

ETUDE DE L'INCORPORATION DE L'OXYDE
DE CUIVRE DANS LE RESEAU
DE L'OXYDE DE NICKEL PAR TRAITEMENT THERMIQUE

P. GRANGE, H. CHARCOSSET et Y. TRAMBOUZE

*Institut de Recherches sur la Catalyse
Lyon-Villeurbanne, France*

(Reçu le 29 août 1969)

NiO prepared at 950° has been impregnated with a solution of copper nitrate and heated at 300°. The incorporation of CuO issued from this treatment in the lattice of NiO during sintering at 450–1100° has been studied by DTA and TG, and chemical analysis. A few experiments by radiocrystallographic analysis and electron diffraction have also been done. The process of incorporation begins at about 600° and is nearly complete at 900°. A sample elaborated at 1100° is homogeneous in the mass but presents in the surface an excess of copper ions which seems to be located at certain points.

Les alliages nickel-cuivre pulvérulents ont fait, durant ces dernières années, l'objet d'un grand nombre d'études dans le but d'établir les corrélations existant éventuellement entre leur activité catalytique et leur structure électronique. Les poudres utilisées sont issues de la réduction de solutions solides NiO–CuO. S'il a été souligné que les conditions de réduction influent grandement sur les propriétés superficielles du métal résultant [1, 2] il n'a cependant pas été effectué d'étude cinétique détaillée du processus de réduction.

Or dans notre laboratoire, nous avons étudié récemment la réduction de NiO pur. Les principales méthodes utilisées et les conclusions obtenues sont décrites par ailleurs [3]. En vue d'une étude de la cinétique de réduction des solutions solides NiO–CuO nous avons entrepris celle de l'incorporation de CuO dans le réseau de NiO. Pour cela nous avons imprégné l'oxyde de nickel utilisé jusqu'alors à l'état pur, d'une solution de nitrate cuivrique et l'avons traité dans l'air à des températures croissantes. Une seule teneur en cuivre a été soumise à l'investigation. Elle correspond à une proportion d'ions Cu⁺⁺ par rapport à Ni⁺⁺ de 5,4%. Les techniques employées sont principalement les analyses thermiques différentielles (ATD), thermogravimétriques (ATG) et chimiques. L'analyse radiocrystallographique et la diffraction des électrons ont également été utilisées.

Résultats expérimentaux et discussion

I. Préparation des solides

L'oxyde de nickel de base est issu de la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté Merck. Celui-ci est traité à l'air à 500° pendant 15 h. L'oxyde obtenu, noir, est broyé puis chauffé 48 heures à l'air à 950° et trempé sous courant

d'azote à température ambiante. L'oxyde, vert, ainsi obtenu, est tamisé à 80 μ .

Cet oxyde (I) est imprégné par une solution aqueuse de nitrate cuivrique Merck de volume juste suffisant pour mouiller complètement le solide. La suspension obtenue est agitée sur un agitateur magnétique vers 80° de façon à éliminer la majeure partie de l'eau. Le séchage est terminé à 110°. L'ATD indique que la décomposition du nitrate de cuivre présent dans l'oxyde imprégné a lieu selon le même schéma que celle du nitrate pur. En particulier le pic endothermique de décomposition en CuO apparaît à 280°. De ce fait, une série d'échantillons a été préparée à partir du solide imprégné, de la manière suivante. Ce produit est chauffé 24 h à l'air à 300° et une fraction (II) est retirée. Le reste est porté à 450° pendant 24 h; un prélèvement est alors effectué (III). Le même protocole opératoire est suivi à 600, 800, 950 et 1100°. On obtient ainsi les solides (IV) à (VII). Les solides (I) à (IV) ont une coloration verte, (V) et (VI) sont bruns et (VII) brun rouge. Compte tenu de ce que la décomposition de CuO en Cu₂O a lieu à l'air vers 1000°, il convenait de rechercher la présence d'ions cuivreux dans les solides préparés à haute température. Le pouvoir réducteur de (VI) et (VII) est nul. Lorsqu'ils sont dissous sous courant d'azote dans l'acide chlorhydrique, en présence d'ions Fe³⁺, il n'y a pas formation de Fe²⁺. Ceci signifie soit l'absence d'ions Cu⁺, car l'efficacité de la méthode a été vérifiée sur Cu₂O, soit la présence en quantités égales d'ions Ni³⁺ et Cu⁺. Nos résultats n'excluent donc pas l'hypothèse avancée par Davtianie et coll. de l'existence d'un complexe (Cu⁺ - O - Ni³⁺ = 0) [4]. La surface spécifique des différents échantillons est de l'ordre de 1 m²/g, la taille des grains voisine de 1 μ .

II. Analyse radiocristallographique

La diffraction X n'a pas permis de déterminer la quantité de CuO incorporé, la concentration en cuivre étant trop faible pour espérer une bonne précision. Il a cependant pu être observé que l'intensité des raies principales caractéristiques de CuO chute brusquement lorsque la température de préparation passe de 600 à 800° et s'annule pour le solide (VII) élaboré à 1100°. Le paramètre *a*. de la maille cristalline varie de 4.17809 Å pour (II) à 4.18241 Å pour (VII), soit 1/100 seulement.

III. ATD sous courant d'hydrogène

La masse d'échantillon est de 15 mg, le débit d'hydrogène de 3 l/h, le temps de purge de 15 h, la vitesse de chauffage de 10°/mn. La figure 1 reproduit quelques courbes. La courbe I relative à un mélange mécanique NiO - CuO (5%) présente deux pics exothermiques respectivement associés à la réduction des deux oxydes. Il est logique de penser que le premier pic exothermique observé pour les solides (II) à (IV) est lié à la réduction de CuO libre détecté par diffraction X. Le fait que le pic de réduction de l'oxyde de nickel apparaît à plus basse température que pour NiO pur indique une plus grande réductibilité des oxydes imprégnés. La sur-

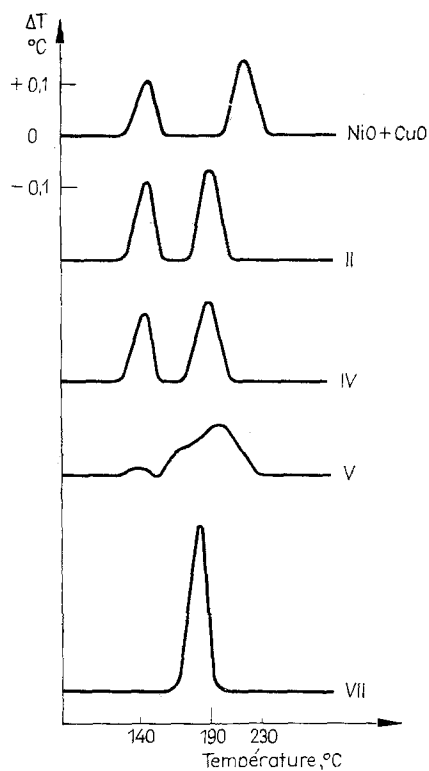


Fig. 1. Diagrammes d'ATD sous courant d' H_2 d'un mélange mécanique NiO + CuO (5%) et des solides (II), (IV), (V) et (VII)

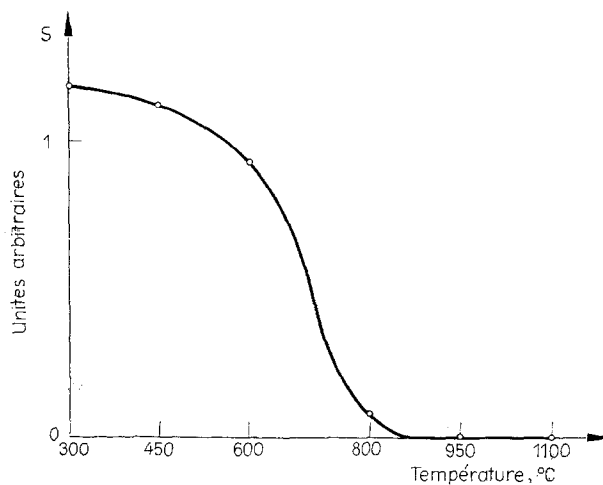


Fig. 2. Variation de la surface du pic de réduction de CuO libre en fonction de la température de préparation des solides (II) à (VII)

face S du premier pic, qui doit être sensiblement proportionnelle à la teneur en CuO libre, varie avec la température de préparation des solides de la manière indiquées sur la figure 2. L'allure de cette courbe confirme que le processus d'incorporation de CuO devient surtout important au-delà de 600°. Notons à ce sujet que Kedesdy et Durkahly [5] observent le même phénomène avec le système NiO/ZnO. Un diagramme particulier avec succession de plusieurs pics déformés est obtenu pour le solide (V). Il tend à indiquer une hétérogénéité importante de celui-ci. Les solides préparés à 950° (VI) et 1100° (VII) se comportent comme des phases uniques.

IV. ATG en atmosphère d'hydrogène

Les expériences ont été conduites dans une thermobalance Sartorius Electrono I Vacuum à température suffisamment basse pour réduire séparément les différentes phases éventuellement présentes. L'échantillon (40 mg) est traité sous vide à

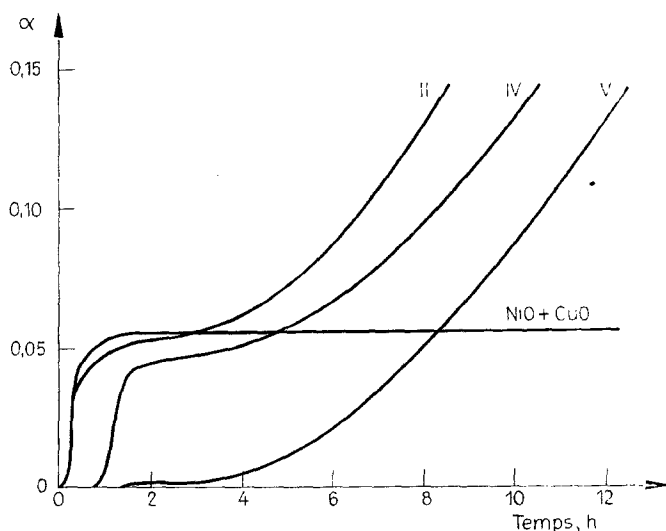


Fig. 3. Débits d'isothermes de réduction par l'hydrogène à 140° d'un mélange mécanique NiO + CuO et des solides (II), (IV) et (V)

200° jusqu'à poids constant. La température est alors abaissée à 140° et l'hydrogène ($p = 500$ torr) est introduit dans l'enceinte réactionnelle. La vapeur d'eau formée est éliminée par condensation dans un piège à azote liquide. Les courbes obtenues pour différents produits sont représentées sur la fig. 3. La courbe I relative au mélange mécanique NiO-CuO montre que seul le premier est réduit. La perte initiale de poids observée pour les échantillons (II) à (V) peut être considérée comme caractéristique de la teneur de ces solides en CuO libre. Sa valeur en fonction de la température de calcination du solide imprégné conduit à une

courbe pratiquement superposable à celle qui résulte des expériences d'ATD. Ces deux types d'expériences se confirment donc mutuellement. Le fait que l'oxyde de nickel des échantillons cuivrés commence à être réduit à 140° est conforme aux déplacements observés du pic de réduction en ATD.

V. Analyses chimiques

Les techniques précédentes ont permis d'apprécier la teneur en CuO libre des différents échantillons. Elles sont cependant insuffisantes pour déterminer si

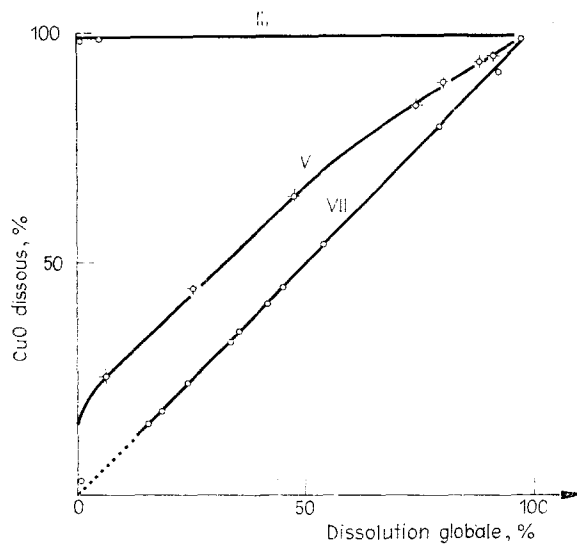


Fig. 4. Taux de dissolution de CuO en fonction du taux de dissolution globale, pour les échantillons (III), (V) et (VII)

la répartition du cuivre dans les solides préparés à haute température est parfaitement homogène ou non. Nous avons donc effectué des dissolutions progressives afin de doser le cuivre et le nickel. A un solide rigoureusement homogène doit correspondre un rapport nickel/cuivre constant tout au long de la dissolution. On utilise l'acide chlorhydrique à 15% à cause de son affinité pour CuO très supérieure à celle pour NiO. Le cuivre est dosé par électrolyse pour les fortes concentrations ou par absorption atomique; le nickel par complexométrie à l'E.D.T.A.

Les résultats, obtenus pour les solides (III), (V) et (VII) respectivement préparés à 450, 800 et 1100°, sont exprimés en pourcentage d'oxyde de cuivre dissous par rapport au CuO total en fonction du taux de dissolution globale de l'échantillon (fig. 4).

L'oxyde de cuivre de (III) est dissous presque intégralement dès le début de l'attaque acide. Ceci confirme que l'incorporation de CuO dans le réseau de NiO est très limitée. La courbe obtenue pour le solide (V) est en accord avec son caractère très hétérogène. Les dernières quantités de CuO libre et les zones d'oxyde de nickel de forte concentration en cuivre sont dissoutes préférentiellement lors des premiers stades de l'attaque acide. Il leur correspond environ 10% de CuO total.

Par la suite, l'allure de la courbe traduit une dissolution de zones de NiO de plus en plus pauvres en cuivre. Le fait que l'on obtienne une droite pour le solide (VII) permet de conclure à une composition massique homogène. Toutefois, le point expérimental obtenu à très faible taux de dissolution est au-dessus de la droite. On peut donc penser que cet échantillon possède en surface des zones plus riches en oxyde de cuivre que dans la masse.

VI. Diffraction des électrons

Les clichés de diffraction électronique par réflexion sont les mêmes pour (VII) que pour l'oxyde de base; mais certains clichés par transmission obtenus pour (VII) correspondent à une déformation de la maille de NiO. Ces résultats permettent de penser que l'excédent de cuivre décelé à la surface du solide (VII) n'est pas réparti de manière uniforme dans les couches superficielles du solide mais se trouve plutôt concentré en certains points. Il est logique de supposer ceux-ci localisés aux anciennes zones de contact entre particules de NiO et CuO.

Conclusions

Les solides obtenus par imprégnation d'oxyde de nickel par une solution de nitrate cuivrique suivie de calcination à 300° peuvent en première approximation être considérés comme des mélanges de NiO et CuO. L'incorporation de ce CuO dans le réseau de NiO par traitement thermique a lieu entre 600 et 800° et est complète vers 900°. Le solide élaboré à 1100° bien qu'apparemment homogène dans la masse présente néanmoins, en surface, un excédent d'ions Cu^{++} qui semble localisé en certains points.

Les différentes méthodes d'étude, en particulier l'ATD et l'ATG, se complètent avantageusement. La dissolution progressive par attaque acide présente un intérêt particulier, car elle apporte des indications sur le degré d'homogénéité des solutions solides engendrées.

*

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Messieurs H. Urbain et R. Bacaud, à Mesdames G. Dalmai-Imelik, C. Leclercq et M. A. Grestéau, et à Monsieur A. Renouprez pour leur contribution à cette étude.

Bibliographie

1. D. A. CADENHEAD et N. J. WAGNER, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2775.
2. E. TAKAI, *Sci. Papers I.P.C.R.*, 24 (1968) 62.
3. H. CHARCOSSET, R. FRETU, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, 6th International Symposium on the Reactivity of Solids, Schenectady, New York (1968), p. 171.
4. O. K. DAVTIANE, V. YA. SCHVARTZMANN, L. A. KALINETZ et YU. A. TKATCH, *Electrokhimiya*, 3 (1969) 451.
5. H. KEDESZY et A. DURKAHLY, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5941.

RÉSUMÉ. — NiO préparé à 950° a été imprégné par une solution de nitrate cuivrique et chauffé à 300°. L'incorporation de CuO (5%), ainsi engendré, dans le réseau de NiO, lors de traitements thermiques à 450—1100° a été étudiée par ATD, ATG et analyses chimiques. Quelques essais d'analyses radiocristallographiques et de diffraction électronique ont également été effectués. Le processus d'incorporation se manifeste à partir de 600°. Il est pratiquement complet vers 900°. Un solide élaboré à 1100°, bien qu'homogène dans la masse, présente, en surface, un excédent d'ions Cu⁺⁺ qui semble localisé en certains points.

ZUSAMMENFASSUNG. — Bei 950° erzeugtes NiO wurde mit Kupfer(II)nitratlösung impregniert und auf 300° erhitzt. Der Einbau von CuO (5%) in das NiO-Netz bei thermischer Behandlung von zwischen 450—1100° wurde durch DTA, TG und chemische Analyse untersucht. Einige Proben wurden auch einer Prüfung durch Radiokristallographie und Elektronendiffraktion unterworfen. Der Einbau beginnt bei 600° und ist bis 900° praktisch vollendet. Eine bei 1100° erzeugte feste Probe, obzwar homogen in der Masse, zeigt an der Oberfläche einen Überschuß von an gewissen Stellen lokalisierten Kupferionen.

Резюме. — Окись никеля, приготовленная при температуре 950°, пропитывалась раствором нитрата меди и подогревалась до 300°. Методами ДТА, ТГ и химического анализа исследовано включение окиси меди, образованной при обработке, в решетку окиси никеля в период нагревания от 450° до 1100°. Проведено также несколько опытов с использованием методов радиокристаллографии и дифракции электронов. Процесс корпорации начинается при температуре 600° и практически заканчивается при 900°. Образец, приготовленный при температуре 1100°, является гомогенным по массе, но на определенных местах поверхности имеется небольшой избыток ионов меди.