  est indiquée au dessus à droite de chaque PDF**

Les PDF expérimentales sont représentées sur la Figure VI-8. Le pic à environ 1.9 Å correspond majoritairement à la distance entre O et Mn dans la liaison Mn-O de l'octaèdre  $MnO_6$ . Il s'agit du pic qui évolue le moins en fonction de la teneur en hydrogène. Notons ici que la distorsion par effet Jahn-Teller de l'octaèdre  $MnO_6$  des variétés H 1x1 et H 2x1 conduit à des variations de distances qui sont beaucoup trop faibles pour être observées compte tenu de la résolution en  $r$  de notre expérience. De plus ces faibles variations de distances sont masquées par la contribution, certes faible à ces valeurs, des phases  $Ag_2O$  et  $Ag_2CO_3$ . Il est

difficile de faire des commentaires sur l'évolution des différents pics que la  $G(r)$  à cause des contributions des différents phases intervenantes. Cependant, nous pouvons nous rendre compte que l'amortissement est beaucoup moins important pour  $H/Mn=0.8$  (Figure VI-9).

Certains auteurs [5,6] affirment qu'après insertion de H dans  $MnO_2$ , il y aurait une perte du micromaillage impliquant un regain de l'ordre à longue distance. Cette perte de micromaillage semble peu probable puisqu'elle impliquerait la rupture et la reconstruction de liaisons Mn-O. Ce point sera abordé ultérieurement.

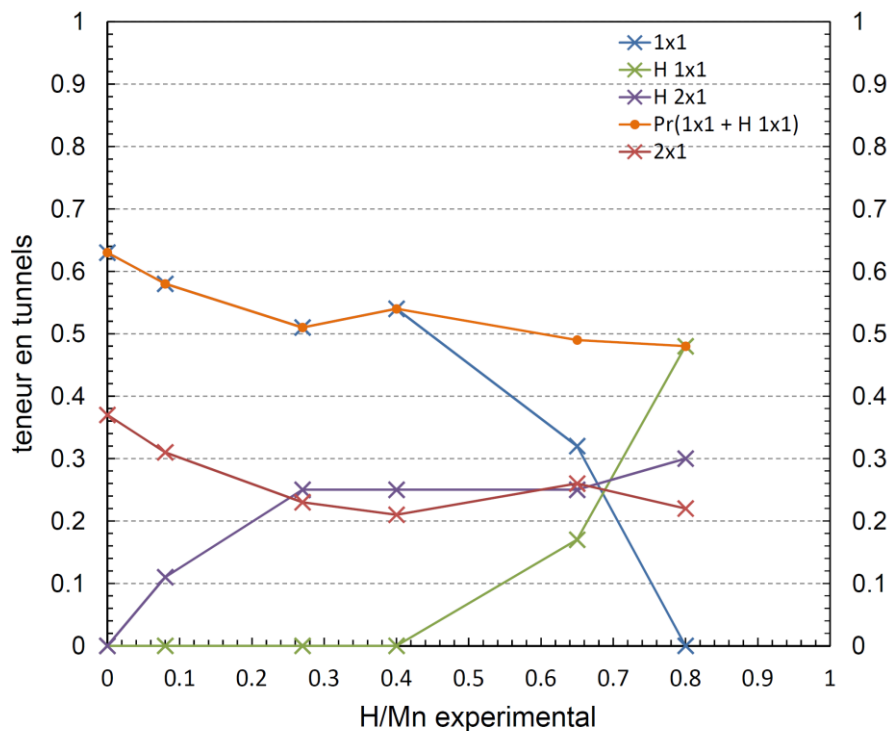


**Figure VI-9 : PDF expérimentales des piègeurs neuf et à un taux de protonation  $H/Mn_{CPG} = 0.80$  de 1 à 40 Å**

Le résultat des affinements est donné dans le Tableau VI-2. Ce tableau regroupe les valeurs calculées pour les teneurs en tunnels 1x1, 2x1, H 1x1 et H 2x1 et teneurs massiques des espèces à l'argent. La valeur Pr du tableau correspond à la somme des teneurs en tunnels 1x1, vides et hydrogénés. En théorie, la valeur de Pr ne devrait pas varier au cours du piégeage car il n'y a aucune raison de casser ou de former de nouveaux tunnels 1x1 lors de l'insertion de l'hydrogène dans les tunnels. Les valeurs de H/Mn calculées par affinement de la PDF (désignée par  $H/Mn_{pdf}$ ) et de Ag/Mn calculées sont également indiquées. En plus du Tableau VI-2, les évolutions de la quantité de tunnels et de la teneur en espèces à l'argent en fonction de la saturation du piègeur sont tracées sur les Figure VI-10 et Figure VI-11 respectivement.

**Tableau VI-2 : Résultats des affinements des PDF à divers taux en hydrogène.  $H/Mn_{cpG}$  correspond à la teneur déterminée par les analyses chromatographiques et  $H/Mn_{pdf}$  à la teneur déterminée par affinement de la  $G(r)$**

$H/Mn_{cpG}$	$H/Mn_{pdf}$	1x1	2x1	H 1x1	H 2x1	Pr	$Ag_2CO_3$	Ag	Ag/Mn
0	0	0.63	0.37	0	0	0.63	0.197	0	0.15
0.08	0.15	0.58	0.31	0	0.11	0.58	0.146	0.010	0.12
0.27	0.34	0.51	0.23	0	0.25	0.51	0.110	0.023	0.10
0.4	0.35	0.54	0.21	0	0.25	0.54	0.059	0.039	0.08
0.65	0.5	0.32	0.26	0.17	0.25	0.49	0.048	0.057	0.08
0.8	0.78	0	0.22	0.48	0.3	0.48	0	0.123	0.11

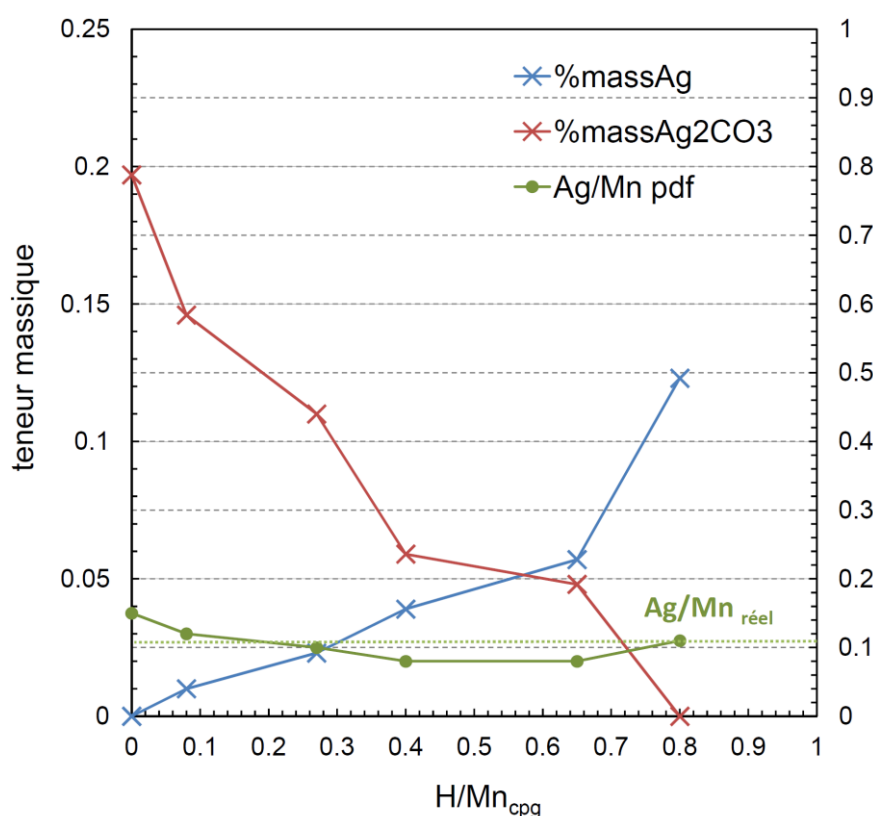


**Figure VI-10 : Evolution de la teneur en tunnels dans le piègeur en fonction de la saturation en hydrogène**

La Figure VI-10 et le Tableau VI-2 montrent que dès  $H/Mn_{CPG} = 0.08$ , la teneur en tunnels H 2x1 augmente alors que la teneur en tunnels 2x1 diminue. La teneur en tunnels 1x1 diminue légèrement alors que la teneur en tunnels H 1x1 reste nulle. La valeur Pr diminue légèrement. Jusqu'à la saturation  $H/Mn_{CPG} = 0.40$  la teneur en H 2x1 continue d'augmenter tandis que la teneur en H 1x1 reste nulle. La valeur de Pr reste à peu près constante. Après la saturation  $H/Mn_{CPG} = 0.40$  la teneur en H 1x1 augmente fortement tandis que la teneur en 1x1 diminue fortement de manière symétrique, jusqu'à devenir nulle à  $H/Mn_{CPG} = 0.80$ . Dans le domaine  $H/Mn_{CPG} = 0.40$  à  $H/Mn_{CPG} = 0.80$ , les teneurs en H 2x1 et 2x1 sont constantes, tout comme la valeur de Pr. Cette évolution montre que les tunnels 2x1 sont insérés dans un premier temps, suivi de l'insertion dans les tunnels 1x1. Compte tenu de la quantité importante de phases affinées dans le modèle, nous pouvons nous poser la question de la réalité physique d'un tel résultat concernant l'évolution de Pr. Nous noterons également que dans l'affinement du



piégeur  $H/Mn=0.65$ , 6 phases ont été affinées, or le programme n'accepte que 5 phases dans le modèle. Pour cela nous avons réalisé l'affinement avec les phases 1x1, 2x1, H 1x1, H 2x1 et Ag, puis en remplaçant Ag par  $Ag_2CO_3$ . Cette procédure dans laquelle nous introduisons Ag d'une part et  $Ag_2CO_3$  d'autre part a été réalisée par itérations successives. Elle peut conduire à des valeurs correctes à la seule condition qu'il n'y ait aucune corrélation entre les taux massiques des deux phases. Dans ces deux affinements les teneurs en tunnels sont assez proches et les teneurs affichées dans le Tableau VI-2 proviennent de l'affinement avec les phases 1x1, 2x1, H 1x1, H 2x1 et Ag. Il s'agit donc de valeurs approchées pour  $H/Mn_{CPG} = 0.65$ , mais qui rendent bien compte du processus d'insertion de H dans  $MnO_2$ .



**Figure VI-11 : Evolution de la teneur massique en Ag et  $Ag_2CO_3$  ainsi que du rapport  $Ag/Mn_{pdf}$  en fonction de la teneur en hydrogène du piègeur.  $Ag/Mn$  réel correspond au rapport initial d'après les quantités de  $MnO_2$  et  $Ag_2O$  introduite lors de la préparation du piègeur.**

La Figure VI-11 montre que la teneur en  $Ag_2CO_3$  diminue pour laisser place à l'argent métal suite à sa réduction en fonction de du taux d'hydrogène dans le piègeur. Cela indique que le promoteur est réduit progressivement au cours du piégeage. Il est également remarquable que le rapport  $Ag/Mn$  calculé par analyse PDF pour chaque piègeur stagne autour de la valeur expérimentale 0.11. S'écarte de cette valeur celle trouvée pour  $H/Mn=0$ . Mais il faut noter que pour cet échantillon, un petit pic attribuable à  $Ag_2O$  est visible en DRX classique alors que l'analyse PDF conduit à une valeur nulle pour cette phase. La quantité d' $Ag_2CO_3$  s'en trouve vraisemblablement affectée, ce qui montre les limites de notre modèle

à quantifier certaines phases très minoritaires, présentes à la hauteur de quelques pourcents. Globalement, le bilan en espèce argent est correct tout au long des modélisations.

Si nous nous intéressons aux performances du piègeur en fonction de la consommation du promoteur, nous nous rendons compte qu'à  $H/Mn_{CPG} = 0.80$ , le piègeur devient quasi inefficace (piégeage très lent, mille heures pour un piégeage d'hydrogène équivalent à un  $\Delta H/Mn$  d'à peine 0.05). Cela coïncide au moment où tout le promoteur  $Ag_2CO_3$  a été consommé. La teneur optimale en promoteur serait donc supérieure à celle déterminée empiriquement lors du Chapitre IV. Cette teneur optimale aurait pour but de permettre la dissociation de toutes les molécules d'hydrogène susceptibles de pouvoir être insérées dans  $MnO_2$  jusqu'à saturation totale. Cette teneur optimale en promoteur peut être déterminée en traçant l'évolution de la teneur en  $Ag_2CO_3$  en fonction de  $H/Mn$ . Nous voyons sur la Figure VI-12 que l'évolution de la teneur en promoteur en fonction de  $H/Mn_{CPG}$  peut être représentée par une évolution linéaire. La teneur optimale en promoteur impliquerait un passage par la droite au point (1 ; 0) signifiant que tout le promoteur ait été consommé lorsque nous atteignons la saturation totale du piègeur. Si nous considérons une réactivité du promoteur vis-à-vis de  $H_2$  peu différente en fonction de sa teneur, alors il suffit de tracer la droite passant par le point (1 ; 0) et ayant le même coefficient directeur que la régression du piègeur étudié. Cela conduit à une teneur massique optimale de 22% en  $Ag_2CO_3$ , soit une teneur en  $Ag_2O$  de 19.2% initialement présente lors de la préparation du piègeur. Le même raisonnement fait avec l'évolution en fonction de  $H/Mn_{PDF}$  mène à 21.2% en  $Ag_2O$ . La teneur optimale est donc très proche de 20% en masse d' $Ag_2O$  initialement introduit. Il est possible que le protocole de synthèse soit affecté par cette teneur plus importante en  $Ag_2O$  introduit. En effet le mélange sous eau aux ultrasons pourrait nécessiter plus de temps pour convertir l'ensemble de l'oxyde d'argent en carbonate d'argent.

Le calcul de la teneur en promoteur par analyse PDF nous a donc permis de mieux comprendre le rôle du promoteur dans la saturation du piègeur. Nous n'avons cependant pas pu tester la teneur optimale théorique déterminée. Il est cependant certain que cette teneur optimale permettra d'atteindre la saturation totale du piègeur plus rapidement que la teneur actuellement utilisée.

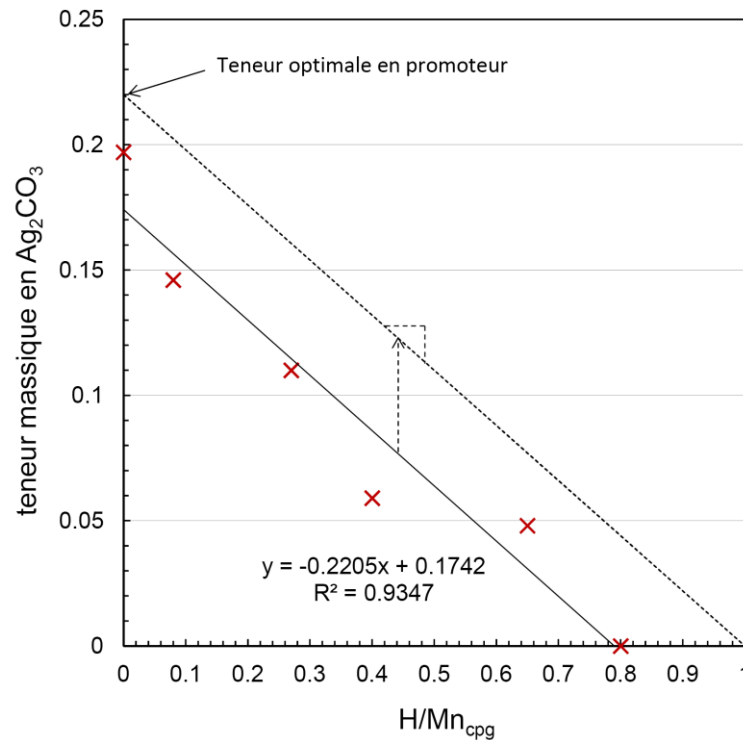


Figure VI-12 : Détermination graphique de la teneur optimale en promoteur permettant une saturation totale en hydrogène du piègeur

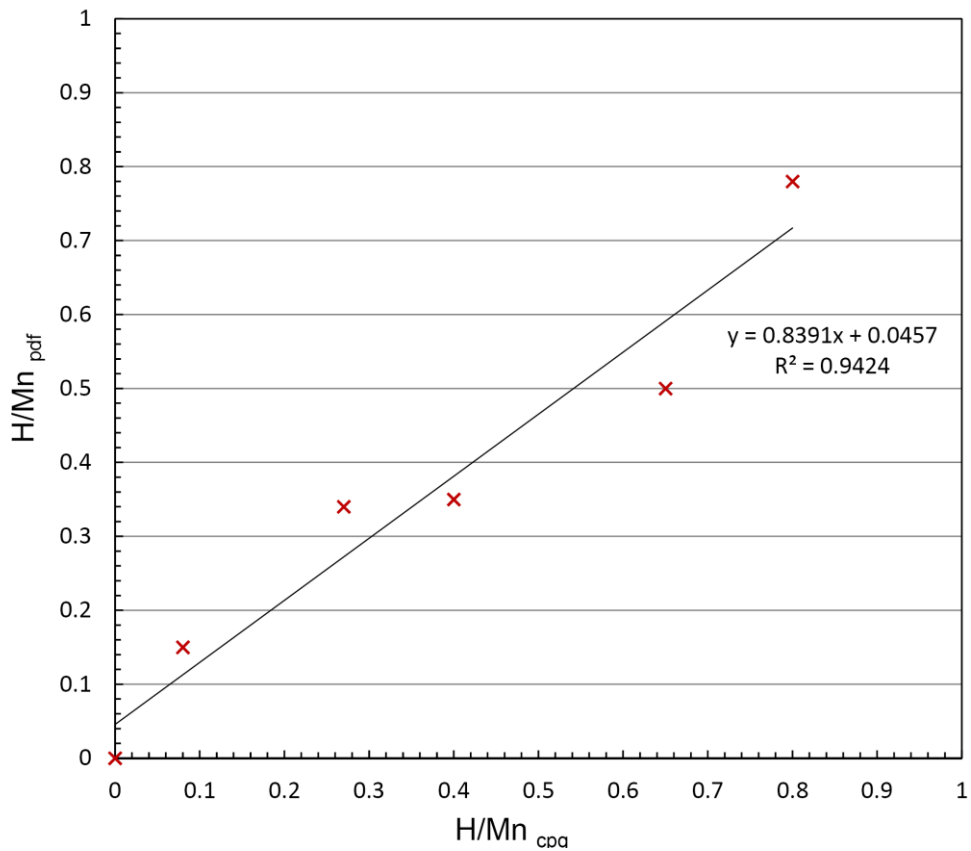


Figure VI-13 : Corrélation entre les valeurs déterminées expérimentalement de  $\text{H}/\text{Mn}$  ( $\text{H}/\text{Mn}_{\text{cpg}}$ ) et les valeurs de  $\text{H}/\text{Mn}$  calculées par analyse PDF ( $\text{H}/\text{Mn}_{\text{pdf}}$ )

Concernant les valeurs de H/Mn calculées à partir des PDF (désignées par  $H/Mn_{pdf}$ ), nous voyons dans le Tableau VI-2 qu'elles sont proches des valeurs déterminées expérimentalement par prélèvements de gaz ( $H/Mn_{CPG}$ ). A ce titre, la Figure VI-13 représente le tracé de  $H/Mn_{CPG}$  en fonction de  $H/Mn_{pdf}$ . Concernant le point à  $H/Mn_{CPG} = 0.08$ , la valeur calculée par PDF est de  $H/Mn_{PDF} = 0.15$ . Il est normal de trouver une valeur si élevée par rapport à la valeur attendue car pour calculer cette valeur, il avait été considéré que tout le promoteur était réduit en Ag. Or nous avons vu sur la Figure VI-11 que le promoteur est réduit progressivement. Notons que le point à  $H/Mn_{CPG} = 0.65$  s'écarte notablement de la droite tracée. Cet échantillon est l'un des plus difficiles à modéliser par PDF du fait de la présence simultanée de 6 phases (cf. remarque précédente). Il est donc tout à fait possible que le taux  $H/Mn_{PDF}$  soit largement sous-estimé. En ce qui concerne les points à  $H/Mn_{CPG} = 0.27$  et  $H/Mn_{CPG} = 0.40$ , ils correspondent à deux échantillons dont nous avons vu au Chapitre V que leur constante de Curie était très proche. Nous pouvons constater ici, bien que le taux de piégeage soit différent par mesure macroscopique (0.27 et 0.40 respectivement par chromatographie en phase gaz), que le taux d'hydrogène piégé dans la structure  $MnO_2$  (0.34 et 0.35 respectivement) est trouvé quasi-identique par analyse PDF. Ce résultat est en très bon accord avec le taux de réduction du manganèse vu au travers de la mesure de la constante de Curie et impliquerait donc un piégeage sous une autre forme que semble soutenir des taux de  $Ag_2CO_3$  et Ag très différents dans les deux matériaux : respectivement 0.11 et 0.023 pour  $H/Mn = 0.27$  et 0.059 et 0.039 pour  $H/Mn = 0.40$ . Une expérience de piégeage complète serait à refaire pour la teneur  $H/Mn = 0.40$  qui correspond au point décalé sur la relation constante de Curie/ $H/Mn_{cpg}$ .

Pour rester dans l'interprétation des mesures de constante de Curie, il faut noter que les calculs effectués au Chapitre V faisaient appel à la consommation d'une partie de l'hydrogène par la réaction  $Ag_2O + H_2 \rightarrow H_2O + 2Ag$ . Comme nous venons de montrer que le piègeur ne contient pratiquement plus d' $Ag_2O$  mais  $Ag_2CO_3$ , il conviendrait de reprendre le modèle en considérant cette fois qu'une partie de  $H_2$  est consommée, non pas par  $Ag_2O$ , mais par  $Ag_2CO_3$ . Cependant les écarts de masse volumiques entre ces deux espèces conduisent à des variations de moment magnétique négligeables (respectivement  $1.47 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.402 \cdot 10^{-3}$  et  $0.975 \cdot 10^{-3}$  emu pour d' $Ag_2CO_3$ ,  $Ag_2O$  et Ag) qui ne vont pas avoir d'incidence sur les calculs préalables (variation de 1.6% des valeurs de C).

### 2.3. Proposition d'un mécanisme réactionnel

Grâce à toutes les modélisations que nous venons de décrire dans le paragraphe précédent, nous sommes en mesure de proposer un mécanisme réactionnel du piégeage de l'hydrogène. De prime abord le promoteur n'est donc plus  $Ag_2O$  mais  $Ag_2CO_3$ . Nous avons montré qu'il est réduit au fur et à mesure que le piègeur se sature en hydrogène. Cela signifie qu'une partie

de l'hydrogène sert à la réduction du carbonate d'argent, mais cela signifie aussi que sans carbonate d'argent, l'insertion de l'hydrogène n'a pas lieu. Il y a donc une compétition entre l'effet catalytique d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sur la dissociation de H<sub>2</sub> et sa réduction par H<sub>2</sub>. Par ailleurs nous noterons l'intérêt de la synthèse in-situ d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lors de la préparation du piègeur, permettant d'obtenir des tailles de cristallites très petites, d'une trentaine d'Angstrom et un contact intime entre MnO<sub>2</sub> et Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui se forme à sa surface. Cependant nous ne savons pas si la dissociation de l'hydrogène est le résultat de la petite taille des particules d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou simplement un effet catalytique spécifique lié à la nature chimique de ce promoteur. Nous pouvons néanmoins affirmer que la réduction d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en Ag doit mener à la formation de CO<sub>2</sub> car les ions carbonates disparaissent après réduction de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme nous l'avons vu par IRTF en réflexion. Cette partie du mécanisme concernant l'effet de l'hydrogène sur Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> correspond à l'étape 1 du mécanisme dans la Figure VI-14.

D'après les résultats d'analyses PDF le processus d'insertion dans MnO<sub>2</sub> est le suivant :

- Insertion prioritaire dans les tunnels 2x1 de la nsutite (Etape 2 de la Figure VI-14)
- Remplissage partiel des tunnels 2x1 jusqu'à déformer les tunnels 1x1 adjacents par effet Jahn-Teller (Etape 3 de la Figure VI-14)
- Insertion préférentielle dans les tunnels 1x1 déformés jusqu'à saturation totale (Etape 4 de la Figure VI-14)
- Nous pouvons imaginer qu'une fois les tunnels 1x1 entièrement saturés, l'hydrogène supplémentaire s'insère de nouveau dans les tunnels 2x1 encore vides.
- Le produit final de piégeage est une intercroissance de tunnels H 1x1 et H 2x1 correspondant à la phase δ-MnOOH décrite par Maskell *et al.* [7].

Ce mécanisme proposé est similaire à celui de Chabre et Pannetier dans le cas de l'insertion électrochimique de H dans MnO<sub>2</sub> [3]. Dans notre cas nous observons l'insertion d'hydrogène dans les tunnels 1x1 avant la saturation totale en hydrogène des tunnels 2x1. Ceci n'avait pas été décrit par Chabre et Pannetier.

Si le mécanisme de piégeage semble maintenant acquis, il n'en reste pas moins un point à élucider quant à la formation d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lors de la préparation initiale du piègeur. En effet Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se forme lorsque l'on mélange Ag<sub>2</sub>O en présence de MnO<sub>2</sub>, en solution et par traitement aux ultrasons alors que la même expérience conduite en l'absence de MnO<sub>2</sub> montre la conservation d'Ag<sub>2</sub>O initial. Faut-il y voir un effet catalytique de MnO<sub>2</sub> sur la formation d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou s'agit-il simplement du pH de la solution qui devient basique en présence de ce matériau ? Des expériences préliminaires montrent que la variété allotropique de MnO<sub>2</sub> semble ne pas avoir d'influence sur la formation du carbonate et montrent que le pH passe de 5.6 à 9.5 lorsqu'on ajoute Ag<sub>2</sub>O à une suspension aqueuse de MnO<sub>2</sub>. L'effet catalytique est donc peu probable et nous a amené à plutôt retenir un effet de pH.

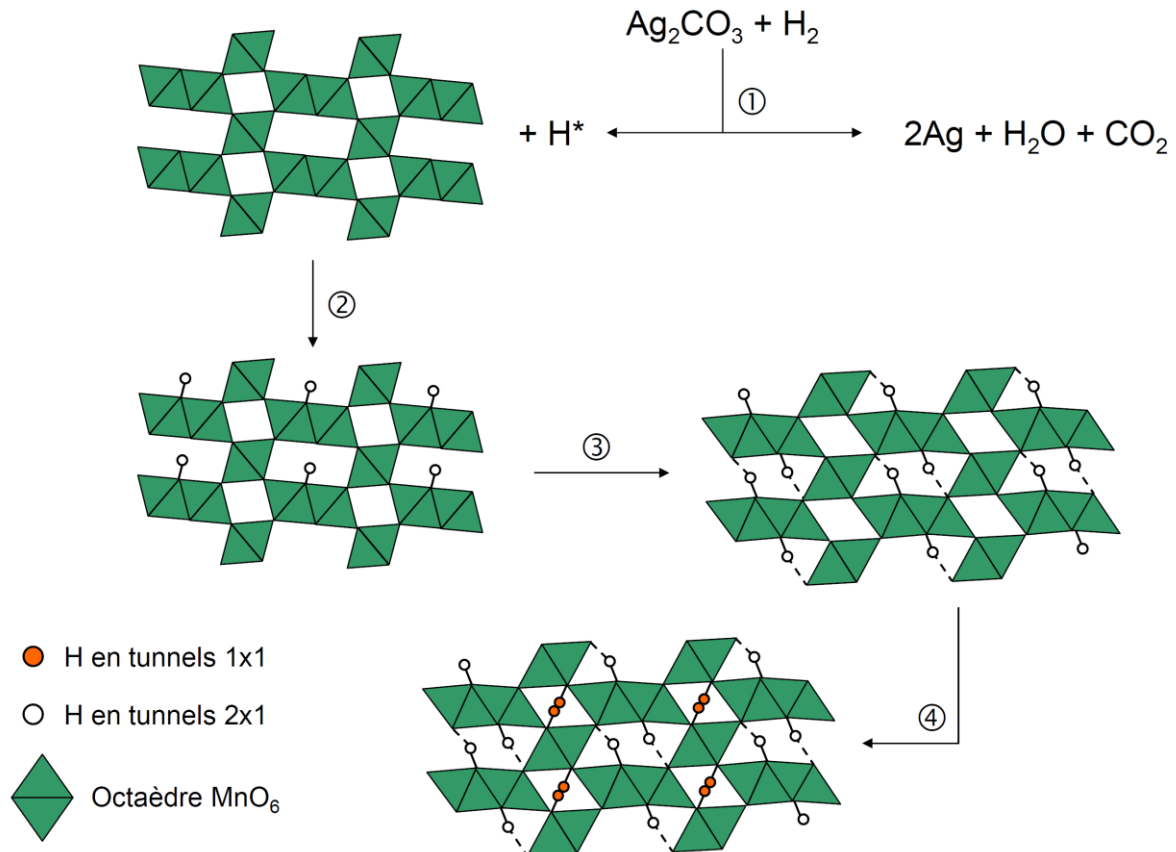


Figure VI-14 : Mécanisme de piégeage de l'hydrogène à l'aide du piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . L'espèce  $\text{H}^*$  correspond à l'espèce hydrogène activée depuis  $\text{H}_2$  pour l'insertion dans les tunnels de la nsuite.

## 2.4. Piégeur recyclé

Dans le chapitre précédent nous avons montré qu'il est possible de recycler le piègeur en le chauffant sous air à  $150^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours. Nous l'avons démontré en réalisant une expérience de piégeage après recyclage, mais également à l'aide d'une analyse DRX montrant que le diffractogramme du piègeur recyclé correspondait en tous points avec le diffractogramme du  $\text{MnO}_2$  de départ. L'espèce à l'argent recyclée n'avait pas pu être mise en évidence car le diffractogramme était exempt de pics de Bragg appartenant à une telle phase. Nous sommes maintenant en mesure de l'identifier grâce à l'analyse PDF, mais aussi de comparer les PDF du piègeur initial et du piègeur recyclé (Figure VI-15). Nous remarquons que ces deux PDF sont quasiment identiques, cela confirmerait donc la régénération du piègeur. La modélisation de la PDF du piègeur recyclé à l'aide des phases 1x1, 2x1, H 1x1, H 2x1,  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  a été réalisée afin de vérifier si le piègeur contient encore des phases hydrogénées, et surtout s'il contient un oxyde d'argent nanométrique ou le carbonate d'argent initialement présent dans le piègeur. Le résultat de la modélisation montre qu'il n'y a plus aucun tunnel hydrogéné dans la structure du  $\text{MnO}_2$  « recyclé », mais également que la quantité de tunnels 1x1 est de 63% et que celle de 2x1 est de 37%, c'est-à-dire exactement les

mêmes que le piègeur initial précédemment analysé. Nous montrons donc que la partie  $\text{MnO}_2$  a été entièrement régénérée. Concernant le promoteur le résultat de la modélisation indique qu' $\text{Ag}_2\text{O}$  n'a pas été reformé lors du chauffage sous air, et que l'argent se retrouve contre toute attente sous la forme  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  à la hauteur de 15.2% en masse avec une taille de cristallite de 43 Å. Il est remarquable de voir que la teneur massique en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  correspond exactement à celle attendue si l'on considère que l'argent est exclusivement sous cette forme. En effet, souvenons-nous que lors de la modélisation du piègeur initial, la teneur en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  était de 19.7%. Cette valeur un peu haute de la teneur en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  avait été attribuée à la faible teneur en  $\text{Ag}_2\text{O}$  résiduel visible en DRX, mais présent en trop faible quantité pour être quantifiée par analyse PDF, induisant un biais dans la valeur d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  calculée. Or dans le cas du piègeur recyclé, il n'y a pas d' $\text{Ag}_2\text{O}$  visible par DRX, l'argent est donc uniquement sous la forme  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Nous pouvons donc supposer que la valeur calculée de la teneur en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  reflète pleinement la réalité, cette constatation corrobore l'hypothèse faite sur la teneur trop élevée de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans le piègeur initial. Par ailleurs, il est intéressant de voir qu' $\text{Ag}_2\text{O}$  ne s'est pas reformé lors de la régénération du piègeur, cela signifie que  $\text{Ag}_2\text{O}$  est, là encore, moins stable que  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en présence de  $\text{MnO}_2$ . La taille de cristallite d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est également très proche de celle déterminée dans le cas du piègeur initial (35 Å). Le piègeur régénéré est donc quasi identique au piègeur initial.

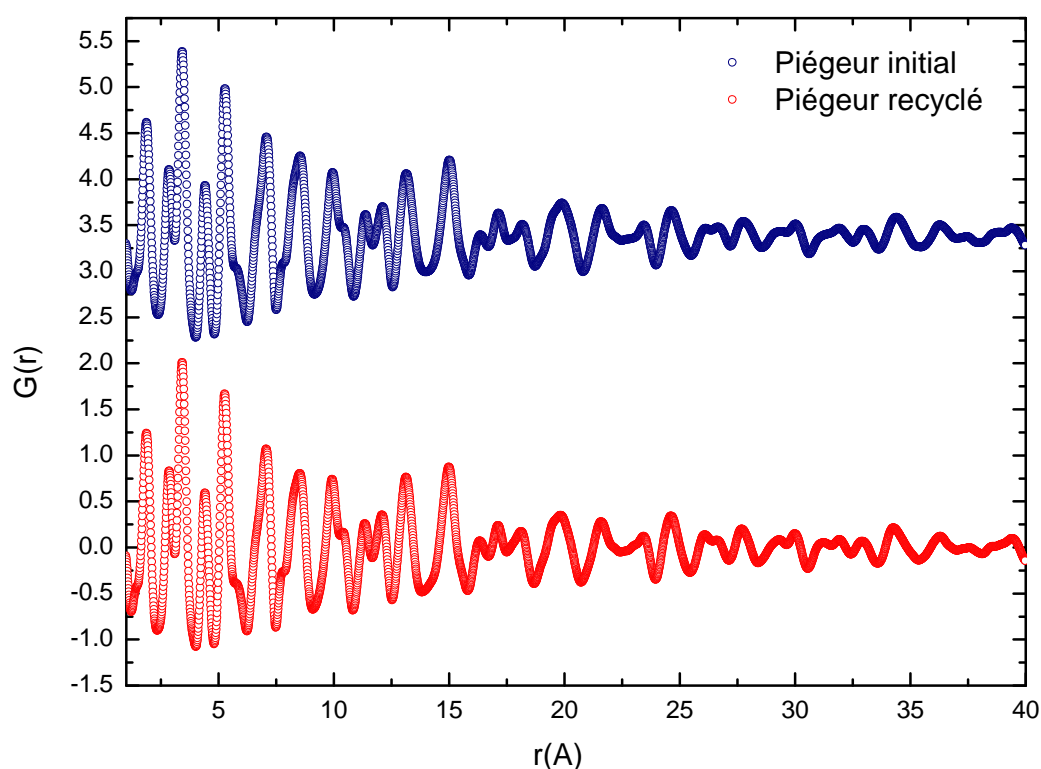


Figure VI-15 : Comparaison des PDF du piègeur initial avec le piègeur recyclé

Qu'en est-il de la perte du micromaclage évoqué précédemment qui a déjà été mise en évidence lors de l'insertion chimique du proton dans  $\text{MnO}_2$  dans la littérature [5,6] ? Cette

perte du micromaclage serait à l'origine d'un regain de l'ordre à longue distance lors de l'insertion de H dans  $\text{MnO}_2$ , donc un amortissement amoindri de la PDF à haute distance interatomique, ce que nous avons effectivement observé sur l'échantillon  $\text{H/Mn}_{\text{CPG}} = 0.80$ . S'il y avait eu perte du micromaclage, le piègeur recyclé devrait garder un ordre à longue distance, ce qui n'est pas observé sur la Figure VI-15 où l'on voit bien le même amortissement après 15 Å. Il est difficile d'imaginer que des liaisons se cassent lors de la perte du micromaclage et se reforment à l'identique une fois le piègeur régénéré sous air.

Il est donc légitime de se demander d'où vient l'amortissement de la PDF et pourquoi il diminue à fort taux d'insertion. L'hypothèse que nous avançons est qu'initialement, l'oxyde de manganèse pourrait posséder une très faible quantité d'hydrogène pré-inséré dans les tunnels. Cette présence d'hydrogène est alors suffisante pour créer des distorsions Jahn-Teller locales et perturber l'ordre à longue distance (15 Å environ) dans le matériau, entraînant la perte de cohérence dans la direction des tunnels. C'est pourquoi lors de l'insertion de l'hydrogène dans le matériau nous observons un regain d'ordre à longue distance, surtout à fort  $\text{H/Mn}$ , où la présence des distorsions n'est plus locale, mais présente dans quasiment tout le matériau sur un domaine allant jusqu'à 40 Å au moins. Cela expliquerait également pourquoi lors du recyclage nous avons la même PDF que celle du piègeur initial : une faible quantité de protons induisant cette perte de cohérence se serait « désinsérée » et conduirait donc au même désordre observé initialement.

### 3. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'analyse de fonctions de distributions de paires. Cette technique dérivée de la diffraction des rayons X, permettant de visualiser les distances interatomiques d'un matériau, a été d'une importance capitale dans la détermination du mécanisme de piégeage dans  $\text{MnO}_2$  et également dans la mise en évidence de l'espèce à l'argent initialement présente dans le matériau.

Nous avons d'abord consacré le début de ce chapitre à la modélisation de  $\text{MnO}_2$ . Ce matériau constitué d'une intercroissance de deux phases n'avait jamais été étudié par analyse PDF et il nous a fallu déterminer un modèle capable de rendre compte du matériau réel. Pour cela la modélisation de l'intercroissance a été réalisée à l'aide de deux phases : les phases en tunnels  $1 \times 1$  et en tunnels  $2 \times 1$ . Nous avons effectivement montré que ce modèle permet de quantifier les tunnels dans le matériau en accord avec les calculs empiriques de Pr de Chabre et Pannetier. Ce modèle une fois validé, nous avons pu nous attaquer à la modélisation du piègeur initial, et à fort taux en hydrogène.

L'analyse PDF du piègeur initial et à très fort taux en hydrogène nous a montré que, bien qu'une partie de l'oxyde d'argent ait disparu avant même que le piégeage n'ait lieu, celui-ci se retrouve sous forme d'argent métal après piégeage de l'hydrogène. Il y a donc un manque



en espèce à l'argent initial que nous avons su mettre en évidence. C'est par le biais de diverses modélisations de PDF qu' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  a été déterminé comme étant l'espèce initialement présente dans le piègeur, remplaçant donc quasi totalement  $\text{Ag}_2\text{O}$ . La présence de ce carbonate avant piégeage a pu être mise en évidence par IRTF en réflexion, tout comme sa disparition après piégeage en adéquation avec la formation exclusive d'argent métal. A ce stade du chapitre nous ne sommes donc plus en présence d'un piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  mais d'un piègeur  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . La suite de notre travail a donc ensuite été consacrée à l'étude de l'ensemble des piègeurs à différents H/Mn par analyse PDF afin de déterminer un mécanisme de piégeage.

La modélisation des piègeurs à différents H/Mn a montré que l'insertion de l'hydrogène se fait prioritairement dans les tunnels 2x1 de  $\text{MnO}_2$ , puis par déformation Jahn-Teller des octaèdres  $\text{MnO}_6$ , préférentiellement dans les tunnels 1x1 de la structure jusqu'à saturation totale de ces tunnels. N'ayant pas eu de matériaux à un taux en hydrogène supérieur à 0.80, il n'a pas été possible de vérifier qu'à partir de cette valeur les protons supplémentaires allaient s'insérer dans les tunnels 2x1 disponibles. Nous avons également observé dans cette partie que le carbonate d'argent est réduit progressivement en fonction de H/Mn. Nous avons noté que la perte d'activité du piègeur à fort H/Mn correspond au moment où le carbonate est entièrement réduit en argent. La teneur optimale en promoteur a ainsi été déterminée suite à cette observation. Elle est de 22% en masse d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  correspondant à 19.2% d' $\text{Ag}_2\text{O}$  introduit lors de la préparation du piègeur.

Pour finir nous avons vu dans ce chapitre que le piègeur recyclé est en tout point identique au piègeur initial du point de vue de leur PDF. Cette similarité du piègeur recyclé avec le piègeur initial nous a permis d'exclure le phénomène de perte de micromaillage en fonction de l'insertion de H comme cela a été avancé dans la littérature. En effet cela impliquerait la destruction et la création de liaisons pour conduire à la perte du micromaillage, mais aussi que le piègeur recyclé possède la même structure que le piègeur initial, c'est-à-dire qu'une reformation du micromaillage à l'identique ait lieu lors de la régénération. Nous avons avancé l'hypothèse de la présence d'une faible quantité de protons pré-insérés induisant un désordre local (cohérence sur 15 Å) dans  $\text{MnO}_2$  pour expliquer l'amortissement des PDF à faible H/Mn.

Nous avons donc mis en évidence quatre points cruciaux dans ce chapitre : la possibilité de modéliser une intercroissance par un mélange de phases, la présence de carbonate d'argent à la place d'oxyde d'argent dans le piègeur, le mécanisme d'insertion de l'hydrogène dans la nsutite et finalement l'absence de perte de micromaillage comme annoncé dans la littérature.

## 4. Bibliographie

- [1] C.L. Farrow, P. Juhas, J.W. Liu, D. Bryndin, E.S. Božin, J. Bloch, T. Proffen, S.J.L. Billinge, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 335219.
- [2] T. Egami, S.J.L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*, Pergamon Pr, 2003.
- [3] Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 1-130.
- [4] Guide d'utilisation de PDFGui, <http://www.diffpy.org/doc/pdfgui/pdfgui.html>
- [5] L.A.H. MacLean, F.L. Tye, *Journal of Solid State Chemistry* 123 (1996) 150-160.
- [6] J. Fitzpatrick, L.A.H. MacLean, D.A.J. Swinkels, F.L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1996) 243-253.
- [7] W.C. Maskell, J.E.A. Shaw, F.L. Tye, *Electrochimica Acta* 26 (1981) 1403-1410.



# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## **ET PERSPECTIVES**



## Le rappel de la problématique

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur le piégeage de l'hydrogène gazeux à l'aide d'un piègeur défini comme étant un mélange  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ . L'application envisagée (piégeage dans un colis de déchets radioactifs) constitue un défi technologique tant les contraintes liées à ce milieu sont nombreuses et peuvent sembler antinomiques. En effet, le piégeage de l'hydrogène se doit d'être irréversible malgré la température élevée que peut atteindre le colis (150 °C), la formation d'eau potentiellement radiolysable (donc contribuant à régénérer  $\text{H}_2$ ) doit être évitée, le piègeur doit être stable sous irradiation et enfin, la possibilité de recyclage du piègeur après utilisation était souhaitée. Comme nous l'avons montré au cours de cette étude, un « candidat » répondant à l'ensemble de ces critères a pu être trouvé alors que, dans un premier temps, toutes les techniques de caractérisations structurales du piègeur s'avéraient inefficaces.

## Les acquis

Ces acquis sont de deux ordres : d'une part la nature du piègeur, et d'autre part la validation de la technique de caractérisation par analyse de Fonction de Distribution de Paires (PDF).

Concernant la nature du piègeur, nous nous sommes focalisés sur l'influence de la variété allotropique de  $\text{MnO}_2$ . Ce sont ainsi six phases différentes qui ont été testées, dont certaines à valence mixte  $\text{Mn}^{\text{III-IV}}$ , comme la cryptomelane, la pyrolusite et  $\lambda\text{-MnO}_2$  et d'autres à valence  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  comme la ramsdellite, la pyrolusite et la nsutite. Les meilleures performances ont été obtenues pour les matériaux à valence IV puisqu'offrant une capacité de réduction du manganèse supérieure. Plus précisément, c'est la nsutite, intercroissance aléatoire de ramsdellite (tunnels 2x1) et de pyrolusite (tunnels 1x1), qui s'est avérée être la plus performante. Les performances les meilleures sont obtenues avec les phases présentant le plus fort taux de micromaclage (Tw) et la plus faible intercroissance (Pr). Pour des raisons d'approvisionnement en quantité suffisante afin de faire une étude comparative des différents piègeurs à base de nsutite sur le même lot initial, c'est une nsutite commerciale qui a été retenue, bien que ses paramètres Pr et Tw s'écartent des valeurs idéales. Rappelons ici que ces teneurs idéales en Pr et Tw sont basées uniquement sur les performances de piégeage mais que la prise en compte de la possibilité de recycler le piègeur après usage amènerait à s'en écarter notablement (formation de cryptomelane, moins performante, lors de chauffage sous air). Le piégeage de l'hydrogène par un mécanisme de chimisorption a pu être clairement déterminé par la mise en évidence de la réduction du manganèse au cours du processus, d'une part par magnétométrie et, d'autre part par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

transmis. Ces résultats ont été pleinement validés par analyses PDF où un modèle simplifié de l'intercroissance pyrolusite/ramsdellite par un simple mélange de phases a permis de conclure en la formation d'une intercroissance de deux variétés d'oxohydroxydes (la groutite et la manganite) au cours du piégeage.

Si les acquis concernant la partie «  $\text{MnO}_2$  » de notre piègeur sont maintenant bien recensés, n'oublions pas de mentionner un résultat essentiel concernant le précurseur à l'argent qui s'est avéré, au cours de l'étude, ne plus être un oxyde mais un carbonate de taille nanométrique. Bien réparti à la surface de l'oxyde de manganèse, le carbonate conduit ainsi à une dissociation de l'hydrogène au plus près du matériau d'insertion.

Outre la compréhension du piègeur lui-même, notre connaissance s'est grandement accrue au niveau des possibilités des analyses PDF au cours de cette étude où, après une phase importante de mise au point de la technologie à l'échelle du laboratoire, nous avons pu montrer la puissance de la modélisation d'une intercroissance de phases par un mélange conduisant à une analyse quantitative efficace.

## Les incertitudes et interrogations

Le premier point concerne le rôle de  $\text{MnO}_2$  sur la transformation d' $\text{Ag}_2\text{O}$  en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en milieu aqueux, puisqu'en son absence cette réaction n'a pas lieu. Le second point porte sur la morphologie en bâtonnets ou « whiskers » de l'argent métallique formé à partir d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  régulièrement dispersé à la surface de l'oxyde de manganèse. Le troisième point concerne la transformation d' $\text{H}_2$  en hydrogène capable de s'insérer dans  $\text{MnO}_2$ , bien qu'une dissociation de la molécule diatomique sur les nanoparticules d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  soit fort probable, il ne faut pas négliger le rôle de l'eau qui pourrait expliquer l'insertion d'un proton dans les tunnels. Ce point reste à éclaircir.

Enfin, une interrogation subsiste sur l'ordre de remplissage des tunnels  $2 \times 1$  et  $1 \times 1$  au cours du piégeage. En effet les modélisations PDF, comme mentionné dans le chapitre afférent, pour les fortes teneurs en hydrogène, font appel à un affinement par itération avec un nombre de phases variables dont les pourcentages pourraient ne pas être totalement décorrélés.

## Les perspectives

Elles concernent tout d'abord les expériences complémentaires qui pourraient être menées en ce qui concerne le piègeur et, notamment, sa tenue à l'irradiation. De même l'interaction du piègeur avec des gaz poisons tels que le monoxyde de carbone, la triméthylamine, le chlorure d'hydrogène ou le méthane devrait être testée, du fait de la présence potentielle de ces gaz en conditions réelles de transport. Des expériences sur la formation d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en

milieu aqueux et sa réduction conduisant à des « whiskers » seront aussi menées afin de mieux en cerner le mécanisme.

Enfin les travaux futurs s'orienteront aussi vers le développement de l'outil de caractérisation qu'est l'analyse PDF. Afin d'améliorer les modélisations pour tenir compte des intercroissances présentes dans  $\gamma\text{-MnO}_2$ , nous pourrions envisager d'utiliser un modèle plus sophistiqué que le simple mélange de deux phases, en introduisant dès le départ, un modèle d'intercroissance. Notons cependant que, dans ce cas, le taux d'intercroissance ferait partie intégrante du modèle qui perdrait ainsi son caractère prédictif. Nous proposons donc comme stratégie d'affinement de  $\gamma\text{-MnO}_2$  de procéder en deux étapes. La première, déjà utilisée dans ce travail consisterait donc à simuler une intercroissance par un mélange. Dans un deuxième temps, une intercroissance ordonnée faisant appel au taux déterminé à l'étape 1 serait modélisée et introduite dans l'affinement. Cette approche, bien qu'encore éloignée de la réalité (par son caractère ordonné) devrait permettre de mieux prendre en compte les distances interatomiques correspondant aux atomes impliqués dans les zones d'intercroissance. Notons que cette intercroissance ordonnée pourrait faire l'objet d'une relaxation structurale préalable par calcul de structure électronique dans le cadre d'une collaboration déjà initiée avec Mike Whangbo de l'université de Caroline du Nord aux États-Unis. Là encore, le modèle utilisé ne sera pas parfait puisque la taille des domaines respectifs de pyrolusite et de ramsdellite ne pourra pas être affiné comme c'était le cas dans le modèle « rustique » utilisé jusqu'à présent.





# ANNEXES



## 1. Annexe 1 : Description de la méthode de calcul de Pr et Tw

Les paramètres Pr et Tw correspondent au pourcentage de tunnels 1x1 et de micromaclage dans la nsutite. Pr est parfois appelé paramètre de De Wolff. Le calcul de ces paramètres est basé sur des observations empiriques réalisées par Chabre et Pannetier. La procédure décrite ce dessous se décompose en trois étapes : l'identification du diffractogramme de la nsutite analysée, le calcul de Tw, puis le calcul de Pr. L'ensemble des calculs est basé sur la position des pics de Bragg de la phase analysée. Pour plus de renseignements sur cette technique empirique il conviendra de se reporter à l'article de référence [1].

### 1.1. Identification du diffractogramme RX

Chabre et Pannetier différencient 4 types de diagrammes RX de la nsutite :

- Type I lorsque les doublets 221/240 et 002/061 sont clairement séparés.
- Type II lorsque les pics 221/240 ont fusionné mais que le diffractogramme montre encore les deux larges pics 002 et 061 dans la gamme  $64^\circ < 2\theta < 71^\circ$
- Type III ne montrant que deux larges pics symétriques dans la gamme de  $54^\circ$  à  $71^\circ$  ( $2\theta$ ). Une autre caractéristique des diagrammes de ce type est la quasi-disparition du pic 130, devenu très large et déplacé à un angle plus élevé de telle sorte qu'il est caché sous de le pic 021.
- Type IV, caractérisé par un premier doublet large 110/130 dont la séparation angulaire  $\Delta 2\theta$  est de  $7^\circ$  au lieu de  $12^\circ$  ou plus. Le reste de la configuration se compose d'un nombre limité de faibles et larges raies.

Un exemple de diffractogrammes d'après Chabre et Pannetier est donné sur la Figure VIII-1. Les raies de diffraction de référence correspondant à la ramsdellite y sont rapportées.

### 1.2. Calcul du paramètre Tw

Les opérations à effectuer diffèrent selon le diagramme de l'échantillon :

- Pour les diagrammes I :  

$$Tw (\%) = 100 - 68.17 * \Delta 2\theta$$
 avec  $\Delta 2\theta = \text{position}(240) - \text{position}(221)$
- Pour les diagrammes II et IV :  

$$Tw (\%) = 100 - 25.20 * \Delta 2\theta$$
 avec  $\Delta 2\theta = \text{position}(002) - \text{position}(061)$

- Pour le diagramme III le taux de micromaclage est supérieur à 80% et le diffractogramme ne permet pas de calculer la teneur exacte.

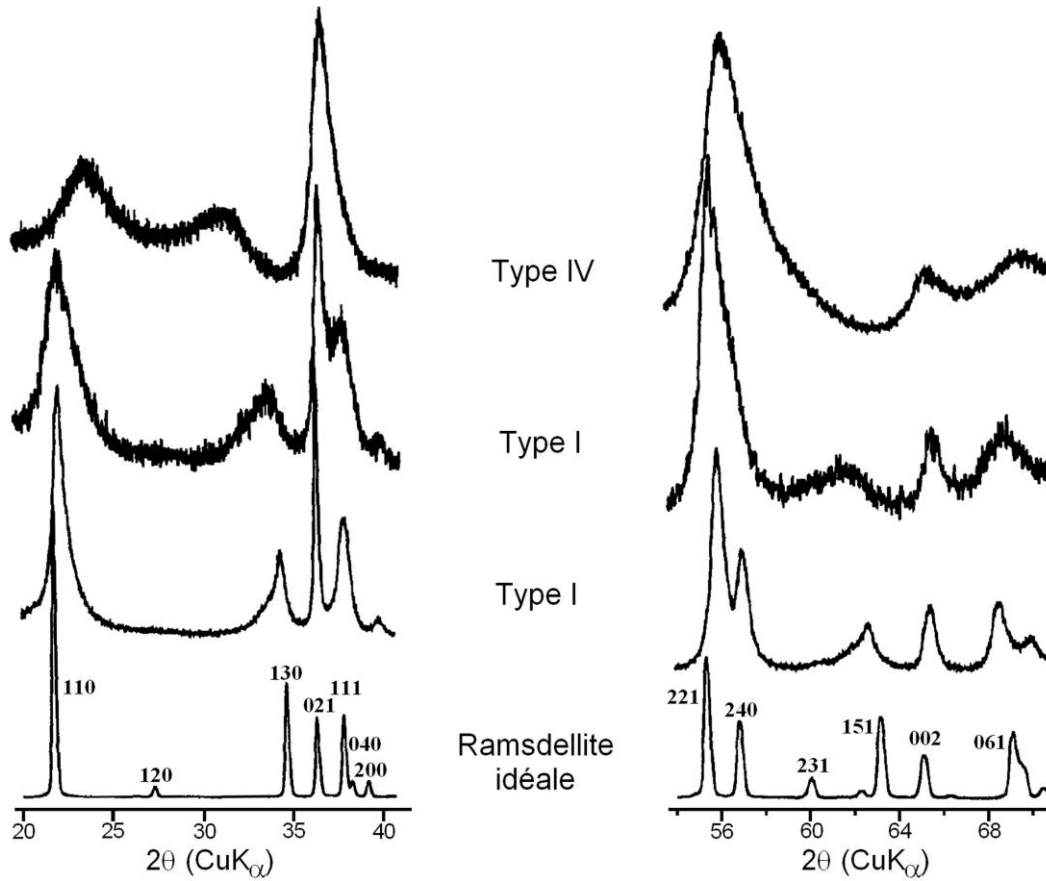


Figure VIII-1 : Comparaison de diagrammes de types I et IV avec celui de la ramsdellite idéale, d'après Chabre et Pannetier.

### 1.3. Calcul du paramètre Pr

Le calcul de Pr se fait à partir de Tw. Après avoir calculé Tw, il faut calculer  $\delta Tw$  correspondant au déplacement de la raie (001) produit par le micromaclage :

- Lorsque  $Tw < 55\%$  :  $\delta Tw = -0.0054 * Tw - 8.9 \cdot 10^{-5} * Tw^2$
- Lorsque  $Tw > 55\%$  :  $\delta Tw = -0.56^\circ$

Le calcul de Pr est fait à partir de la position expérimentale  $2\theta_{exp}$  de la raie (001) et du paramètre  $\delta(DW)$  (en degrés) égal à  $2\theta(110)_{exp} - \delta Tw - 21.808$  pour les diagrammes I, II et III, selon l'expression :

$$Pr = 0.602 * \delta(DW) - 0.198 * \delta^2(DW) + 0.026 * \delta^3(DW)$$

Pour les diagrammes de type IV, l'écart entre les pics (130) et (110) doit être corrigé à cause des effets du micromaclage par l'expression suivante, à condition que  $T_w$  soit inférieur à 55% :

$$\delta 2\theta(130/110)_{\text{corrigé}} = \delta 2\theta(130/110)_{\text{observe}} - 0.22 * T_w$$

La valeur du paramètre  $Pr$  est ensuite déterminée graphiquement grâce à la Figure VIII-2.

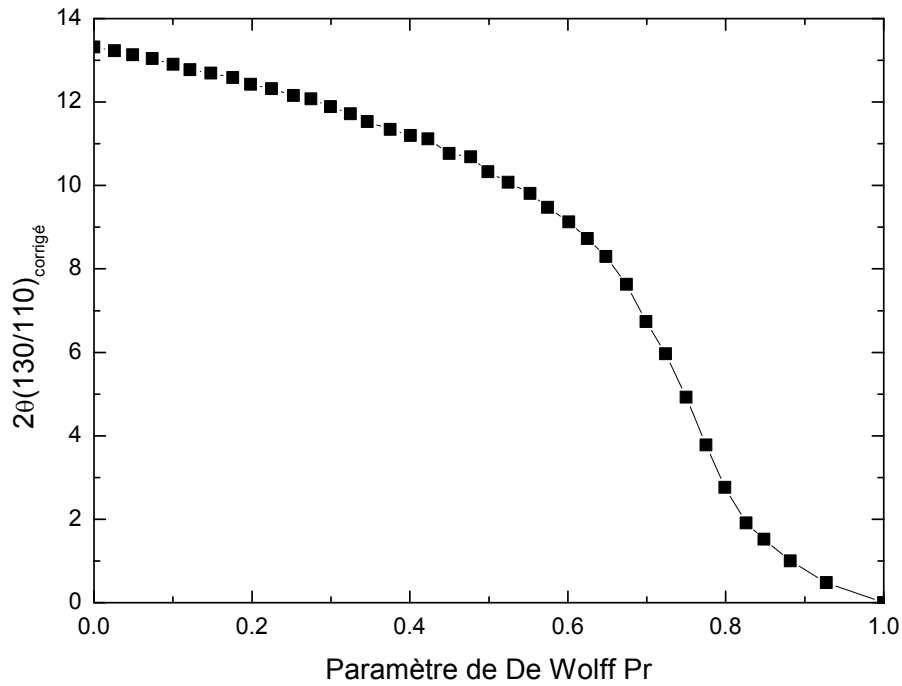


Figure VIII-2 : Relation entre  $\delta 2\theta(130/110)_{\text{corrigé}}$  et le paramètre  $Pr$



## 2. Annexe 2 : synthèse des matériaux

Certains des oxydes de manganèse utilisés pour préparer les piègeurs sont des minéraux synthétisés au laboratoire. Ces oxydes ont été préparés à partir  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.99\%$  metals basis),  $\text{KMnO}_4$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,0\%$ ) et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Sigma-Aldrich, qualité électrochimique) en tant que précurseurs pour la nsutite, la cryptomelane, la birnessite et  $\lambda\text{-MnO}_2$ . Tous les échantillons préparés sont purs.

### 2.1. Synthèses des nsutites

La **nsutite P** a été synthétisée d'après Portehault *et al.* [1]. Il s'agit d'une synthèse par médiamutation à partir de Mn VII ( $\text{KMnO}_4$ ) et Mn II ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (réaction de deux précurseurs du même élément à des degrés d'oxydations différents menant à la synthèse d'un composé de degré d'oxydation intermédiaire, soit la réaction inversion de la dismutation). Typiquement, 1.46 g de  $\text{KMnO}_4$  et 20.25 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans deux solutions aqueuses distinctes de 110 ml dont le pH est ajusté à 6 par ajout d'acide sulfurique dilué. Les deux solutions sont laissées sous bullage d'azote pendant 30 minutes. Ensuite la solution de  $\text{KMnO}_4$  est lentement additionnée à la solution de  $\text{MnSO}_4$  (1 ml/s). Le volume final est ajusté à 250 ml par addition d'eau distillée tandis que le pH est maintenu à 6. Le milieu réactionnel est placé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Le produit final est filtré et séché sous un flux d'azote.

La **nsutite W** a été synthétisée d'après le brevet de Wang *et al.* [2] par l'oxydation de  $\text{MnSO}_4$  avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (VWR, analaR NORMAPUR). Dans la pratique, 9.72 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 200 ml d'eau distillée. La solution est chauffée à  $50^\circ\text{C}$  puis 13.69 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y sont ajoutés sous agitation magnétique. 2.3 g de NaOH sont dissous dans 200 ml d'eau distillée, cette solution est ensuite lentement versée au milieu réactionnel (3gouttes/10s). Le temps de réaction est d'environ 18 h et la solution est maintenue à  $50^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique durant tout ce temps là. Le produit final est filtré et séché sous vide.

La **nsutite T** a été synthétisée d'après Thackeray *et al.* [3] à partir de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . 3 g de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sont ajoutés à une solution d'acide sulfurique diluée à pH 1 et laissés sous agitation 13 jours à  $40^\circ\text{C}$ .

Les diffractogrammes RX sont rassemblés sur la Figure 1. Les diffractogrammes rouges correspondent bien aux phases nsutite synthétisées. Les nsutites commerciales ou naturelles sont représentées en noir.



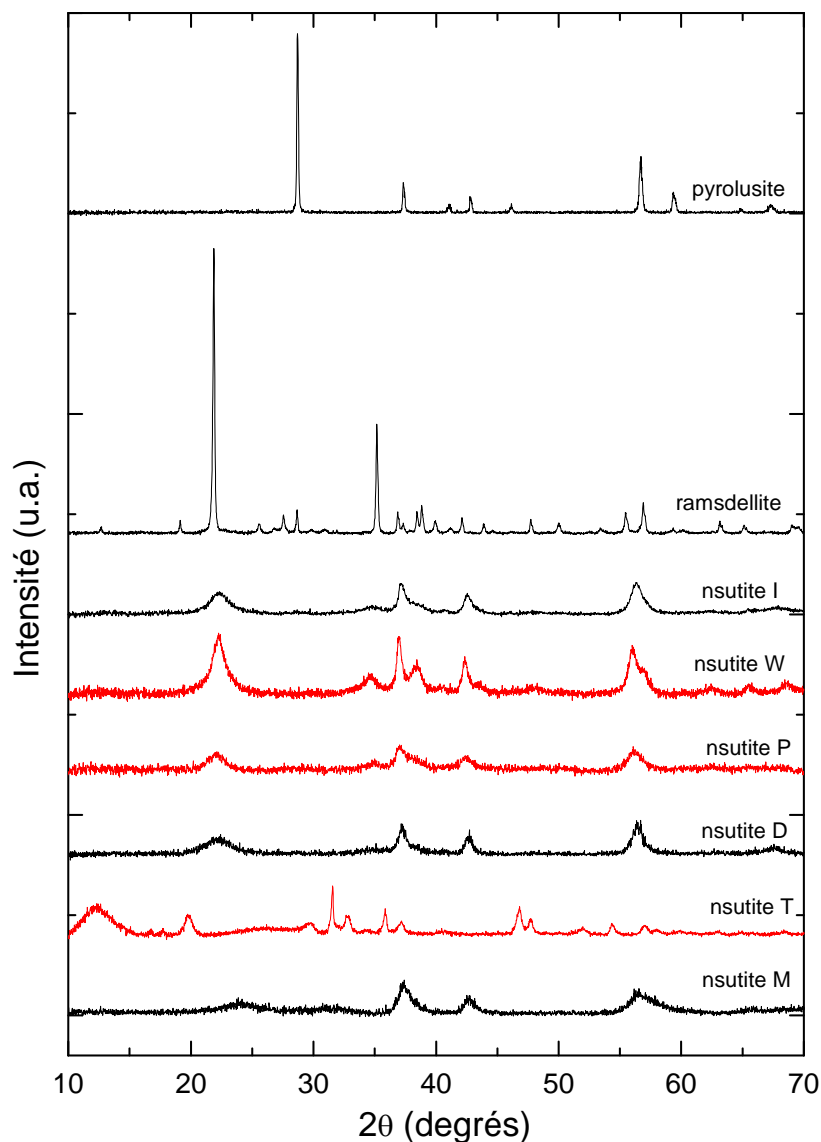


Figure 1 : Diffractogrammes RX des différentes phases nsutites synthétisées (rouge) et commerciales (noir)

## 2.2. Synthèse des cryptomelanes

La **cryptomelane  $K^+$** , c'est-à-dire stabilisée avec du potassium, a été préparée d'après Portehault *et al.* [1]. Cette synthèse est similaire à celle de la « nsutite P ». 3.16 g de  $KMnO_4$  sont premièrement dissous dans 150 ml d'une solution aqueuse de pH 0.5 (ajusté à l'acide sulfurique dilué). Séparément 5.07 g de  $MnSO_4 \cdot H_2O$  sont dissous dans 75 ml d'une solution aqueuse maintenue au même pH. Les deux solutions sont laissées sous bullage d'azote pendant 30 minutes puis la solution de  $KMnO_4$  est lentement ajoutée à celle de  $MnSO_4$  (1 ml/s). Le volume de la solution finale est ajusté à 250 ml à l'aide d'eau distillée. La solution est ensuite isolée et placée à 95 °C pendant 7 jours. Le produit final est filtré et séché sous un flux d'azote. La teneur en eau et en potassium du composé sont déterminés par ATG et

spectrophotométrie de flamme, ce qui donne un composé final dont la formule est  $K_2Mn_8O_{16}, 2H_2O$ .

La **cryptomelane  $NH_4^+$**  a été synthétisée d'après Botkovitz *et al.* [4] par l'oxydation de  $MnSO_4$  avec  $(NH_4)_2S_2O_8$  (MERCK, extra pure). 25 g de  $MnSO_4, H_2O$  sont dissous dans 250 ml d'eau distillée. La solution est chauffée à 80 °C et 42 g de  $(NH_4)_2S_2O_8$  sont doucement ajouté à cette solution sous agitation. 20 ml d'une solution d'ammoniaque à 30 % en volume est ensuite ajoutée au milieu réactionnel pour neutraliser  $H_2SO_4$  formé par la réaction et déplacer l'équilibre dans le sens de formation de la cryptomelane. Le temps de réaction est de 3 heures à 80 °C sous agitation. Le produit final est filtré et séché à 60 °C. La teneur en eau a été déterminée par la perte de masse entre 25 et 400°C à laquelle est retranchée la quantité de  $NH_3$  relâchée entre 200 et 400°C [5]. Le composé final a pour formule  $(NH_4)_{1.5}Mn_8O_{16}, 4H_2O$ .

La **cryptomelane  $H_3O^+$**  a été synthétisée par chauffage à 250 °C de la cryptomelane  $NH_4^+$  sous vide dynamique pendant 3 jours [4].

La **cryptomelane  $Ag^+$**  a été synthétisée d'après Li *et al.* par échange ionique d'une solution de nitrate d'argent avec un échantillon de cryptomelane  $H_3O^+$  [6]. 17 g d' $AgNO_3$  (VWR,  $\geq 99.5$  % RECTAPUR) sont dissous dans 100 ml d'eau distillée et la solution est chauffée à 55 °C. 2 g de cryptomelane  $H_3O^+$  sont introduit dans la solution précédente et laissés sous agitation durant 24 heures. Le produit final est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à 120 °C toute une nuit. Le produit sec est finalement calciné à 500 °C pendant 2 heures sous air. La teneur en Ag est dosée par précipitation. Le produit final a pour formule  $Ag_2Mn_8O_{16}, 1.9H_2O$ .

Les diffractogrammes RX sont rassemblés sur la Figure 2.

## 2.1. Autres phases

La **birnessite** a été synthétisée d'après Portehault *et al.* [36]. Les conditions de synthèse sont les mêmes que la cryptomelane  $K^+$  excepté le pH qui est fixé à 11 au lieu de 0.5. Les teneurs en eau et en potassium du composé sont déterminés par ATG et spectrophotométrie de flamme. Le composé final a pour formule  $K_{2.2}Mn_8O_{16}, 16H_2O$ .

$\lambda$ - **$MnO_2$**  a été obtenue par échange de protons de  $LiMn_2O_4$  dans un milieu acide. 3g de  $LiMn_2O_4$  sont dissous dans une solution acide (5.56 g de  $H_2SO_4$  98 % dans 200 ml d'eau distillée). La solution est laissée sous agitation à 25 °C pendant 24 heures. Le produit final est filtré et séché sous vide. La teneur en lithium du composé final est déterminée par spectrophotométrie de flamme. Le produit final est  $Li_{0.06}MnO_2$ .

La synthèse de  **$Mn_2O_3$**  est réalisée d'après Yuan *et al.* [15] par traitement thermique de  $MnO_2$  (MERCK, precipitated active for synthesis) sous air à 600 °C pendant 150 minutes.

Les diffractogrammes RX sont rassemblés sur la Figure 3.

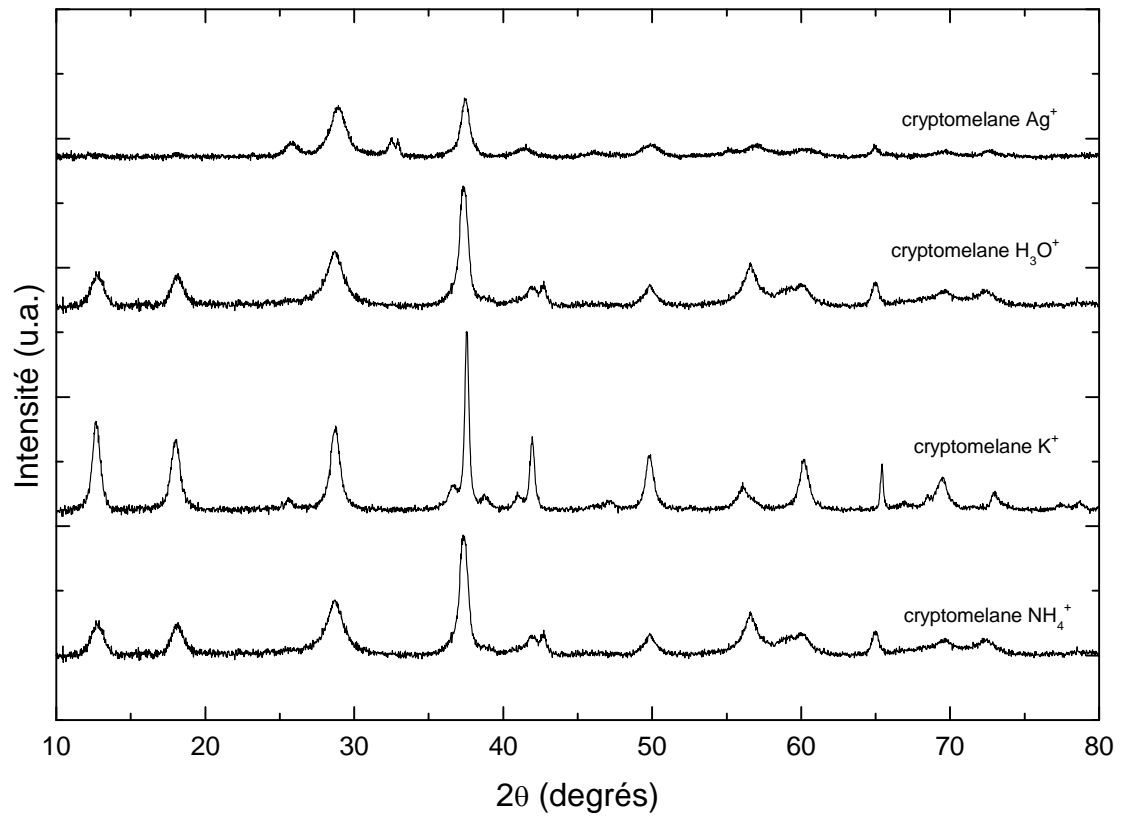


Figure 2 : Diffractogrammes RX des différentes phases cryptomelane synthétisées

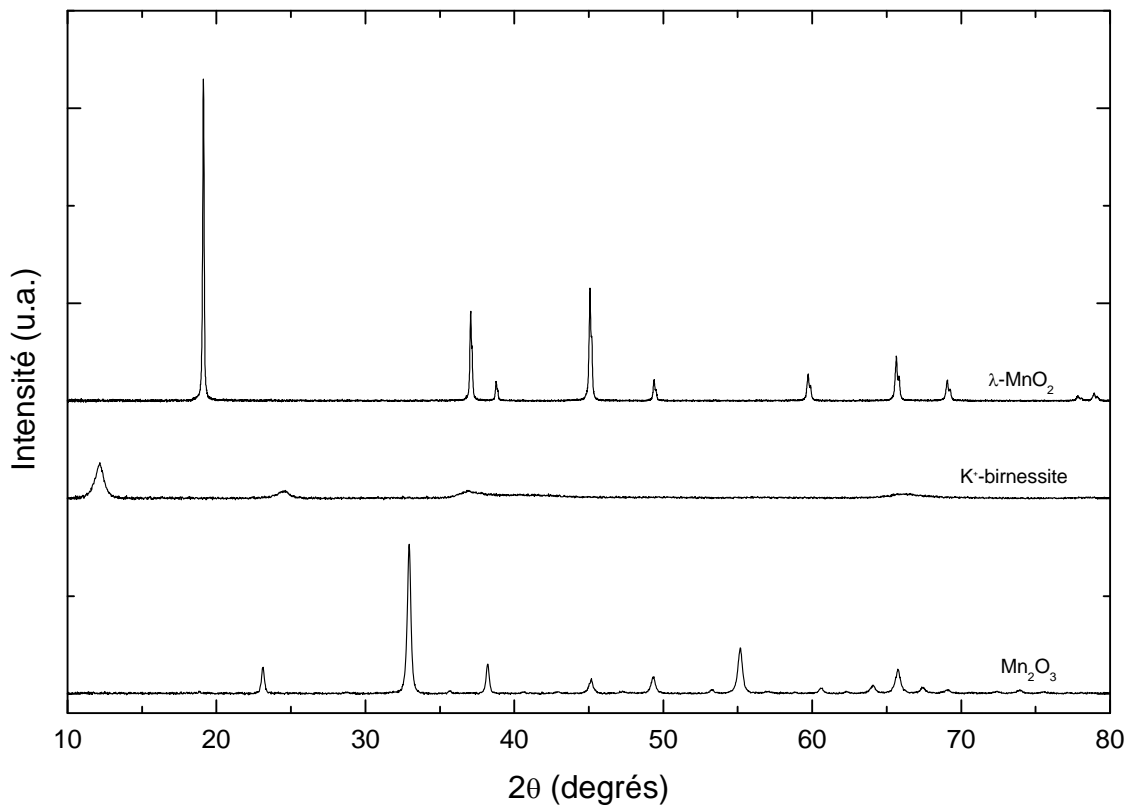


Figure 3 : Diffractogrammes RX des phases  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , birnessite et  $\lambda\text{-MnO}_2$  synthétisées

### 3. Bibliographie des annexes

- [1] Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 1-130.
- [2] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J. Jolivet, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 2407-2416.
- [3] E. Wang, L. Lin, W.L. Bowden, US Patent number 5482796, Electrochemical cell comprising gamma MnO<sub>2</sub> cathode having filamentary protrusions, U.S. Patent 5482796, 1996.
- [4] M.M. Thackeray, A. De Kock, *Journal of Solid State Chemistry* 74 (1988) 414-418.
- [5] P. Botkovitz, Influence du lithium préinséré chimiquement sur le comportement électrochimique du système alpha Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>, thèse de doctorat, Université de Nantes, 1993.
- [6] L. Li, Y. Pan, L. Chen, G. Li, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2896-2904.
- [7] L. Li, D. King, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4335-4343.
- [8] Z.-Y. Yuan, Z. Zhang, G. Du, T.-Z. Ren, B.-L. Su, *Chemical Physics Letters* 378 (2003) 349-353.





## RÉSUMÉ

---

La sûreté du risque hydrogène généré par radiolyse de matériaux organiques lors d'une phase de transport de déchets est une problématique majeure dans le domaine du nucléaire. L'utilisation de piègeurs irréversibles de H<sub>2</sub> est envisagée afin de limiter le risque encouru. Le but de ce travail est d'étudier l'un de ces piègeurs, le mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O, afin de mieux comprendre le phénomène de piégeage.

Dans un premier temps, différents paramètres influant sur la cinétique de piégeage ont été étudiés. Il a ainsi été déterminé que, parmi les différentes variétés allotropiques d'oxydes de manganèse, la nsutite possède la meilleure cinétique de piégeage de H<sub>2</sub>. La surface spécifique du piègeur améliore également la cinétique. La teneur massique en Ag<sub>2</sub>O dans le piègeur (promoteur du piégeage) a été déterminée à 13 %.

La chimisorption de H<sub>2</sub>, requise pour l'application visée, a été mise en évidence grâce à des techniques de caractérisation telles que la magnétométrie, la spectroscopie infrarouge et de perte d'énergie des électrons. L'irréversibilité du piégeage et la régénération du piègeur après protonation ont été mis en évidence respectivement sous N<sub>2</sub> et sous air à 150 °C.

Le mécanisme d'insertion du proton dans MnO<sub>2</sub> a été déterminé par analyse de fonction de distribution de paires, grâce à l'élaboration d'un modèle permettant de simuler le matériau réel, très complexe. La transformation d'Ag<sub>2</sub>O en Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, lors de la préparation du piègeur sous eau, a également pu être mise en évidence grâce à cette technique d'analyse innovante.

**Mots clés :** *hydrogène, chimisorption, MnO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O, MnOOH, fonction de distribution de paires, piégeage*

## ABSTRACT

---

The hydrogen risk generated by radiolysis of organic compounds during a nuclear waste transport is a major issue. The use of irreversible getters is considered to limit this risk. The aim of this work is to study one of these getters, MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O, in order to better understand the trapping phenomenon and to ensure its reliability.

Initially several parameters affecting the trapping kinetics were studied. It has been shown that among all MnO<sub>2</sub> allotropic phases, the nsutite has the best trapping kinetics. Moreover, specific surface area and defect amount in MnO<sub>2</sub> can enhance trapping performances. Ag<sub>2</sub>O weight percentage (acting as promotor) has been determined at 13 % to have the best trapping kinetics.

Chemisorption of H<sub>2</sub>, which is required for its application, has been shown by using several characterization techniques such as magnetometry, infrared spectroscopy and electronic energy loss spectroscopy. The trapping irreversibility and the regeneration of the getter have been demonstrated respectively under nitrogen or air at 150 °C.

Finally, proton insertion mechanism in MnO<sub>2</sub> has been elucidated by pairs distribution function analysis through the development of a model to simulate the complex structure of MnO<sub>2</sub>. It has been shown that Ag<sub>2</sub>O is turned into Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> during the preparation of the getter under water, which has never been demonstrated.

**Keywords:** *hydrogen, chemisorption, MnO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O, MnOOH, pairs distribution function, trapping*