

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:.....

Série:.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

Option : METALLURGIE

THEME

ADSORPTION DU NICKEL SUR LES OXYDES METALLIQUES

Par **OUAFEK NORA**

Soutenu le : 02 / 07 / 2007

Devant le jury :

<u>Président :</u>	N. Boukheit	M. C.	Université Mentouri-Constantine
<u>Rapporteur :</u>	N. Keghouche	Prof.	Université Mentouri-Constantine
<u>Examineurs :</u>	C. Boudarene	M. C.	Université Mentouri-Constantine
	S. Chettibi	M. C.	Université de Guelma

Remerciements

Il m'est agréable de remercier ici Madame ***N. Keghouche***, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri, pour m'avoir accueilli au Laboratoire de microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM) de Constantine et dirigé cette recherche en y apportant sa large culture scientifique, et sa patience.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur ***N. Boukheit***, Maître de conférences et chef du département de Physique de l'Université Mentouri, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie vivement Monsieur ***C. Boudaren***, Maître de conférences au Département de Chimie de l'Université Mentouri et Madame ***S. Chettibi***, Maître de Conférences au Département de Physique de l'Université de Guelma, pour m'avoir honoré en acceptant de participer au jury et pour toute l'aide qu'elle m'a apportée.

Mes remerciements vont également à: ***Y. Benguedouar, Z. Chafi, A. Aouina, A. Kimouche, R. Mechaikh*** pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant ce travail.

Par ailleurs, je tiens à remercier tous ceux qui n'ont cessé de prodiguer encouragements et soutien moral pendant toute la période de l'élaboration de ce travail : ***L. Laid, A. Sefari, L. Guechiri, F. Gaber, F. Ghadjati, K. Belakroum, N. Laouissi, C. Sekkak, N. Hamdouni, L. Beghriche, A. Ouchtati, F. Benmaar, F. Maamri, F. Bouaicha., S. Menassel*** et ***A. Ajimi***.

Je remercie également toute personne qui ma aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

TABLE DES MATIERE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NANOAGREGATS, LE PROCEDURE RADIOLYTIQUE ET L'APPLICATION EN CATALYSE	
I. AGREGATS METALLIQUES	5
I.1) Définition	5
I.2) Effet de taille sur les propriétés des agrégats	5
I.3) Les agrégats métalliques supportés dans le domaine de catalyse	5
II. LA RADIOLYSE	6
II.1) Introduction	6
II.2) Interaction rayonnement matière	6
II.3) Radiolyse de l'eau. Nature et propriétés des espèces primaires	7
II.4) Formation d'agrégats d'atomes de métal sous rayonnement	8
II.5) radiolyse de nickel	8
II.5.1) Quelques propriétés du nickel	8
II.5.2) Radiolyse du nickel	10
III. CATALYSE ET CATALYSEURS	11
III.1) Introduction	11
III.2) Définition de la catalyse hétérogène	12
III.3) Cycle et modèles de réaction catalytique	12
III.4) Propriétés fondamentales des catalyseurs	12
III.4.1) Activité	12
III.4.2) Sélectivité	13
III.4.3) Stabilité.....	13
III.5) Préparation des catalyseurs supportés en métal	13
III.5.1) Méthodes de préparation	13
a.Introduction	13
b.Méthode d'imprégnation	14
c.Méthode de co-précipitation	15
d.Méthode de précipitation.....	15
III.5.2) Séchage	15
III.5.3) Calcination.....	16

III.5.4) Réduction	16
III.6) Paramètres influençant les propriétés des catalyseurs	16
III.6.1) Influence de la méthode de préparation	16
III.6.2) Influence de la nature du support sur la stabilité des catalyseurs	17
III.6.3) Influence de l'interaction métal-support	18
III.7) Désactivation des catalyseurs	18
III.7.1) Introduction	18
III.7.2) Désactivation par poison	18
III.7.3) Désactivation par frittage	19
III.7.4) Désactivation par interaction métal-support	20
III.7.5) Désactivation par dépôt de coke	20
III.7.6) Promotion des catalyseurs	21
IV. CONCLUSION	22
Chapitre2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I. PRODUITS CHIMIQUES	24
II. PREPARATION DES ECHANTILLONS	24
III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	26
III.1) Spectrophotométrie d'absorption UV visible	26
III.2) Microscope électronique à balayage (MEB)	26
III.3) Analyse X	27
III.4) Diffraction des rayons X (DRX)	28
III.5) Catatest	29
IV. CONCLUSION	32
Chapitre3. ETUDE DES SUPPORTS OXYDES MgO, ZnO, CeO₂ ET ZrO₂	
I. INTRODUCTION	33
II. ZnO	35
II.1) Généralités	35
II.2) Morphologie et analyse X du support ZnO	36
II.3) Structure du support ZnO	38
III. MgO	40
III.1) Généralités	40
III.2) Morphologie et analyse X du support MgO	41
III.3) Structure du support oxyde de magnésium	43

IV. ZrO₂	44
IV.1) Généralités	44
IV.2) Morphologie et structure du support ZrO₂	44
V. CeO₂	47
V.1) Généralité	47
V.2) Morphologie et structure du support CeO₂	48
VI. CONCLUSION	51
 Chapitre4. NANOPARTICULES A BASE DE NICKEL DEPOSEES SUR	
OXYDE : Adsorption, formation sous irradiation et tests catalytiques	
I. ETUDE DE L'ADSORPTION DU NICKEL IONIQUE SUR LES OXYDES ...	53
I.1) Optimisation des conditions d'absorption du nickel sur oxyde	53
I.2) Cinétique d'adsorption	56
I.2.1) Influence de la charge en nickel sur le pH du liquide surnageant	59
I.2.2) Influence de la concentration sur le pH du liquide surnageant	59
II. ETUDE DES CATALYSEURS Ni/OXYDE IRRADIES	60
II.1) Réduction sous irradiation et séchage	60
II.2) Etude du catalyseur Ni/ZnO après irradiation	61
II.2.1) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X	61
II.2.2) Spectre de diffraction X du catalyseur Ni/ZnO	63
II.3) Etude du catalyseur Ni/MgO après irradiation	64
II.3.1) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X de Ni/MgO	64
II.3.2) Spectre de diffraction X de Ni/MgO après irradiation.....	66
III. TEST CATALYTIQUE	72
III.1) Test d'hydrogénation du benzène du catalyseur Ni/ZrO₂	72
III.2) Etude par MEB couplée à l'analyse X du catalyseur Ni/ZrO₂ après test catalytique	74
III.3) Comparaison des courbes d'hydrogénation du benzène de divers catalyseurs	76
III.4) Courbes de réduction programmée en température des catalyseurs Ni/Oxyde	78
IV. CONCLUSION	81
CONCLUSION GENERALE	82

Chapitre 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NANOAGREGATS, LE PROCEDE RADIOLYTIQUE ET L'APPLICATION EN CATALYSE

AGREGATS METALLIQUES

Définition

Les agrégats d'atomes sont des édifices formés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes (~1 à quelques 100 nanomètres de diamètre), qui constituent des états intermédiaires de la matière, entre les molécules et les solides massifs, possédant des propriétés spécifiques différentes de celles à l'état massif.

Le terme « nano » est utilisé en référence à l'échelle du nanomètre, et plus largement pour les dimensions nettement submicroniques.

Le domaine nanométrique s'articule autour de trois grands axes très actifs: l'étude des agrégats libres ou supportés, celle des surfaces, et une activité de recherche dans le domaine des nano-matériaux.

I.2) Effet de taille sur les propriétés des agrégats

Aux très petites échelles, de nouveaux phénomènes apparaissent (effets quantiques de taille, effets quantiques, etc.), caractérisés par la discrétisation des niveaux d'énergie électroniques dus au confinement des électrons dans un volume réduit. Les effets de structure géométrique induisent des arrangements atomiques différents de ceux des solides. Ainsi, des structures cristallines originales, différentes de celles de l'état massif sont observées : symétries icosaédrique ; pentagonale [⁸¹], thermodynamiquement stables à l'état divisé. Les atomes des agrégats sont en interaction forte à courte distance, augmentant l'énergie de liaison métal-métal. Du point de vue optique une augmentation de la résonance d'absorption a été observée [⁸²]. De même dans le domaine magnétique la Résonance Magnétique Nucléaire a permis l'observation d'un élargissement de la raie de résonance de ¹⁹⁵Pt [⁸³]. Les propriétés de surface prennent une très grande importance et mènent à des propriétés électroniques spécifiques, d'où la modification des densités d'état [⁸⁴]. Ainsi, l'effet quantique de taille a été mis en évidence expérimentalement sur la plupart des propriétés physiques et chimiques de la matière. Ces observations sont appuyées par des calculs théoriques.

I.3) Les agrégats métalliques supportés dans le domaine de la catalyse

La matière divisée occupe une place de choix en catalyse hétérogène en raison de l'augmentation du rapport surface/volume lorsque la taille diminue. Ce qui permet d'avoir une grande surface de contact. Une aire spécifique élevée favorise les rencontres avec les réactifs, d'où un grand nombre de sites réactionnels. Ainsi, les particules de taille suffisamment petite, monodisperses et stables, ont une bonne efficacité catalytique. En outre, le déplacement du potentiel redox vers des valeurs plus négatives lorsque la taille diminue, facilite les transferts électroniques en surface. C'est propriétés thermodynamique spécifiques dues à la faible nucléarité [85], rendent possibles les réaction en surface qui ne le sont pas lorsque l'agent actif métallique est à l'état massif.

Le phénomène de coalescence est aussi limité par les hétérogénéités de surface qui constituent des barrières de potentiel, difficiles à franchir par les particules métalliques [86]. Dans le cas des supports (carbone, oxydes...), l'établissement de liaisons chimiques faibles avec une valence intermédiaire de métal assure l'accrochage des particules.

II. LA RADIOLYSE

II.1) Introduction

La radiolyse se compte parmi les méthodes les plus efficaces pour la réduction des métaux donnant la possibilité de synthèse d'agrégats d'atomes. C'est un procédé puissant permettant de contrôler la taille des particules, leur localisation en surface ou en volume, ainsi la charge relative en métal. Utilisant leurs compétences et une longue expérience dans le domaine de l'interaction rayonnement ionisant avec la matière, Belloni et Delcourt inventèrent ce procédé [87].

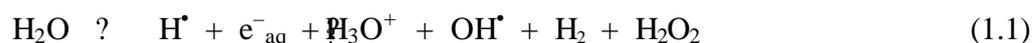
II.2) Interaction rayonnement matière

La pénétration d'un rayonnement très énergétique (RX, électron accéléré, ?), dans un milieu liquide, provoque l'excitation et l'ionisation des atomes du solvant (le soluté n'entre pas en interaction car il existe en faible quantité), aide à libérer des électrons secondaires qui perdent leurs énergie, se thermalisent et se regroupent dans des petites grappes (puits de potentiel), créés par les dipôles orientés du solvant, les espèces créés par l'interaction se

groupent dans ces grappes et peuvent donner des espèces moléculaires (H_2 , H_2O , H_2O_2), qui peuvent réagir avec le soluté présent.

II.3) Radiolyse de l'eau. Nature et propriétés des espèces primaires

Les résidus de l'interaction sont des espèces radicalaires transitoires à courte durée de vie, généralement : l'eau, qui donne après l'interaction : e^-_{aq} , H_3O^+ , H^\bullet , OH^\bullet , H_2 , H_2O_2 . Elle est représentée quantitativement par la réaction chimique suivante [88]:



Les relations stœchiométriques qui relient les G_R présentent le bilan de charge et de masse de la réaction (1.1) sont :

$$G(e^-_{aq}) = G(H_3O^+) \quad (1.2)$$

$$G(e^-_{aq}) + G(H^\bullet) + 2 G(H_2) = G(OH^\bullet) + 2 G(H_2O_2) = G(H_2O) \quad (1.3)$$

G_R sont les rendements radicalaires et moléculaires de la disparition ou la formation des espèces R unité de dose absorbée. L'unité d'énergie étant le Joule, la dose absorbée est mesurée en Gray = 1 Joule l^{-1} et les rendements primaires sont mesurés en mole $l^{-1}J^{-1}$. Divers facteurs influent sur les rendements radiolytiques, à savoir : la nature du rayonnement (débit de dose, pénétration), le pH des solutions, la présence d'oxygène, et la température. La variation de ces facteurs permet de les déterminer expérimentalement. Ainsi, les rendements primaires dans une solution aqueuse neutre soumise à des rayons γ de ^{60}Co , valent à un temps de l'ordre de 100 ns [89], leurs valeurs sont reportées sur le tableau 1.1. Ces valeurs montrent que les espèces réductrices sont essentiellement : l'électron e^-_{aq} , et H^\bullet .

Tableau 1.1 Rendements primaires des espèces obtenues par radiolyse de H_2O à pH= 7.

Rendement	$G(e^-_{aq})$	$G(OH^\bullet)$	$G(H^\bullet)$	$G(H_2O_2)$	$G(H_2)$
Mole/100 e V	2.65	2.80	0.60	0.68	0.45

L'électron solvaté est un électron secondaire stabilisé par un écran moléculaire du solvant et polarisé par son champ électrique. Il est caractérisé par son potentiel redox le plus négatif (-2,87 eV/ENH [90]), c'est donc une espèce très réductrice.

II.4) Formation d'agrégats d'atomes de métal sous rayonnement

Dans une solution métallique (solution saline) les éléments métalliques se présentent à l'état de cations M^{P+} . Lorsque, cette solution est soumise à un rayonnement de grande énergie (rayon X, γ , électrons de plusieurs MeV), des agrégats métalliques de quelques dizaines d'angströms sont formés. L'électron solvaté joue le rôle d'agent réducteur [91]. L'ensemble des processus se produisant lors de la synthèse d'agrégats d'atomes métalliques se résume sur la **Figure 1.1**.

Les ions métalliques diffusent dans les pores et s'adsorbent en surface. Le rayonnement ionisant étant pénétrant, il peut atteindre tout le support et forme des atomes naissants in situ. Comme l'irradiation est effectuée à température ambiante, ils ne diffusent pas beaucoup. J. Belloni et al [5] ont étudié les conditions dans lesquelles les agrégats métalliques pouvaient être suffisamment stables pour être utilisés comme catalyseurs. La synthèse radiolytique peut être employée avec succès dans la production des agrégats supportés sur oxydes [92]. Ils ont été synthétisés aussi dans divers milieux tels que les systèmes micro-organisés [93], des gels d'aluminosilicate [94], des oxydes colloïdaux tels que TiO_2 [95], ou des membranes polymériques [96]. Depuis lors, la nucléation, la croissance et les propriétés de divers clusters métalliques induits par radiolyse ont été activement étudiées [97].

Radiolyse du nickel

Quelques propriétés du nickel

Le nickel est généralement divalent (valence 2) ; l'ion trivalent ne se rencontre que dans les complexes. Comme tout les éléments du groupe VIII. Il se caractérise par une faible masse atomique, par une température de fusion élevée et une grande densité, la couche électronique 3d est partiellement remplie (6 électrons) cinq sont parallèles et un antiparallèle. Chaque électron porte un moment magnétique, une orientation parallèle d'un grand nombre de spins donne lieu à l'apparition d'une aimantation spontanée (propriété ferromagnétique).

La fonction catalytique des éléments du groupe VIII est déterminée par leurs variabilités de leurs valences (le nickel à l'état finement dispersé accélère l'hydrogénation car il a une

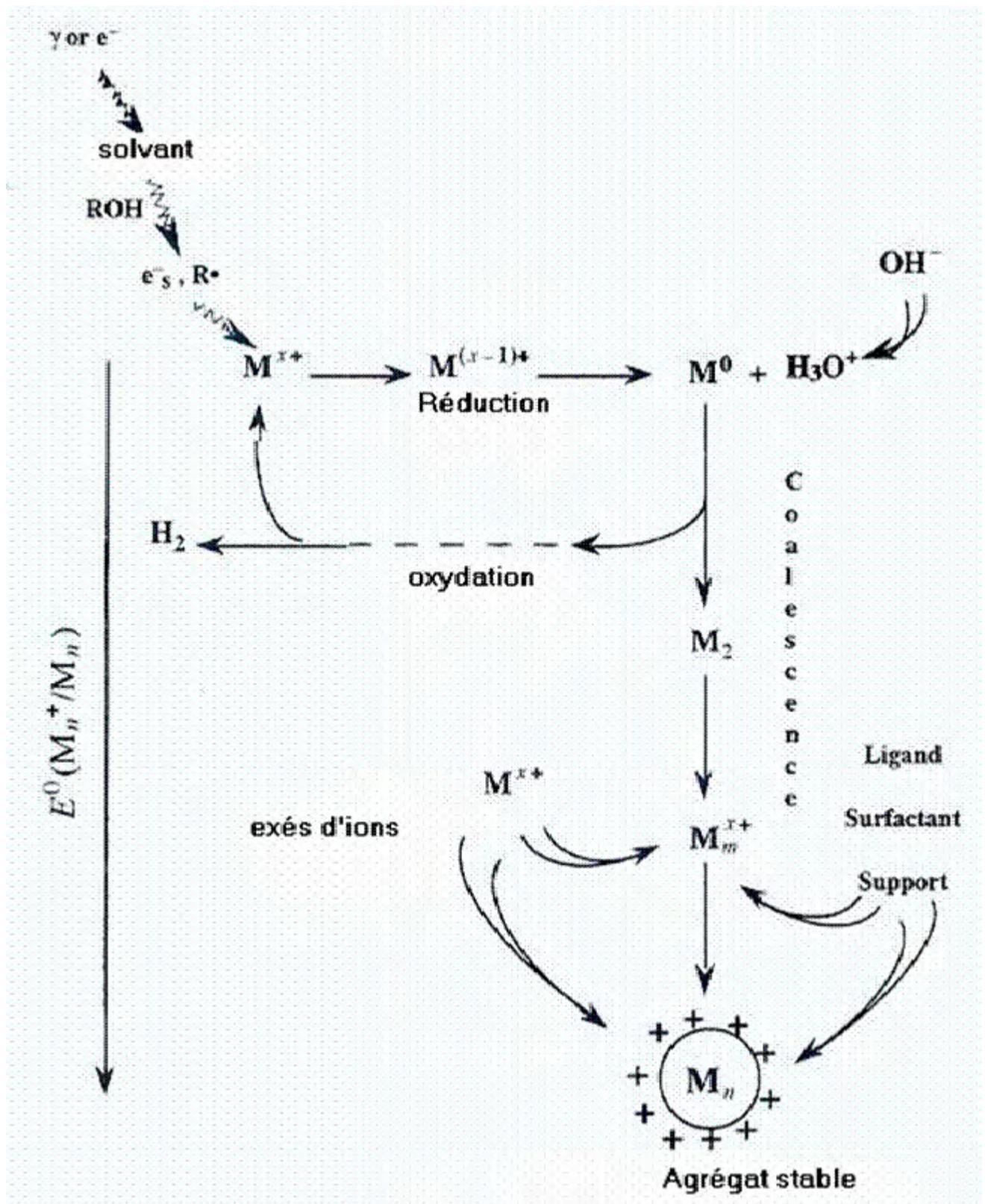


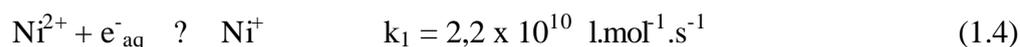
Figure 1.1 : Ensemble des processus lors de la synthèse d'agrégats métalliques

forte capacité d'adsorber l'hydrogène. Il semblerait que ce dernier adsorbé se dissocie partiellement en atomes et présente dans cet état une grande réactivité chimique.

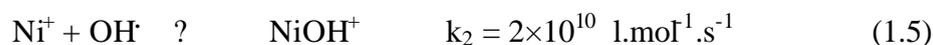
Le nickel, le cobalt et le fer sont les seuls éléments qui donnent aisément des ions simples, colorés, en allant rarement au-delà de la valence 3, et en étant beaucoup plus réactifs que les éléments. Le nickel résiste mieux à l'attaque des acides et à l'oxydation probablement par formation d'une couche étanche d'oxyde, sa valence qui est principalement 2 donne naissance à un grand nombre de sels [98].

II.5.2) Radiolyse du nickel

D'après les travaux de Marignier et al.[5], [99], quand une solution métallique contient des ions Ni^{2+} est traversée par un rayonnement γ (Co^{60}), les électrons solvatés réduisent les ions Ni^{2+} :



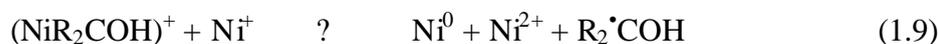
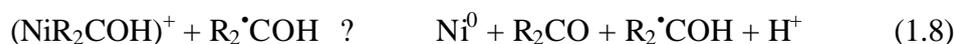
L'ion Ni^+ formé n'est pas stable et peut être réoxydé à l'état initial Ni^{2+} par les radicaux OH^\bullet . La réduction de nickel est très difficile, en raison des réactions de réoxydation qui sont :



L'ajout d'un intercepteur de radicaux OH^\bullet , comme l'alcool secondaire (isopropanol) qui réagit avec les radicaux OH^\bullet , (et H^\bullet) selon les réactions (4, 6) ; permet d'éviter cette réoxydation. La quantité protégée de nickel réduit dépend de la nature de l'intercepteur utilisé suivant un certain ordre qui est :



La réduction des ions Ni^+ s'effectue par une réaction intermédiaire de complexation avec les radicaux $R_2^\bullet COH$ produits par les réactions (1.4) et (1.6), suivie d'une réduction vers Ni^0 par deux voies possibles, une réaction avec un autre radical ou la dismutation :



L'ion formiate, étant l'intercepteur le plus efficace, il est utilisé comme capteur de OH[•] et H[•] (réactions (1.5) et (1.6)), la réduction de Ni⁺ s'écrit de même :



NiCO₂ est un Ni⁰ complexé par CO₂



Au stade de Ni⁺, de Ni⁰, ou de formes complexées (NiR₂COH)⁺, NiCO₂, les ions réduits de nickel peuvent être oxydés en retour par les ions H⁺ :



En présence d'oxygène le mécanisme de la formation de Ni⁰ devient :



Le mécanisme de formation de Ni⁰ est entravé par la formation du complexe oxydé NiO₂⁺ en présence d'oxygène. Il est donc important d'opérer sous atmosphère inerte.

III CATALYSE ET CATALYSEURS

III.1) Introduction

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi. En effet, de par leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement. Les modèles réactionnels tirés des études sur monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées sur des oxydes : il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels.

III.2) Définition de la catalyse hétérogène

Lorsque la phase d'un catalyseur est différente de celle des réactifs, la catalyse est dite hétérogène. Les catalyseurs hétérogènes, ou de contact, sont les plus utilisés dans l'industrie. La caractéristique principale de ces composés est de présenter une surface très poreuse, ce qui leur confère une importante capacité d'adsorption des molécules de gaz ou de liquide.

Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support. Un des procédés de synthèse consiste à remplir les pores d'un support avec une solution métallique, qui est généralement réduite sous courant d'hydrogène.

III.3) Cycle et modèles de réaction catalytique

Le cycle catalytique résume tous les processus se produisant pendant la réaction de catalyse. Il commence par le transfert des réactifs vers la surface du solide, et leur adsorption sur le catalyseur. Ces deux premières étapes physiques sont suivies de l'interaction entre réactifs et la désorption des produits de la surface catalytique. Le cycle se termine par un transfert des réactifs dans le sens inverse ^[100] quittant le catalyseur.

Selon l'étape déterminante de réaction, et d'après les équations de vitesse macroscopique, deux types de modèles se présentent :

- Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood: l'interaction se fait entre deux molécules ou atomes à l'état adsorbé.
- Mécanisme de Rideal-Eley: l'interaction se produit entre une molécule de phase gazeuse et une à l'état adsorbé ^[101].

III.4) Propriétés fondamentales des catalyseurs

III.4.1) Activité

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction ^[102]. L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement. Les catalyseurs Ni/MgO montrent une activité et une sélectivité plus élevées à l'hydrogène que des catalyseurs Co/MgO en raison de la basse tendance de Ni de s'oxyder pendant la

réaction de reformage de l'éthanol [103]. Le catalyseur Ni/MgO préparé sous pression normale d'azote et calcinés à 350°C présentent une activité élevée [104], Parmi les métaux nobles supportés, Rh est beaucoup plus actif que Pt, Pd et Ru [105]. Les conditions de réaction sont optimisées pour chaque catalyseur afin d'avoir la meilleure activité. Par exemple pour avoir une bonne activité pour le reformage de CH₄ par Ni/MgO co-précipité, les auteurs constatent que la température se situe entre 800 et 1000°C pendant 10h [106].

III.4.2) Sélectivité

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions [107], mais il n'existe pas de catalyseur universel. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés intermédiaires. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support [108], soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) [109].

III.4.3) Stabilité

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif.

III.5) Préparation des catalyseurs supportés en métal

III.5.1) Méthodes de préparation

a) Introduction

La synthèse d'un catalyseur se fait selon deux principales étapes: la préparation du précurseur suivie de sa réduction. Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Chaque procédé de synthèse

présente des avantages et des inconvénients. Les techniques les plus répandues sont : la méthode d'imprégnation, co-précipitation et précipitation.

b) Méthode d'imprégnation

Le principe de cette méthode d'imprégnation pendant une certaine période consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur [110], suivi du séchage et de la calcination.

Selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux, deux méthodes peuvent être distinguées :

- Le mouillage sans interaction ou « incipient – witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support. Grâce à une agitation permanente, la solution imprégnée est pulvérisée sur le support. Ainsi une distribution uniforme du précurseur est réalisée dans des couches les plus profondes du support une fois l'air emprisonné dans celui-ci est enlevé.

- Le mouillage avec interaction ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support. Il provoque une interaction entre le métal et le support dans des sites bien définis ou l'agent actif est fixé par la présence de liaison métal-support [23]. La concentration en métal précurseur sur le support devient dépendante du type et / ou de la concentration des sites adsorbants en surface, en plus de sa dépendance de la concentration de la solution et du volume poreux. La charge électrostatique du support joue alors un rôle déterminant. Le point de charge nulle, ou point de charge zéro, nommé PZC (point of zero charge), contrôlé par le pH. On définit également le point isoélectrique où la charge négative est égale à la charges positive. Comme l'interaction se fait par échange ionique elle est dépendante de la nature, de la charge, du pH, et de la concentration du précurseur Elle dépend également du type de support et son de état de surface, relié directement au PZC.

Les oxydes inorganiques se polarisent en présence d'une solution aqueuse:



M-OH sont les sites d'adsorption. Ces réactions se produisent en surface : En milieu acide l'oxyde se polarise positivement et ses sites seront couverts par des anions, alors qu'en milieu

basique les sites d'adsorption seront couverts par des cations, car l'oxyde est polarisé négativement.

c) Méthode de co-précipitation

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates,...), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination. La dispersion des précipités en volume, constitue un inconvénient pour la catalyse qui exige une forte dispersion en surface [¹¹¹]. En outre la présence d'oxydes provenant de la phase active du support et d'autres composés intermédiaires, avec des différents degrés de réduction provoque une grande difficulté dans l'étape de réduction. Il est alors difficile de trouver des cristallites de même taille [¹¹²].

d) Méthode de précipitation

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support [32]. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites [32]. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [¹¹³].

III.5.2) Séchage

Le séchage est un traitement thermique à des températures situées entre 80 et 200°C. Selon les systèmes, des variantes spécifiques sont choisies telle que : le taux de chauffage, le temps et la température finale du traitement, ainsi que le type d'atmosphère. Ces conditions affectent les résultats obtenus: un très lent taux de séchage conduit à une augmentation de concentration de la solution à l'intérieur des pores due à l'évaporation du solvant, permettant une diffusion profonde du sel dans les pores du solide. En revanche, un taux de séchage trop élevé produit une précipitation due au gradient de température, qui attire la solution vers la couche externe des particules.

III.5.3) Calcination

Ce traitement se faisant sous atmosphère oxydante, permet de décomposer le précurseur métallique en un oxyde, et de purifier le catalyseur en évacuant les produits gazeux (CO₂, eau), et les contre ions qui existaient avant.

Une agglomération des particules du précurseur, ainsi qu'une réaction oxyde-support peuvent se produire par migration^[114]. Les cations résultants de la décomposition du précurseur pendant ce traitement peuvent former des liaisons avec les anions du support. L'insertion des ions actifs dans le support, mène à la formation de composés d'interaction métal-support, tels que les aluminates dans le cas d'un support en alumine. Ces aluminates sont plus stables que les oxydes et exigent des hautes températures pour les réduire [31].

Dans le cas de catalyseurs métalliques, le contrôle de la température de calcination est plus facile que celui des catalyseurs bimétalliques, car dans ces derniers, une formation de deux oxydes séparés ou une ségrégation d'un des deux composants peut se produire.

Ainsi la réduction de la forme oxydée de Ni (Ni²⁺), qui est réductible à une température supérieure à la réduction de NiO sous H₂, est d'autant plus difficile que la charge en métal augmente [25].

III.5.3) Réduction

Au cours de ce traitement, le précurseur se transforme en métal. Conventionnellement, la réduction se fait par voie chimique en ajoutant un réactif chimique à la solution, comme le formaldéhyde ou le citrate, ou bien par traitement thermique sous hydrogène ou CO. Dans ce travail, le rayonnement ionisant est utilisé pour réduire les ions métalliques. Il est nécessaire de bien adapter les conditions de chaque traitement, le taux de réduction, le taux de chauffage, la température finale, la quantité d'hydrogène et son écoulement. Parfois certains additifs sont rajoutés afin de faciliter la réduction. Ainsi, La présence du potassium facilite la réduction de nickel pendant le traitement d'activation ^[115].

III.6) Paramètres influençant les propriétés des catalyseurs

III.6.1) Influence de la méthode de préparation

Durant ces dernières décennies, beaucoup de chercheurs dans le domaine de la catalyse ont focalisé leur attention sur l'étude de l'influence de la méthode de préparation sur l'efficacité des catalyseurs. En effet, plusieurs travaux ont montré que celle-ci est étroitement

liée à la méthode et aux conditions de sa préparation [116]. Dans l'étude de l'hydrogénation de CO et CO₂, sur Ni/Al₂O₃ [117]; Akssoylu et Onson ont constaté que la méthode de préparation affecte l'activité et la sélectivité du catalyseur. En effet, la surface spécifique du métal ainsi que le volume poreux changent d'une méthode à l'autre. Les catalyseurs précipités donnent une distribution homogène de la phase métallique avec une surface supérieure aux catalyseurs imprégnés. L'interface métal-support étant complètement sous forme d'oxyde, le volume poreux de la charge reste invariant.

Selon M. Bettahar et collaborateurs [118], les catalyseurs précipités ont une faible résistance mécanique, en raison de la destruction à haute température de la liaison hydrique en présence de H₂O ou de CO₂. Ils ont constaté que cette méthode de préparation est la plus adaptée pour assurer la bonne dispersion de la phase active.

Dans la méthode conventionnelle sol-gel, les échantillons préparés sous éthanol super critique, calcinés à 270 °C comportent des nano cristaux allongés (un diamètre de 14 nm dans la direction (001) et de 62 nm suivant (110)). Ceux préparés sous pression normale d'azote et toujours calcinés à 270 °C sont de 10 nm [36].

Dans le cas de Ni/MgO, Wang et Lu [119] constatent que le catalyseur imprégné présente une activité élevée par rapport à Ni/MgO préparé par la méthode de précipitation. En effet la co-précipitation influence l'interaction NiO et MgO et affaiblit l'activité.

Ching- Huei obtient de très petites cristallites avec une grande dispersion lorsque le catalyseur déposé sur CeO₂ est préparé par la méthode rédox. Une grande activité est obtenue dans l'adsorption de O₂ et du toluène [120].

III.6.2) Influence de la nature du support sur la stabilité des catalyseurs

Le rôle d'un support étant d'exposer un grand nombre de sites d'accrochage à la phase active ; par exemple la surface spécifique du nickel déposé peut être multipliée par un facteur 10 comparée au nickel seul (400 cm² Ni/MgO et 35 cm²/g Ni seul) [28]. En plus, le support donne aux particules métalliques une bonne dispersion et une bonne stabilité thermique et mécanique [121].

L'influence de la composition du support sur les propriétés catalytiques du métal déposé a été étudiée dès 1967 par Solymosi [122]. L'importance de l'interaction métal-support (SMSI= Strong Métal-Support Interaction) [123], a été confirmée plus tard par Tauster et collaborateurs [124].

III.6.3) Influence de l'interaction métal-support

Il existe trois types d'interactions métal-support : interaction forte (formation d'un composé en surface), interaction avec formation d'une solution solide et interaction faible où le support est un porteur inerte [43].

L'interaction métal-support affecte la nature des sites présents à l'interface ainsi que les propriétés électroniques surfaciques [125]. Certains auteurs ont observé sur l'iridium supporté une augmentation de cette interaction qui conduit à une diminution de la chimisorption de CO et H₂ à haute température de réduction.

De même la structure et l'activité catalytique des particules métalliques sont affectées par cette interaction [126]. A haute température, la suppression de l'hydrogène interfacial cause une augmentation de force d'interaction métal-support. Par conséquent, des particules métalliques planes se forment.

III.7) Désactivation des catalyseurs

III.7.1) Introduction

Au cours de son fonctionnement, le catalyseur subit des altérations conduisant au blocage des centres actifs d'où leur disparition progressive. Cette désactivation est essentiellement due soit à la transformation structurale par agglomération et croissance des micro-cristallites de l'espèce catalytique, soit à un empoisonnement de la surface. En effet, le catalyseur peut être contaminé par des substances contenues dans la charge à traiter qui s'absorbent sur les sites actifs menant à une désactivation rapide du catalyseur. Le dépôt de coke dû à la formation de carbone pendant la réaction de dismutation, peut aussi étouffer le catalyseur.

III.7.2) Désactivation par poison

Pendant les réaction de méthanation, d'hydrogénation et de steam-reforming, quelques produits comme les composés de sulfure, H₂S ou composés organiques tel que la thiophène, s'adsorbent sur les sites réactifs par chimisorption, peuvent causer l'empoisonnement du catalyseur [127]. Ces impuretés peuvent induire soit la formation de nouveaux composés [128]; soit un changement de structure géométrique et électronique de la surface d'adsorption [129]. L'empoisonnement dépend principalement des propriétés physico-chimiques des catalyseurs [130].

Les poisons de catalyseurs métalliques du groupe VIII-B (Fe, Ni, Pt, Pd,...) et I-B (Cu, Ag, Au) sont les molécules contenant des éléments du groupe V-A (N, P, As, Sb) et VI-A (O, S, Se, Te) [131]. Même les éléments non volatils, constituent des poisons permanents, tel que l'arsenic, le plomb et le vanadium, et conduisent à la détérioration définitive du catalyseur. Le chlore et le bore présents dans la vapeur d'eau, constituent un empoisonnement temporaire.

L'empoisonnement peut également modifier la nature chimique des sites actifs pour la formation de nouveaux composés. On distingue le type de poison selon les propriétés concernées.

a) Sélectivité: Lorsque les poisons sont sélectifs quelques sites spécifiques sont concernés et non-sélectifs lorsque la chimisorption du poison se produit d'une façon uniforme sur des sites bien répartis.

b) Interaction poison/catalyseur: Les poisons sont les substances dont l'interaction avec les sites actifs est très forte et réversible et les inhibiteurs sont les substances faiblement et réversiblement adsorbés sur la surface du catalyseur.

c) Réversibilité: Les poisons réversibles sont faiblement adsorbés et la régénération du catalyseur se produit par enlèvement du poison des réactifs. C'est le cas, par exemple, des composés oxygénés tels que H₂O et CO_x pour les catalyseurs de synthèse d'ammoniac. Ceux-ci gênent l'adsorption de l'azote, et limitent l'activité du catalyseur. Ils peuvent être éliminés des réactifs. Ainsi la réduction par l'hydrogène détruit l'oxygène adsorbé. Cependant, l'oxydation brute par l'oxygène mène à un changement en volume qui n'est pas facile à inverser. C'est le cas des poisons irréversibles.

III.7.3) Désactivation par frittage

Comme les catalyseurs travaillent à des températures élevées excédant 500°C, des phénomènes thermiques [132], tel que la migration, la diffusion. La dissociation et l'émission d'atomes métalliques, conduisent à leur coalescence. La diminution de la dispersion mène à la désactivation du catalyseur par perte de sites actifs. Ce phénomène est d'autant plus important que la température est haute [133]. L'ajout de certaines espèces telles que C, O, Ba, Ca, Ce et Ge limite la mobilité des atomes. En revanche, Pb, Bi, Cl, F et S favorisent la croissance des particules [51]. Ainsi la forme et la taille des cristallites

[¹³⁴], la rugosité du support, la taille des pores et les impuretés, affectent la stabilité vis-à-vis du frittage des particules métalliques.

Les oxydes de terres rares comme CeO₂ et La₂O₃ ont été suggérés pour fixer les atomes de métaux nobles par une interaction chimique forte et localisée dans les catalyseurs de pots d'échappement des véhicules à moteur [¹³⁵]. Le palladium stabilise le platine dans une atmosphère contenant O₂, probablement en raison des interactions fortes de PdO avec les supports oxydes [¹³⁶]. Les résultats obtenus dans le travail de Kan-Sen Chou et Yueh-Sheng Lai [¹³⁷], montrent que les effets contre l'agglomération dépendaient en grande partie de l'alcalin utilisé pour la promotion de la réaction de réduction à température ambiante.

III.7.4) Désactivation par interaction métal-support

Le phénomène de l'interaction métal-support, découvert par Schwab et al. [¹³⁸], et Tauster et al. [¹³⁹], a donné naissance à plusieurs travaux suite à l'importance de ce phénomène [¹⁴⁰]. Ces travaux montrent que deux effets, l'un négatif et l'autre positif, peuvent être produits par ce phénomène pour les catalyseurs de nickel supportés. Le premier est responsable de la perte du nickel sous forme active, due à la difficulté de réduction des composés d'interaction, par exemple dans le système de Ni/Al₂O₃ [¹⁴¹]. En effet, l'augmentation de l'interaction métal-support avec la température de calcination rend la réduction des catalyseurs difficile, conduisant à une diminution de l'activité catalytique. Le second effet est favorable à la stabilité du catalyseur et à la résistance au dépôt de coke ainsi qu'à la dispersion, qui est la caractéristique la plus importante pour un catalyseur.

III.7.5) Désactivation par dépôt de coke

Le plus important des processus industriels pour la fabrication du gaz de synthèse et l'hydrogène est le vapocraquage du méthane et des hydrocarbures légers [¹⁴²]. Pendant ces réactions à haute température (entre 500-700 K), des composés lourds se composent sur les centres actifs, désactivent le catalyseur et bloquent même le réacteur [34].

Habituellement, le carbone est considéré comme provenant de la dismutation de CO en C et CO₂, tandis que le coke est considéré comme venant de la décomposition ou de condensation des hydrocarbures.

La quantité et la structure du carbone produit, dépend de la vitesse du processus de dismutation de CO [¹⁴³]. La structure des pores des catalyseurs de Ni/S (S= γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃,

MgO, SiO₂), à permis d'aider à comprendre la fixation et la structure des dépôts de coke. Pour les catalyseurs Ni/ γ -Al₂O₃ et Ni/ α -Al₂O₃, le diamètre des pores augmente après la réaction sur vapeur d'eau à la formation de C de structure poreuse, tandis que pour Ni/MgO et Ni/ SiO₂, il se forme un carbone non poreux. Celui-ci bloque les pores de ces catalyseurs, et conduit à la diminution du volume. Ce carbone apparaît en un seul type pour Ni/ SiO₂ dans l'oxydation du carbone formé dans la réaction de reformage du méthane par CO₂. Cependant, deux types de carbone se forment sur Ni/MgO [144]. Dans Ni/MgO, la distance entre les particules de nickel et le carbone est très proche, car tous les deux sont à la surface du support, tandis que dans Ni/ SiO₂, Ni/ γ -Al₂O₃ et Ni/ α -Al₂O₃ les particules métalliques occupent les pores internes du support alors que C occupe des sites de surface, la distance entre eux est très grande [94].

Plusieurs travaux sont destinés à l'étude détaillée du mécanisme de dépôt de coke [145]. La nature, la quantité et la distribution de dépôt de coke peuvent être connus par plusieurs techniques, IR [146], TEM, SEM, EDX, TG-DTA.

Pour donner au catalyseur une longue durée de vie, le dépôt de coke doit être éliminé ou au moins minimisé par les moyens suivants:

- La régénération qui s'effectue par combustion ménagée et qui transforme les dépôts en gaz, CO, gaz carbonique et vapeur d'eau.
- L'incorporation des substances alcalines par différents moyens.
- L'augmentation du rapport H₂O/CH₄.
- La fabrication de catalyseurs actifs à de basses températures.

Dans les travaux de Cavallaro et al. [147], [148], des résultats obtenus indiquent clairement que l'agglomération du métal et la formation de coke sont les principaux problèmes qu'il faut résoudre. Parmi plusieurs catalyseurs étudiés, ceux de Ni/support ont donné une bonne performance dans les réaction de production d'hydrogène avec le moins de formation de coke.

III.7.6) Promotion des catalyseurs

Les promoteurs sont des substances qui parfois ne possèdent aucune activité propre, mais leur ajout à des catalyseurs en petite proportion provoque l'augmentation de leurs sélectivités, leurs dispersions ou leurs activités.

Cet effet est dû aux interactions électroniques existant entre le dopant et les sites actifs. Ils peuvent être texturaux. Dans le premier cas, il y a stabilisation d'une texture particulière de la masse active qu'ils divisent en changeant la composition chimique locale et en stabilisant la

phase active sous une forme microcristalline instable. Dans le deuxième cas ils agissent directement sur l'activité intrinsèque. Ils modifient la composition ou l'organisation d'une phase active et créent ainsi des centres actifs nouveaux.

Le dopage par l'oxyde de cérium du catalyseur Ni/Al₂O₃ dans la réaction de méthanation améliore son activité et sa dispersion lorsque la charge en métal est petite [149]. Il en est de même lors de l'ajout de Cu comme promoteur dans le reformage du méthane [150]. L'utilisation des oxydes de terre rare (REO) comme promoteurs augmente la stabilité thermique des catalyseurs de Pd supportés dans la réaction de combustion des catalyseurs [151]. L'étude de l'influence de K sur le comportement catalytique du catalyseur de Ni/MgO [152], [153] montre qu'elle provoque un changement des propriétés électroniques de la phase active, dans la reformage de vapeur d'éthanol dans les conditions des piles à combustible MCFC sans affecter ni leur morphologie ni leur dispersion. En revanche, Li et Na favorisent la réduction de NiO mais affectent négativement la dispersion du catalyseur Ni/MgO [154], dans la réaction de steam-reforming de bio-éthanol.

La présence du potassium facilite la réduction de nickel pendant le traitement d'activation qui précède la réaction de reformage [35], [155]. Dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone en utilisant comme catalyseurs: Ni/?-Al₂O₃, Ni/CeO₂ et Ni/Y dopés, l'interaction interfaciale métal-support conduit à l'augmentation de l'activité et de la résistance au dépôt de coke [156].

Hee et al. [157], constatent que l'addition de 1% poids de Cu au catalyseur Ni/Al₂O₃ augmente la stabilité et l'activité du catalyseur Ni/Al₂O₃.

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons tenté de faire une synthèse bibliographique sur des thèmes, qui bien que nombreux (nanoagrégats, radiolyse, catalyseurs), ont pour point commun les particules métalliques supportées.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques que nous avons utilisés dans la préparation de nos échantillons sont d'une grande pureté et sont présentés dans le tableau 2.1.

Tableau 2. 1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produits	Symbole chimique	Provenance
Formiate de nickel	$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	Prolabo
Oxyde de magnésium	MgO	Prolabo
Oxyde de zinc	ZnO	Prolabo
Oxyde de zirconium	ZrO_2	Prolabo
Oxyde de cérium	CeO_2	Rhône Poulenc
Benzène	C_6H_6	Merck

Les gaz utilisés (hydrogène, argon et oxygène) ont été fournis par Air Liquide et ont une pureté de 99,995%. Afin d'éviter la présence de sels minéraux, et pour avoir des dépôts radiolytiques exempts d'impuretés, nous avons utilisé de l'eau distillée comme solvant dans la préparation de nos échantillons.

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le support oxyde, ZrO_2 par exemple, est mis en présence d'une solution aqueuse de volume bien défini contenant le précurseur métallique (formiate de nickel) de concentration variable selon la charge voulue. Le pH de la solution est ajusté avec de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) au pH optimal, préalablement déterminé. Afin d'assurer une bonne homogénéité du précurseur métallique sur le support durant l'étape d'imprégnation, qui dure environ 24 heures, l'échantillon est mis sous agitation magnétique. La densité optique et le pH du liquide surnageant sont rigoureusement suivis en cours de fixation. Les échantillons (oxyde imprégné et solution surnageante) sont ensuite désaérés par barbotage à l'azote ou à l'argon (15 à 20 min), puis ils sont soumis au rayonnement d'une source de cobalt 60. Après irradiation, ils sont centrifugés, et le surnageant est éliminé, à nouveau sous flux d'azote sous boîte à gants. Le séchage des échantillons se fait dans un bain-marie sous gaz inerte. On obtient ainsi une poudre de coloration grise constituant le matériau catalyseur. Le

déplacement des grains sous l'effet d'un aimant indique en effet la formation de particules métalliques à l'état de valence zéro. Le protocole d'élaboration se résume dans la **Figure 2.1**.

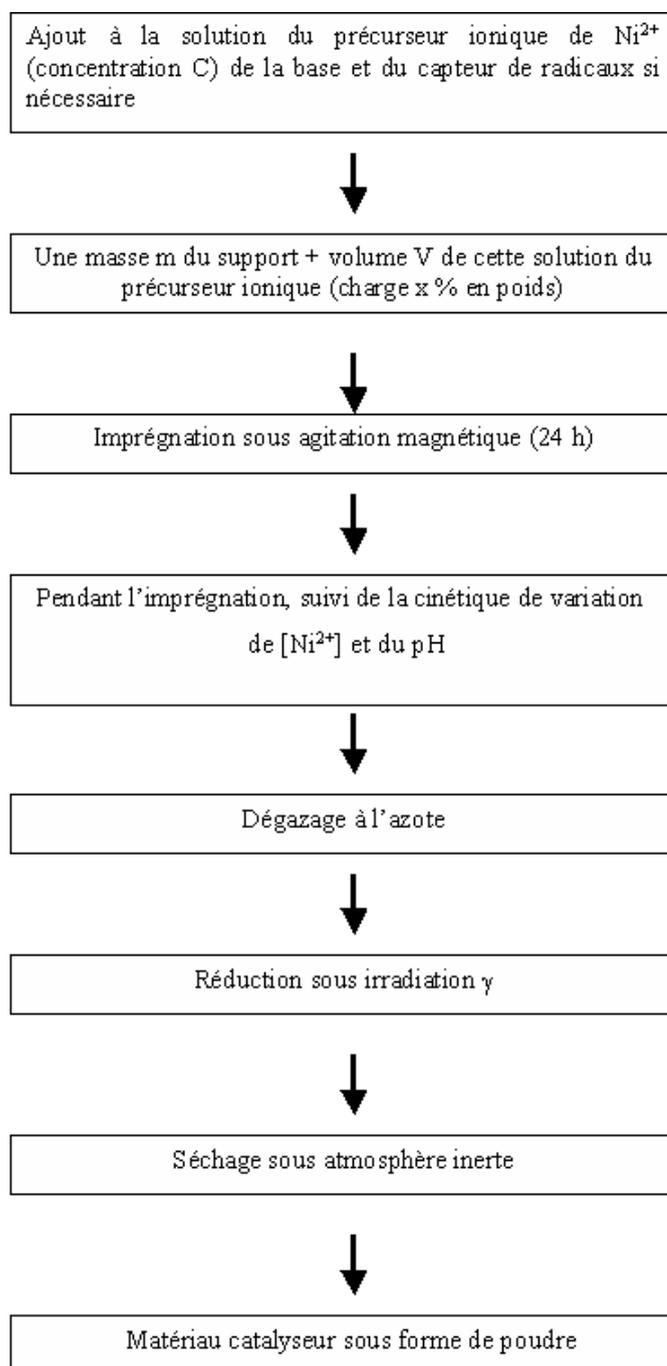


Figure 2.1 : Protocole de procédé d'élaboration

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1) Spectrophotométrie d'absorption UV visible

L'absorption d'énergie lumineuse par une substance obéit à la loi de Beer Lambert:

$$I = I_0 \text{Exp}(-e \times l \times c) \quad (2.1)$$

e est le coefficient d'extinction optique, l la longueur du trajet optique dans le milieu absorbant, et c la concentration du milieu en substance absorbante (en mole/l). La transmittance et l'absorbance, ou densité optique s'écrivent respectivement:

$$T = I/I_0 = \text{Exp}(-e \times l \times c) \quad (2.2)$$

$$A = \log (I/I_0) = e \times l \times c \quad (2.3)$$

L'émission du rayonnement dans le domaine visible et U.V (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible, une lampe à décharge au déterium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde plus courtes. Le changement de source se fait généralement à 350 nm. Comme cette technique est utilisée pour le suivi de l'évolution du précurseur ionique, nous avons travaillé en solution. Ainsi, l'échantillon est mis dans une cellule en quartz et la référence (H_2O distillée) dans une cellule jumelle.

Dans cette étude, tous les spectres UV visible ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 3101 PC du département de physique de l'Université de Constantine. Sa gamme de travail s'étend de 190 à 3200 nm et le parcours optique est réglable (0,2-1 cm)

III.2) Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Le principe de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est basé sur l'interaction rayonnement - matière. Le rayonnement est un faisceau d'électrons venant frapper l'échantillon, provoquant plusieurs phénomènes, dont :

- * L'émission d'électrons secondaires.
- * La rétrodiffusion d'une partie des électrons primaires.
- * L'Emission de rayons X.
- * L'Emission de photons.

Tous ces phénomènes sont interdépendants et sont tous tributaires de la topographie, du nombre atomique et de l'état chimique de l'échantillon. Ils peuvent être exploités pour étudier l'échantillon.

Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Etant donné qu'un élément lourd, tel que Au par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image, il convient très bien pour constituer un revêtement, appelé métallisation. Dans notre cas, nous avons utilisé soit un revêtement d'or pour les échantillons déposés sur pastille de carbone, soit dispersé nos échantillons sur une colle d'argent.

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux.

III.3) Analyse X

Cette technique, couplée au MEB, est aussi basée sur l'interaction rayonnement/matière. Elle se fait à l'aide de spectromètres capables de détecter et de traiter les rayonnement X émis par l'échantillon, quand ce dernier est soumis à un rayonnement très énergétique (les électrons).

Cette technique est désignée de deux manières différentes selon le paramètre d'analyse utilisé: soit W.D.S, (Wave length Dispersive Spectrometry) lorsque le rayonnement est analysé en fonction de la longueur d'onde; soit E.D.S (Energie Dispersive Spectrometry) lorsque l'analyse est effectuée en fonction de l'énergie [158]. Dans les deux cas, l'analyse X fonctionne en sonde fixe et permet de donner des profils de compositions, ainsi que la répartition des éléments détectés.

L'étude par analyse X a été faite dans notre laboratoire (LMDM), sur un appareillage couplé MEB-Analyse X travaillant en énergie dispersive (EDS), de marque RÖNTEC. Le traitement des données se fait à l'aide d'un logiciel RÖNTEC Edwin NT. Dans notre étude des phases métalliques dispersées sur les supports oxydes, et comme leur taille ne dépasse pas quelque dizaines de nanomètres, la résolution du MEB reste insuffisante pour l'observation des particules de nickel. Toutefois, le couplage MEB-Analyse X permet de renseigner sur la composition, l'homogénéité de la dispersion des phases métalliques.

Le dispositif (EDS) est constitué d'un détecteur solide refroidi à l'azote liquide, connecté à un ensemble électronique d'amplification, discrimination et comptage. Les photons X émis par l'échantillon, percutant le cristal détecteur (silicium dopé au lithium), créent un nombre de paires électron-trou proportionnel à leur énergie incidente. Un analyseur multicanal permet d'afficher l'histogramme des événements détectés, classés en fonction de leur nombre (en ordonnée : Coups Par Secondes), et de leur énergie de 0 à 40 keV (en abscisse). Connaissant les énergies auxquelles correspondent les pics du spectre enregistré, un programme d'identification fournit la composition élémentaire et les proportions de tous les éléments constituant le matériau analysé.

III.4) Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de cette méthode consiste à placer l'échantillon dans un faisceau de rayon X monochromatique (λ), qui devient source de rayonnements diffractés. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. La Diffraction des Rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Debye Scherer :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

θ est l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire, λ la longueur d'onde du faisceau incident, n un nombre entier qui est l'ordre de diffraction et d_{hkl} , la distance interréticulaire, caractéristique du matériau. A l'aide des fiches (ASTM : American Society of Testing Material), on peut identifier les structures et les éléments présents.

La distance interréticulaire est liée aux paramètres de maille cristalline pour les structures hexagonale, monoclinique et cubique selon les relations respectives (2.5), (2.6) et (2.7):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \theta} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \theta} - \frac{2hk \cos \theta}{ab \sin^2 \theta} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (2.7)$$

Cette méthode atteint ses limites dans le cas de la présence d'agents actifs sous forme de composés définis amorphes ou mal cristallisés. L'identification ne sera possible qu'en corrélation avec les résultats d'autres techniques, telles que l'analyse thermique pondérale et l'analyse thermique différentielle qui permettent de mettre en évidence des changements de structure et de composition.

Une autre limite de cette technique réside dans la difficulté d'identifier des phases dispersées dans des substrats, comme c'est le cas dans ce travail. Il est donc difficile de détecter le nickel par rapport au support oxyde.

Les spectres de diffraction $I(\theta)$ ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de marque (SIEMENS D8 automatisé), du département de Chimie de l'Université de Constantine, opérant dans les conditions: 40 mA, 40 kV et comprenant un ensemble divisé en trois parties essentielles:

- * Un tube de rayons X avec anticathode de cuivre (raie $K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$).
- * Un goniomètre avec détecteur à rayons X, qui permet de mesurer les angles et l'intensité des rayons diffractés.
- * Une baie de mesure électronique traitant le signal obtenu au niveau du détecteur. L'enregistrement du diffractomètre de l'échantillon analysé est porté en fonction de sa position donnée par la valeur 2θ .

III.5) Catatest

Le dispositif expérimental du test d'hydrogénation du benzène est représenté sur la **Figure 2.2**. Il est composé d'un saturateur utilisant un cryostat, d'un réacteur en quartz à lit fixe en forme de U de diamètre 5 mm, placé dans un four cylindrique, où passe le mélange $C_6H_6 + H_2$, d'un chromatographe Hewlett Packard 5730A avec deux détecteurs FID et d'une acquisition de données Kontron. Le chromatographe est équipé de deux colonnes, l'une pour l'analyse des hydrocarbures aliphatiques et l'autre pour l'analyse des produits aromatiques. Le montage permet de faire des analyses des gaz avant et après passage dans le réacteur. Un thermocouple est monté dans le réacteur au niveau du lit catalytique donnant ainsi la température réelle de la réaction (réaction très exothermique). Le test catalytique de nos échantillons a été effectué au laboratoire de Catalyse hétérogène à Nancy.

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les produits chimiques utilisés, le protocole de préparation échantillons, ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisation : Spectrophotométrie UV- visible, DRX, MEB-EDS, test catalytique.

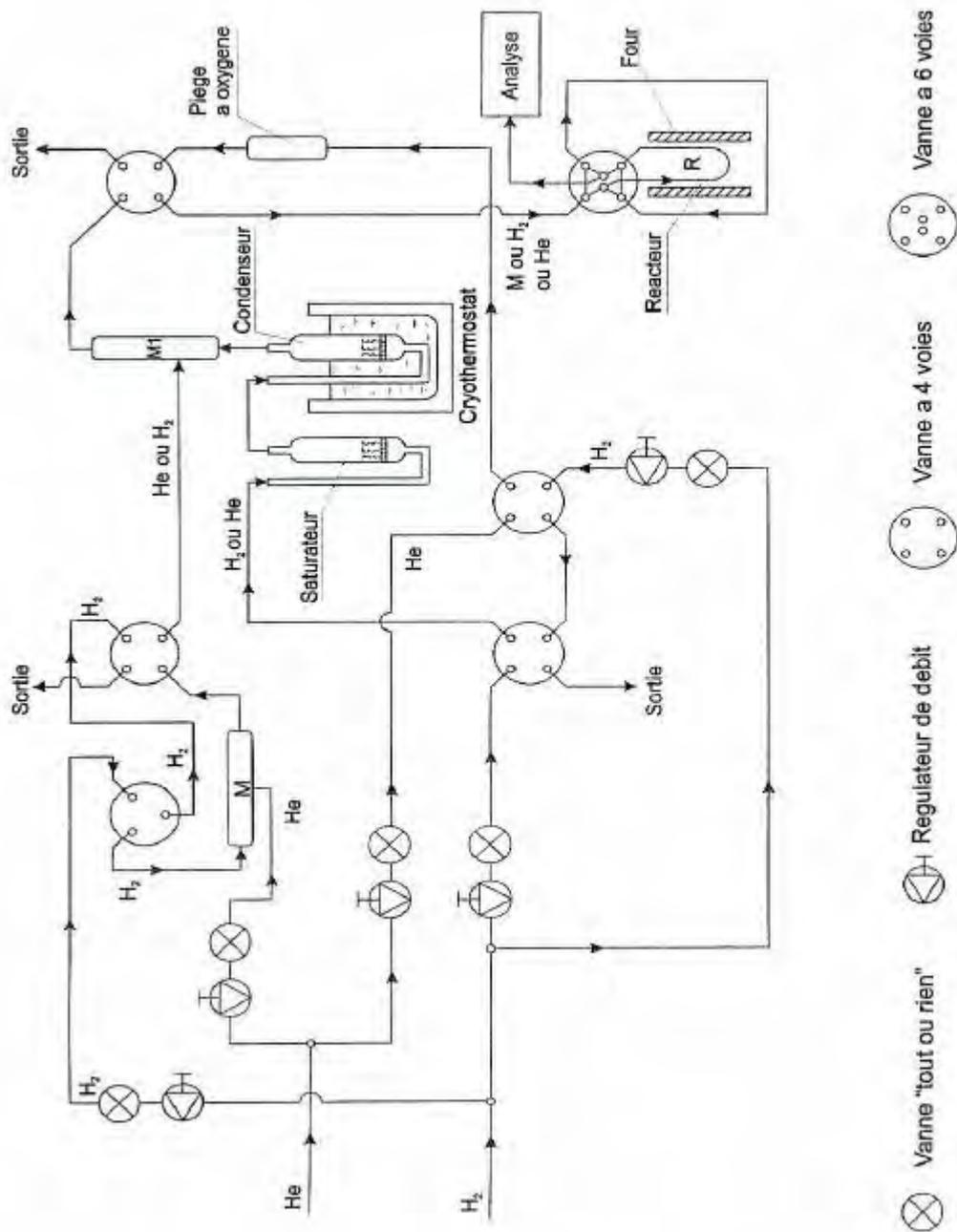


Figure 2.2: Dispositif expérimental d'hydrogénation du benzène

Chapitre 3

ETUDE DES SUPPORTS OXYDES

MgO, ZnO, CeO₂ et ZrO₂

I. INTRODUCTION

Les oxydes métalliques (ZnO , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2) sont des matériaux solides pouvant être largement utilisés dans divers domaines pratiques en particulier en céramiques et en catalyse hétérogène comme support de catalyseurs. La dominance de ces métaux oxydes est une conséquence de leur haute stabilité thermique et mécanique et la maîtrise de leur mode de préparation avec des aires spécifiques élevées. Ils se distinguent par leur comportement vis-à-vis de la conductivité de la chaleur. Ainsi, contrairement à Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 et TiO_2 , les oxydes ZnO , MgO et Fe_3O_4 sont de très bons absorbeurs de micro ondes. Cette propriété prédispose ces trois derniers à être utilisés comme précurseurs dans la préparation des supraconducteurs à température (HTS) par la voie micro-ondes.

La surface des oxydes est composée principalement d'atomes d'oxygène, des groupements hydroxyles, et de quelques atomes métalliques exposés (Ti, Al, Ce, Zr, Mg, ...). Les propriétés chimiques de ces espèces et la façon avec laquelle elles agissent avec le précurseur métallique sont fortement affectées par la proportion d'atomes métalliques en surface. Les anions d'oxygène se comportent comme des acides de Lewis, les groupements hydroxyles peuvent agir en tant qu'acides ou bases, et les cations en métal se comportent comme base de Lewis. La force et la concentration en surface des centres acides et bases dépendent fortement de la nature de la liaison métal - oxygène (M- O). Les oxydes acides ont principalement une liaison covalente, alors que les oxydes basiques ont une liaison ionique. Le comportement des groupements hydroxyles en surface de l'oxyde dépend fortement de la composition de l'oxyde et de l'environnement chimique local.

La composition de surface d'un oxyde comme $\text{MO}_m(\text{OH})_n$, dépend de m et de la charge en métal. Au fur et à mesure que m augmente en valeur, la liaison O-H dans le groupement hydroxyle devient faible et la force des acides de Brønsted de ces groupements augmente. En outre, lorsque la charge en métal augmente, l'acidité augmente et la basicité diminue. Par exemple, Mn_2O_7 est un oxyde de nature acide, mais MnO est un oxyde basique.

Les propriétés acido-basiques d'un support peuvent être également modifiées soit par l'incorporation d'un second atome métallique dans la structure interne de l'oxyde, soit par la

substitution de groupements hydroxyles OH⁻ de surface par des groupements plus électrophiles tels que le chlore ou le fluor (F).

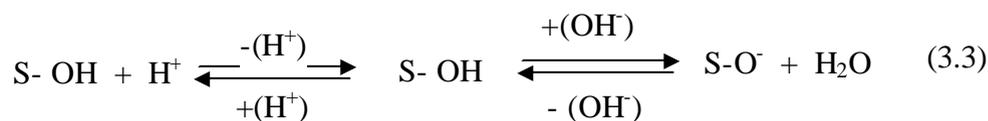
Lors de l'interaction précurseur métallique support, les oxydes inorganiques tel que Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, qui sont généralement utilisés comme supports de catalyseurs, se polarisent lorsqu'ils sont en présence d'une solution aqueuse. La charge est contrôlée par le pH de la solution, selon les deux équations suivantes :



En milieu acide (3.1), le site d'adsorption (S-OH) est chargé positivement et sera entouré par des anions. En milieu basique (3.2) le site extérieur acide (S-OH) sera chargé négativement et par suite entouré par des cations. Pour chaque oxyde, il existe un pH particulier pour lequel la surface n'est pas chargée. Ce pH s'appelle PZC (point de charge zéro) ou IEPS (point isoélectrique).

Les supports oxydes peuvent donc échanger préférentiellement soit des cations (SiO₂, Sb₂O₅, ...) soit des anions (MgO, ZnO,...) ou être de caractère amphotère (Al₂O₃, CeO₂, ...) qui, selon la nature du milieu réactionnel, acide ou basique peuvent donner lieu aux deux types d'échanges anionique ou cationique.

En présence d'un sel précurseur, un oxyde amphotère présente une surface dont la charge est contrôlée par le pH du milieu selon l'équation (3) :



S-OH représente le site d'adsorption en surface de l'oxyde.

Dans un milieu acide, en présence de H⁺, il y a augmentation des charges positives à la surface de l'oxyde qui sera couvert par des anions. Et c'est ainsi qu'un échange d'anions (A⁻), décrit par l'équation (3), s'établit entre le milieu acide et le support oxyde.



Dans un milieu basique, en présence de OH^- ajouté à la solution, il y a augmentation des charges négatives à la surface de l'oxyde qui sera couvert par des cations. Par conséquent, un échange de cations (C^+), selon l'équation (5), s'établit entre le support oxyde et le milieu basique :



Un grand intérêt est attaché à la connaissance du point isoélectrique du support, dans la mesure où il laisse prévoir les possibilités d'adsorption (cations et/ou anions) selon le pH de la solution. En effet, pour une solution à pH supérieur au PZC de l'oxyde, la surface de ce dernier sera chargée négativement et adsorbera des cations alors que dans le cas opposé, sa surface sera chargée positivement et adsorbera des anions.

II. ZnO

II.1) Généralités

L'oxyde de zinc cristallise dans la structure la plus stable wurtzite (**Figure 3.1**) dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, caractérisé par une disposition tétraédrique des atomes. Le zinc occupe les sites Zn^{2+} : $(0,0,3/8)$; $(2/3,1/3,7/8)$, et l'oxygène occupe les positions O^{2-} : $(0,0,0)$; $(2/3,1/3,1/3)$. Ainsi, chaque atome de Zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa et le nombre de coordination est de 4:4.

Cet oxyde est un semi-conducteur de type n, à large gap direct, la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2 eV. Il se caractérise par une conductivité élevée ($> 5000 \text{ O}^1 \text{ cm}^{-1}$) et une déviation à la stœchiométrie. Sa densité est de 5,642, avec un point de fusion très élevé (1975 °C).

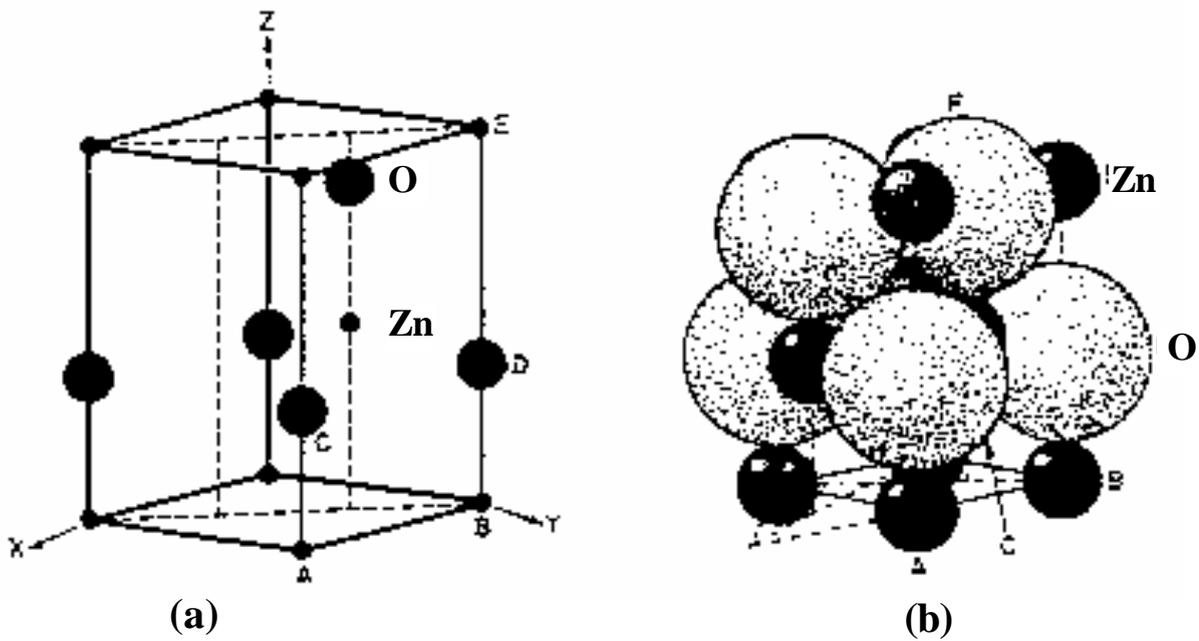


Figure 3.1: Structure de la wurtzite [79].

(a) Position des atomes dans la maille hexagonale.

(b) Schéma en perspective.

II.2) Morphologie et analyse X du support ZnO

La **Figure 3.2** présente une micrographie d'oxyde de ZnO, elle montre des grains de forme monodisperses et de forme homogène de taille de l'ordre de 0,5 μm .

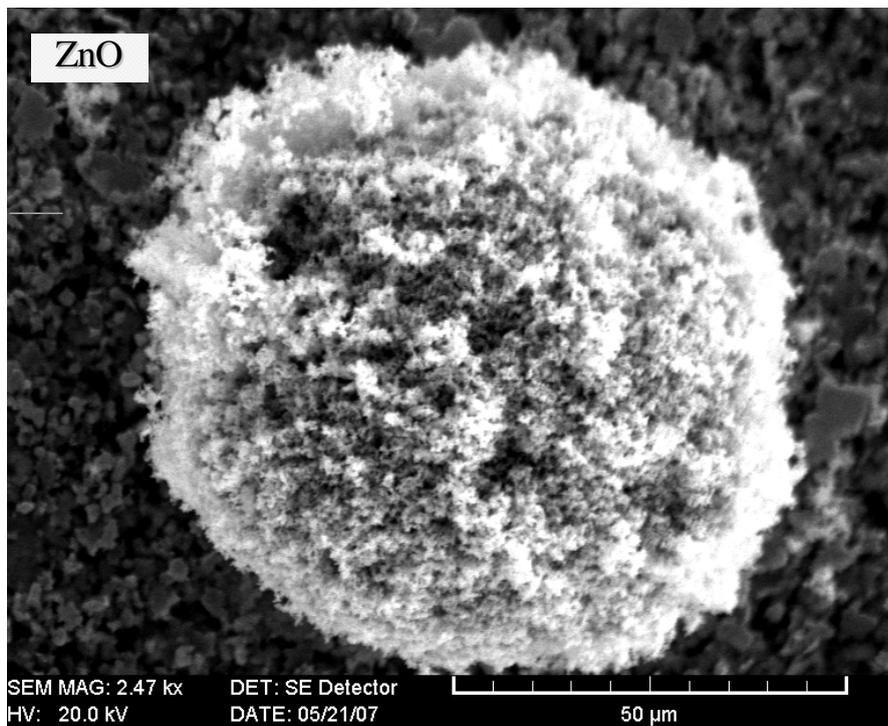


Figure 3.2: Micrographie MEB du support ZnO

Afin de déterminer la composition chimique du support oxyde de zinc utilisé, nous avons effectué une analyse X en différents points de l'échantillon (1, 2 et 3 sur la **Figure 3.3**).

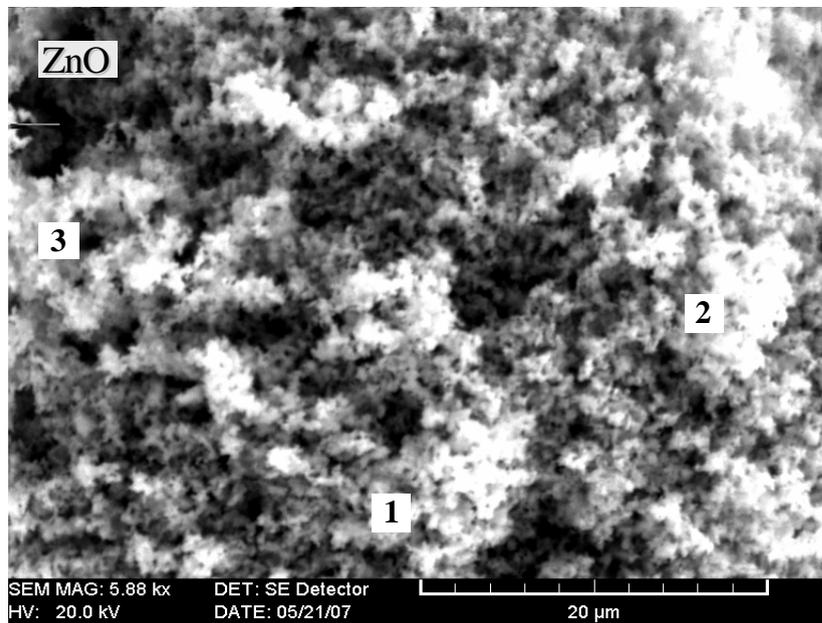


Figure 3.3: Micrographie MEB du support ZnO, sur lequel l'analyse X est effectuée aux trois points

Les spectres obtenus, correspondant à la charge accumulée (CPS) par chaque élément en fonction de l'énergie (keV), sont représentés sur la **Figure 3.4**.

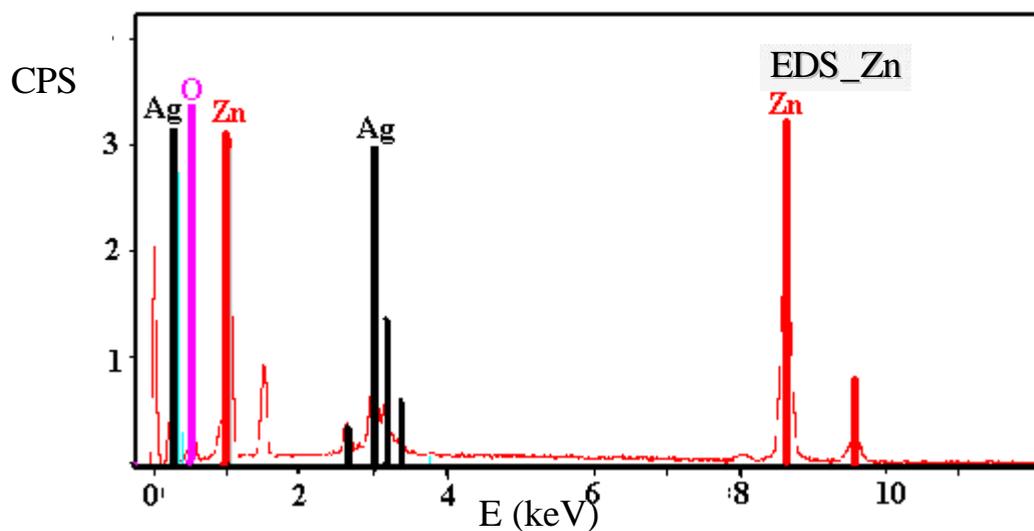


Figure 3.4 : Spectre d'analyse X du support

Les résultats, obtenus grâce au traitement par logiciel Rönteg. Edwin NT Wintools, sont portés sur le **Tableau 3.1**. La composition chimique varie légèrement d'un point à un autre, avec un rapport stoechiométrique moyen [Zn]/[O] de 1,2.

Tableau 3.1: Composition chimique obtenue par Analyse X du support ZnO

Point	Pourcentage en poids (%)				Pourcentage atomique (%)			
	Zn	O	Ag	C	Zn	O	C	Ag
1	55,7	25,1	10,2	8,9	26,2	48,2	22,8	2,9
2	61,6	7,8	18,1	12,5	35,7	18,5	39,4	6,4
3	48,8	13,1	25,7	12,4	26,3	28,9	36,4	8,4
Moyenne	55,4	15,3	18,0	11,3	29,4	31,8	32,9	5,9

II.3) Structure du support ZnO

La diffraction X par l'oxyde de zinc donne le spectre de la **Figure 3.3**. Celui-ci est identique à celui identifié par les fiches ASTM. Le **Tableau 3.2** résume les résultats. Les pics détectés correspondent aux diffractions caractéristiques de la structure hexagonale compacte de ZnO.

Les paramètres de maille, déterminés à l'aide du logiciel (DICVOL) [80] en utilisant les valeurs des distances interréticulaires des plans ci-dessus, sont : $a = 3,116 \pm 0,002 \text{ \AA}$ et $c = 5,898 \pm 0,002 \text{ \AA}$ sont en accord avec celles du fichier ASTM.

Tableau 3.2 : Identification des pics de diffraction X du support oxyde de zinc.

2θ(°)	31,99	34,55	36,38	47,75	56,74	63,10	68,11	69,23
(hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(200)	(201)

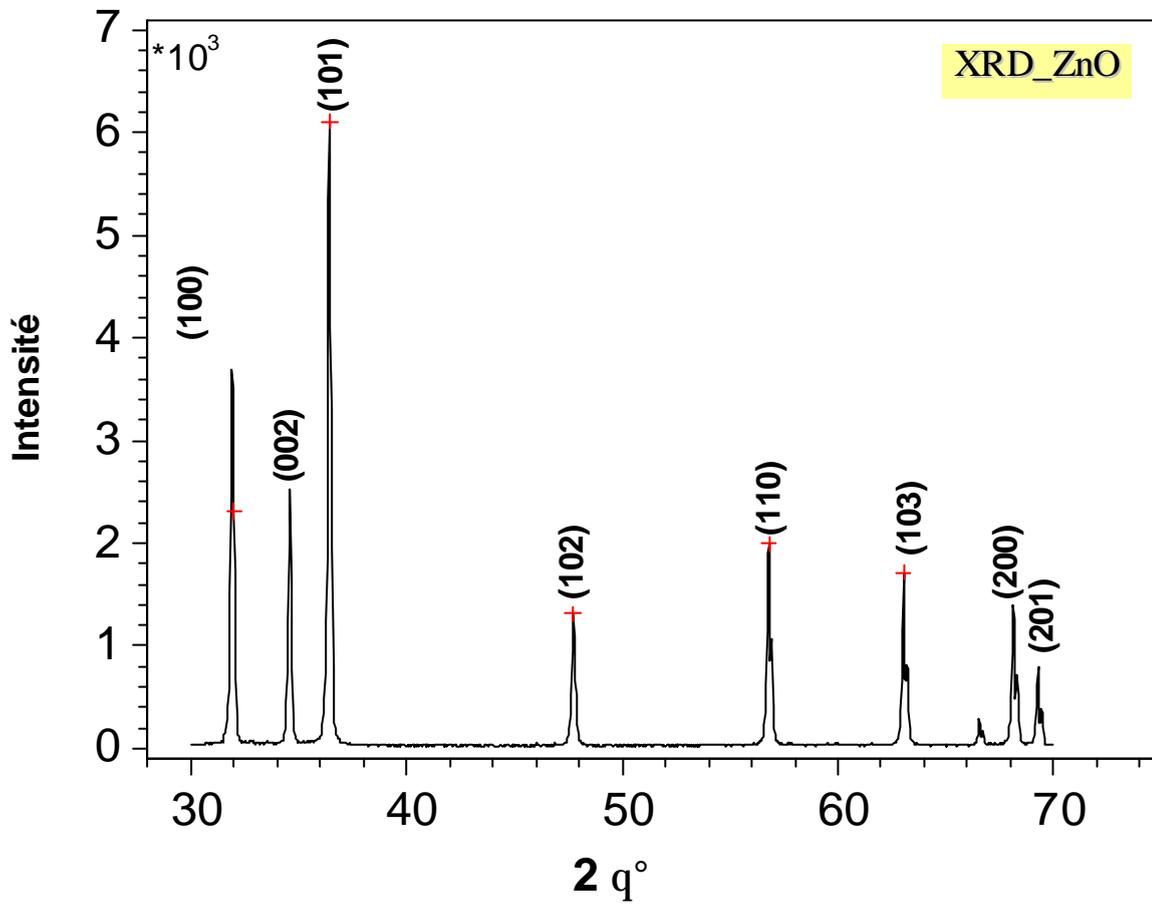


Figure 3.5: Spectre DRX du support ZnO (30mA ; 20 mV, 1°/3min).

III. MgO

III.1) Généralités

L'oxyde de magnésium (MgO) est un oxyde largement répandu, caractérisé par des propriétés basiques fortes. Il est d'un grand intérêt catalytique, soit comme support, soit comme promoteur. Sa température maximale d'utilisation à l'air est de 2200 °C. Il possède une structure de type NaCl (CFC) représentée sur la **Figure 3.6**. La position des éléments dans la maille élémentaire est indiquée dans le **Tableau 3.3**.

Tableau 3.3 : Positions des éléments dans la structure MgO.

Mg	(0 0 0)	(0 1/2 1/2)	(1/2 0 1/2)	(1/2 1/2 0)
O	(1/2 1/2 1/2)	(1/2 0 0)	(0 1/2 0)	(0 0 1/2)

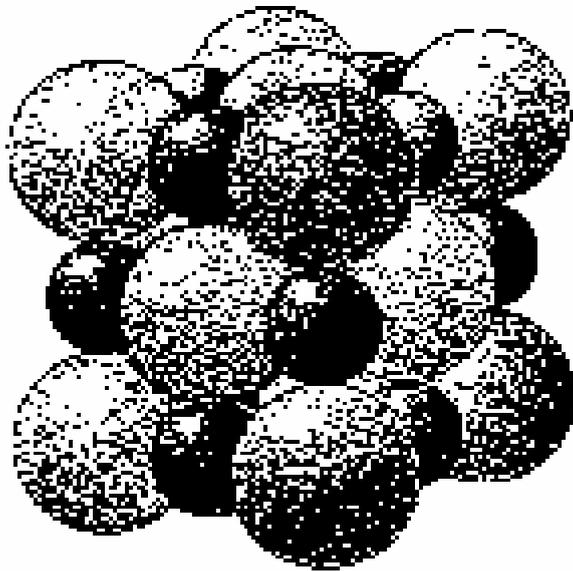


Figure 3.6: Structure de MgO. Les grandes sphères correspondent aux ions d'oxygène [79].

III.2) Morphologie analyse X du support MgO

La micrographie MEB de **Figure 3.7** montre la présence des grains de tailles différentes. Une observation plus minutieuse indique qu'en fait les gros grains sont constitués de grains plus petits agglomérés sur la laque d'argent.

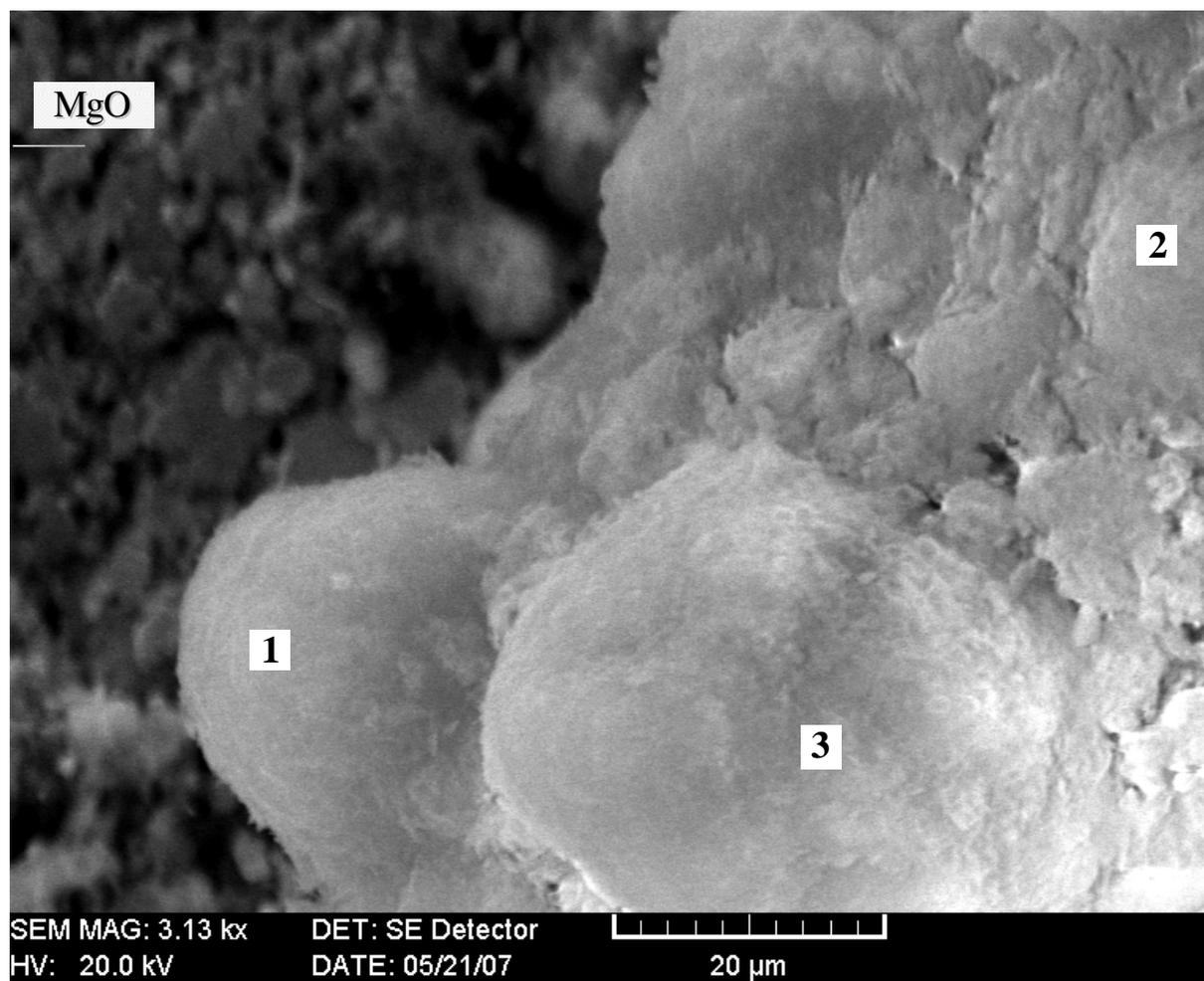


Figure 3.7. Micrographie MEB du support MgO

Une analyse X a été effectuée afin de déterminer la composition chimique de support oxyde de magnésium. Les points analysés sont marqués sur la micrographie de la **Figure 3.7**. Sur le spectre EDS (**Figure 3.8**) apparaissent les pics caractéristiques des éléments suivants : Ag (laque), Mg, O et C. Les résultats du traitement à l'aide du logiciel Rontec Edwin Wintools sont reportés sur le **Tableau 3.5**. Nous constatons que le rapport stoechiométrique entre l'oxygène et le magnésium est éloigné de la valeur 1.

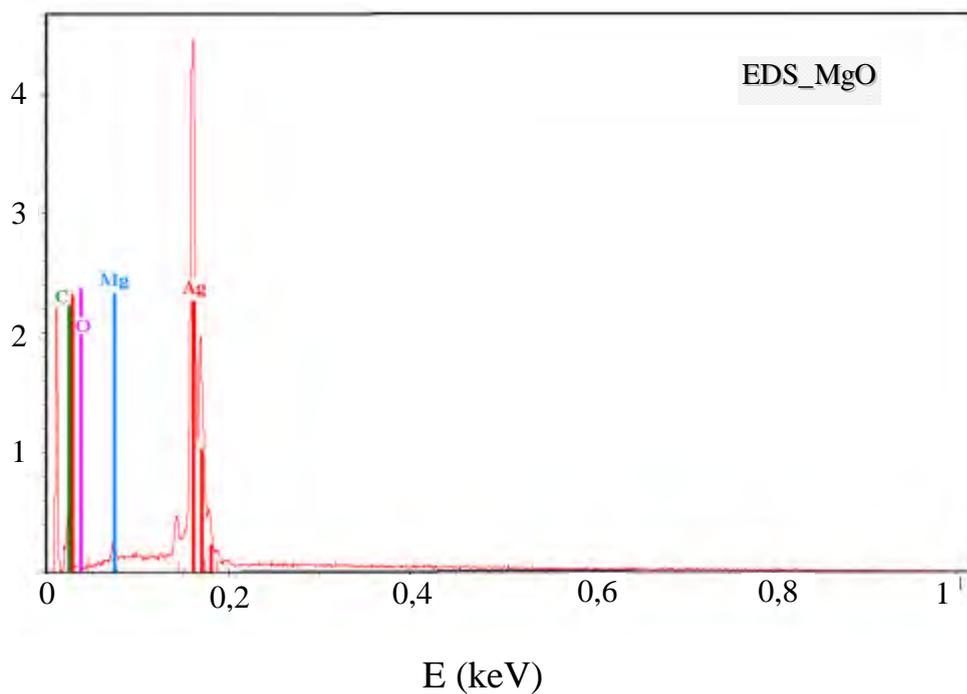


Figure 3.8 : Spectre d'analyse X du support MgO.

Tableau 3.4 : Composition chimique obtenue par analyse X du support MgO.

Point	Pourcentage en poids (%)				Pourcentage atomique (%)				
	Mg	O	Ag	C	Mg	O	C	Ag	
1	7,0	19,0	62,2	11,8	9,5	39,1	32,4	19,0	4,1
2	17,8	25,2	52,4	4,6	23,1	49,6	12,1	15,3	2,2
3	8,0	21,0	64,0	7,1	11,6	46,4	20,9	21,0	4,0
Moyenne	10,9	21,7	59,5	7,8	14,7	45,1	21,8	18,4	3,4

III.3) Structure du support oxyde de magnésium

Le spectre de diffraction X (**Figure 3.9**) montre les trois pics caractéristiques du support MgO utilisé. Ces pics (**Tableau 3.5**) correspondent à une structure cubique à faces centrées. Le paramètre de maille calculé à partir des relations (2.4) et (2.5) qui lient les indices de Miller hkl à la distance interreticulaire d_{hkl} est $a = 4,207 \pm 0,019 \text{ \AA}$.

Tableau 3.5 : Identification des phases présentes dans le support MgO utilisé.

$2\theta(^{\circ})$	37,00	42,94	45	62,28	65
(hkl)	(111)	(200)	(111)	(220)	(220)
Phase	MgO (CFC)		C (HC)	MgO (CFC)	C (HC)

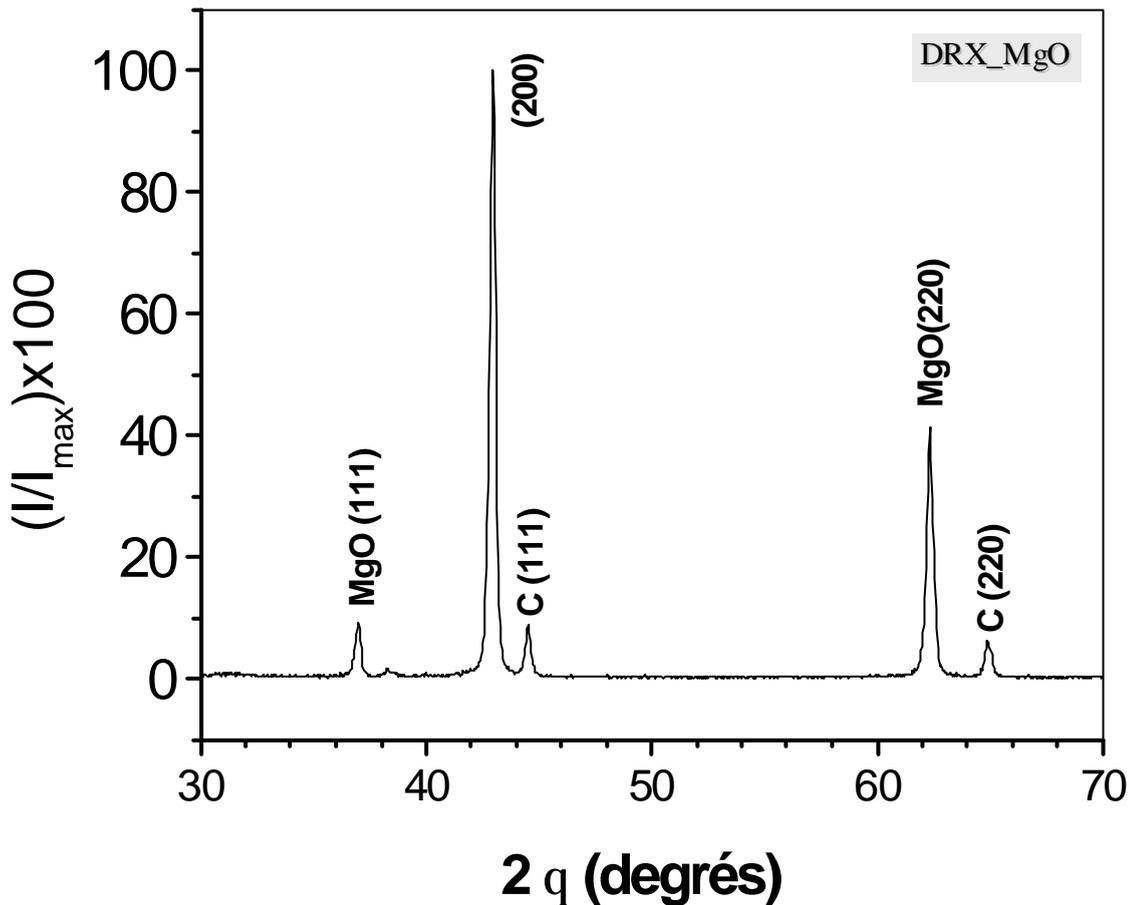


Figure 3.9: Spectre de diffraction X du support MgO (30 mA; 20 mV ; $1^\circ/3$ min).

IV. ZrO₂

IV.1) Généralités

L'oxyde de zirconium possède une structure monoclinique (**Figure 3.10**), dont les positions suivant les coordonnées cartésiennes et représentés dans le **Tableau 3.6**.

Tableau 3.6 : Position des éléments dans la structure ZrO₂.

	x	Y	z
Zr	0,2758	0,0404	0,2089
O(1)	0,069	0,342	0,345
O(2)	0,451	0,758	0,479

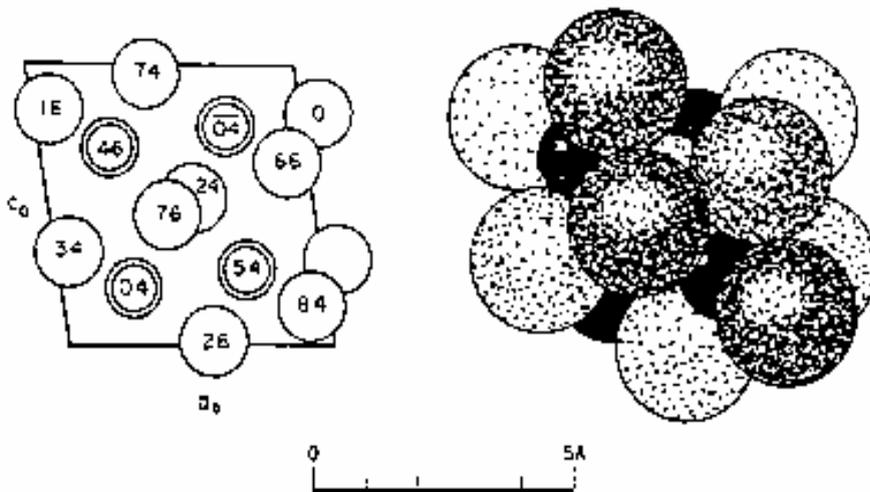


Figure 3.10: Structure de ZrO₂ [79].

- (a) Projection d'arrangement le long de l'axe b₀,
(b) Vue d'ensemble. Petites sphères: Zr; grosses sphères: O

IV.2) Morphologie et structure du support ZrO₂

En ce qui concerne la morphologie du support ZrO₂, l'image MEB (**Figure 3.11**) montre que cet oxyde est constitué d'un ensemble de petits grains. Celles-ci présentent une certaine hétérogénéité de surface et une grande porosité qui peut agir positivement sur l'adsorption du précurseur.

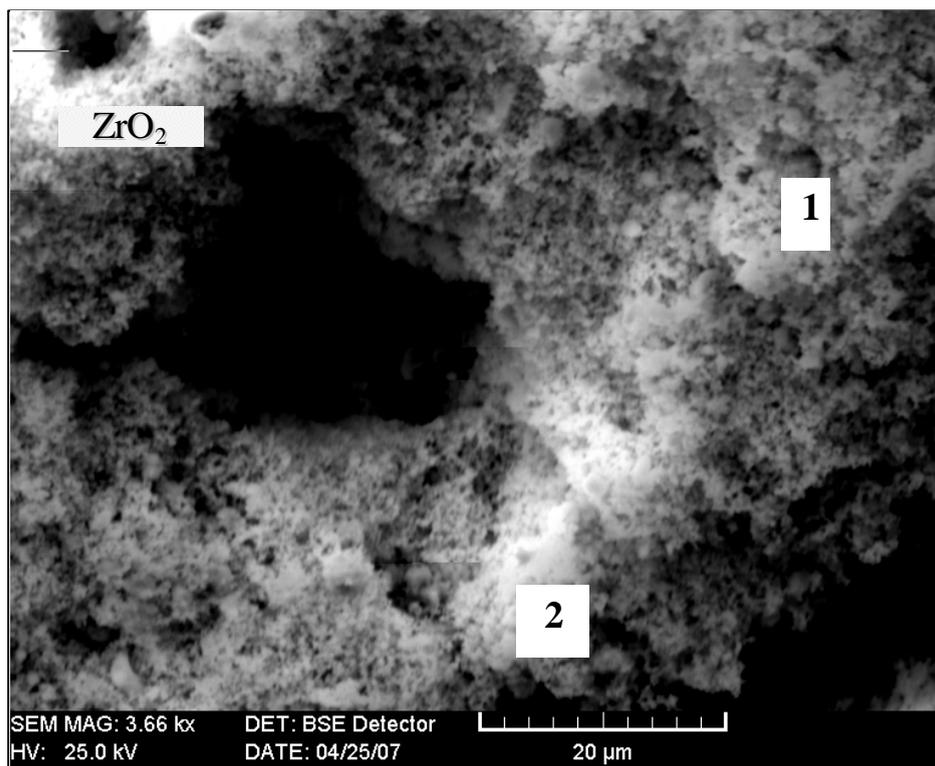


Figure 3.11: Micrographie MEB du support ZrO_2

Le spectre de diffraction des rayons X présente selon la **Figure 3.12** les pics suivants de la structure monoclinique (**Tableau 3.7**).

Tableau 3.7 : Identification des pics de DRX du support oxyde de zirconium

2θ(°)	31,64	34,34	35,45	40,94	45,00	49,38	54,25	55,58
(hkl)	(100)	(111)	(021)	(022)	(121)	(103)	(113)	(200)

Les paramètres de maille déterminés à l'aide du logiciel DICVOL [79] et à partir des résultats ci-dessus sont :

$$a = (5,699 \pm 0,003) \text{ \AA}$$

$$b = (5,244 \pm 0,003) \text{ \AA}$$

$$c = (5,100 \pm 0,003) \text{ \AA}$$

$$\beta = (97,15 \pm 0,06)^\circ$$

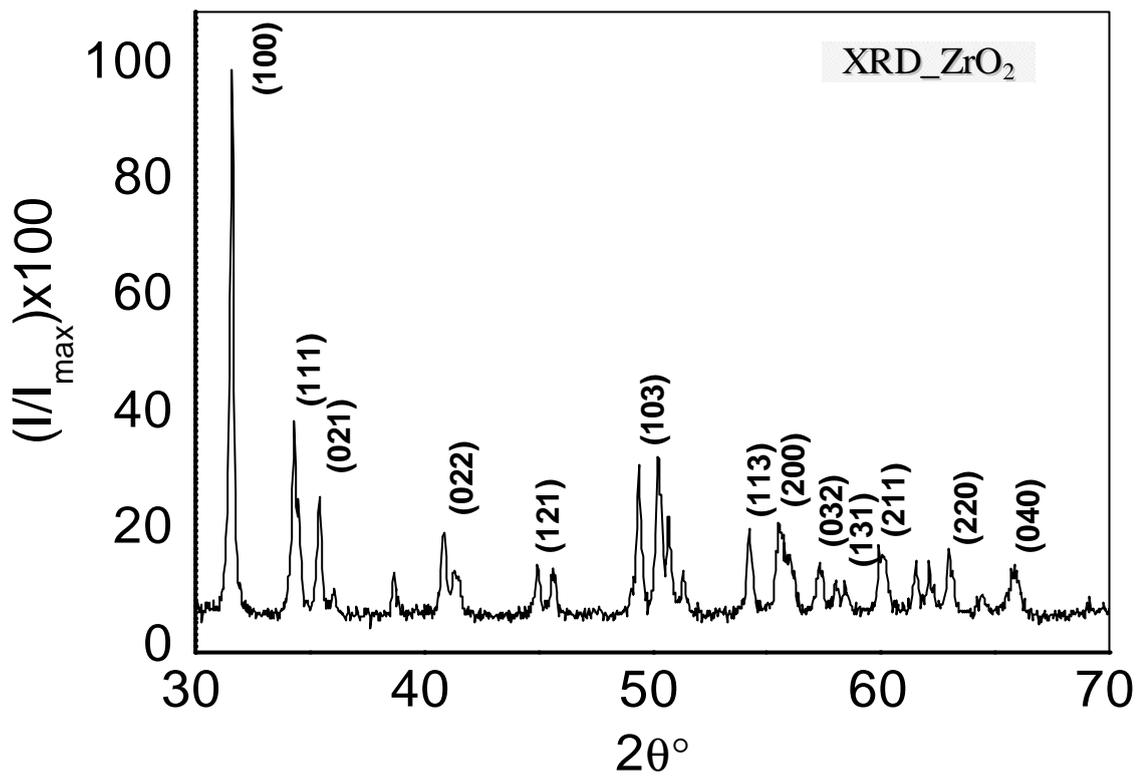


Figure 3.12 : Spectre de diffraction X du support ZrO₂ (30mA ; 20mV ; 1°/3 min).

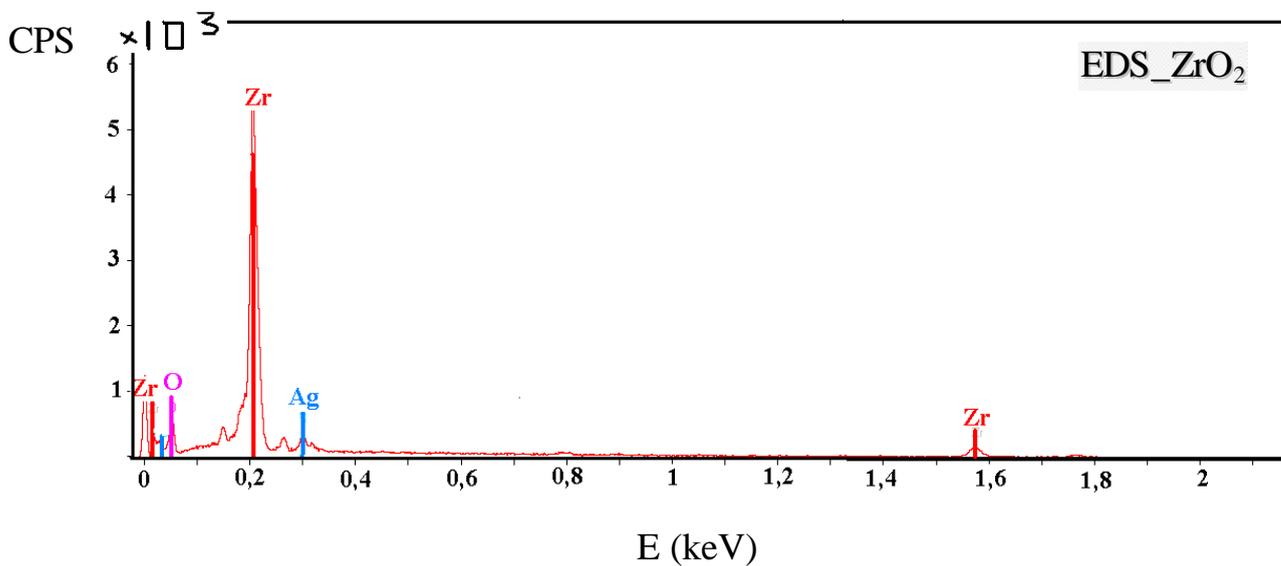


Figure 3.13 : Spectre d'analyse X du support ZrO₂.

L'analyse X effectuée en divers points de la poudre d'oxyde de zirconium montre la présence de Zr, O, Ag et C (**Tableau 3.8**)

Tableau 3.8: Composition chimique obtenue par analyse X du support ZrO₂.

Point	Pourcentage en poids (%)				Pourcentage atomique (%)				O/Zr
	Zr	O	Ag	C	Zr	O	C	Ag	
1	70,3	17,4	16,7	5,6	30,9	44,0	18,9	6,3	1,4
2	65,4	20,7	8,10	5,80	27,8	50,5	18,8	2,9	1,8
3	69,90	18,30	7,50	4,30	32,6	49,1	15,4	3,0	1,5
Moyenne	68,5	18,8	10,8	5,2	30,4	47,8	17,7	4,1	1,6

V. CeO₂

V.1) Généralité

L'oxyde de cérium suscite un intérêt croissant des chercheurs en raison de ses applications multiples dans le domaine des piles à combustibles et en catalyse comme support, en particulier pour le traitement des gaz d'échappement des automobiles.

La forme CeO₂ de l'oxyde de cérium, nommée cérine, est une espèce cristalline cubique à faces centrées, semblable à celle de la fluorine (CaF₂), comme le montre la **Figure 3.14**. Cette structure est un empilement compact d'atomes métalliques Ce sur les sommets et les centres des faces du cube. Les sites tétraédriques, occupés par les atomes d'oxygène, sont d'une grande importance pour le libre mouvement des atomes du réseau d'oxygène qui est une caractéristique de cet oxyde. En effet, d'une part, les atomes d'oxygène sont plus grands que ceux du cérium. D'autre part, les sites octaédriques, qui sont plus grands que les sites tétraédriques, restent vacants dans cette structure.

L'activité d'interconversion du couple redox Ce⁴⁺-Ce³⁺ qui est très importante en raison du passage de Ce⁴⁺ (CeO₂) sous conditions oxydantes à Ce³⁺ (Ce₂O₃) sous conditions réductrices et vice-versa, lui confère une place de choix comme support de catalyseur pour plusieurs types.

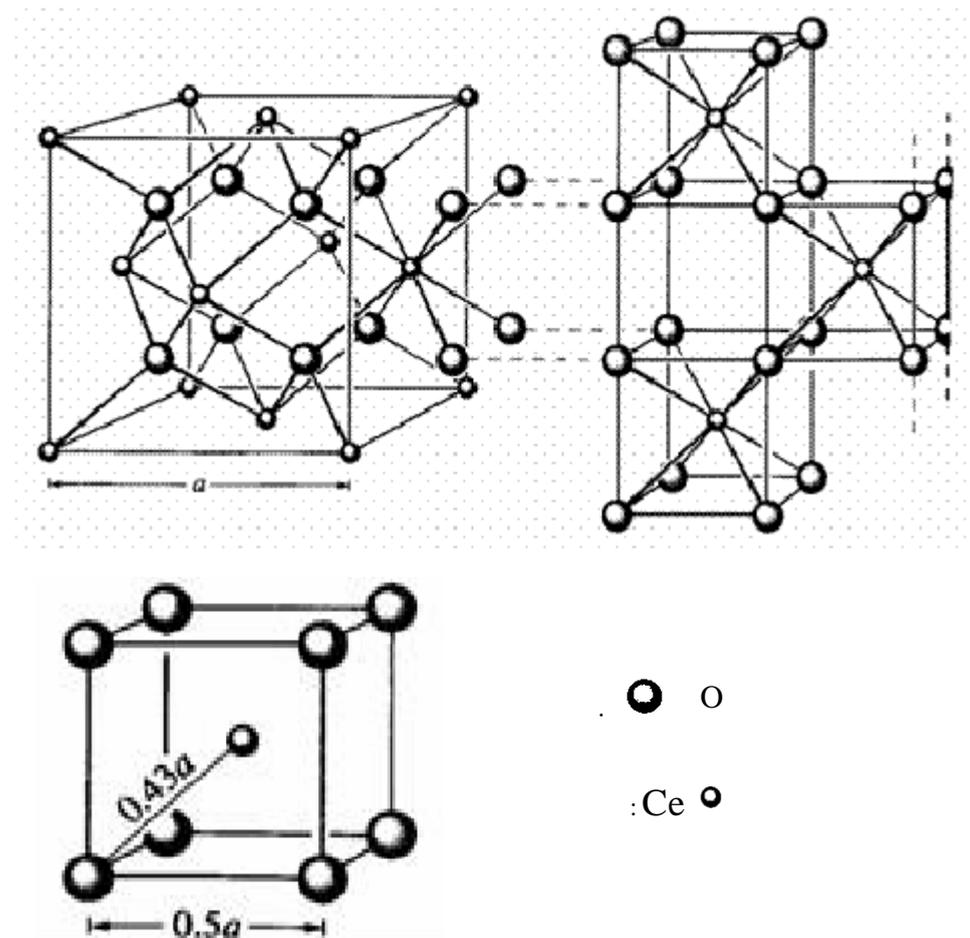


Figure 3.14: Structure de CeO_2

V.2) Morphologie et structure du support CeO_2

La morphologie de l'oxyde de cérium, observé en microscopie électronique à balayage, est présentée sur la **Figure 3.15**. Les grains sont de forme sphérique, une taille de l'ordre de 5 μm et une surface lisse.

Nous avons reporté sur le **Tableau 3.9** les résultats de l'analyse X du support oxyde de cérium, montrant la présence du cérium, de l'oxygène, de l'argent et du carbone. La proportion exagérée de l'oxygène détecté comme dans les cas précédents montre les limites de cette technique pour des mesures quantitatives dans le cas de nos échantillons. La poudre constituant l'échantillon, non conductrice, est dispersée sur la laque d'argent, impliquant une non planéité de la surface et induisant apparemment des erreurs sur les mesures quantitatives. Comme nous l'avons vu précédemment, cette remarque est valable pour tous les supports.

Tableau 3.9: Composition chimique obtenue par analyse X du support CeO₂.

Point	Pourcentage en poids (%)	Pourcentage atomique (%)	
-------	--------------------------	--------------------------	--

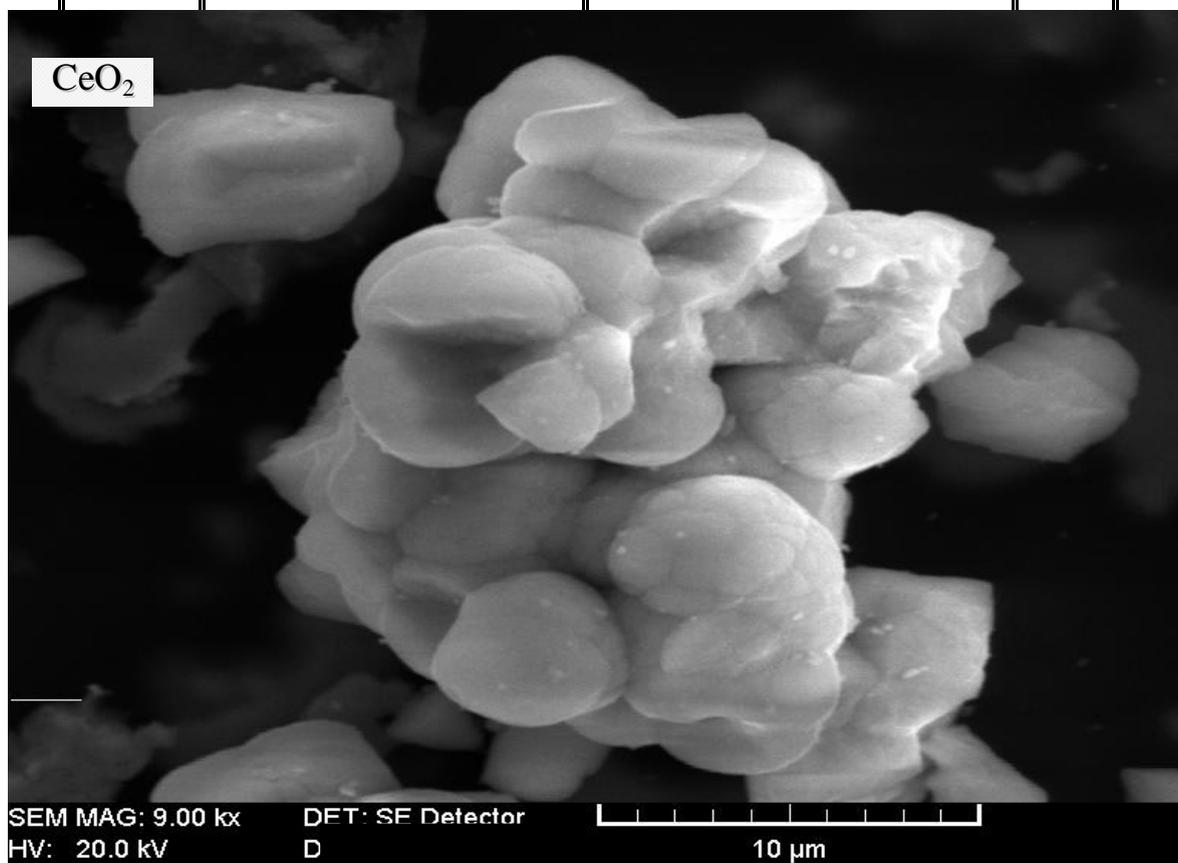


Figure 3.15 : Micrographie MEB du support oxyde CeO₂.

Le spectre de diffraction des rayons X du support CeO₂, présenté sur la **Figure 3.16**, montre la présence de la phase CeO₂ de l'oxyde de cérium dont les pics les plus intenses et les plans (hkl) correspondants sont précisés sur le **Tableau 3.10**.

Tableau 3.10: Identification des pics de diffraction X de l'oxyde de cérium CeO₂.

2θ(°)	28,66	33,22	47,54	56,54	59,28	69,48
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)

La structure est cubique à faces centrées, de paramètre de maille expérimental :
 $a = (5,401 \pm 0,012) \text{ \AA}$.

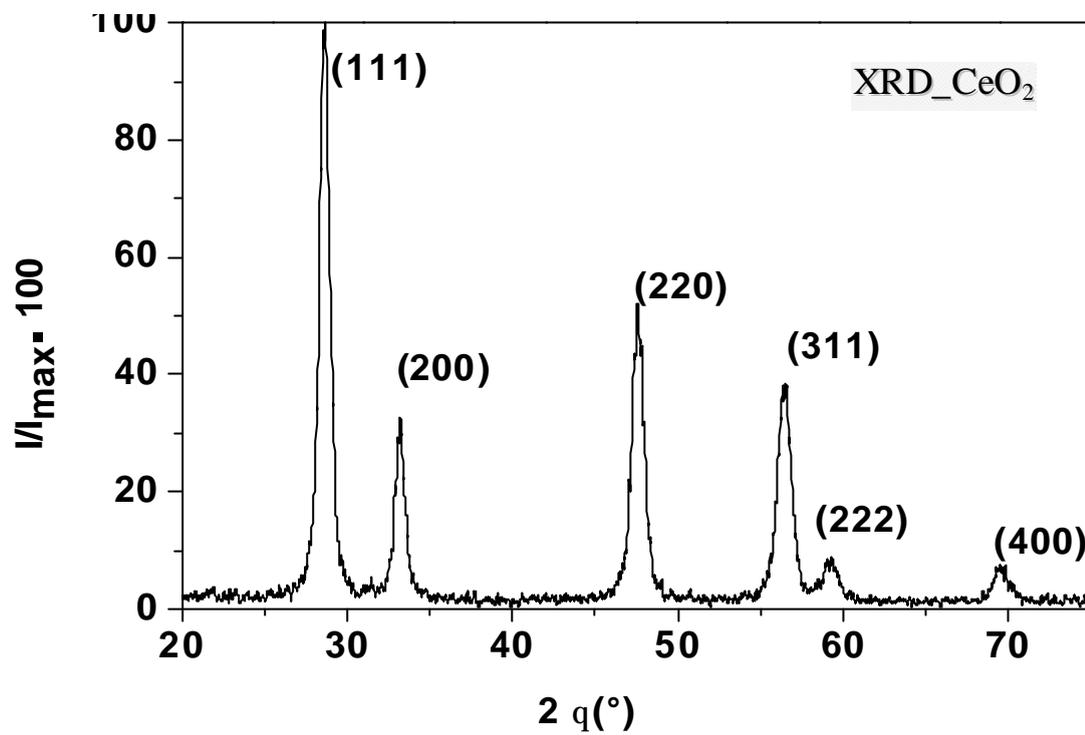


Figure 3.16 Spectre de diffraction X du support CeO₂ (30mA ; 20mV ; 1°/3 min).

VI. CONCLUSION

Comme les propriétés des nanoparticules déposées dépendent étroitement de la nature du substrat, nous avons dans ce chapitre caractérisé les supports oxydes utilisés. La structure est hexagonale compacte pour l'oxyde de zinc, cubique pour l'oxyde de magnésium et l'oxyde de cérium, monoclinique pour l'oxyde de zirconium. Les paramètres de maille ont été déterminés par DRX. L'analyse X a permis de déterminer la composition de base des oxydes étudiés. Cette dernière technique s'est avérée être limitée dans la détermination quantitative de la composition chimique de nos échantillons. Le **Tableau 3.11** récapitule les caractéristiques des oxydes étudiés.

Tableau 3.11 : Caractéristiques structurales des supports oxydes

Oxyde	Composition chimique			Structure	Paramètres de maille			
	M (at%)	O (at%)	Autre (at%)		a, b, c (Å)	a, b, g	c/a	
ZnO	Zn	O	/	H C (wurtzite)	a = b = 3,612 c = 5,898	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	1,86	
MgO	Mg	O	C	MgO CFC (NaCl)	a = b = c = 4,207	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	1	
				C (graphite) HC	a = b = 5,74 c = 2,87	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	0,5	
ZrO ₂	Zr	O	/	Monoclinique	a = 5,699 b = 5,244 c = 5,100	$\beta = 97,15$	0,89	
CeO ₂	Ce	O	/	CFC (Fluorine)	a = b = c = 5,401	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	1	
TiO ₂ (1)	Anatase 80%	Ti	O	/	Tétragonal	a = b = 4,584 c = 2,953	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	0,64
	Rutile 20%				Tétragonal	a = b = 3,733 c = 9,733	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	2,51

(1) Résultats Y. Benguedouar.

CHAPITRE 4

NANOPARTICULES DE NICKEL DEPOSEES SUR OXYDE:

*Adsorption, formation sous irradiation et tests
catalytiques.*

I. ETUDE DE L'ADSORPTION DU NICKEL IONIQUE SUR LES OXYDES

Nous nous proposons dans ce paragraphe de trouver les conditions optimales de préparation du précurseur de nickel, correspondant à une fixation homogène du nickel ionique à la surface de l'oxyde. Ces conditions sont favorables à une répartition homogène et à une grande dispersion des particules métalliques au terme de la réduction (soit sous H_2 ou sous irradiation).

I.1) Optimisation des conditions d'adsorption du nickel sur oxydes

Comme l'imprégnation avec échange ionique donne une très grande dispersion de l'agent actif, nous l'avons adoptée dans la préparation de nos échantillons. Cette méthode se fait en présence d'un grand volume de solution par rapport au volume poreux, provoquant l'interaction entre le précurseur et le support.

Pour avoir une bonne fixation du précurseur sur oxyde, il faut tenir compte de plusieurs facteurs agissant sur le pH. Comme notre précurseur est du nickel de valence (+2), le pH doit être supérieur au point isoélectrique, pour avoir un support chargé négativement, et avoir une liaison ionique entre eux. Les ions Ni^{2+} s'hydrolysent à pH supérieur à 9 selon le diagramme de Pourbaix. Le pH doit être inférieur au pH de précipitation de $Ni(OH)_2$ qui est très difficile à réduire par irradiation. Un autre facteur qui doit être pris en considération est la radiolyse du nickel qui doit être faite en milieu basique afin d'éviter toute corrosion ou réoxydation [159].

En raison de la nature favorable à la radiolyse de son contre ion, nous avons choisi comme précurseur le formiate de nickel. Celui-ci possède un spectre d'absorption (**Figure 4.1**) présentant trois pics caractéristiques des ions nickel Ni^{2+} aux trois longueurs d'onde respectives $\lambda = 394, 654$ et 733 nm.

Après ajout de l'ammoniaque, le milieu est basifié à $pH = 11$. Le spectre ainsi obtenu est caractéristique du complexe hexamine de nickel $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, absorbant aux longueurs d'ondes : à $\lambda = 364$ et 590 nm, (**Figure 4.2**).

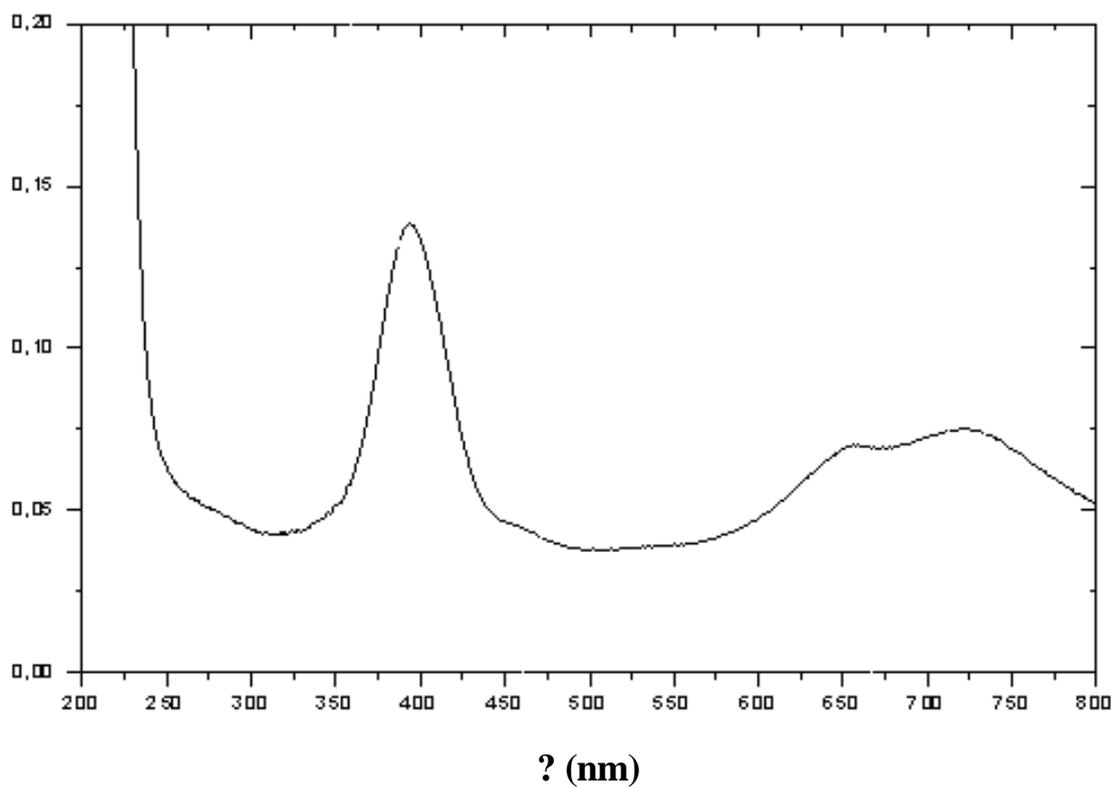


Figure 4.1: Spectre UV visible d'une solution de formiate de nickel
(Concentration 2×10^{-2} mol/l) ; Parcours optique $l = 1$ cm.

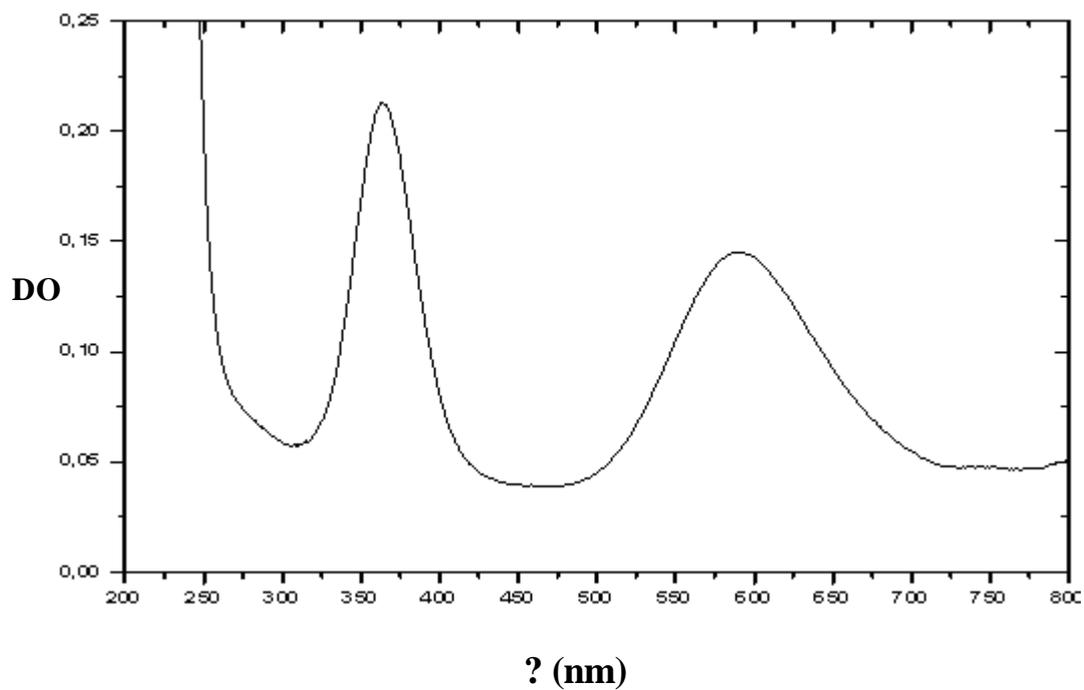


Figure 4.2: Spectre UV visible d'une solution d'hexamine de nickel,
(Concentration 2×10^{-2} mol/l) ; Parcours optique $l = 1$ cm.

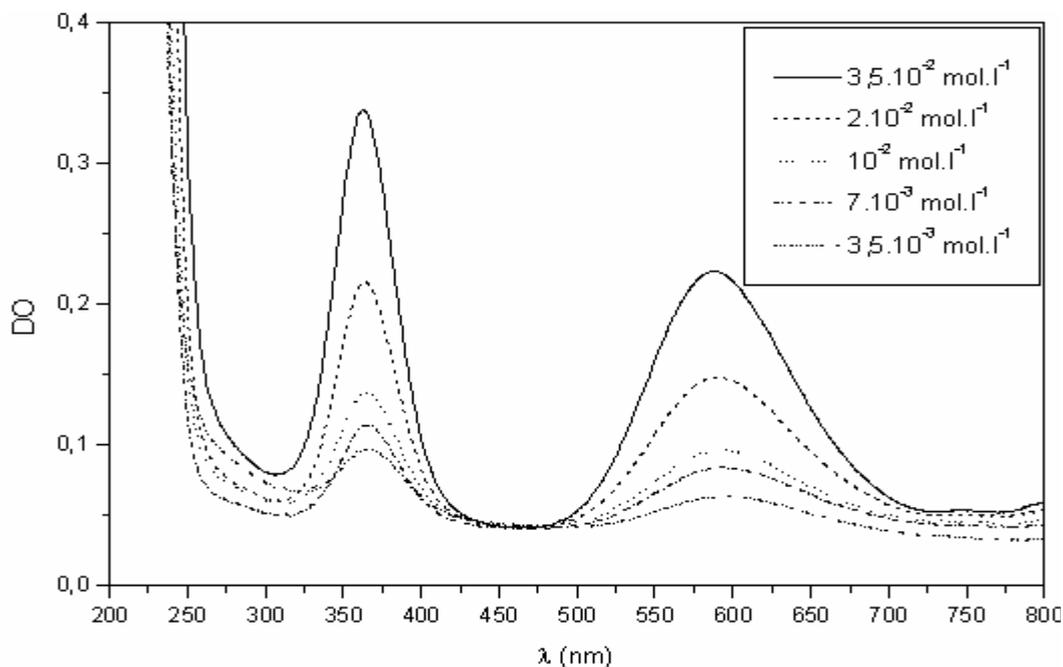


Figure 4.3: Spectres UV-visible du précurseur hexamine de nickel seul à pH = 11,2 à différentes concentrations. Parcours optique $l = 1$ cm; référence H₂O.

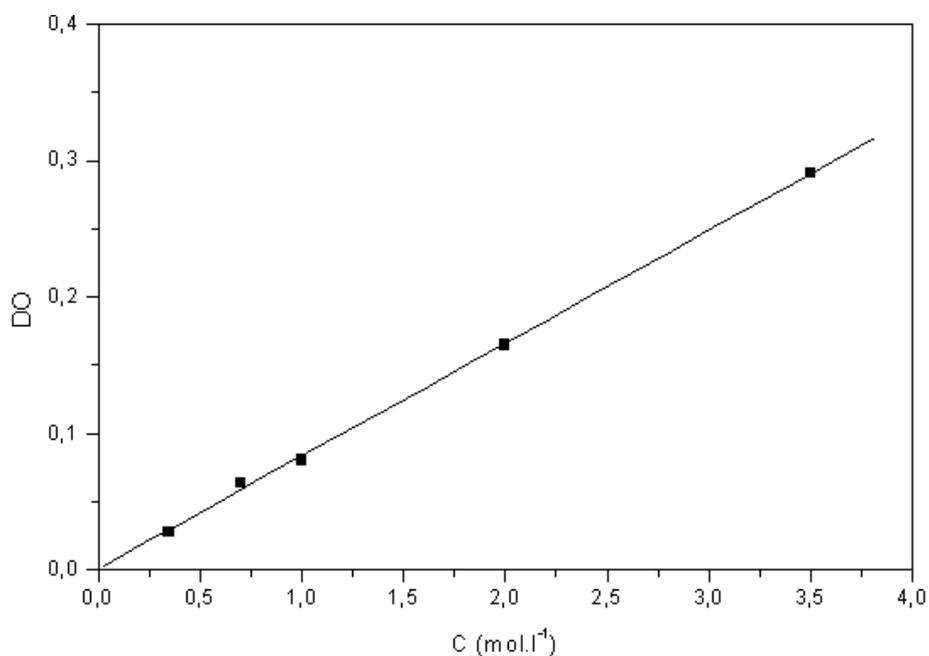


Figure 4.4: Densité optique (absorbance) du précurseur formiate de nickel à pH = 11,2 en fonction de la concentration à la longueur d'onde $\lambda = 364$ nm ; Parcours optique $l = 1$ cm.

Les spectres d'absorption de solutions du complexe hexamine de nickel de différentes concentrations $DO = f(C)$ sont reportés sur la **Figure 4.3**. Les maxima d'absorption permettent de représenter la droite d'étalonnage du spectrophotomètre dans les conditions d'utilisation (**Figure 4.4**). Le coefficient d'extinction optique, calculé à partir de la relation (2.3) est $13,8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$.

Le pH de la solution est ajusté avec l'ammoniac jusqu'à un pH suffisamment basique permettant la fixation des ions Ni^{2+} à la surface de l'oxyde. Les résultats pour cette optimisation sont reportés sur le **Tableau 4.1**. Le pH optimal est situé autour de 11 pour MgO, ZrO_2 , CeO_2 et il est plus bas pour ZnO. Nous remarquons que comparé au point isoélectrique, il est plus grand pour ZrO_2 et CeO_2 , proche pour ZnO et plus faible pour MgO. Sachant que le but ici est d'établir une interaction entre le précurseur de nickel qui est chargé positivement et les groupements de surface de l'oxyde, les résultats obtenus sont compréhensibles pour ZrO_2 , CeO_2 et, dans une moindre mesure, pour ZnO en supposant que dans ce dernier cas, PZC est plutôt situé au bas de l'intervalle (environ 8,7). Concernant MgO, à première vue, le pH optimal semble être situé dans une zone plutôt défavorable à cette interaction. Le carbone présent dans ce support (voir §. III du Chapitre 3) tempore la surface de MgO et lui confère un caractère amphotère, expliquant ce dernier résultat.

Tableau 4.1: pH optimal d'adsorption des ions Ni^{2+} comparé au point isoélectrique (PZC) des divers oxydes

Ni/Support	Ni/ZnO	Ni/MgO	Ni/ ZrO_2	Ni/ CeO_2
pH Optimal	9,60	11,20	11,50	11,00
PZC [¹⁶⁰]	8,7-9,7	12,1-12,7	6,7	6,75

I.2) Cinétique d'adsorption

Nous avons étudié l'influence de la charge et de la concentration lors de cette étape d'élaboration sur le pH du liquide surnageant. Ces facteurs sont interdépendants et influent sur la dispersion des particules métalliques. Afin de bien connaître la cinétique d'imprégnation du substrat par le précurseur, nous avons reporté l'évolution du pH de la solution surnageante en fonction du temps (suivi pendant 22 heures) pour diverses charges initiales (Ni % poids) (**Figures 4.5**), et pour diverses concentrations en Ni. (**Figure 4.6**).

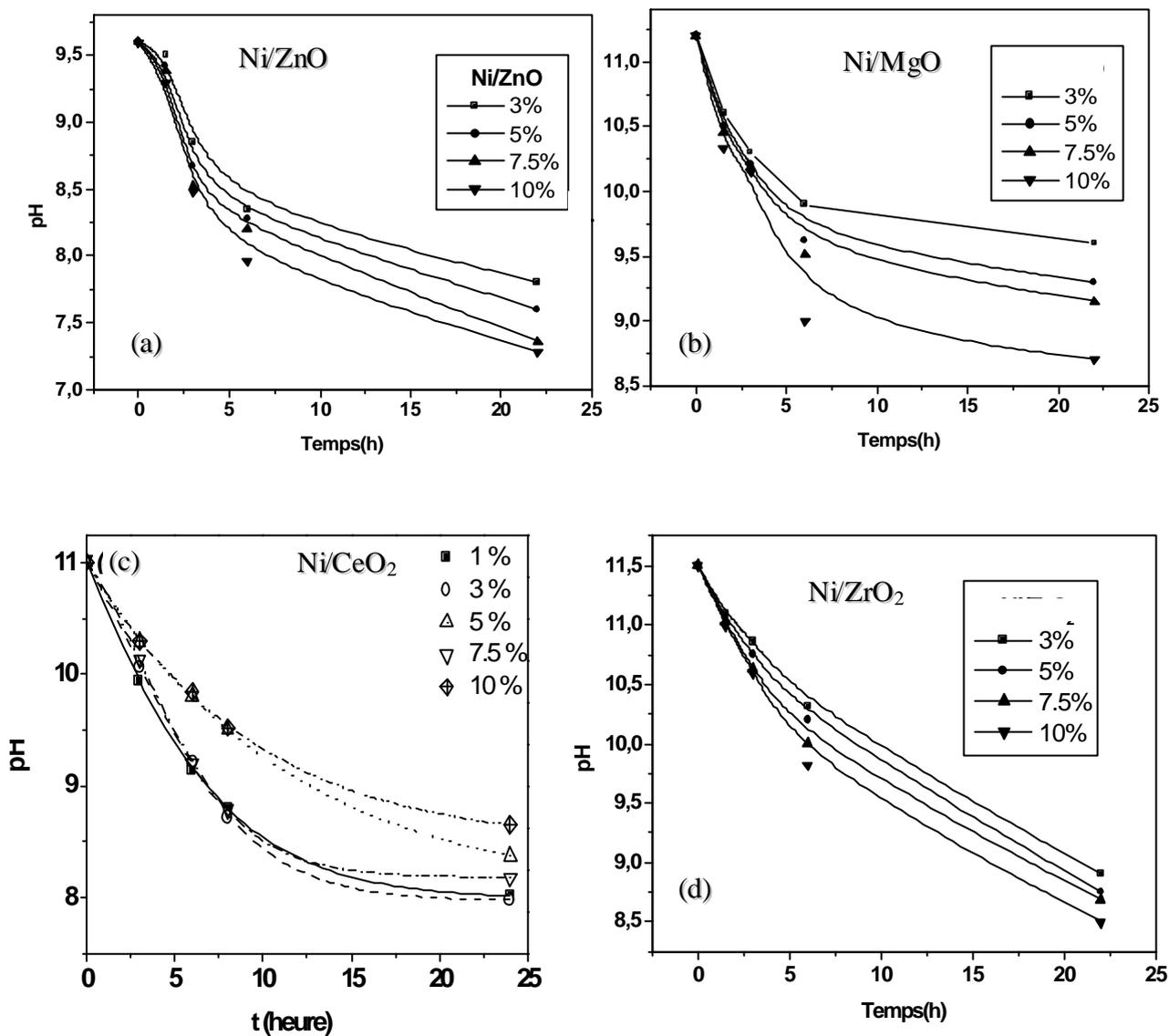


Figure 4.5 : Variation du pH en fonction du temps d'adsorption du nickel à la surface de (a) ZnO; (b) MgO ; (c) CeO₂ et (d) ZrO₂ pour diverses charges en nickel.

Ni/oxyde = 1 ; 3 ; 5 ; 7,5 et 10 % en poids, [Ni]= 2×10^{-2} mol l⁻¹.

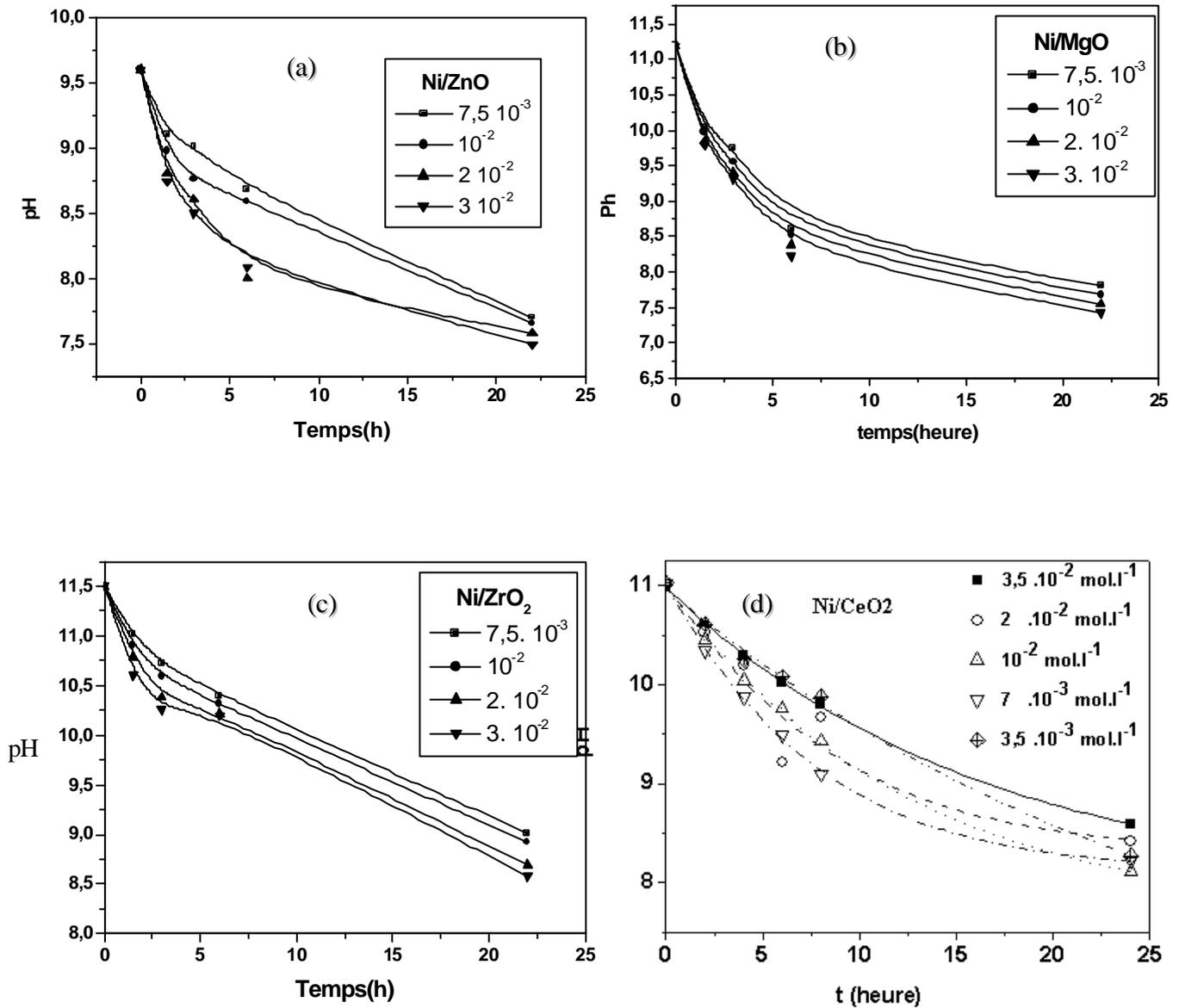


Figure 4.6: Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation pour diverses concentrations (5 % en poids Ni/oxyde): (a) Ni/ZnO, (a) Ni/MgO, (b) Ni/ZrO₂. (b) Ni/CeO₂.

I.2.1) Influence de la charge en nickel sur le pH du liquide surnageant

La **Figure 4.5** présente l'influence de la charge sur le pH de fixation du nickel sur les oxydes. Plusieurs charges en nickel sont étudiées (Ni/Oxyde = 3 ; 5 ; 7,5 et 10 poids %) pour une solution de concentration $2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

La variation du pH est similaire pour tous les supports (**Figure 4.5**), lors des premières heures d'imprégnation, le pH diminue rapidement jusqu'à un pH plus ou moins stationnaire. Cette diminution de pH correspond à la libération d'ions H^+ ou NH_4^+ suite à la fixation du complexe hexamine $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ selon l'une ou l'autre des deux réactions:



Dans les deux cas, la libération des cations au fur et à mesure qu'il y a fixation du précurseur, diminue le pH du milieu. Le mécanisme de greffage est le même sur les oxydes étudiés, il peut être résumé comme suit:

- Décomposition du complexe de nickel à la surface du support.
- Accrochage des ions Ni^{2+} .
- Dégagement d'ammoniaque.
- Libération d'ions H^+ .

I.2.2) Influence de la concentration sur le pH du liquide surnageant

La **Figure 4.6** présente la variation du pH en fonction du temps d'imprégnation pour diverses concentrations ($7,5 \times 10^{-3}$, 10^{-2} , 2×10^{-2} , $3 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) et de charge 5 % en nickel. De même que pour l'effet de charge, la concentration en ions Ni^{2+} agit de la même manière sur tous les supports (le pH diminue). Comme le greffage se fait par échange ionique, pour lequel il y'a un excès de solution par rapport au volume poreux, quand la concentration est importante tout les sites de surface sont occupés et le précurseur diffuse vers des sites internes plus profonds du support. Ce phénomène ralenti la cinétique d'imprégnation qui peut être activée thermiquement. Pour de faibles charges, le support offre un grand nombre de sites et tout le précurseur est fixé rapidement. ;

II. ETUDE DES CATALYSEURS Ni/OXYDE IRRADIES

II.1) Réduction sous irradiation et séchage

La réduction des ions métalliques est habituellement effectuée par réactif chimique ou par courant d'hydrogène. Dans notre cas, nous avons utilisé la radiolyse (Chapitre 1 §.II). Les deux premières se font à haute température et favorisent la migration et le frittage des cristallites et l'activité du catalyseur sera réduite. La dernière, effectuée à température ambiante, est favorable à une grande dispersion et une bonne stabilité du catalyseur.

La dose d'irradiation D est la quantité d'énergie nécessaire pour réduire la totalité du précurseur métallique qui est sous forme ionique. Le rendement radiolytique G , qui est le nombre de réductions par 100 eV d'énergie déposée dans le milieu, vaut théoriquement 6,2 red/100eV. Il est de 1 pour le nickel à cause de la grande fragilité vis à vis de la corrosion des valences intermédiaires et des petits agrégats de nickel [19].

Une relation lie la dose avec le rendement présenté comme suit:

$$G = (Z \times C \times 10^{-3} \times N \times 100) / D \quad (4.4)$$

où C est la concentration en ions métalliques, N le nombre d'Avogadro et Z est la valence.

Nous avons soumis à une source γ de cobalt 60, des cellules contenant le précurseur, c'est-à-dire le nickel adsorbé sur la surface de l'oxyde (fin de l'étape d'imprégnation) en présence de la solution surnageante. La dose d'irradiation est de 92 kGy et le débit de dose = 5 kGy h⁻¹. Après irradiation et séchage sous flux d'azote une poudre noire constituant le matériau catalyseur est obtenue. Les catalyseurs Ni/oxyde sont alors caractérisés par diverses techniques (EDS, XRD, FTIR). Leur activité catalytique est testée dans la réaction d'hydrogénation du benzène. Notons toutefois que la caractérisation des nanoparticules de nickel formées au terme de l'irradiation est difficile avec les techniques conventionnelles dont nous disposons en raison de leur taille réduite, d'une part, et de la faible proportion du nickel par rapport à l'oxyde, d'autre part.

II.2) Etude du catalyseur Ni/ZnO après irradiation

II.2.1) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X

L'observation en Microscopie Electronique à balayage du catalyseur Ni/ZnO après irradiation, dont une image est représentée en **Figure 4.7**, montre une morphologie similaire à celle du support (**Figure 3.2**). Ceci est en faveur de l'hypothèse d'une haute dispersion des phases à base de nickel (particules de Ni; composés d'interaction métal-support) qui se seraient formées sous irradiation.

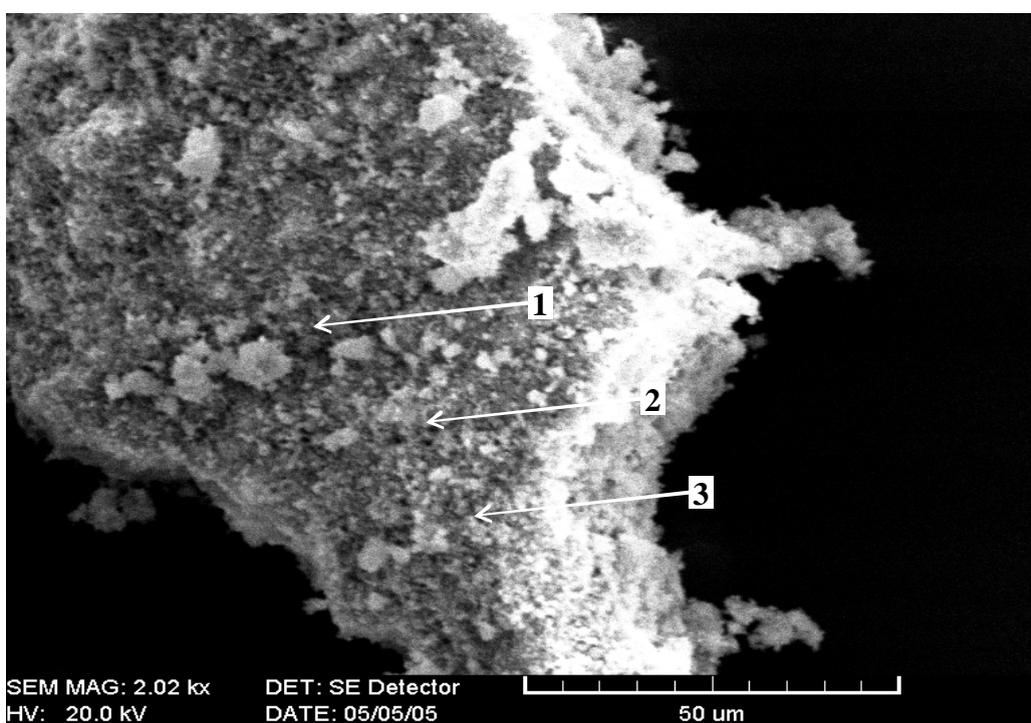


Figure 4.7 : micrographie MEB d'un échantillon Ni/ZnO (7,5%, 10^{-2} mol.l⁻¹ en nickel), après réduction sur lequel l'analyse X est effectuée en trois points différents (1, 2, 3).

Une analyse X de l'échantillon Ni/ZnO, dont un spectre est représenté en **Figure 4.8**, a alors été effectuée. Les résultats de cette analyse, regroupés dans le **Tableau 4.2**, confirment la présence de nickel à une composition chimique de l'ordre de 3 % en poids. En outre, cette analyse a permis la détection des constituants du support (Zn, O) et celle des constituants de la laque d'argent (Ag, C) utilisée afin de permettre l'écoulement des charges de l'échantillon. La répartition en Ni est relativement homogène par rapport à celle des autres éléments détectés.

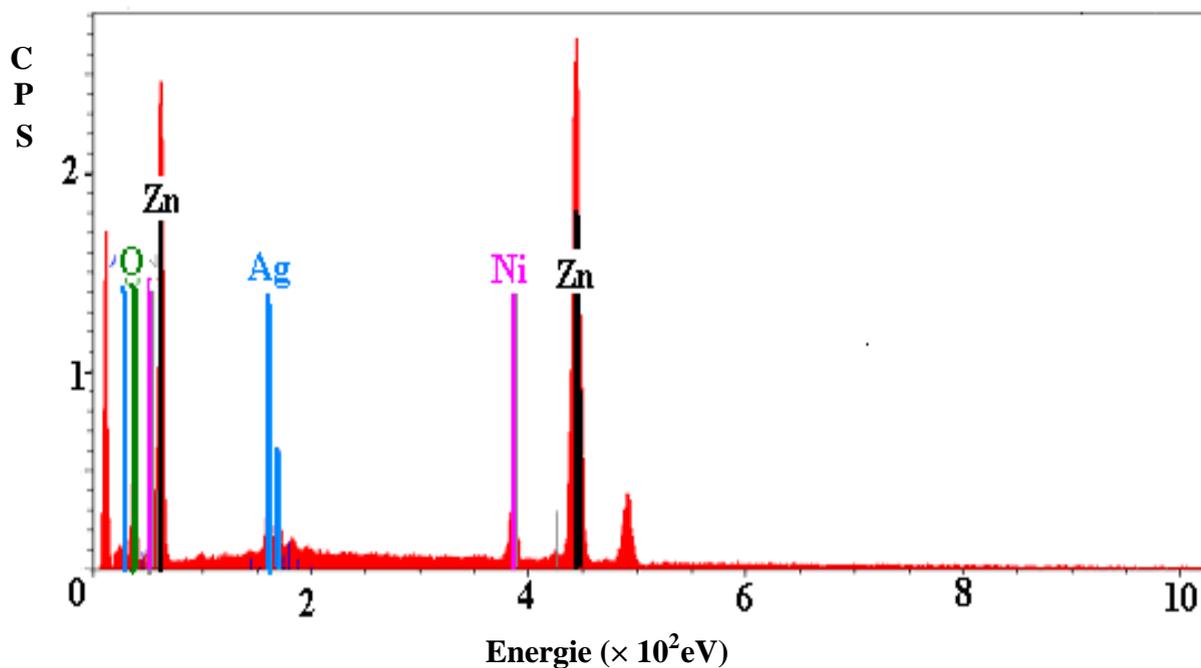


Figure 4.8 : Spectre d'analyse X correspondant au point 2 de la **Figure 4.7** du catalyseur Ni/ZnO après réduction (5%, 10^{-2} mol. Γ^1 en nickel).

Tableau 4.2 : Composition chimique du catalyseur Ni/ZnO après irradiation, obtenue par analyse X à l'aide du logiciel Rontec WinTools

Point	Pourcentage en poids (%)					Pourcentage atomique (%)				
	Zn	O	Ni	Ag	C	Zn	O	C	Ni	Ag
1	89,0	7,9	3,1	0,0	0,0	71,4	25,9	0,0	2,7	0
2	79,6	6,30	3,6	10,5	0,0	68,8	22,2	0,0	3,5	5,5
3	38,0	31,9	3,2	23,6	3,2	18,6	64,0	8,5	1,8	7,0
4	78,7	10,8	3,0	5,6	2,0	56,0	31,4	7,8	2,4	2,4
5	49,7	25,1	1,8	18,5	4,9	25,9	53,3	14,0	1,0	5,8
6	60,2	6,7	3,1	27,3	2,7	49,2	22,2	11,9	2,8	13,5
7	84,4	6,0	3,20	5,2	1,2	69,2	20,1	5,2	2,9	2,6
Moyenne	68,5	13,5	3,0	13,0	2,0	51,3	34,2	6,8	2,8	5,3

II.2.2) Spectre de diffraction X du catalyseur Ni/ZnO

Le spectre de diffraction X du catalyseur Ni/ZnO est montré en **Figure 4.9**. Il présente essentiellement les pics caractéristiques de l'oxyde de zinc ZnO, avec les mêmes caractéristiques cristallographiques que celles du support seul non irradié. Ce résultat corrélé à celui de l'analyse X, confirme la haute dispersion des particules à base de nickel à la surface du support ZnO. L'étalement de l'échelle des intensités montre des pics de très faible intensité aux angles $2\theta = 28,4 ; 33,5 ; 35,3 ; 58,3 ; 60,6$ et $64,9^\circ$. Nous avons alors enregistré un spectre du même échantillon pendant un temps d'accumulation beaucoup plus long (24 heures au lieu de deux heures). Le traitement du spectre obtenu est actuellement en cours. Toutefois, les résultats préliminaires semblent indiquer la présence de phases d'interaction métal / oxyde $Ni_xZn_yO_z$.

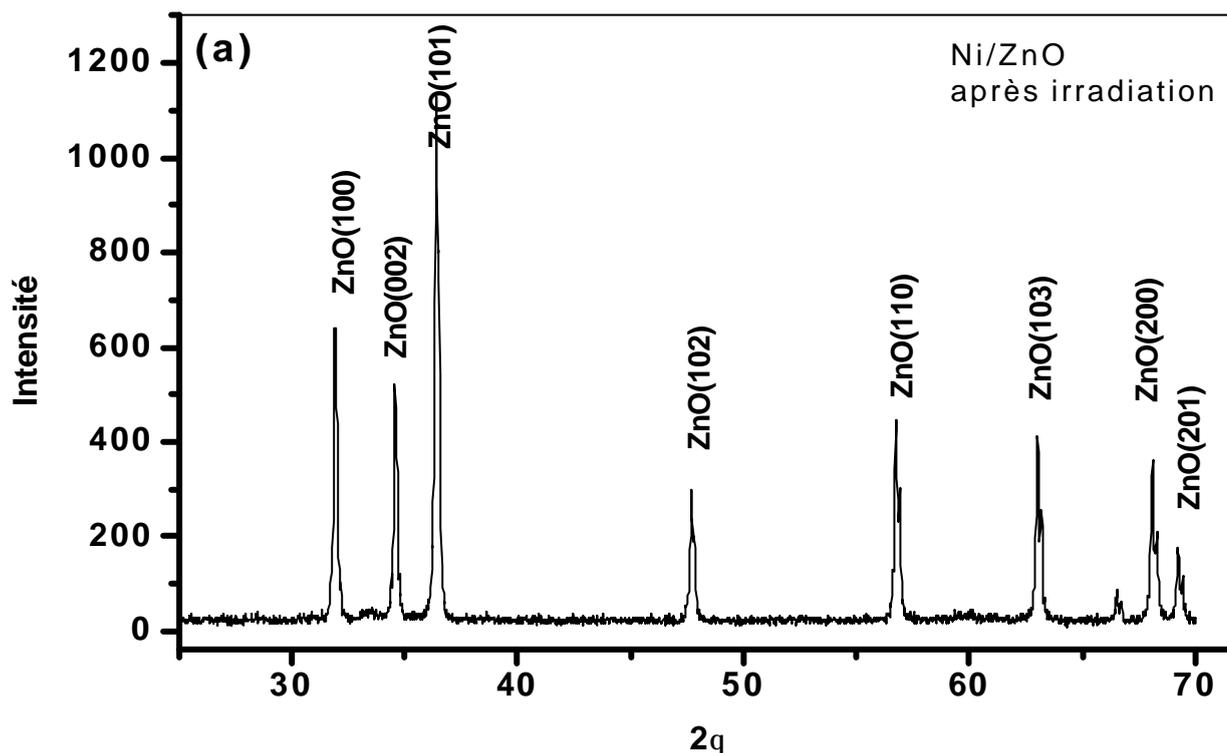


Figure 4.9 : Spectre de diffraction X du catalyseur Ni/ZnO après irradiation.

$I = 20 \text{ mA}$, $U = 30 \text{ kV}$.

Ni/ZnO = 5%, $[Ni] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Dose = 92 kGy, débit de dose = 5 kGy h^{-1}

II.3) Etude du catalyseur Ni/MgO après irradiation

II.3.1) Microscopie Electronique à balayage couplée à l'analyse X de Ni/MgO

L'observation en Microscopie Electronique à Balayage du catalyseur Ni/MgO après irradiation montre une morphologie différente de celle du support seul. En effet, les grains de la poudre sont plus isolés et se présentent sous forme plutôt lamellaire.

Les résultats l'analyse X de cet échantillons obtenus grâce au logiciel Rönteg wintools sont regroupés dans le **Tableau 4.3**. Comme illustration, nous avons porté un spectre EDS sur la **Figure 4.10**.

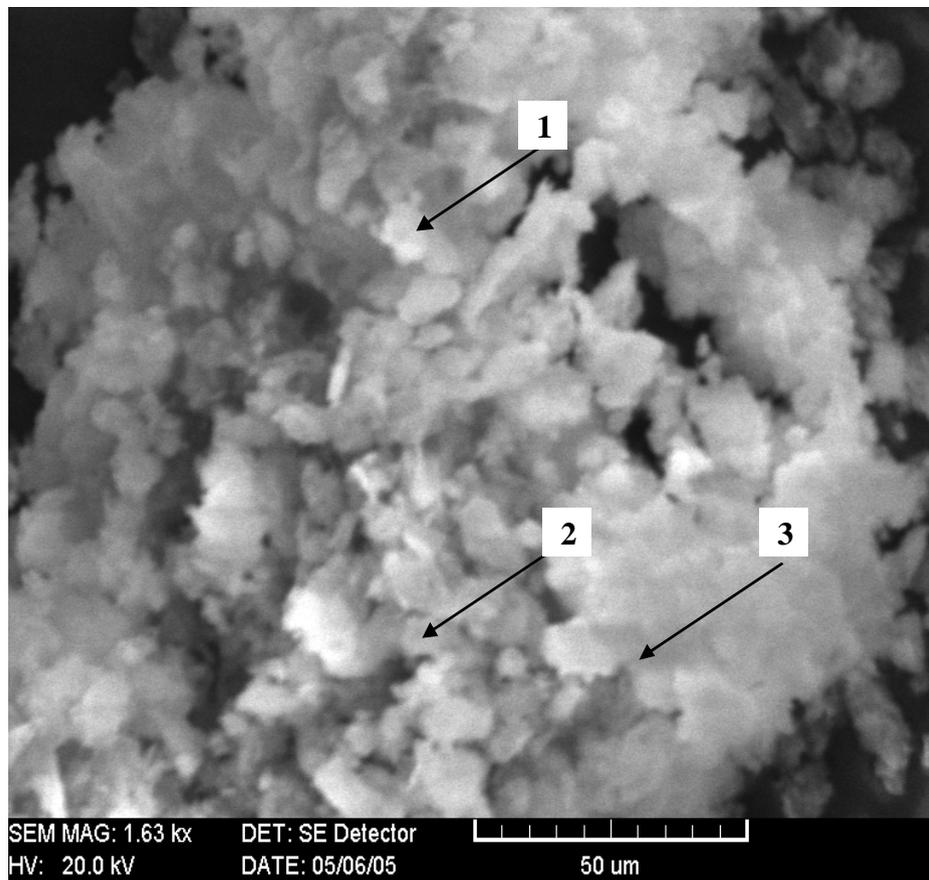


Figure 4.10 : Image MEB d'un échantillon Ni/MgO après irradiation (7,5 pds ~, $[\text{Ni}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$)
Les points 1, 2 et 3 correspondent aux positions où l'analyse X a été effectuée.

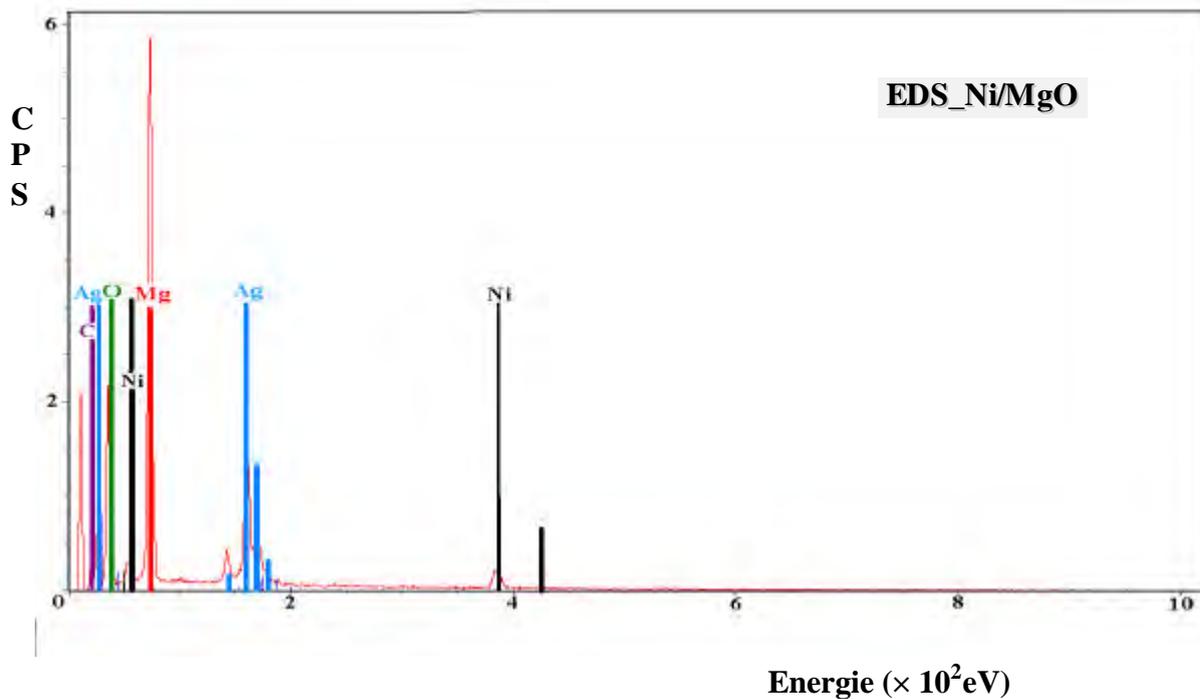


Figure 4.11: Spectre d'analyse X du catalyseurs Ni/MgO après irradiation. (7,5%, 10^{-2} mol.l⁻¹ en nickel),.

Tableau 4.3: Composition chimique du catalyseur Ni/MgO après irradiation, obtenue par EDS.

Point	Pourcentage en poids (%)					Pourcentage atomique (%)				
	Mg	O	Ni	Ag	C	Mg	O	C	Ni	Ag
1	35,3	15,8	7,1	38,3	3,6	45,2	30,7	9,3	3,8	11
2	38,2	34,5	5,0	17,0	5,2	35,7	49,0	9,8	1,9	3,58
3	39,8	33,6	5,1	16,8	4,5	37,6	48,2	8,6	2,0	3,58
Moyenne	37,8	28,0	5,7	24,0	4,4	39,5	42,6	9,3	2,6	6,1

II.3.2) Spectre de diffraction X de Ni/MgO après irradiation

Le spectre de diffraction X du catalyseur Ni/MgO après irradiation (**Figure 4.12 et Figure 4.13.**) montre qu'un nouveau composé est obtenu. En effet, le traitement de ce spectre a permis de mettre en évidence quatre phases : Mg_2Ni [83] et $MgNi_2$ et Ni, C. Les composés intermétalliques Ni-Mg sont de structure hexagonale. Le premier est de type β (**Figure 4.14-a**), caractérisé par une température de fusion élevée (1147 °C) et constitue lui même un prototype, alors que le deuxième est de type γ (**Figure 4.14-b**), caractérisé par une température de fusion de 761 °C. Les pics de diffraction de faible intensité situés à $2\theta = 84,76^\circ$ et $87,9^\circ$ suggèrent que d'une part le nickel cristallise dans la structure hexagonale. D'autre part, les particules de Ni sont hautement dispersées. Enfin, les pics situés à $2\theta = 32,7 ; 61,48$ et $75,3^\circ$ sont caractéristiques du carbone de structure hexagonale. Aucun pic de l'oxyde de magnésium n'a été détecté. Cette dernière constatation est surprenante dans la mesure où l'oxygène a été détecté en analyse X et l'on s'attendait à observer des phases oxydes soit MgO ou des composés d'interaction $Mg_xNi_yO_{1-x-y}$.

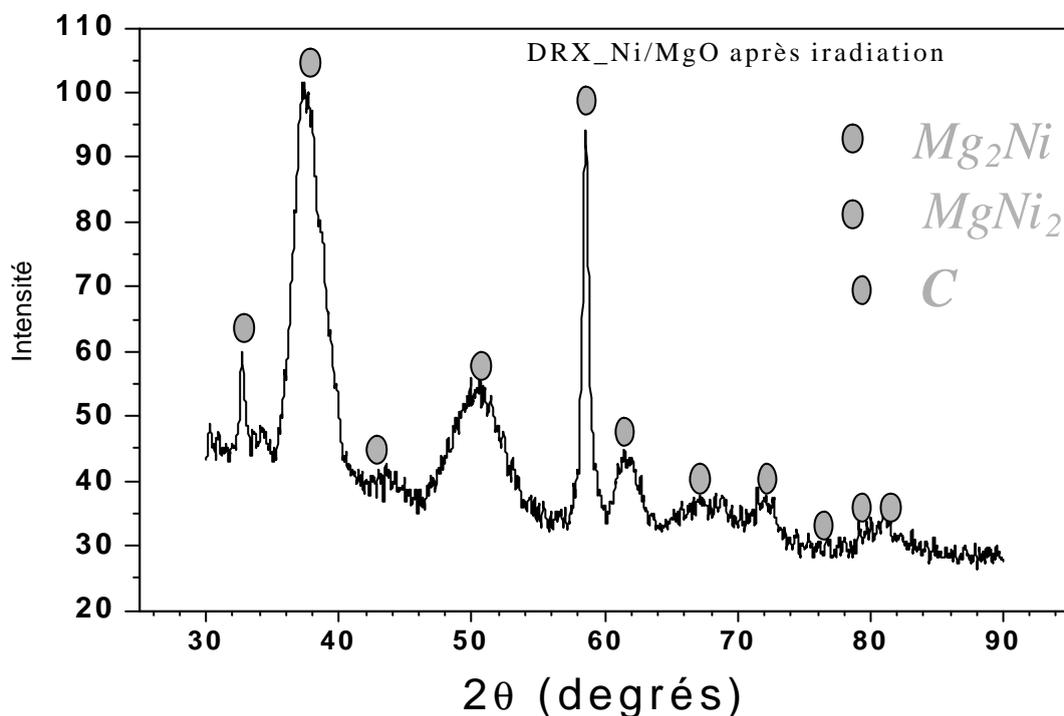


Figure 4.12: Spectre de diffraction X du catalyseur Ni/MgO après irradiation.

$I = 30 \text{ mA}$, $U = 40 \text{ kV}$; $0,08^\circ/\text{min}$.

$Ni/O = 7,5\%$, $[Ni] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Dose = 92 kGy , débit de dose = 5 kGy h^{-1}

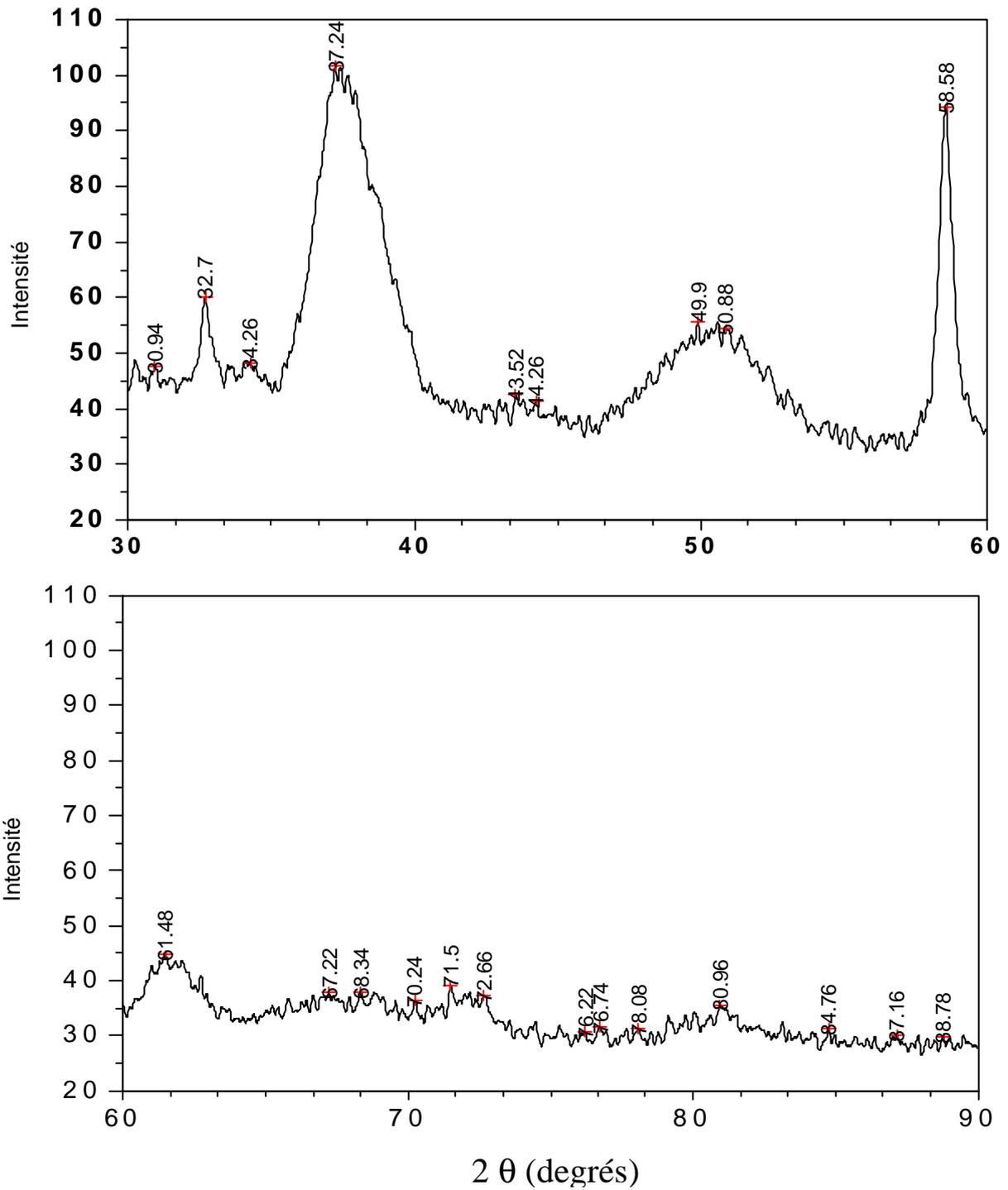


Figure 4.13: Spectre de diffraction X du catalyseur Ni/MgO après irradiation étalé.

Mêmes conditions que celles de la **Figure 4.12**

Tableau 4.4.: Identification des pics du spectre DRX de l'échantillon Ni/MgO irradié.
(Ni/MgO_{initial} = 7,5% wt)

2 θ	Phase	(hkl)
32,7	C	(100)
37,24	Mg ₂ Ni	(112)
43,52	MgNi ₂	(114)
50,88	MgNi ₂	(108)
58,58	MgNi ₂	(211)
61,48	C	(103)
67,22	MgNi ₂	(300)
68,82	Mg ₂ Ni	(304)
71,50	MgNi ₂	(0 12)
75,30	C	(110)
76,74	Mg ₂ Ni	(311)
80,96	Mg ₂ Ni	(218)
84,76	Ni	(200)
87,90	Ni	(201)

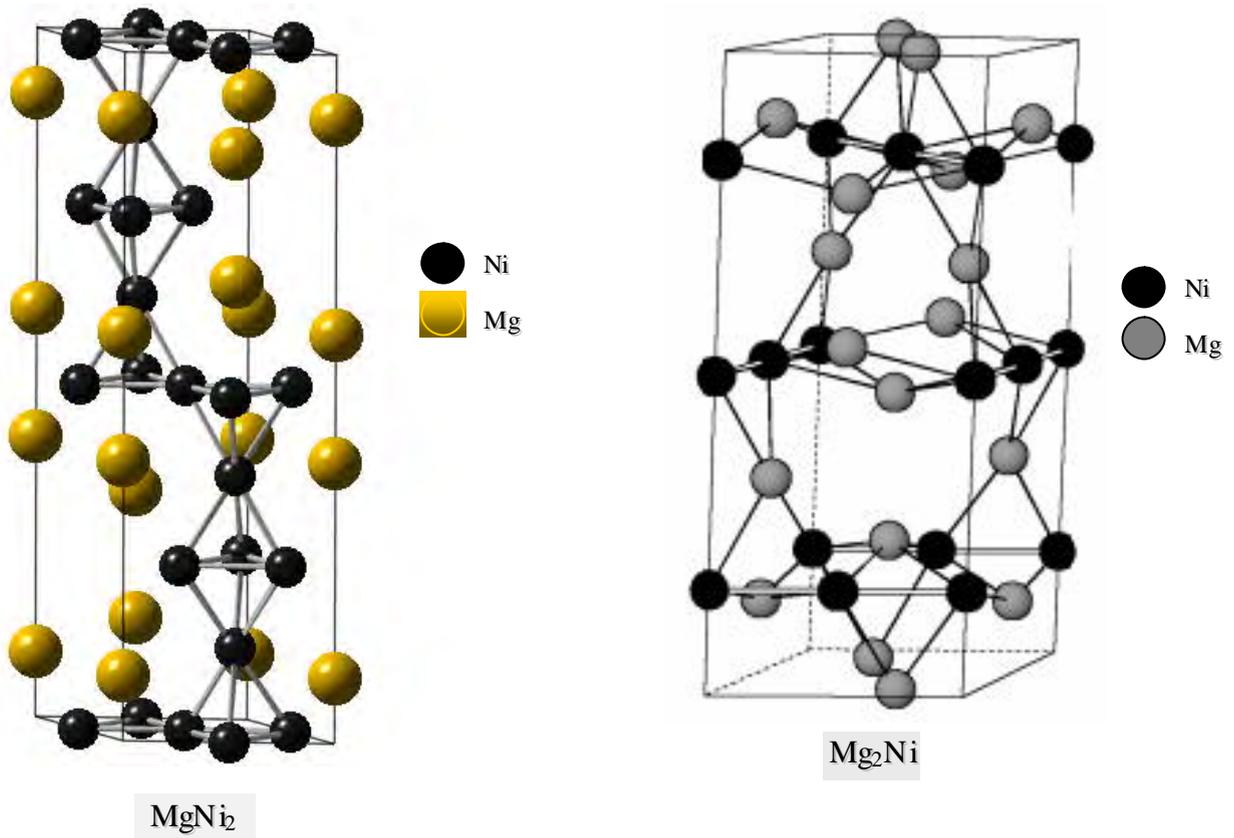


Figure 4.14. Mailles élémentaires des structures MgNi₂ et Mg₂Ni

Tableau 4.5. Position des atomes dans les structures MgNi₂.

	Site	Elément	x	y	z
MgNi ₂	Mg (1)	Mg	0.00 00	0.000 0	0.093 8
	Mg (2)	Mg	0.33 33	0.666 7	0.843 8
	Ni (1)	Ni	0.50 00	0.000 0	0.000 0
	Ni (2)	Ni	0.16 67	0.333 3	0.250 0
	Ni (3)	Ni	0.33 33	0.666 7	0.125 0

Tableau 4.6. Caractéristiques cristallographiques des phases présentes dans l'échantillon Ni/MgO après irradiation.

Phase	Structure	Prototype	Symbole	Groupe d'espace	Plans diffractants (hkl)	Paramètres de maille (nm)	
						Calculés	ASTM
MgNi ₂ (β)	HC	MgNi ₂	C ₃₆	P 63/m m c	(114) (108) (211) (300) (012)	a = 0,449 c = 1,564	a = 0,482 a = 1,580
Mg ₂ Ni (γ)	HC	Al ₂ Cu	C ₁₆	P 62/22	(112) (304) (311) (218)	a = 0,514 c = 1,37	a = 0,52 c = 1,32
Ni	HC	Ni		P 63/m m c	(200) (201)	a = 0,202 c = 0,539	a = 0,265 c = 0,434
C	HC	C		P 63/m m c	(100) (103) (110)	a = 0,32 c = 0,52	a = 0,25 c = 0,67

L'identification des pics du spectre de diffraction X de l'échantillon Ni/MgO après irradiation est montrée sur le **Tableau 4.4**. Sur le **Tableau 4.6.**, nous avons résumé les caractéristiques cristallographiques de ces phases.

Nous avons estimé la taille des particules Φ (nm) à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X ($B(2\theta)$), selon la relation de Debye Scherrer:

$$\Phi(nm) \equiv \frac{0,089\lambda}{B(2q) \cos q}$$

où $B(2\theta)$ est la largeur à mi hauteur du pic, exprimée en radians, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés (λ (K_{α} Cu) = 1,54056 Å) et θ l'angle de diffraction.

Tableau 4.7. Taille des particules de l'échantillon Ni/MgO estimée à partir du spectre DRX.

Phase	2 q (°)	B (2 q)	2R (nm)
MgNi ₂	50,88	3,78	2,3
Mg ₂ Ni	37,84	2,17	3,8
C	61,48	3,21	2,8

Les résultats rassemblés dans le **Tableau 4.7.** montrent que pour les trois phases ayant donné lieu à des pics d'intensité appréciable pour être utilisés dans cette estimation (Ni₂Mg, Mg₂Ni et C), les particules sont de taille nanométrique.

Sachant que les composés Mg₂Ni et Ni₂Mg, sont des matériaux de première importance dans le domaine de l'énergie [84], en raison de leur grande capacité de stockage de l'hydrogène, ce résultat est très prometteur (la Figure 4.14). L'étude mérite à être plus poussée pour une meilleure connaissance la morphologie du carbone nanométrique et de la structure locale des différentes phases les unes par rapport aux autres.

III. TEST CATALYTIQUE

Les catalyseurs à base de nickel sont très utilisés dans l'industrie chimique, la réaction d'hydrogénation du benzène est destinée pour la production de cyclohexane afin de produire le nylon. La réaction (3.8) est très exothermique favorable à haute pression et basse température. L'intérêt de cette réaction est la pureté du cyclohexane ainsi pour la diminution de son exothermicité.

III. 1) Test d'hydrogénation du benzène du catalyseur Ni/ZrO₂

L'étude de l'activité des nanoparticules radiolytiques Ni/ZrO₂ a été examinée dans la réaction d'hydrogénation du benzène. Dans les conditions de la réaction, seul le cyclohexane est trouvé dans l'analyse des produits des gaz de sortie. La réaction est donc parfaitement sélective.



Afin d'étudier les conditions de l'efficacité et de la désactivation du catalyseur, la température de réaction a été graduellement augmentée jusqu'à 225 °C, puis diminuée jusqu'à 75 °C (**Figure 4.15**).

En faisant augmenter la température de réaction du catalyseur irradié Ni/ZrO₂ de 75 à 225°C, on constate que la conversion du benzène a lieu à une température assez élevée autour de 140 °C et qu'elle est totale vers 175 °C. Lorsque la température décroît de 225 -75°C, la conversion est totale dans un large domaine de température (225-100 °C) et vaut 40% à 75 °C. Compte tenu du flux de réactifs de 50 ml min⁻¹ totalement convertis à 140°C, sur un échantillon de 50 mg, on trouve une fréquence de rotation (TOF) de 33,5 molécules B_z Ni_{at}⁻¹s⁻¹.

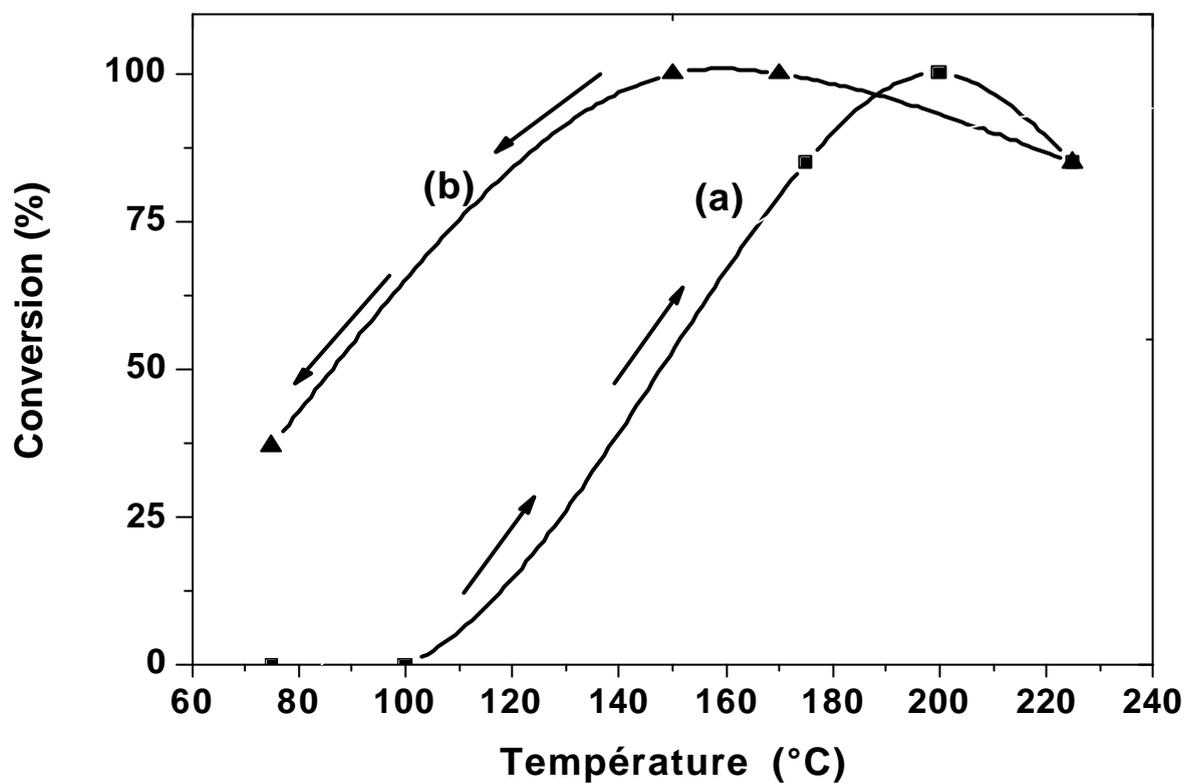


Figure 4.15: Taux de conversion du benzène en présence du catalyseur Ni/ZrO₂ 5 wt % (dose = 92 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹). (a) catalyseur frais dans la gamme de température croissante de 75 à 225 °C puis (b) à température décroissante de 225 à 75 °C. Flux du réactant : 50 ml min⁻¹. Echantillon de 50 mg.

III. 2) Etude par MEB couplée à l'analyse X du catalyseur Ni/ZrO₂ après test catalytique

Nous avons effectué une étude par MEB couplée à l'analyse X du catalyseur Ni/ZrO₂ après test catalytique. L'image MEB de cet échantillon (**Figure 4.16**) montre, en plus des particules de même morphologie que celles existant avant test, des tiges de quelques μm de diamètre. L'analyse X (**Figure 4.17** et **Tableau 4.8**) montre que ces fibres sont constituées de carbone et sont recouvertes de particules de nickel.

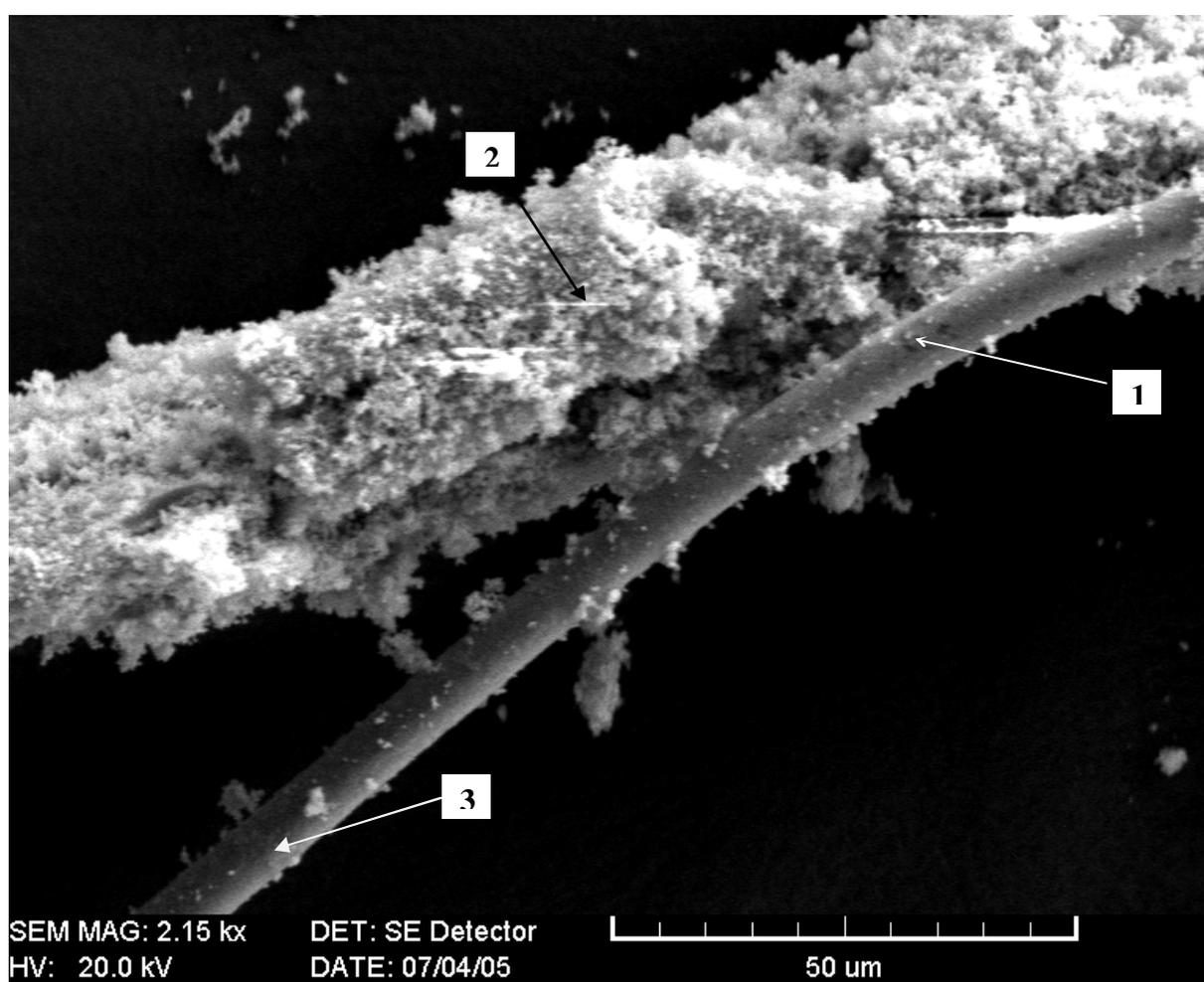


Figure 4.16: Micrographie MEB d'un échantillon Ni/ZrO₂ radiolytique après test catalytique ([Ni]=5% wt, 2×10^{-2} mol.l⁻¹). 1, 2 et 3 correspondent aux points où est effectuée l'analyse X.

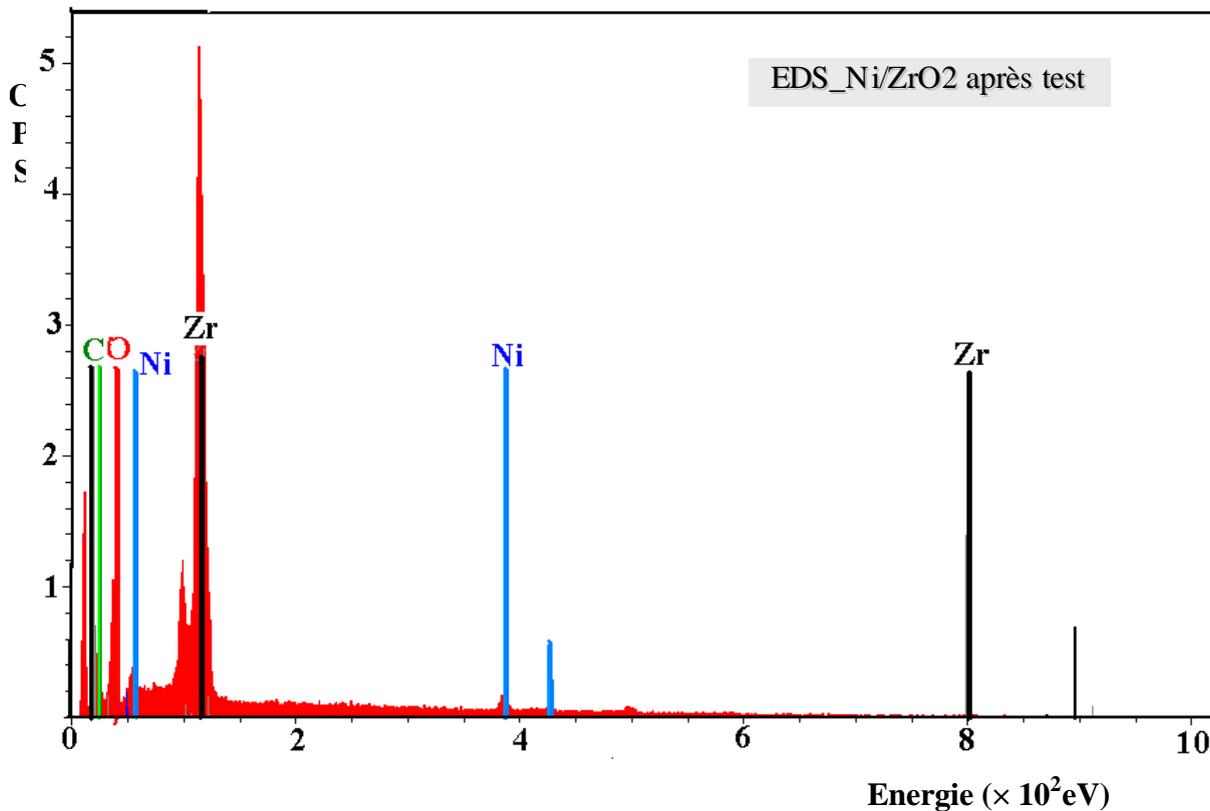


Figure 4.17 : Spectres d'analyse X du catalyseurs Ni/ZrO₂ (5%, 2×10⁻² mol.Γ⁻¹ en nickel), après réduction sur lequel l'analyse X est effectuée en trois points différents (1, 2, 3).

Tableau 4.8. Composition chimique du catalyseur Ni/ZrO₂ après test catalytique d'hydrogénation du benzène, obtenue par EDS à l'aide du logiciel Röntec WinTools.

Point	Pourcentage en poids (%)				Pourcentage atomique (%)			
	Zr	O	Ni	C	Zr	O	C	Ni
1	63,0	28,7	3,0	5,3	23,1	60,4	14,9	1,7
2	53,5	36,1	1,8	8,6	16,2	62,9	20,0	0,9
3	8,2	25,9	0,2	65,7	1,2	22,5	76,2	0,0

III. 3) Comparaison des courbes d'hydrogénation du benzène de divers catalyseurs

Dans cette partie nous comparons les courbes de catalyse dans un réacteur à température croissante et décroissante (Figures 4.18 et 4.19) de notre échantillon (Ni/ZrO₂) d'abord à des échantillons Ni/CeO₂ et Ni/TiO₂ préparés dans les mêmes conditions. Les échantillons de cette première série (préparés par imprégnation suivie d'une irradiation ?) sont nommés « *catalyseurs radiolytiques* ». Dans une seconde étape, nous les comparons à des échantillons préparés par imprégnation suivie d'une calcination, nommés « *catalyseurs classiques* » H₂. Les premiers catalyseurs sont particuliers, si on les compare aux seconds : ils sont réduits à température ambiante favorisant une bonne stabilité par rapport au sintering. En particulier, dans la gamme de température décroissante, ils sont bien plus actifs dans la réaction d'hydrogénation du benzène et à une température bien plus basse que les catalyseurs classiques, pourtant eux aussi soumis à l'hydrogène pendant leur réduction.

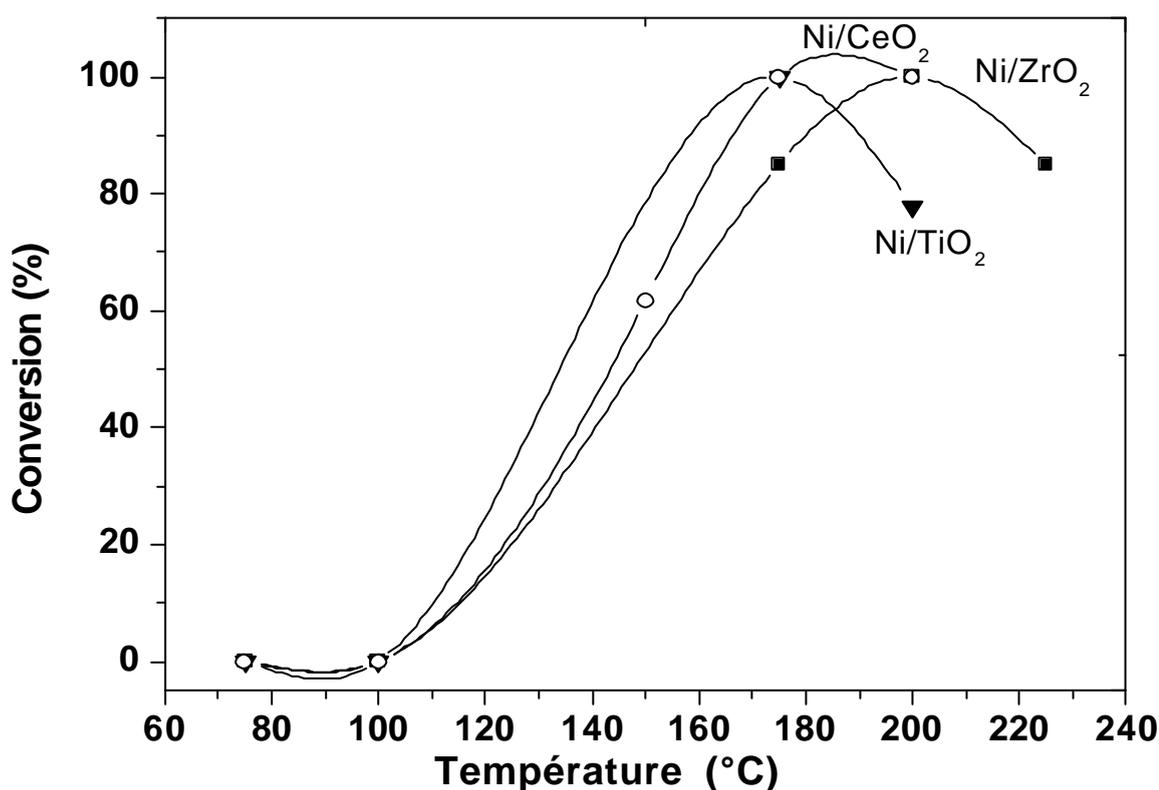


Figure 4.18 : Taux de conversion du benzène en présence du catalyseur frais dans la gamme de température croissante de 75 à 225 °C Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ Ni/TiO₂ 5 wt % (dose = 92 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹). Flux du réactant : 50 ml min⁻¹. Echantillon de 50 mg.

La **Figure 4.18** compare la variation de la conversion du benzène en fonction de la température pour trois catalyseurs radiolytiques à base de nickel sur différents oxydes (Ni/ZrO₂, Ni/TiO₂, Ni/CeO₂). Les courbes présentent la forme classique en cloche qui est attribuée à une compétition à température croissante entre l'adsorption du benzène et de l'hydrogène. Remarquons que pour tous les trois supports, les catalyseurs commencent à être actifs dès 120 °C. Les activités des échantillons supportés sur ZrO₂, TiO₂ et CeO₂ sont voisines. Toutefois, Ni/CeO₂ donne une conversion de 100 % même à 240 °C alors que pour Ni/ZrO₂ et Ni/TiO₂ la conversion décroît après 200 °C (autour de 80 %).

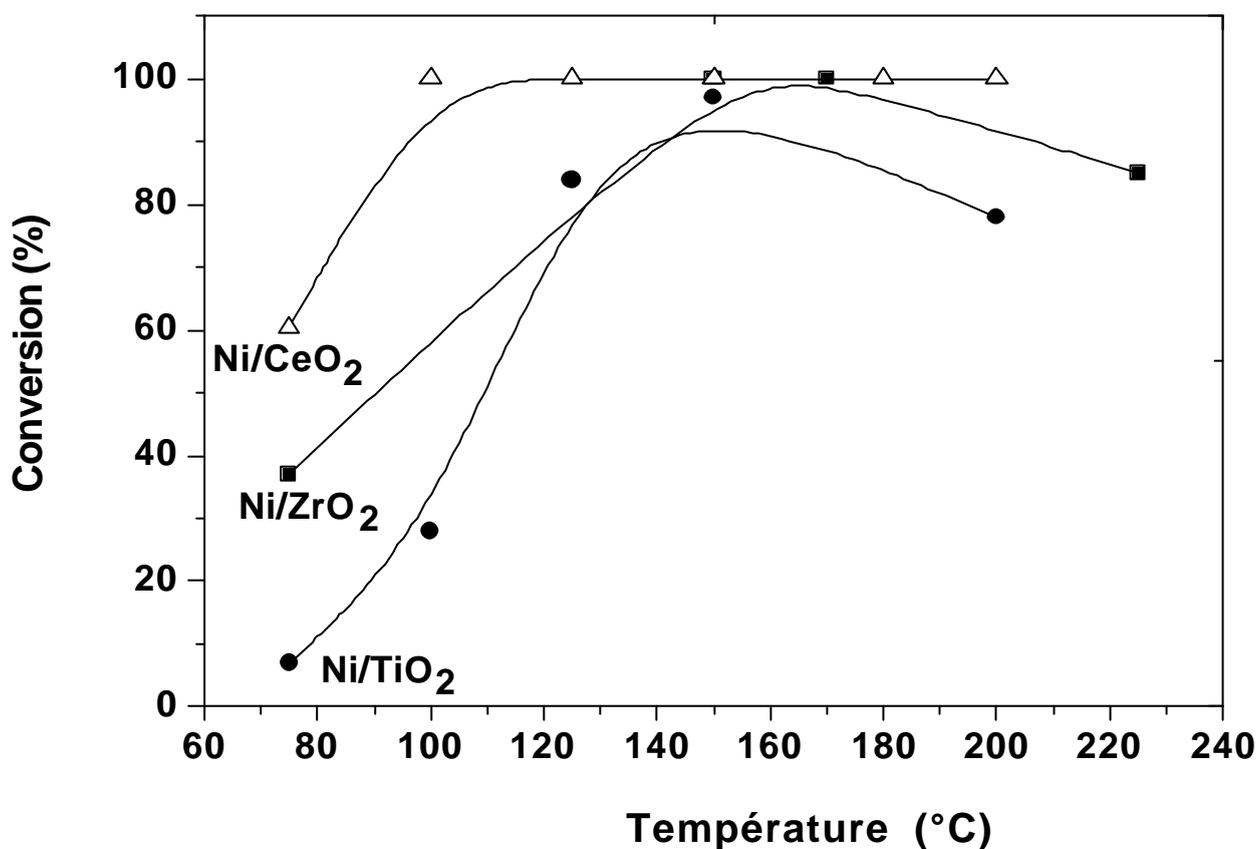


Figure 4.19 : Taux de conversion du benzène en présence du catalyseurs frais dans la gamme de température décroissante de 225 à 75°C Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ Ni/TiO₂ 5 wt % (dose = 92 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹). Flux du réactant : 50 ml min⁻¹. Echantillon de 50 mg.

La **Figure 4.19** compare le taux de conversion en benzène pour des catalyseurs radiolytiques dans la gamme de température décroissante. Remarquons qu'au retour, quand la température passe de 225 à 75 °C les catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni/ ZrO₂ sont assez actifs même à 75 °C (60 et 40 %). la conversion en fonction de la température correspond à un taux de transformation de 100 % à 100 °C pour Ni/CeO₂ et présente un plateau de conversion plus large. On constate aussi qu'au-delà de 140 °C la quantité de molécules qui pourraient être transformées serait bien supérieure mais n'a pas pu être évaluée car le rapport entre le flux de réactants et la quantité d'échantillon est trop petit. Le fait que l'activité est plus importante dans la direction de la température décroissante que sur la courbe de température croissante montre que le catalyseur est activé pendant la réaction d'hydrogénation du benzène quand la température augmente. Ceci semble confirmer que le mode de réduction radiolytique à température ambiante conduit à des phases de nickel bien plus divisées.

III. 4) Courbes de réduction programmée en température des catalyseurs Ni/Oxyde

Afin d'apporter un éclaircissement sur les mécanismes se produisant à la surface des catalyseurs Ni/oxyde lors du test d'hydrogénation, nous avons considéré les courbes obtenues en TPR (Temperature Programmed Reduction) pour les deux séries de catalyseurs. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de catalyse de Nancy. Les résultats de TPR semblent indiquer qu'après un premier cycle de réaction ou/et pendant le début de la réaction de l'hydrogénation de benzène, le catalyseur est activé, probablement parce que les conditions réductrices contribuent à la réduction des ions de nickel ou du nickel réoxydé précédemment par l'oxygène de l'air. Il est aussi possible que ces conditions créent de nouveaux sites à travers un transfert d'électron à partir des particules de nickel au support.

Les profils de TPR (**Figure 4.20**) montrent que le maximum de température de réduction se situe entre 180 et 350 °C pour les catalyseurs radiolytiques, alors que l'intervalle de température de réduction est plus large, entre 230 et 800 °C, pour les catalyseurs classiques réduits sous H₂.

Le profil de TPR du catalyseur Ni/CeO₂ réduit sous irradiation est représenté sur la **Figure 4.20-a**. Celui-ci présente seulement des pics à basse température, soit un pic pointu à 195 °C, et un second plus large avec deux crêtes à 275 et 300 °C. Un léger épaulement vers 500 °C peut être attribué à la réduction partielle de support. Le déplacement des pics vers des valeurs plus faibles est très net par rapport au catalyseur classique qui présente un pic intermédiaire à 275 °C et aussi un léger épaulement vers 800 °C

Pour le catalyseur Ni/TiO₂ réduit sous irradiation (**Figure 4.20-b**), il commence à consommer de l'hydrogène à température ambiante et il présente un début d'épaulement avec un maximum vers 700 °C. Un pic très pointu figure à 333 °C. Cependant le catalyseur classique présente un très faible pic à 239 °C et un plus large à 493 °C avec un petit épaulement vers 475°C.

En résumé, dans le cas de catalyseurs radiolytiques, les maximums des pics sont situés à des températures plus basses et sont plus aigus que pour les catalyseurs réduits par l'hydrogène. Ceci permet d'affirmer que la phase active des catalyseurs radiolytiques est plus homogène et mieux dispersée. Ceux ci sont donc plus facilement réductibles (sites actifs plus facilement accessibles) que les catalyseurs classiques pour le même support.

Ces résultats sont justifiés par ceux de TPR (**Figure 4.20**) où un complément de réduction est favorisé. Après montée en température, tout le nickel est à l'état de valence zéro (Ni⁰) et contribue à la réaction, contrairement aux catalyseurs frais qui commencent à être actifs vers 175 °C même avec un seul cycle. Une partie du nickel est donc réduite au cours de la montée initiale en température sous l'effet des conditions réductrices de réaction (T°, H₂ et C₆H₆).

La première remarque concerne les résultats des échantillons radiolytiques après traitement plus élevé que pour les échantillons irradiés mais non traités. Ce résultat de conversion, qui est le meilleur pour Ni/CeO₂ ne peut être expliqué, outre l'effet 'spillover' des atomes d'hydrogène, que par une augmentation de la quantité de nickel actif après le traitement sous hydrogène. Deux hypothèses peuvent être envisagées sur l'état du nickel avant prétraitement, soit une réduction incomplète du nickel après radiolyse, soit une réduction radiolytique complète mais un état de division extrême des particules menant à une réoxydation partielle ultérieure par O₂.

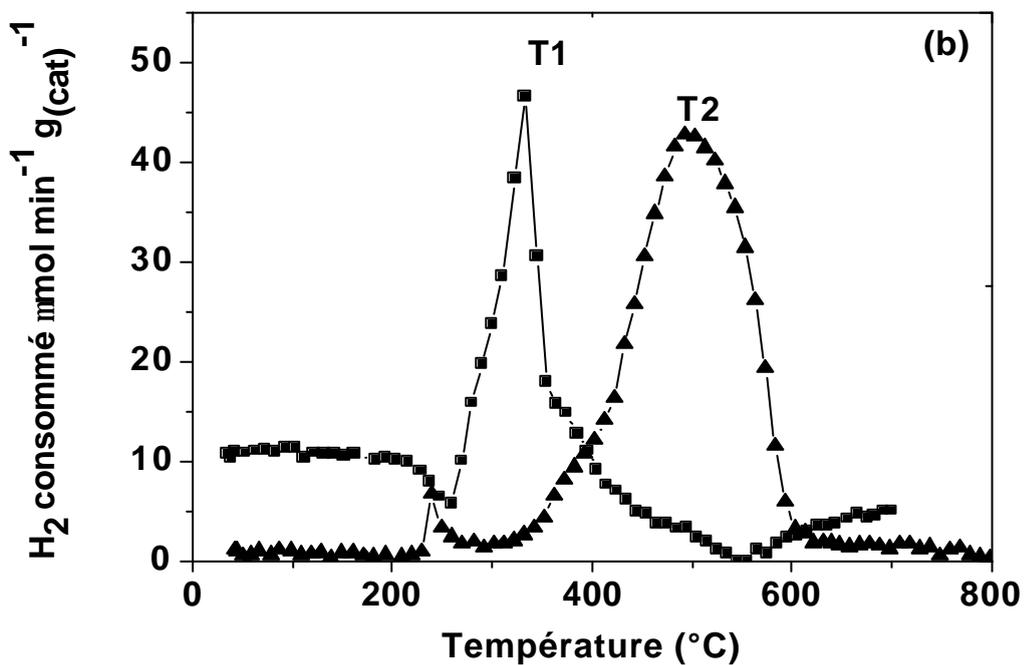
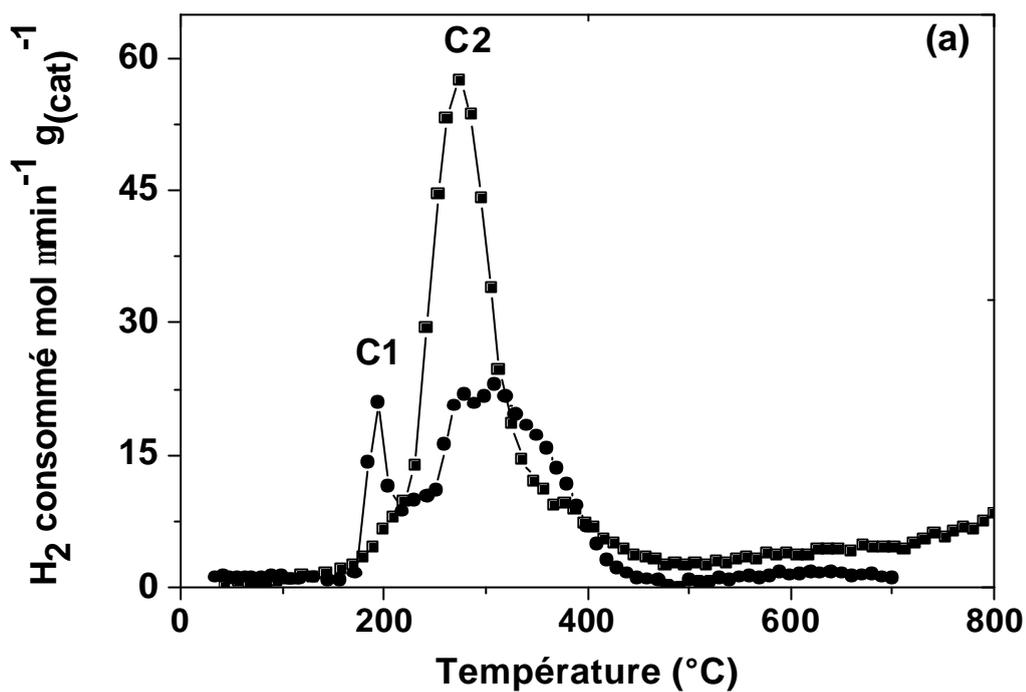


Figure 4.20 : Courbes de TPR d'hydrogène pour les catalyseurs :

Classiques réduits sous H ₂	radiolytiques sans traitement
(a) C2 (Ni/CeO ₂ - 5% Ni)	et C1 (Ni/CeO ₂ - 5% Ni),
(b) T2(Ni/TiO ₂ -5% Ni)	et T1 (Ni/TiO ₂ -7,5% Ni)

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons montré l'impact de l'étape d'adsorption du précurseur métallique sur les propriétés des nanoparticules formées après irradiation. En effet, d'une part l'interaction par échange ionique donnant une fixation homogène du nickel sur le support, d'autre part, l'irradiation assurant une réduction in situ, à température ambiante du précurseur métallique, confèrent une grande dispersion des particules de nickel.

L'irradiation d'ions Ni^{2+} accrochés à la surface de MgO a permis de mettre en évidence la formation en plus des phases Ni, Mg_2Ni et Ni_2Mg et C à l'état nanométrique. Ce résultat est d'un intérêt indéniable en raison de l'importance de ces composés intermétalliques Ni-Mg en énergétique en raison de leur grande capacité de stockage de l'hydrogène.

Les catalyseurs ainsi préparés présentent des caractéristiques intéressantes, particulièrement dans la réaction d'hydrogénation du benzène : conversion à des températures relativement basses et activation du catalyseur après test catalytique confirmant la haute dispersion des nanoparticules formées.

CONCLUSION GENERALE

L'importance de l'état divisé de la matière repose sur les caractéristiques et les propriétés des nanoagrégats, différentes de celles de l'état condensé. Cette différence est due à la discrétisation des niveaux d'énergie et à l'effet quantique de taille dû au confinement des électrons dans un volume réduit. L'une des applications technologiques les plus importantes de ce domaine est la catalyse. Les propriétés de ces nanoagrégats en général et leur activité catalytique en particulier sont étroitement liées à l'état de dispersion de la phase active sur un support oxyde.

Au début de ce travail, notre but était d'étudier l'adsorption du nickel par les supports oxydes (Ni/ZrO₂, Ni/ZnO, Ni/MgO). Pour cela, ces particules ont été préparées par réduction sous rayonnement ionisant γ après imprégnation des surfaces d'oxydes afin de favoriser les échanges cationiques entre le support chargé négativement et les ions du métal chargés positivement. Les matériaux obtenus ont été ensuite caractérisés par diverses techniques physico-chimiques puis testés en catalyse.

La réduction radiolytique s'avère une méthode de choix pour l'élaboration des clusters métalliques de taille nanométrique et une dispersion homogène. Les effets induits par le rayonnement permettent la réduction des ions en atomes à l'état de valence zéro ainsi que la réduction des phases d'interaction support-métal. Elle permet de générer initialement des atomes uniformément répartis dans le milieu. La réaction se produisant à température ambiante, l'agrégation subséquente des atomes est très limitée et s'arrête à de très petites tailles de clusters.

La cinétique d'adsorption du précurseur métallique par le support a été suivie par spectrophotométrie UV-visible et mesure du pH en fonction du temps de contact support-solution. Le phénomène de diffusion de certains oxydes de faible granulométrie a rendu inefficace l'utilisation de la méthode. L'observation par microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse X montre une dispersion homogène de particules sur le support.

En outre, comme dans les systèmes dispersés, les phénomènes de surface jouent un rôle prépondérant, l'adsorption d'ions ou de molécules à la surface des agrégats peut modifier profondément leurs propriétés et améliorer leur activité.

En effet, ce travail nous a permis de constater l'impact de l'étape d'adsorption du précurseur métallique sur les propriétés des nanoparticules formées après irradiation. En effet, d'une part l'interaction par échange ionique donnant une fixation homogène du nickel sur les support, d'autre part, l'irradiation assurant une réduction in situ, à température ambiante du précurseur métallique, confèrent une grande dispersion des particules de nickel. Ainsi, l'irradiation d'ions Ni^{2+} accrochés à la surface de MgO a permis de générer en plus de Ni^0 , les phases de taille nanométrique Mg_2Ni et Ni_2Mg et C, mises en évidence par DRX. Ce résultat est d'un intérêt indéniable en raison de l'importance des composés intermétalliques Ni-Mg et des nanoobjets de carbone en énergétique en raison de leur grande capacité de stockage de l'hydrogène.

Enfin les catalyseurs radiolytiques de Ni/ZrO₂, testés dans la réaction d'hydrogénation du benzène en fonction de la température dans la gamme de température croissante 75 – 225 °C puis décroissante 225-75 °C, sont très actifs et très sélectifs en cyclohexane. Ils sont plus actifs en température décroissante qu'en température croissante. Ceci est confirmé, par comparaison, par les résultats de TPR des nanoagrégats de Ni/CeO₂ et Ni/TiO₂ qui indiquent que les maximums des pics de TPR sont situés à des températures plus basses et sont plus aigus que pour les catalyseurs réduits par l'hydrogène. Ceci permet d'affirmer que la phase active des catalyseurs radiolytiques est plus homogène et mieux dispersée par rapport aux catalyseurs réduits sous hydrogène. Ceux ci sont donc plus facilement réductibles (sites actifs plus facilement accessibles) que les catalyseurs classiques pour le même support. Après un premier cycle de réaction ou/et pendant le début de la réaction de l'hydrogénation de benzène, le catalyseur est activé, parce que les conditions réductrices contribuent à la réduction des ions de nickel ou du nickel réoxydé précédemment par l'oxygène de l'air.

Tous ces résultats constituent une contribution dans la compréhension des phénomènes se produisant à l'interface Métal/Oxyde, en particulier lorsque le premier est à l'état divisé et présentent un double intérêt fondamental et technologique.

Abstract:

This work studies the nickel anchored on several oxides, in the aim to be used as benzene hydrogenation catalyst. The metal ions, adsorbed on the oxide surface, are reduced under γ radiation in aqueous solution. The radiolytic way has been proven to be powerful tool for obtaining dispersed nanoparticules in colloidal state, deposited on a solid support or in heterogeneous state. This process makes it possible to control the size of the particles, their localization on the surface or into volume.

In the dispersed systems, the surface phenomena play an important role. The adsorption of ions or molecules on the surface of the aggregates can modify their properties and improve their activity. This is why we paid attention to the step of nickel adsorption on the oxides by looking for the optimal condition in order to obtain an electrostatic interaction between the metal ions and the surface of the support, favorable to a homogeneous and durable nickel dispersion. This step was followed by UV-visible spectrophotometry and pH-metry.

In the second step, the irradiated samples are characterized by various technics (MEB, analyzes X and XRD). For the MgO support, Mg_2Ni phases and Ni_2Mg of nanometric size were evidenced. These intermetallic compounds are of first importance in the energy field.

The nanoparticules of Ni/ZrO₂ tested in catalysis in the benzene hydrogenation reaction exhibit good catalytic properties. They are more active in decreasing temperature than in increasing ones, indicating an enhancement of the catalytic activity during working.

Key words: Nanoparticules; $NiMg_2$; $MgNi_2$; Ni/Oxyde; Catalysts; Radiolysis, Benzene hydrogenation.

Résumé

Ce travail traite du nickel fixé sur oxyde, destiné à être utilisé comme catalyseur d'hydrogénation. Les ions métalliques, préalablement adsorbés sur la surface de l'oxyde, sont réduits sous rayonnement γ en phase aqueuse. La voie radiolytique a déjà largement fait ses preuves pour l'obtention de nanoparticules dispersées à l'état colloïdal, déposées sur un support solide ou en milieu hétérogène. Ce procédé permet de contrôler la taille des particules, leur localisation en surface ou en volume.

Dans les systèmes dispersés, les phénomènes de surface jouent un rôle prépondérant. L'adsorption d'ions ou de molécules à la surface des agrégats peut modifier profondément leurs propriétés et améliorer leur activité. C'est pourquoi nous avons accordé un intérêt particulier à la phase d'adsorption du nickel sur divers oxydes en recherchant les conditions opératoires optimales permettant l'établissement d'une interaction électrostatique entre les ions métalliques et la surface du support, favorable à une dispersion homogène et durable du nickel sur l'oxyde. Cette étape a été suivie par spectrophotométrie UV visible et pH-métrie.

Dans une seconde étape, les échantillons irradiés sont caractérisés par diverses techniques (MEB, analyse X et DRX). Dans le cas du support MgO, nous avons mis en évidence la formation des phases Mg_2Ni et Ni_2Mg de taille nanométrique. Ces composés intermétalliques sont de première importance dans le domaine énergétique.

Les nanoagrégats de Ni/ZrO_2 testés en catalyse dans la réaction d'hydrogénation du benzène ont montré de bonnes propriétés catalytiques. Ils sont plus actifs en température décroissante qu'en température croissante. Le catalyseur est activé, parce que les conditions réductrices contribuent à la réduction des ions de nickel ou du nickel réoxydé précédemment par l'oxygène de l'air.

Mots clés : Nanoparticules; Catalyseurs ; Ni_2Mg ; Mg_2Ni ; Ni/Oxydes ; Radiolyse
Hydrogénation du benzène ;

-
- ⁸¹ [J.Farge, M.F.Feraudy, B. Raoult et G. Torchet ; « entre l'atome et le cristal : les agrégats ». F. Cyrot-Lackman, Eds. Physique, Ex en provence (1981) p.185]
- ⁸² [U.Kreibig ; « Growth and properties of métal clusters » ; J.Bourdon, Eds. Elsevier, Amsterdam ; 1980 ;p.371.].
- ⁸³ [J.Korrekci ; K.Krop. Surf. Sci. 106. p. 444 (1981)]
- ⁸⁴ [R.C.Baeltzold. Surf. Sci. 106. 243 (1981)]
- ⁸⁵ [J. Belloni, M.-O. Delcourt, C. Leclere, Nouv. J. Chim. 6. 507. (1982)].
- ⁸⁶ [N. Kechouche, Thèse de doctorat d'état. Constantine (1993)]
- ⁸⁷ [M.O.Delcourt et J.Belloni, Radichem.Radinal. lett., 13, 329(1973)].
- ⁸⁸ [B. Hickel et al, J. Chim. Phys. 90 755. (1993)].
- ⁸⁹ [C. Ferradini, J-P. Jay-Gerin, Can. J. Chem. 77. 1542-1575. (1999)]
- ⁹⁰ [Jortner J., Rice S.A., solvated electron, advances in chemistry series, 50. (1965), Ed. J. Hart, p.23-47]
- ⁹¹ B. Hickel, "Biologie and chemical actions of ionizing radiations", Academia - Erasme, Louvain - la - Neuve, Belgium, B. Tilquin Ed. (1992).
- ⁹² [J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.-O. Delcourt, J. Bradley, B. Chaudret (Eds) Synthesis, chemistry and some applications of metal nanoparticles, New J. Chem. 22. 1239. (1998).
- ⁹³ [J.-L. Marignier, A. Dokuchaev, S. Hauteclouque, D. Grand, Proc. 7th Int. Symp. Small Part. Inorg. Clusters, 189. (1994)].
- ⁹⁴ [T. Gacoin, F. Chaput, J. P. Boilot, M. Mostafavi, M. O. Delcourt, S. Vilminot, R. Nass, H. Schmidt (Eds), Eurogel 91 Progress and development of processes and products from sols and gels, E-MRS, North Holland 159. (1991)].
- ⁹⁵ [J. Belloni, M. Lecheheb, Radiat. Phys. Chem. 29. 89. (1987)].
- ⁹⁶ [J. Amblard, J. Belloni, O. Platzer, J. Chim. Phys. 88. 835. (1991)].
- ⁹⁷ [J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.-O. Delcourt, J. Bradley, B. Chaudret (Eds) Synthesis, chemistry and some applications of metal nanoparticles, New J. Chem. 22. 1239. (1998)]
- ⁹⁸ [D. G. Cooper la classification périodique des éléments chimiques. Ed Dunod. Pris 1967]
- ⁹⁹ [J.-L. Marignier, J. Belloni, M.-O. Delcourt, J. P. Chevalier, Nature 317 344. (1985)]
- ¹⁰⁰ [H. P. Bonzel, R. Ku, in "Mechanisms of the catalytic carbon monoxide oxidation on Pt(110)", surf.Sci. 33(1972) p91]. [H. P. Bonzel, R. Ku, in "Mechanisms of the catalytic carbon monoxide oxidation on Pt(110)", surf.Sci. 33(1972) p91].
- ¹⁰¹ [D. D. Eley in "Catalysis, an art becoming a science ", Chim. Ind.].
- ¹⁰² [J. F. Le page, « catalyse de contact », Ed. Technip (1978)]
- ¹⁰³ [S. Freni a, S. Cavallaro b, N. Mondello a, L. Spadaro a, F. Frusteri, Catalysis Communications 4 (2003) 259-268]
- ¹⁰⁴ [Bo-Qing Xu., Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke-Qiang Sun, Qi-Ming Zhu, Catalysis Today 68 (2001) 217-225].
- ¹⁰⁵ [D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Appl. Catal.: B 43 (2003) 345-354]
- ¹⁰⁶ [A.M.Gadalla, M.E.sommer, J.Am.Soc. 72 (1989) 638 et O.Yamazaki, T.Nozaki, K.Omata, K.Fujimoto, Chem.lett. (1992) 1952].
- ¹⁰⁷ [C.E.Chitour, « chimie des surfaces et catalyse », Ed. OPU. (1981)]
- ¹⁰⁸ [Bo-Qing Xu., Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke-Qiang Sun, Qi-Ming Zhu, Catalysis Today 68 (2001) 217-225]
- ¹⁰⁹ [José Comas, Fernando Mariño, Miguel Laborde, Norma Amadeo, Chemical Engineering Journal 98 (2004) 61-68]
- ¹¹⁰ [F.Pinna, « catalysis today ». 41(1998) 129-137]
- ¹¹¹ [M. Che, C.O.Benett, « advances in catalysis » ;36(1989)]
- ¹¹² [J.R.H.Ross, M.C.F.Steel, A.Zeini-Isfahani, J.Catal.52(1978) p.280].
- ¹¹³ [D.Cournet, Technique de l'ingénieur, «genie des procédés, catalyse hétérogène », J 1250(1994)]

- ¹¹⁴ J. Michalik, N. Azuma, J. Sadlo, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 99. 4679. (1995)
- ¹¹⁵ [J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, *Applied Catalysis A: General* 264 (2004) 169–174]
- ¹¹⁶ [M. Mostafavi, N. Keghouche, M.-O. Delcourt, J. Belloni, *Chem. Phys. Letters* 167. 193. (1990)].
- ¹¹⁷ [A. E. Aksoylu, Z. I. Onsan, *Applied Catalysis A : General* 164 (1997) p. 1-11]
- ¹¹⁸ [M. M. Bettahar, « Les catalyseurs de Steam-Reforming du méthane », Communication personnelle (1991)]
- ¹¹⁹ [Shaobin Wang, G.O.M.Lu. *Applied Catalysts B : Environmental* 16 (1998) 269-277]
- ¹²⁰ [Ching-Huei Wang a.,, Shiow- hyung Lin b *Applied Catalysis A: General* 268 (2004) 227–233]
- ¹²¹ [J. P. Brunelle, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) p. 1211-1229].
- ¹²² [F. Solymosi, *Catal. Rev.* 1, 233 (1967)]
- ¹²³ [S. J. Tauster, L. L. Murell, S. C. Fung, U. S. Patent N°. 4, 149, 998, assigned to Exxon Research and Engineering Co. (1979)]
- ¹²⁴ [S. J. Tauster, S. C. Fung, L. R. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 170 (1978)]
- ¹²⁵ [A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, *Applied Catalysis A : General* 188 (1999) 3-35]
- ¹²⁶ [M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* 163 (1996) p. 294]
- ¹²⁷ [J. Oudar, *J. Catal. Rev.-Sci. Eng.* 22, 171(1980)]
- ¹²⁸ [J.R. Rostrup-Neielsen, dans « Progress in catalysis déactivation » . Eds. J.L. Figueiredo, Nighthoft Martinus Publisher, the Hague, P209 (1981)]
- ¹²⁹ [C.H. Bartholomew, dans « catalyst deactivation » (B. Delmon et G. Froment. Eds), p81. Elsevier, Amsterdam 1987]
- ¹³⁰ [Aguinaga, M.Montes et J.M. Asua, *J.Chem. Tech. Biotechnol.* 51(1991) 369-381]
- ¹³¹ E.B. Maxted, *Adv. Catal.* 3 (1951)129
- ¹³² [A. Y. Stakheev, L. M. Kustov, *Applied Catalysis A : General* (1999) 3-35], [P. Forzatti, L. Lietti, *Catalysis today* (1999), 52 : 2-3 : 165-181]
- ¹³³ [P. Forzatti, L. Lietti, *Catalysis today* (1999), 52 : 2-3 : 165-181]
- ¹³⁴ [J. P. Frank. G. Martino, « progress in catalyst deactivation » , NATO Advances study institute Serie E, Vol. 54, Nijhoff, Boston, 1982, p. 355
- ¹³⁵ [J. Chen, R.M. Heck, & R.J. Farrauto, *Catal. Today*, 1992, 11 (4), 517. (1992)].
- ¹³⁶[J. W. Geus, G. C. Kuczynski , *Mat. Sci. Res*, Plenum Press, New York, 10. 29. (1975)].
- [Kan-Sen Chou, Yueh-Sheng Lai, *Material chemistry and physics*, volume 83, issue 1, 15 January 2004, Pages 82-88]
- ¹³⁸ [J. M. Schwab, *Advan. Catal.* 27, 1(1978)]
- ¹³⁹ [S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Hosely, *Science*, 211 (1981) p.1121-1125]
- ¹⁴⁰ [W. Shaobin, G. Q. M. Lu, *Applied catalysis B : Environmental* 19(1998)267-277]
- ¹⁴¹ [Y-G. Chen et J. Ren, *Catalysis letters* 29 (1994) 39-48]
- ¹⁴² [M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2nd Ed. Manson, London (1994)]
- ¹⁴³ [J. G. Mac Carty, H. Wise, *J. Catal.* 57 (1979) 406]
- ¹⁴⁴ [M. J. C. Bradford, M. A. Vannice, *Applied Catalysis : General* 142 (1996) 73].
- ¹⁴⁵ [C. H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 24, 67. (1982)]
- ¹⁴⁶ [P. E. Eberly, *J. Phys. Chem.* 71, 1717. (1967)]
- ¹⁴⁷ [S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Appl. Catal. A: General* 249 (2003) 119–128]
- ¹⁴⁸ [S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Catal. Commun.* 4 (2003) 259–268].
- ¹⁴⁹ [D. L. Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 16, 155.(1977)]
- ¹⁵⁰ [Jae-Hee Lee, Eun-Gu Lee, Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 1–6]
- ¹⁵¹ [Sara Colussi, Cafla de Leitenburg, Giuliano Dolcetti, Alessandro Trovarelli, *J. Alloys and Compounds.* 374 (2004) 387–392]
- ¹⁵² [F. Frusteri , S. Freni , V. Chiodo , L. Spadaro , G. Bonura , S.Cavallaro *Power sources.*123 (2003) 139-144]
- ¹⁵³ [F. Frusteri, L. Spadaro, F. Arena , A. Chuvilin, *Carbon* 40 (2002) 1063–1070]

-
- ¹⁵⁴ [F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro, *Applied Catalysis A: General* xxx (2004) xxx–xxx]
- ¹⁵⁵ [A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied catalysis A : General* 109 (1994) 167-179]
- ¹⁵⁶ [Jenshi B. Wang , Yu-Lung Tai , Wei-Ping Dow, Ta-Jen Huang, *Applied Catalysis A: General* 218 (2001) 69–79].
- ¹⁵⁷ [Jae-Hee Lee, Eun-Gu Lee, Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung, *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 1–6]
- ¹⁵⁸ [D. David, R. Caplain, « Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces », Ed. Eyrolles : avril (1988)]
- ¹⁵⁹ [J. L. Marigner, Thèse de doctorat d'état, Orsay (1987)]
- ¹⁶⁰ J. P. Brunelle, *Pure Appl. Cem.* 50 (1978) p. 1211-1229.