

Diffusion et adsorption en milieu poreux : profil expérimental et modélisation

Pascal Brault, Jean-Marc Bauchire, Christophe Josserand, Francois James

▶ **To cite this version:**

Pascal Brault, Jean-Marc Bauchire, Christophe Josserand, Francois James. Diffusion et adsorption en milieu poreux : profil expérimental et modélisation. 13ème Rencontre du Non-Linéaire, Mar 2010, Paris, France. pp.25-30. hal-00467587

HAL Id: hal-00467587
https://hal.science/hal-00467587

Submitted on 27 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Diffusion et adsorption en milieu poreux : profil expérimental et modélisation

Pascal Brault[1], Jean-Marc Bauchire[1], Christophe Josserand[2], & François James[3]

[1] GREMI, UMR6606 CNRS-Université d'Orléans BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France
[2] IJLRA, UMR 7190 CNRS-Université Paris 6, F-75005 Paris, France
[3] MAPMO UMR 6628 Université d'Orléans BP 6759, Route de Chartres, 45067 Orléans cedex 2
pascal.brault@univ-orleans.fr, josseran@lmm.jussieu.fr,
francois.james@univ-orleans.fr, jean-marc.bauchire@univ-orleans.fr

Résumé. La projection d'atomes de platine sur un substrat poreux de carbone par pulvérisation plasma permet notamment de réaliser des couches minces catalytiques de grande qualité. La connaissance et le contrôle de la densité de platine adsorbé dans le milieu poreux au cours du temps y sont donc cruciales. A partir des mesures expérimentales donnant le profil de densité d'atomes adsorbées en fonction de la profondeur dans le poreux au cours du temps, nous montrons que le processus de diffusion dans le poreux est super-diffusif. De plus, nous retrouvons ces résultats expérimentaux à partir d'un modèle classique de diffusion poreux-fractal dans laquelle les coefficients dépendent du temps afin de tenir compte de l'adsorption.

Abstract. Plasma sputtering deposition of platinum on porous substrates is a relevant way for building catalytic thin films. The knowledge and control of platinum density adsorbed in the porous medium, during deposition, are of primary importance. We show that the experimental concentration depth profiles originate from a superdiffusion phenomenon. Moreover experimental results are well described by a classical porous-fractal diffusion model, for which diffusion coefficient is also time-dependent, but such a model does not include the proper physical mechanisms.

1 Introduction

Au GREMI des expériences de synthèse d'électrodes de piles à combustible sont réalisées par pulvérisation plasma. Ces électrodes sont constituées d'une couche poreuse composée de grains de carbone de 30 à 100 nm de diamètre, d'épaisseur 20 à 50 μm recouvrant un tissu de carbone. La vapeur de platine produite par la pulvérisation plasma d'une cible de platine se dépose et est transportée dans l'espace inter-grains de la couche poreuse (cf. Fig. 1). Un autre type de substrat poreux a été considéré : l'oxyde d'aluminium anodisé (template AAO), qui se présente sous forme d'un substrat d' alumine d'épaisseur 60 μm avec un réseau hexagonal de pores cylindriques traversants. Pour notre étude, ils sont de diamètre 90 nm avec une densité de 4.7 10^9 cm^{-2}, ce qui conduit à une porosité de 25 % (cf. Fig. 2). La détermination expérimentale des profils de pénétration dans ces couches est obtenue par Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) [1,2]. Ces spectres peuvent être simulés en considérant des profils de concentration de platine sous forme de fonctions analytiques. Les meilleures lissages sont obtenus avec des fonctions gaussiennes étirées [2,3]. La figure 3 montre un exemple de ces profils expérimentaux. On constate qu'ils se décomposent en 2 parties sous la forme :

$$\begin{aligned} \rho(z,t) &= Z_1(t), \qquad -z_0(t) < z \leq 0 \\ \rho(z,t) &= Z_1(t) e^{-\frac{z^{2+\theta}}{Z_2(t)}}, \qquad z > 0 \end{aligned} \tag{1}$$

avec $Z_1(t)$ et $Z_2(t)$ des fonctions du temps, choisies sous forme de lois de puissance : $Z_1(t) \propto t^m$ et $Z_2(t) \propto t^p$. Le paramètre θ décrit le milieu poreux.

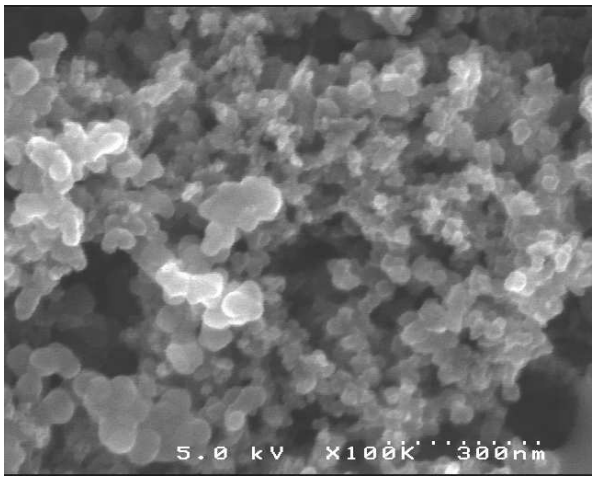


Figure1. Cliché de microscopie électronique à balayage (vue de dessus) d'une couche de carbone poreux. Cette couche est un empilement non compact de sphère de carbone de diamètre compris entre 30 et 100 nm. La porosité résultante est de l'ordre de 50 - 60 % (*remerciements D. Cot, IEMM CNRS-ENSCM-Univ. Montpellier II).*

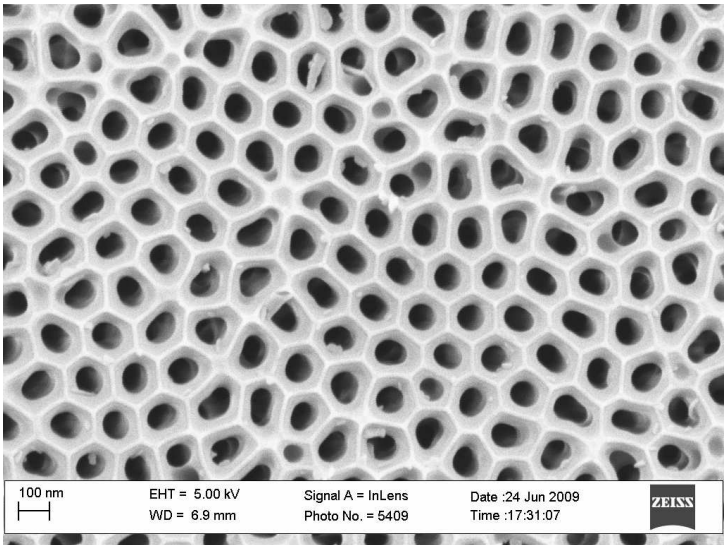


Figure2. Image de microscopie électronique d'un substrat d'oxyde d'aluminium anodisé avec son réseau hexagonal de pores cylindriques.

2 Modèle

Ces profils sont solutions d'une équation de diffusion dans les milieux poreux, modifiée en incluant un terme de diffusion dépendant de l'espace et du temps selon des lois de puissance [3] :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(K_0 \frac{t^\gamma}{z^\theta}\frac{\partial \rho}{\partial z}\right) \tag{2}$$

Le coefficient de diffusion K est choisi égal à $K(z,t) = K_0 \dfrac{t^\gamma}{z^\theta}$ pour tenir compte du phénomène de dépôt-transport-adsorption dans les pores sur son éventuelle évolution au cours du temps. La présence d'une

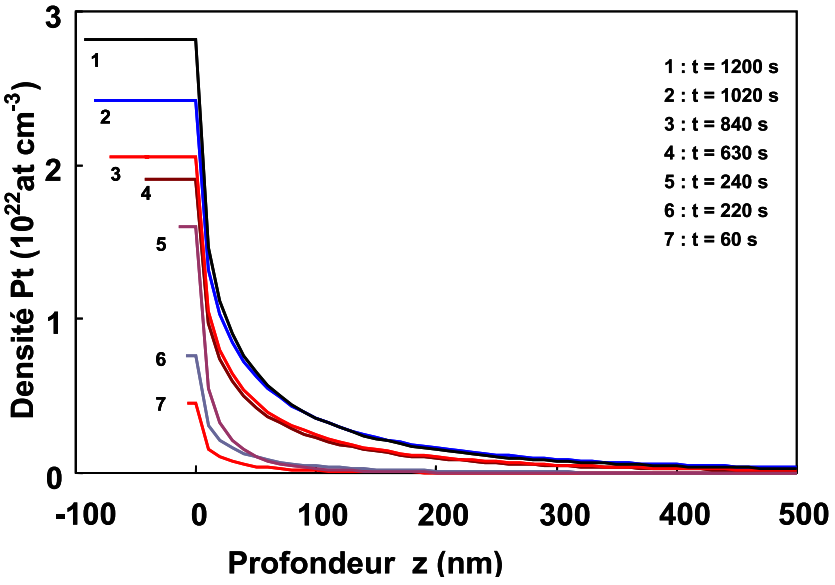


Figure3. Profils de concentration de Pt à différents temps de dépôts. $z = 0$ correspond à l'interface géométrique couche poreuse-vide. Les profils de concentration de platine dans les templates AAO sont similaires.

couche externe en $z \leq 0$, évoluant au cours du temps, est également prise en compte par une condition sur le flux, dépendant du temps *a priori* :

$$K_0 \frac{t^\gamma}{z^\theta} \frac{\partial \rho}{\partial z} \sim t^\epsilon, \qquad z = 0 \tag{3}$$

de plus, le flux de matière pulvérisée en $z = -\infty$ est constant.
Si l'on cherche une solution auto-similaire de la forme

$$\rho(z,t) = t^\beta f\left(\frac{z}{t^\alpha}\right), \tag{4}$$

$$\text{alors} \qquad \alpha = \frac{1+\gamma}{2+\theta} \quad \text{et} \quad \alpha + \beta = 1 + \epsilon$$

Le paramètre θ caractérise la"capacité" de diffusion du milieu : pour $\theta > 0$, le milieu ralentit la diffusion (sous-diffusion), pour $\theta < 0$, il la facilite (super-diffusion). Ici θ varie entre -1.0 et -1.8 selon les conditions de dépôts et les matériaux. Les paramètres α, β, θ dépendent plutôt des conditions de dépôt, alors que les paramètres ϵ, γ dépendent plutôt du milieu poreux. La solution des équations (1-2) s'écrit

$$\rho(z,t) \propto t^\beta \exp\left[-\frac{(1+\gamma)z^{2+\theta}}{K_0(2+\theta)^2 t^{1+\gamma}}\right] \tag{5}$$

Comme $\alpha = \dfrac{p}{2+\theta}$ et $\beta = m$, il est alors possible de déterminer la relation entre les exposants expérimentaux m, p, θ et les exposants de "diffusion" $\gamma = p - 1$ et $\epsilon = \dfrac{p}{2+\theta} + m - 2$. Et donc le profil devient complètement déterminé.

3 Discussion

Trois types de dépôts de Pt ont été réalisés : deux sur le carbone poreux dans deux conditions plasma différentes et un sur le template d'alumine à des temps successifs. Les valeurs des paramètres $m, p, \theta, \alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ sont rassemblées dans le tableau 1.

Table1. Exposants des gaussiennes étirées m, p, θ, auto-similaires α, β, de diffusion γ, ϵ pour 3 conditions de dépôt différentes

Conditions	m	p	θ	α	β	γ	ϵ
C1	0.4	0.2	$-\frac{3}{2}$	0.4	0.4	-0.6	-0.2
C2	0.25	0.25	$-\frac{4}{3}$	0.5	0.25	-0.75	-0.25
AAO	0.75	1.25	$-\frac{5}{3}$	3.75	0.75	0.25	4.0

Les différences entre les conditions C1 et C2 sont uniquement dûes aux conditions de dépôt : l'énergie cinétique des atomes de platine et le flux des ions d'argon incidents sur la couche poreuse sont plus élevés dans le cas C1, les couches poreuses de carbone étant identiques. En revanche, la condition AAO présente un support alumine anodisée, mais les conditions de dépôt sont similaires à C1. On remarque que les dépôts C1-C2 conduisent à des valeurs négatives de γ et ϵ. Ceci indique d'une part que la diffusion diminue au cours du temps en raison du remplissage, au moins en partie supérieure, des pores. D'autre part, le flux à la frontière $z = 0$ diminue en raison de la couche qui croît en surface et limite donc l'accès aux pores. En revanche, pour l'alumine anodisée, les exposants γ et ϵ sont positifs, ce qui indique d'une part une exaltation de la diffusion, malgré le rétrécissement des pores. D'autre part, l'augmentation du flux peut s'expliquer par une alimentation des pores par la couche superficielle en cours de croissance. Elle se comporte comme un réservoir pour cette diffusion.

Si l'on calcule l'évolution de la masse dans le pore, on s'aperçoit qu'elle croît plus vite que la linéarité. Dans le même temps, la masse de platine en surface (entre les pores) augmente moins vite que la linéarité, alors que la masse totale augmente linéairement avec le temps, en raison du flux constant de matière pulvérisée. Les différences entre les deux milieux sont la plus faible porosité et l'absence de tortuosité pour le support AAO. Malgré cette plus faible porosité, on constate que la diffusion est exaltée dans ce dernier cas. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'absence de tortuosité rend le transport dans le pore cylindrique plus efficace que dans l'empilement de sphères, qui pourtant présente une plus forte porosité, mais une plus faible accessibilité. On atteint là les limites du modèle proposé, qui ne tient compte ni de la géométrie du support matériel, ni des processus physiques mis en jeu (couplage transport-adsorption).

Des études complémentaires sont en cours pour tenter d'éclaircir ce dernier point, d'une part via des simulations en dynamique moléculaire, d'autre part en modélisation par des équations de transport-diffusion couplées avec des lois d'adsorption non-linéaires [4,5], dans l'esprit de [6].

4 Conclusion

Des études expérimentales et de modélisation montrent que la diffusion d'atomes dans un milieu poreux, tortueux ou non, conduit à reconsidérer l'équation de diffusion en introduisant non seulement une dépendance spatiale du coefficient de diffusion, mais aussi une dépendance temporelle. Les exposants de l'évolution des profils de concentration expérimentaux, ainsi que les exposants d'auto-similarité, dépendent des conditions de dépôt de matière dans le milieu poreux alors que les exposants de "diffusion" dépendent de la géométrie du milieu poreux. En particulier on soupçonne un effet important de la tortuosité. Malgré ce bon accord quantitatif, il est nécessaire d'élaborer un modèle qui s'appuie plus directement sur les processus physiques.

Références

1. P. Brault, A. Caillard, A. L. Thomann, J. Mathias, C. Charles, R. W. Boswell, S. Escribano, J. Durand and T. Sauvage, *J. Phys. D* **34** (2004) 3419

2. A. Caillard, P. Brault, J. Mathias, C. Charles, R. W. Boswell and T. Sauvage, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 391
3. P. Brault, C. Josserand, J. M. Bauchire, A. Caillard, C. Charles, and R.W. Boswell, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 045901.
4. F. James, M. Sepulveda, P. Valentin, Statistical thermodynamic models for multicomponent diphasic isothermal equilibria, *Math. Models and Methods in Applied Science* **7** (1997) 1-29
5. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Jour. Amer. Chem. Soc.* **40** (1918) 1361-1403
6. F. James, M. Postel, M. Sepúlveda Numerical comparison between relaxation and nonlinear equilibrium models. Application to chemical engineering *Physica D* **138** (2000), no 3-4, 316-333