

M1530.023

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma
Faculté des Mathématiques de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière



Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} année master

Spécialité : PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

Présenté par :

Wessem DEHIMI

**PREPARATION ET ETUDE STRUCTURALE DE
NANOPARTICULES DE Ni-Ce SUR ALUMINE**

Sous la Direction de :
Dr S. CHETTIBI

Juin 2013





Dédicaces

*Je dédie ce travail à
Mes très chers parents,
mes sœurs, mon frère*

Et ma nièce



l'ina

« Entre ce que je pense

Ce que je veux dire,

Ce que je crois dire,

Ce que je dis,

Ce que vous voulez entendre,

Ce que vous croyez comprendre,

Et ce que vous voulez comprendre,

Et ce que vous comprenez,

Il ya au moins neuf possibilités de ne pas

s'entendre »

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Microstructures et Défauts du Département de Physique de l'Université de Constantine.

Je suis très heureuse d'exprimer mes sincères remerciements, ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance à madame **SABAH CHETTIBI**, Maître de Conférences au Département de Physique de l'Université de Guelma qui a dirigé ce travail avec une attention constante. Les conseils scientifiques qu'elle m'a prodigués, le temps qu'elle m'a consacré ainsi que ces qualités humaines m'ont permis de mener à bien mon travail.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	2
------------------------------	---

CHAPITRE I **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I-Introduction	4
II-Nanoparticules bimétalliques	4
II.1. Nanoparticules bimétalliques non allies	5
II.2. Nanoparticules bimétalliques allies	5
III-Méthodes de Préparations des catalyseurs	6
III.1. Co-précipitation	6
III.2 Imprégnation	8
III.3. Précipitation	8
IV-Les techniques de caractérisations	9
IV.1. Température de réduction programmée TPR	9
IV.2. Diffraction de rayon X DRX	9

CHAPITRE II **Les techniques Expérimentales**

I- Produit Chimiques	12
II- préparation des Echantillons	12
II.1 Principe de la méthode de préparation	12
II.2 Imprégnation du support par les ions métalliques	13
II.3.Choix du support	15
II.4. Choix de la base : Effet de pH	15
III-TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS	16
III.1. Introduction	16
III.2. diffraction des rayons X (DRX)	16
III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	18
III.4. Réduction En Température Programmée (TPR)	19
III.5. Spectrophotométrie UV visible	20

CHAPITRE III
ETUDE PAR DRX MEB ET TPR DE
Ni-Ce/Al₂O₃

I- ETUDE DU SUPPORT : Al₂O₃	
I.1. Introduction	25
I.2. Morphologie et structure	26
II- ELABORATION DE NANOPARTICULES DE Ni-Ce/Al₂O₃	28
II.1. Etude de la phase d'imprégnation	28
II.2. Etude de Ni/Al ₂ O ₃ et Ce/Al ₂ O ₃	28
II.3. Etude de Ni-Ce/Al ₂ O ₃	31
III. PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES	32
DES NANOPARTICULES DE Ni -Ce/ Al₂O₃	
III.1. Etude par DRX des phases après l'étape d'imprégnation	32
III.2. Etude par DRX des phases après l'étape de réduction	34
III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
III.4. Réduction en température programmée d'hydrogène : TPR	37
CONCLUSION GENERALE	40
REFERENCES	41

INTRODUCTION

GENERALE

Les nanotechnologies couvrent un large domaine multidisciplinaire où les activités de recherche et d'implantation industrielle se sont développées très rapidement au niveau mondial au cours de la dernière décennie. Des physiciens, chimistes, biologistes, ingénieurs, électroniciens et divers spécialistes des matériaux, de procédés et d'applications travaillent conjointement sur des objets de dimensions nanométriques. Les nanoparticules peuvent être produites par toute une série de procédés chimiques, physiques ou biologiques parmi lesquels certains sont totalement nouveaux et innovateurs alors que d'autres existent depuis fort longtemps.

La science de la catalyse traduit clairement la volonté de produire rapidement en minimisant les étapes de synthèse. L'étude des matériaux catalytiques et de leurs propriétés est donc devenue un thème stratégique dans l'industrie pétrochimique, agro-alimentaire ou pharmaceutique.

La catalyse joue un rôle fondamental afin d'éliminer ou de diminuer la quantité de molécules nocives déversée dans l'environnement.

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques. Ces dernières années, un grand intérêt est accordé à l'application de la technique microémulsion pour la préparation des catalyseurs.

Le but poursuivi dans le cadre de ce travail est la préparation des catalyseurs bimétalliques à base de nickel en présence d'un promoteur : le cérium supporté par l'alumine α . Nous avons choisi d'utiliser comme méthode de préparation de nos catalyseurs, la technique de Co imprégnation.

- Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les nanoparticules bimétalliques ainsi que les méthodes de préparation des catalyseurs.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la technique de préparation de nos catalyseurs : la technique de Co imprégnation ainsi que le principe des différentes techniques de caractérisations utilisées.
- La troisième chapitre est une étude de la morphologie et la structure des nanoparticules Métalliques Ni/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ et Ni-Ce/Al₂O₃
- Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I-INTRODUCTION

Au cours de ces dernières décennies, beaucoup d'attention a été consacrée à la compréhension des catalyseurs et leur synthèse, afin de permettre leur élaboration avec de meilleures propriétés physico chimique donc des catalyseurs plus efficaces. C'est pourquoi, divers métaux, divers supports et l'influence des divers facteurs intervenant lors de la synthèse ont été aussi étudiés. Une importance particulière est portée aux catalyseurs bimétalliques à l'échelle nanométrique. Néanmoins, ces matériaux catalytiques n'ont pas encore été complètement compris. Pour cette raison aussi, beaucoup de travaux ont été focalisé sur l'étude non seulement des propriétés de ces matériaux, mais sur leurs conditions de synthèse.

La synthèse de nanoparticules bimétalliques supportées a suscité un intérêt considérable en tant que catalyseurs car ils sont connus pour augmenter les vitesses de réaction par rapport à leurs catalyseurs monométalliques [1], ces matériaux peuvent également démontrer une meilleure sélectivité [2] ainsi qu'une grande résistance à la désactivation. Le problème est de comprendre comment ils influent sur les propriétés. Par conséquent, les effets d'ensemble et le ligand ont été mis en avant pour mieux expliquer ces phénomènes. L'effet ligand qui est également nommé l'effet électronique se réfère à la modification des interactions électroniques qui se produisent entre les métaux dans les systèmes bimétalliques [3]. Il s'agit d'électrons dans la bande d des métaux de transition. L'effet d'ensemble connu sous le nom d'effets géométriques, explique l'amélioration des propriétés catalytiques des alliages, en termes de nombre de sites actifs sur une surface qui est nécessaire pour qu'une réaction se produise. En d'autres termes, la sélectivité de la réaction peut être modifiée par blocage de certains sites actifs qui favorisent une autre réaction. Certaines recherches ont manifesté, que la dilution des sites actifs dans un métal avec un second métal inerte [4].

II-NANOPARTICULES BIMETALLIQUES

Les nanoparticules bimétalliques sont formées par incorporation de deux (ou plusieurs métaux) dans un système. En général, ils peuvent être classés comme nanoparticules bimétalliques alliés ou non alliés. Les particules alliées peuvent adopter un alliage

intermétallique ou la structure intermétallique tandis que les particules non-alliées forment des clusters dans le cluster (regroupement d'atomes d'un métal) ou de structure core-shell.[5]

Une faible différence existe entre les particules bimétalliques alliés ou non alliés. Bien que plusieurs auteurs aient tenté de clarifier les différences entre les deux [6], la question de savoir si la différence entre les deux existe, est encore fréquemment débattue.

II.1. Nanoparticules bimétalliques non alliés

En règle générale, la formation des nanoparticules bimétalliques non alliés est régie par le taux de nucléation et de croissance des métaux impliqués. Lorsque deux métaux existent dans un système, l'énergie nécessaire à la nucléation des métaux à produire est minimisée par rapport à un système qui contient un seul métal.

Différentes structures de particules bimétalliques non-alliés ont été rapportés. Parmi celles-ci se trouvent celles qui présentent les structures core-shell, aléatoire, séparée morphologies grappe/grappe. Certaines de ces structures sont illustrées sur la figure 1

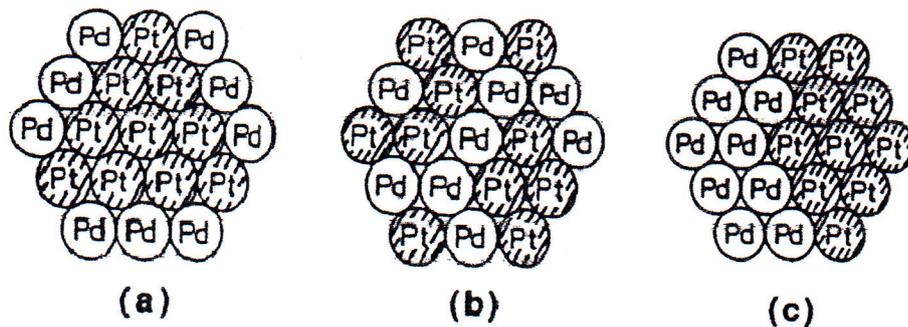


Figure 1 : Illustrations de modèles type bimétalliques (a) la morphologie coreshell; (b) modèle aléatoire et (c) modèle séparé.

II.2. Nanoparticules bimétalliques alliées

Les Alliages ont été identifiés comme étant un système métallique constitué de deux ou plusieurs composants quelle que soit la nature, dans lequel les métaux sont mélangés [7].

La formation de ces particules bimétalliques peut être décrite en termes de thermodynamique. Une explication simplifiée est basée sur la compréhension sur les alliages se forment lorsque l'excès d'énergie libre, des métaux utilisés (ΔG), est négatif.

Par conséquent, l'enthalpie et l'entropie de mélange pour un alliage peut prendre différentes valeurs. En règle générale, la plupart des alliages se forment spontanément lors du mélange des métaux. Dans ce cas, le système présente une enthalpie négative de mélange ($\Delta H < 0$) et une entropie de mélange positive ($\Delta S > 0$).

En revanche, lorsque le mélange des métaux est endothermique, en d'autres termes l'enthalpie de mélange est positive ($\Delta H > 0$), les alliages sont formés uniquement à des températures élevées comme cela conduira à une plus grande contribution de l'entropie par rapport à l'enthalpie de mélange [8]. À basse température, la contribution de l'entropie de mélange est inférieure à celle de l'enthalpie du mélange. Par conséquent, l'excès d'énergie libre de mélange est positif. Dans ces conditions, les alliages ne sont pas formés comme les métaux ne sont pas miscibles [8]. La différence dans le volume libre de l'énergie monométallique et alliages formés à partir de ces monométallique en fonction du rayon de la particule donne une bonne description de l'effet de l'alliage. Comme le montre la figure 2, le volume de l'énergie libre des alliages est inférieur à celui de monométallique.

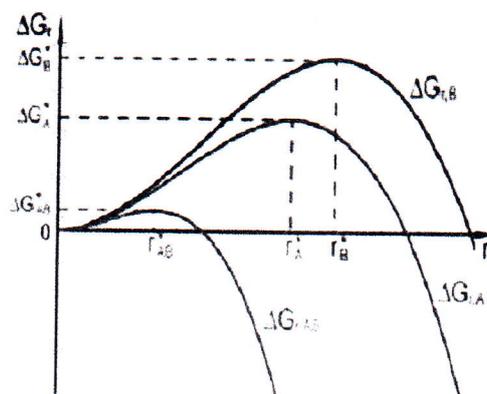


Figure2 : Représentation graphique de l'excès global de l'énergie libre de Gibbs, ΔG_r en fonction de la taille de cluster r pour les alliages et les monométallique correspondants [7]

Les alliages peuvent également être classés en fonction de leur ordre cristallin. Trois structures différents sont connus : aléatoires, alliages en cluster et ordonné (fig. 3).

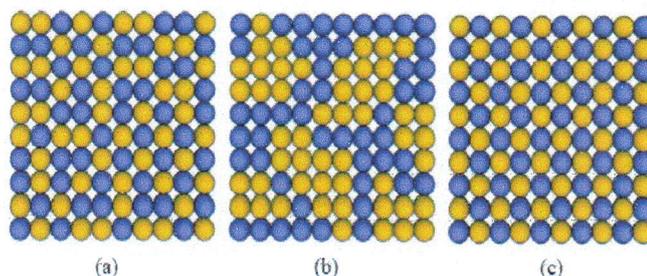


Figure 3 : Représentation schématique des trois types d'alliages (a) aléatoire, (b) en cluster et (c) ordonné [7].

III. METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS

De nombreux travaux de recherches ont étudié les différentes méthodes de préparation des catalyseurs [9,10]. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physique et chimique recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir une meilleure dispersion de la phase métallique, des catalyseurs avec différentes morphologies composition de phase variable. Ceci aura une forte conséquence sur l'activité et la stabilité catalytique.

Les trois techniques de base de la préparation des catalyseurs métalliques supportés sont les suivantes :

III.1. Co-précipitation

Le sel métallique et le support sont précipités en même temps puis calcinés en milieu aéré. Il se forme ainsi un oxyde métallique finement dispersé dans la matrice du support. Comme la phase active du catalyseur est le matériau métallique à l'état de valence zéro, l'oxyde métallique obtenu est ensuite traité généralement sous hydrogène pour le réduire. Les catalyseurs coprecipités sont très actifs et relativement stables à l'échelle du laboratoire. Cependant leur résistance mécanique dans le réacteur industriel est très faible. La réduction se fait non seulement en surface mais aussi dans la matrice, et celle-ci devient fragile et friable en fin de réduction. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

III.2. Imprégnation

La préparation d'un catalyseur par imprégnation est l'opération de mouillage du support par la solution des sels précurseurs métalliques. En effet, l'agent actif n'est jamais introduit dans un support poreux sous sa forme définitive mais par l'intermédiaire d'un précurseur dont le choix a une grande importance sur la qualité du dépôt final, à savoir sa structure, sa granulométrie, sa dispersion... . Suivant qu'il y a ou non interaction entre le support et les précurseurs au moment du mouillage, deux types d'imprégnation peuvent être considérés.

III.2.a. Imprégnation sans interaction

Cette technique dite mouillage sans interaction ou "incipient-wetnessimpregnation", consiste à mettre le support au contact de la solution du précurseur. Dans ce cas d'imprégnation sans interaction, le volume de la solution contenant le sel précurseur ne doit pas excéder le volume poreux du support. Sous l'effet des forces de capillarité, la solution s'introduit dans les pores du catalyseur et s'y répartit. Le solide catalytique est ensuite séché sans être lavé (le lavage entraînerait réversiblement le précurseur hors du support) afin de provoquer la sursaturation de la solution et la cristallisation du précurseur dans les pores du support. Enfin intervient la calcination, suivie de la réduction du précurseur.

III.2.b. Imprégnation avec interaction

Cette imprégnation dite mouillage avec interaction ou aussi "wet-soaking" est celle où s'établit, au moment du mouillage, une liaison entre le soluté que l'on veut déposer et la surface du support. Elle permet l'obtention d'une bonne dispersion atomique de l'agent actif qui se fixe sur des sites bien définis du support.

III.3. Précipitation

On définit la précipitation comme étant l'obtention d'un solide à partir d'un liquide. Le précipité est en effet le précurseur du catalyseur ou du support. Le principe de cette technique consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur les particules d'un support en poudre par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Après l'étape de précipitation, le matériel est filtré, lavé et séché.

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

IV.1. température de réduction programmée : TPR

Pour les catalyseurs de nickel supportés, la réduction des ions de nickel est difficile, et l'équilibre entre l'oxyde de Ni et H_2 change selon l'interaction entre le Ni et le support. Par conséquent l'interaction Ni-support peut être caractérisée par la réductibilité du nickel. Des études sur des catalyseurs réduits par l'hydrogène [11, 12, 13] ont indiqué que le nickel supporté sur l'alumine n'est pas complètement réduit à l'état métallique en raison de l'interaction forte oxyde-support. Cette réduction dépend de la charge en métal et de la température de calcination. Ceci a été attribué à la formation de l'aluminate spinelle de nickel, ou des ions de nickel dans les sites tétraédriques et octaédriques de l'alumine, ou à une modification des propriétés électroniques de l'oxyde de nickel dues à la réduction de l'alumine. Zielinski [14] a étudié l'effet de la morphologie de l'oxyde de nickel sur des catalyseurs d'alumine. L'oxyde de nickel existe sur le support dans deux états : oxyde de nickel libre et sous forme aluminate de nickel stœchiométrique et/ou non stœchiométrique fixe. Le processus de réduction donne une structure bi dispersée de grosses et petites cristallites de nickel sur le support. Les petites et grosses particules d'oxyde de nickel sont facilement réduites.

En général, l'interaction entre l'oxyde métallique et le support peut être classée en trois catégories:

(a) interaction très faible dans laquelle le support agit seulement en tant qu'un agent dispersif, (b) la formation de solution solide, et (c) interaction forte ou formation de composés à la surface.

Les interactions support-métal affectent sensiblement les propriétés de surface des catalyseurs et par conséquent leurs propriétés catalytiques. Ceci résulte de la migration des ions de nickel dans des sites d'alumine de symétrie octaédrique ou tétraédrique.

IV.2. Diffraction des rayons X : DRX

La diffraction X constitue une méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques.

Lo Jacono et al. [15] ont employé l'analyse de rayons X, la réflectivité spectroscopique et les mesures magnétiques pour étudier l'imprégnation des ions de nickel sur alumine et ont montré l'existence de NiO et d'une forme spinelle de surface dans laquelle des ions Ni^{2+} sont distribués dans des sites tétraédriques et octaédriques. Ross et al. ont démontré des effets semblables pour des catalyseurs NiO coprecipités [16]. Ces auteurs suggèrent que NiO libre est plus facilement réduit pour former de grosses cristallites de nickel, étant donné que les phases de type $NiAl_2O_4$ sont difficilement réduites bien qu'elles favorisent la stabilité et empêchent les phénomènes d'agglomération. À la surface de l'alumine se produit la formation des phases d'interaction. Ce type de phases contenant NiO et Al_2O_3 en interaction forte est connu pour favoriser particulièrement la dispersion du nickel, les performances et la stabilité du catalyseur pendant son utilisation, même à température élevée.

CHAPITRE II
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

I. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques commerciaux utilisés sont d'une grande pureté. Leurs provenances et caractéristiques sont résumées dans le **Tableau I-1**

Le solvant destiné à la préparation des échantillons est de l'eau distillée.

Tableau I.1 : Produit chimiques

Produit	Symbole	Provenance	Masse molaire(g/mol)
Formate de Nickel	$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2$	Merck	184.8
Alumine	Al_2O_3	Merck	
Cérium ammonium nitrate	$\text{Ce}(\text{NH}_2)_4(\text{NOH})_6$		548.2
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	Prolabo	30

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

II.1. Principe de la méthode de préparation

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques. Les principales qualités que doit réunir la méthode de préparation d'un catalyseur sont les suivantes:

- La répartition du composé actif de manière homogène sur la totalité de la surface du support.
- Permettre d'obtenir un catalyseur dans la mesure du possible actif, sélectif et stable.
- Il doit aussi avoir le moindre coût.
- Être parfaitement reproductible.

Nous avons préparé notre catalyseur par la méthode d'imprégnation (co-imprégnation) du précurseur métallique par le support, afin de favoriser les échanges cationiques entre le support chargé négativement et le métal chargé positivement.

Le support oxyde (Al_2O_3) est mis en présence d'une solution aqueuse contenant le précurseur métallique (formiate de nickel et ammonium de cérium), de charge connue.

Après ajustement du pH avec NH_4OH , les solutions contenant le support (Al_2O_3) et le précurseurs Ni-Ce sont mis sous agitation magnétique pendant 24 heures puis séchées à 80°C pendant la nuit. Après l'étape d'imprégnation, les catalyseurs sont calcinés à 500°C pendant 90 min, puis traités sous H_2 à 500°C pendant 45 min.

La méthode a été choisie plutôt que les autres méthodes car elle permet l'obtention de nanoparticules métalliques bien dispersées sur substrat.

II.2. Imprégnation du support par les ions métalliques

Le spectre caractéristique des ions Ce^{4+} du précurseur métallique $\text{Ce}(\text{NH}_2)_4(\text{NOH})_6$ présente un seul pic peu intenses situé à la longueur d'onde $\lambda = 390\text{ nm}$ (Fig. 4).

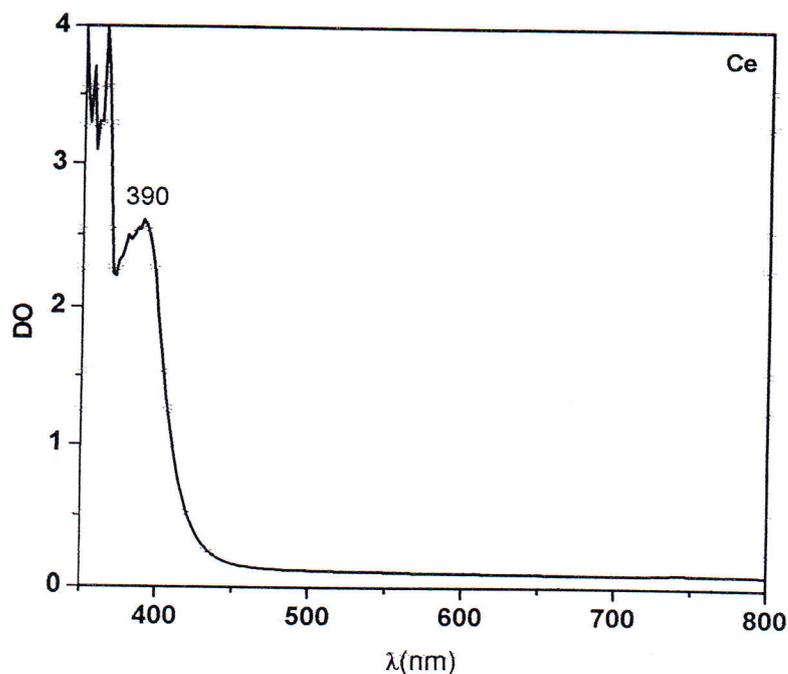


Figure 4 : spectre UV-visible de cérium de concentration $2 \times 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$ parcours optique $l = 1\text{ cm}$. Référence : air

A partir du spectre (fig. 5) de Ni^{2+} . Il présente 3 pics qui se situent aux longueurs d'ondes $\lambda = 394, 650$ et 732 nm.

On établit l'étalonnage de l'absorbance et on vérifie la loi de Beer-Lambert qui s'écrit :

$$DO = \epsilon \times l \times C$$

Où DO : densité optique ou bien A : absorbance

ϵ : coefficient d'extinction optique en $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

l : parcours optique en cm.

C : concentration en mol l^{-1} .

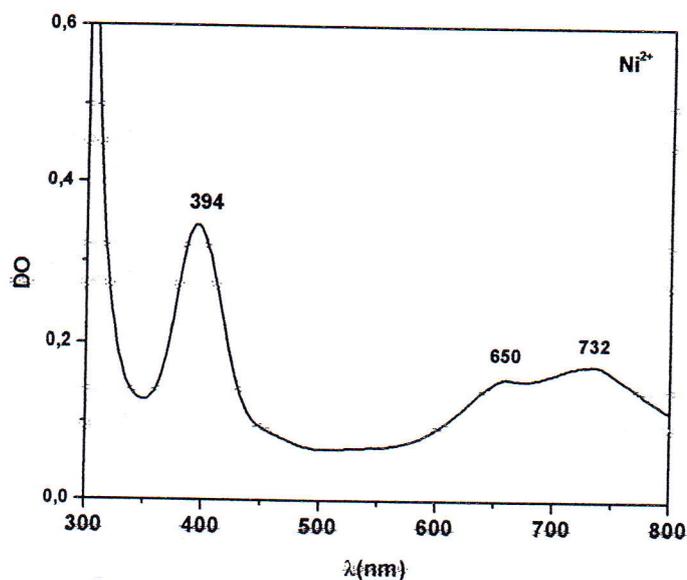


Figure 5 : Spectre UV visible caractéristique de Ni^{2+} de concentration $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$

Parcours optique $l = 1$ cm. Référence : air

Le spectre (fig. 6) présente les pics caractéristiques des ions de nickel Ni-Ce qui se situent aux longueurs d'ondes ($\lambda_1 = 368$ nm, $\lambda_2 = 604$ nm) à pH = 11, l'intensité des pics augmente comme le montrent les spectres (A1) et (A2).

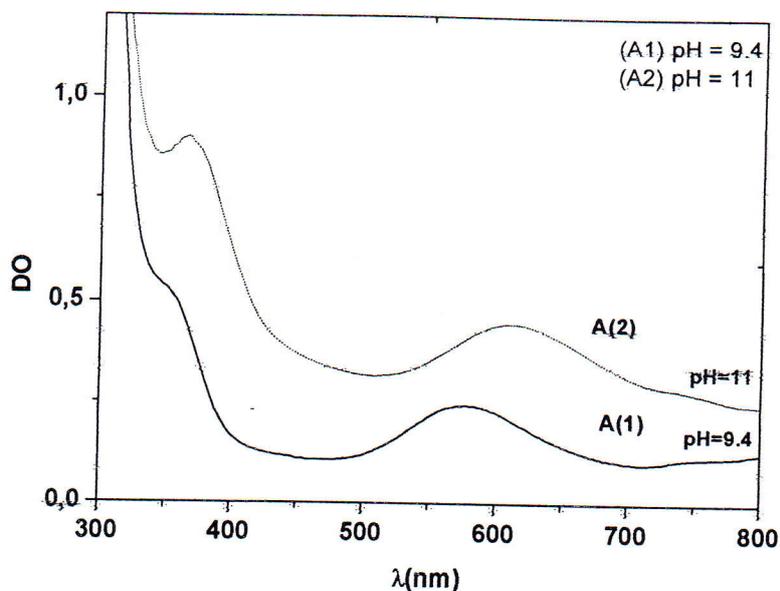


Figure 6 : Spectres UV-visible de nickel cérium, de concentration ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$) à divers pH

II.3. Choix du support

Le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance et favorise la formation du nombre de sites actifs accessibles en surface avec une bonne dispersion et une grande stabilité mécanique et thermique. Le choix du support est donc un élément clé pour les caractéristiques du matériau catalytique. Les supports de catalyseurs les plus utilisés sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les charbons actifs.

II-4-Choix de la base : effet du pH

Le pH optimal correspond à un compromis entre les facteurs suivants :

(a)- L'état de valence et la charge du précurseur ionique en relation avec la charge de surface électrostatique du support : le meilleur pH pour fixer les ions précurseurs Ni^{2+} doit se trouver dans la zone où le potentiel de surface du support est négatif, c'est-à-dire doit être plus élevé que le point isoélectrique.

(b)-L'hydrolyse de nickel et de cérium : il est connu que les ions de nickel s'hydrolysent jusqu'à la précipitation à $\text{pH} \geq 9$. La valeur du pH de précipitation dépend également de la concentration ionique du milieu.

III-Techniques d'analyses et de caractérisations

III.1. Introduction

Le choix des techniques expérimentales a été fait dans la perspective de caractériser les catalyseurs synthétisés en déterminant leurs propriétés physico-chimiques, afin de mieux comprendre et trouver des corrélations entre leurs performances et leurs caractéristiques. Pour l'analyse de nos échantillons, nous avons utilisées, la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la température programmer de réduction d'hydrogène (TPR) et la spectrophotométrie UV visible.

III.2. diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits synthétisés.

III.2.a. Principe de la méthode

La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon à caractériser un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sous un angle θ . Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ si la loi de Bragg est satisfaite.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence de rayon X.

n : ordre de la diffraction.

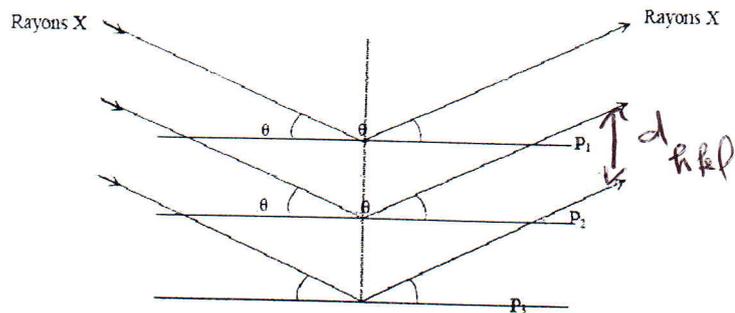


Figure7: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaires

Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de 2θ forme le diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline.

Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fichiers JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) faisant correspondre les distances inter réticulaire d aux angles 2θ enregistrés.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

Les distances interréticulaires sont liée aux paramètres de maille cristalline pour les structures cubiques et hexagonale par:

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

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

III.2.b. Appareillage

Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque (Siemens D8 Avance automatisé) du Département de physique de l'université de Constantine, lié à un microordinateur. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ en utilisant la radiation $K\alpha$ dans l'intervalle d'angle 2θ situé entre 20° à 80° .

Nous avons travaillé avec une haute tension du générateur de rayon X de 40 kV et une intensité du courant de 40 mA. Image1.



Figure 8: Diffractomètre de marque BRUKER - AXS type D8

III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse, qui peut nous fournir rapidement des informations sur la morphologie, la taille des cristaux et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

III.3. a. Principe de la méthode

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 interdépendants 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.

Cette technique permet d'obtenir une visualisation tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. L'agrandissement est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe et celle du balayage objet qui est réglable.

III.3.b. Appareillage

Nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible au laboratoire microstructure et défauts LMDM. Cet appareil permet de visualiser la morphologie et la taille des cristallites de l'oxyde après chaque étape de l'élaboration des échantillons. Les images ont été réalisées en électrons secondaires. La tension d'observation est comprise entre 5 et 20 kV.

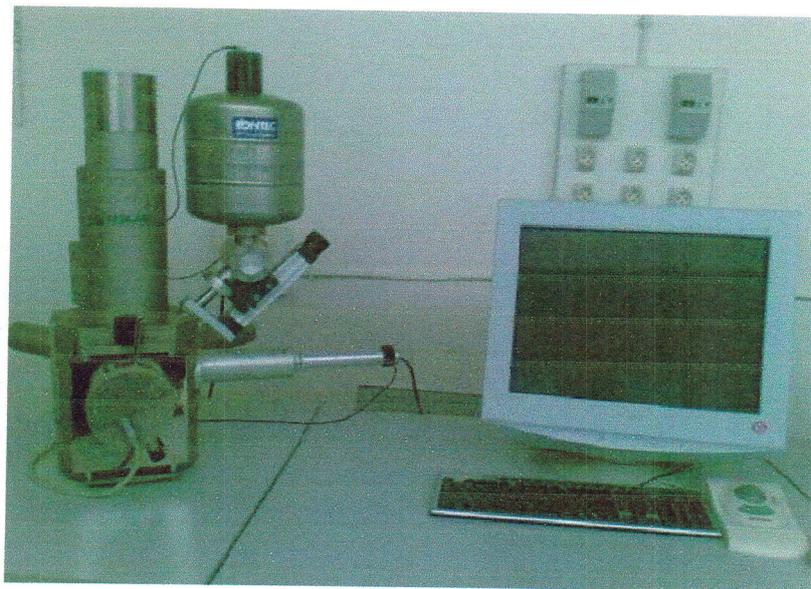


Figure 9 : Microscope électronique à balayage (MEB)

III.4. REDUCTION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (TPR)

La TPR consiste à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un échantillon soumis à une rampe de température constante. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la T.P.R. ainsi que de la température correspondante aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide

III.4.a. mode opératoire

L'étude en température programmée de réduction (RTP) des échantillons a été effectuée en utilisant un mélange de gaz réducteur H₂/Ar (1000 ppm débit = 80 ml min⁻¹). L'échantillon (50 à 100 mg) est placé dans un réacteur en quartz et traité sous argon à température ambiante pendant 1 h. Il est ensuite traité sous gaz réducteur depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C avec une rampe de 5 °C min⁻¹. La consommation d'hydrogène en fonction de la température de réduction est recueillie sur une base de données informatique. L'appareil utilisé dans cette étude est de marque micromeritics.



Figure 10 : appareil de Réduction en Température Programmée (TPR)

III.5. Spectrophotométrie UV visible

Le spectrophotomètre d'absorption UV-visible constitue la méthode la plus simple et la plus rapide pour caractériser une solution contenant des précurseurs métalliques. Elle renseigne sur la quantité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde.

L'absorbance $A(\lambda)$ d'un faisceau lumineux monochromatique d'intensité I_0 , par un milieu isotrope est définie par la loi de Beer-Lambert. Comme une entité proportionnelle à la longueur ℓ (cm) du trajet optique suivi par le faisceau et la concentration c (mol. Γ^{-1}) des espèces absorbantes en solution.

$$A(\lambda) = -\log_{10}\left(\frac{I_t}{I_0}\right)$$

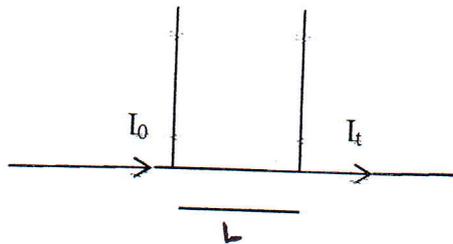
Avec I_t l'intensité transmise définie par :

$$I_t = I_0 e^{-alc} = I_0 10^{-\epsilon_{\lambda}lc}$$

Avec :

$$a = \ln(10)\epsilon_{\lambda}$$

α est le coefficient d'absorption ($m^3 \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). On peut donc en déduire l'expression de l'absorbance en fonction de l'épaisseur ℓ de la cuve et la concentration c de la solution étudiée.



$$A(\lambda) = \epsilon_{\lambda}lc$$

ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction optique ou molaire ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

- la source de rayonnement constituée en général par deux lampes, l'une à décharge (deutérium) pour émettre dans l'ultraviolet (190-360 nm) et l'autre à filament de tungstène pour le domaine visible (360-800 nm). La gamme de mesure est atteinte par une simple commutation de source.
- un monochromateur dont le rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel se fait la mesure qui est constitué par des lentilles convergentes et un réseau de diffraction.
- une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.

- un détecteur (photodiode et photomultiplicateur).

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)

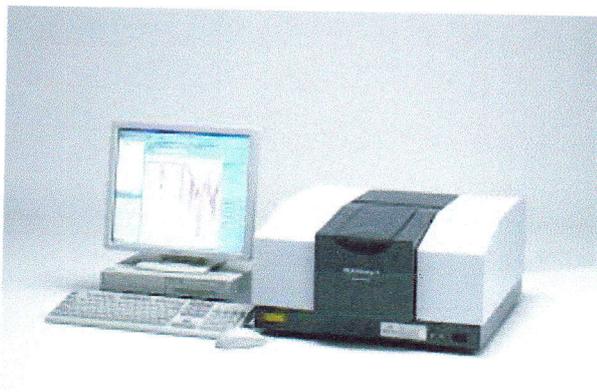


Figure 11 :Spectrophotométrie UV visibleshumadzu

CHAPITRE III
ETUDE PAR DRX MEB
ET TPR DE
Ni-Ce/Al₂O₃

L'alumine est une poudre blanche de masse moléculaire 102g/mol très stable. C'est un oxyde réfractaire, car sa température de fusion est très élevée (2054 °C). Elle se forme naturellement à l'air à la surface de l'aluminium. Sa structure est hexagonale, compacte, dense et stable en comparaison avec les autres phases (δ , γ , η , ...) [17].

L'alumine est une céramique largement utilisée grâce à l'association de bonnes propriétés (résistance mécanique, dureté élevée, résistance à la corrosion, stabilité thermodynamique, etc.) et d'avantages économiques. D'une manière plus particulière, l'alumine est employée en catalyse hétérogène comme support oxyde de particules métalliques, mais aussi comme catalyseur acide intrinsèque du fait de la présence de groupes hydroxyle de surface. Ses propriétés modulables en fabriquent le support le plus employé dès lors que son acidité résiduelle n'est pas préjudiciable : sa stabilité redox et sa grande stabilité thermique assurent la grande durée de vie de nombreux systèmes catalytiques..

I.2. Morphologie et structure

L'observation par microscopie électronique à balayage du support Al_2O_3 (Fig.13) montre des plaquettes de taille variant de 5 à 20 μm .

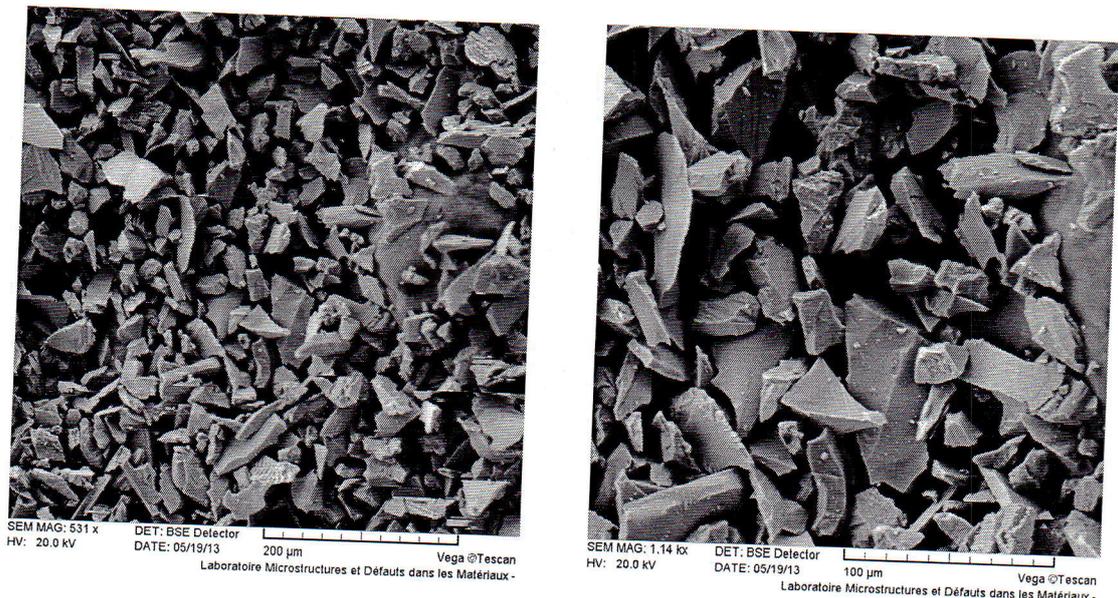


Figure 13: Micrographie MEB du support Al_2O_3

L'alumine stable α cristallise selon une structure rhomboédrique. Son groupe d'espace est R-3c avec des paramètres de mailles $a = 4,75 \text{ \AA}$ et $c = 12,97 \text{ \AA}$.

Le sous réseau d'oxygène est décrit par une structure hexagonale compacte d'anion O^{2-} dont les deux tiers des interstices sont occupés par les cations Al^{3+} .

Le tableau II.2 regroupe les données de diffraction de rayons X de l'oxyde $\alpha-Al_2O_3$. Tirées des fichiers JCPDS [18].

Tableau II.2 : caractéristiques cristallines d' Al_2O_3 .

$2\theta(^{\circ})$	25.5	35.1	37.7	43.34	52.5	57.5	61.1
(hkl)	(012)	(104)	(110)	(113)	(024)	(116)	(122)

Les paramètres de maille calculés expérimentalement sont donnés par:

$a = 4.76 \text{ \AA}$, $c = 11.92 \text{ \AA}$ en accord avec celles des fichiers JCPDS.

Le profil de TPR d'hydrogène du support est illustré par la **fig.14**. L'alumine ne présente aucun pic ce qui montre qu'il n'y a pas de transformation de phase. la structure est stable dans un large domaine de température jusqu' $900^{\circ}C$..

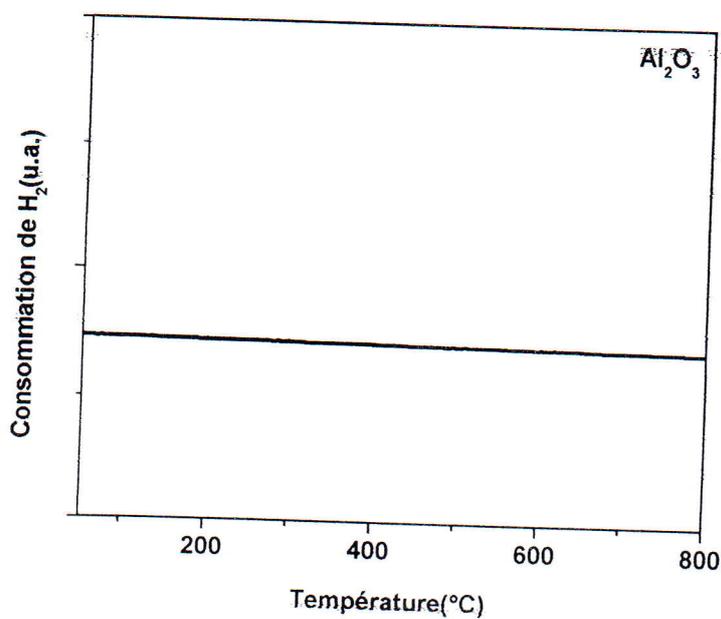


Figure 14 : TPR d'hydrogène du support Al_2O_3

II- ELABORATION DE NANOPARTICULES DE Ni-Ce/Al₂O₃

II.1. Etude de la phase d'imprégnation

La phase d'imprégnation du support par le précurseur métallique est une étape déterminante. Elle dépend de plusieurs facteurs dont le pH et la nature, la charge du précurseur. Ces facteurs sont interdépendants et influent sur l'ancrage des ions et ainsi sur la dispersion des particules métalliques. Nous avons étudié l'influence du pH et la charge sur la fixation du précurseur, la nature et la morphologie des particules métalliques après les étapes de l'élaboration.

Pour un catalyseur bimétallique Ni-X où X constitue un promoteur, les espèces Ni et X pourront être déposées, soit par imprégnations successives, soit par co-imprégnation. Dans le premier cas, le Ni est tout d'abord déposé à la surface du support, séché, calciné ou réduit, puis le dopant X est déposé. Dans le second cas, le dépôt des espèces se fait de manière simultanée, la solution d'imprégnation contient les précurseurs de Ni et de X, ou un précurseur bimétallique, c'est-à-dire un cluster contenant à la fois le métal (Ni) et le dopant (X) intimement liés au sein de la même molécule.

Dans notre cas nous avons choisi la co imprégnation des deux précurseurs du formiate de nickel complexé avec l'hydroxyde d'ammonium à pH 11 et du Cérium ammonium nitrate.

II.2. Etude de Ni/Al₂O₃ et Ce/Al₂O₃

Nous avons suivi l'évolution de la cinétique d'imprégnation de Ni/Al₂O₃ (5%) par UV et pH métrie. Les spectres UV visible de la densité en fonction de la longueur d'onde pour divers temps d'imprégnation sont représentés sur la fig 15.

A partir des spectres nous avons tracé la quantité de nickel déposé sur le support en fonction du temps d'imprégnation. Cette quantité augmente en fonction du temps d'imprégnation, elle atteint 90 % après une nuit sous agitation magnétique (fig. 16)

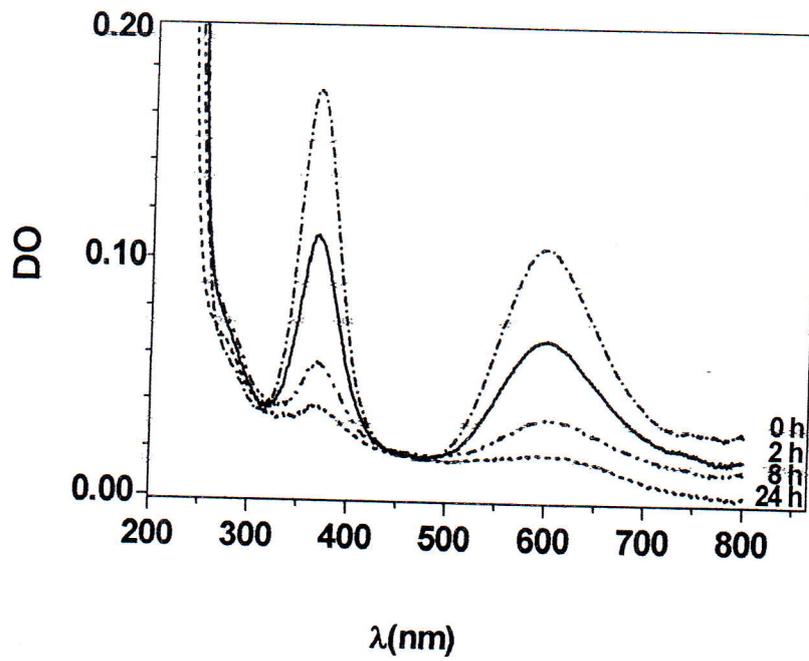


Figure 15 : Spectres UV visible pour divers temps d'impregnation Ni/Al₂O₃ (5%)

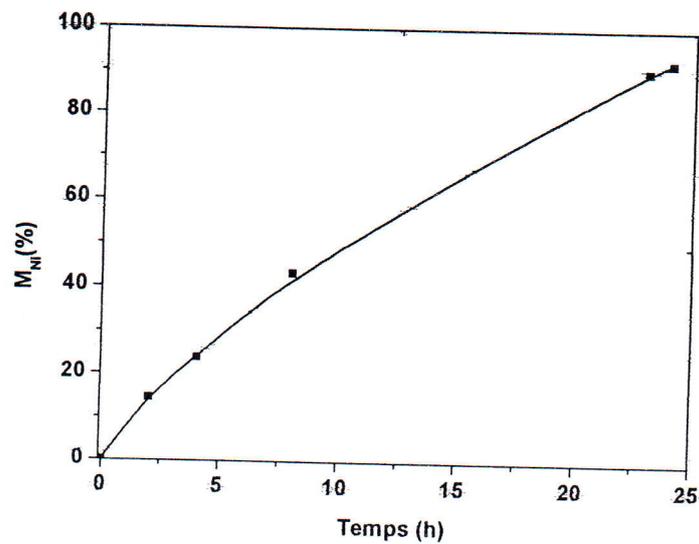


Figure 16 : Variation de la quantité de nickel déposé sur le support en fonction du temps d'impregnation

La connaissance de la variation du pH en fonction du temps d'imprégnation est importante en raison de l'influence de la charge électrostatique du support sur la fixation du précurseur.

Parallèlement à la mesure de la proportion de nickel déposée au cours du temps d'imprégnation, nous avons mesuré la variation du pH du surnageant des solutions

La figure (17) donne la variation du pH en fonction du temps d'imprégnation pour le cas de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ni 5%) et $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ce 5%). Celle-ci montre une diminution du pH qui devient de moins en moins basique avec le temps d'imprégnation. Le pH varie très vite pendant les premières heures puis diminue de plus en plus lentement, puis à la fin, il semble qu'il y a saturation. Le pH initial étant fortement basique, le support est donc chargé négativement et présente des sites O^{2-} en surface. Ceux-ci sont occupés essentiellement à pH 11 par des ions NH_4^+ . En présence du précurseur, les ions NH_4^+ qui occupaient les sites de surface (O^-) cèdent leur place aux ions de Précurseurs (Nickel - Cérium).

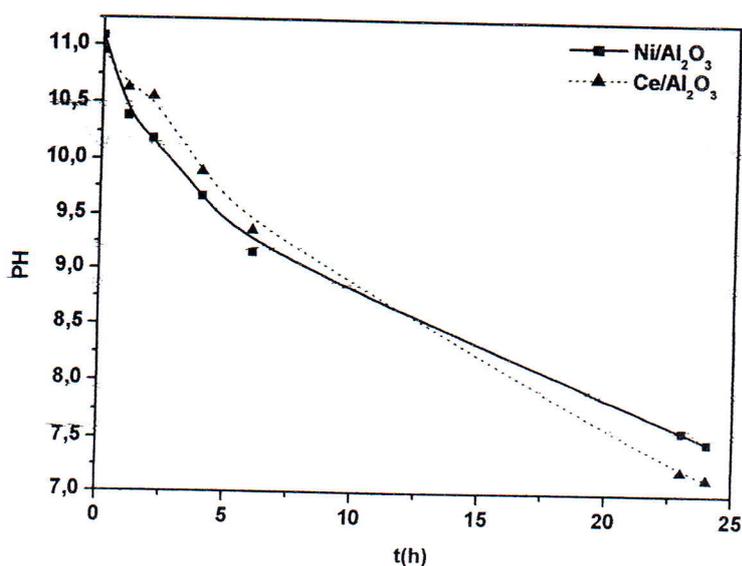


Figure 17 : variation de pH en fonction du temps d'imprégnation

II.3. Etude de Ni-Ce/Al₂O₃

Dans les mêmes conditions d'adsorption de Ni/Al₂O₃, nous avons suivi l'imprégnation par pH métrique Ni-Ce/Al₂O₃. Nous avons reporté la variation du pH en fonction du temps d'imprégnation sur la figure 18. De la même manière que dans le cas des monométalliques une diminution du pH qui devient de moins en moins basique avec le temps d'imprégnation pour atteindre une valeur autour de 7.5.

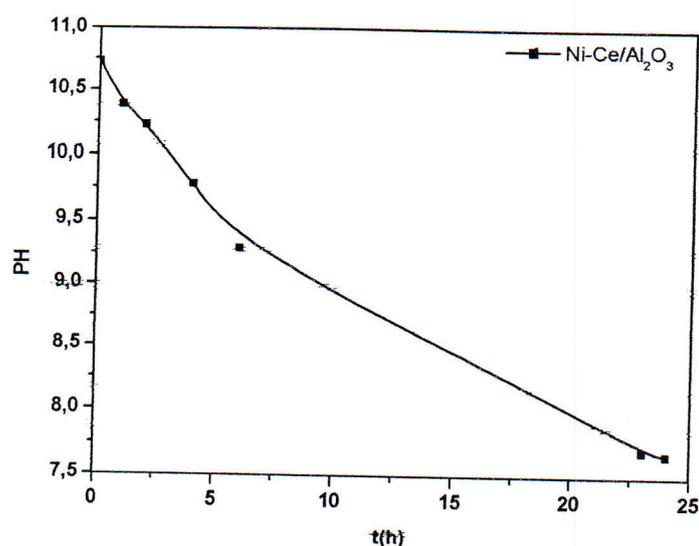


Figure 18 : Variation du pH en fonction de la durée d'imprégnation

La morphologie du catalyseur (Ce/Al₂O₃) après réduction, est observée par microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies obtenues sont présentées sur la figure (19). Celles-ci présentent des petites particules de forme irrégulière réparties d'une manière homogène à la surface du support.

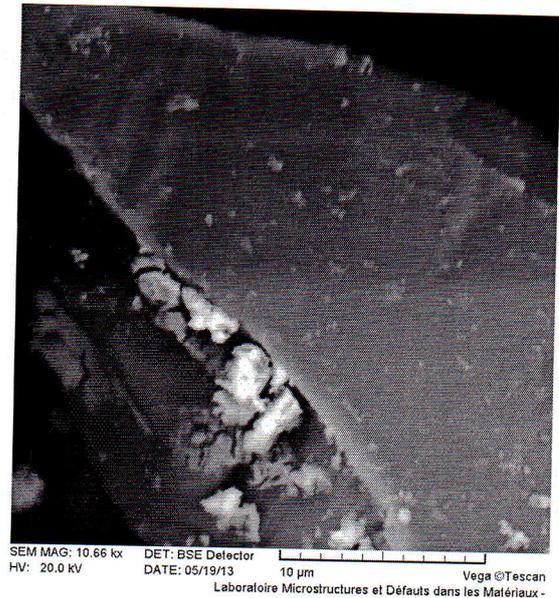
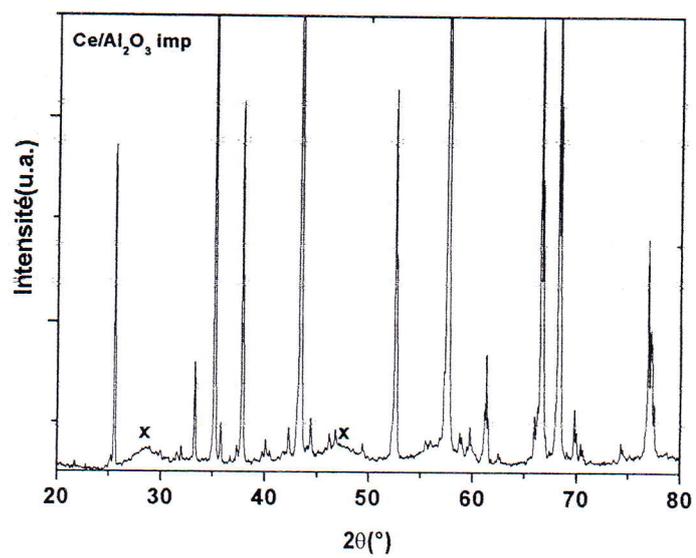
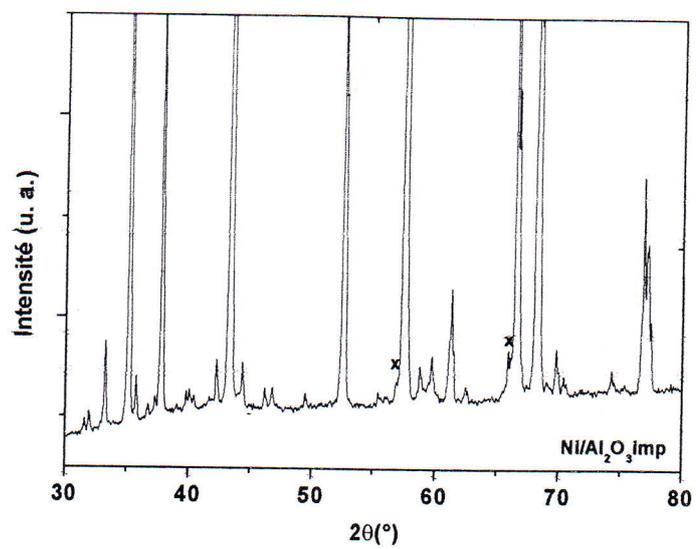


Figure 19 : Micrographies MEB de catalyseur ($\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

III. PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES DES NANOPARTICULES Ni -Ce/ Al_2O_3

III.1. Etude par DRX des phases après l'étape d'imprégnation

La figure 20 représente les spectres DRX des échantillons $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après l'étape d'imprégnation. Nous observons la présence des pics correspondant à la phase hexagonale Al_2O_3 en prépondérance. Dans le cas de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, nous avons observé la présence de deux petits pics situés à $2\theta = 56.90$ et 65.90 . Alors que dans le cas de $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nous observons un épaulement situé à $2\theta = 28.55$ et 48° qui peuvent être attribués à la formation d'une nouvelle phase de CeO_2 .



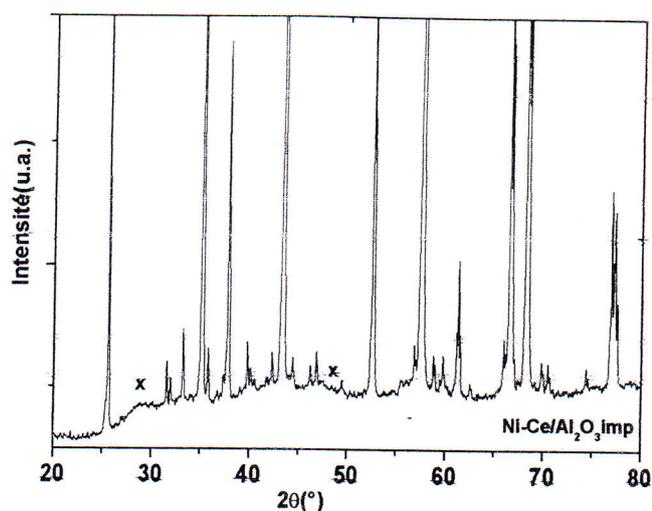


Figure 20 : Spectres DRX des échantillons après imprégnation

(Ni/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ et Ni-Ce/Al₂O₃)

III.2. Etude par DRX des phases après l'étape de réduction

Les spectres DRX (Fig. 21) des échantillons Ni/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ et Ni-Ce/Al₂O₃ après l'étape de réduction montrent toujours les pics caractéristiques de l'alumine (Al₂O₃) et apparition de deux petits pics situés à $2\theta = 51.44$ et 76.02 . Ils correspondent à la phase Ni.

Dans le cas de Ce/Al₂O₃ et Ni-Ce/Al₂O₃ nous observons les pics élargis correspondant de l'oxyde de cérium identifiés par les fichiers JCPDS [19] dont les pics les plus intenses sont situés à : $2\theta = 28,55- 33,22- 47,47- 56,54- 59,28- 69,48$ °. Il se correspond aux plans diffractés : (111), (200), (220), (311), (222), (400).

La structure est cubique à faces centrées, de paramètre de maille $a = (5,401 \pm 0,012)$ Å. Nous avons estimé la taille des particules de cérium t (nm) à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X élargit CeO₂ situé à $2\theta = 28.55^\circ$ selon la relation de Debye Scherrer:

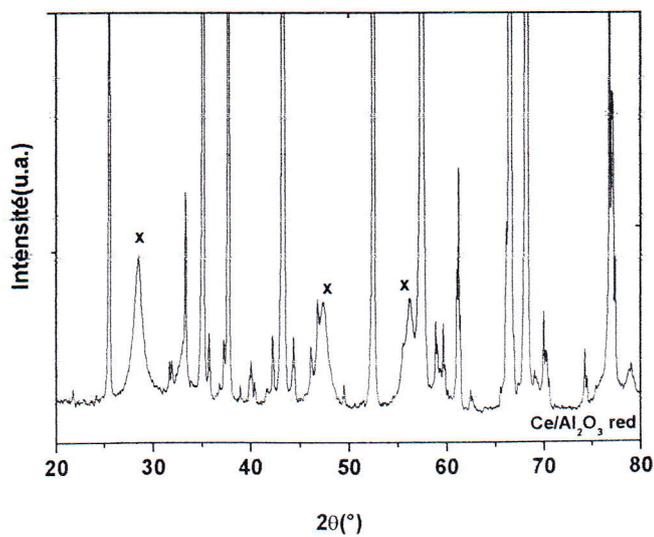
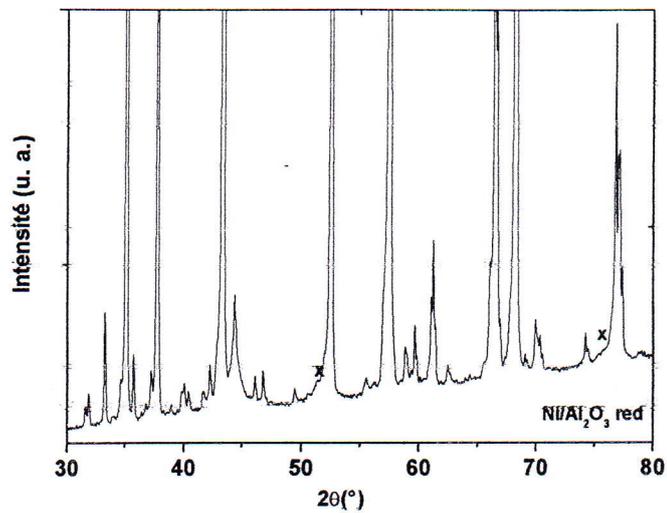
$$t \text{ (nm)} = \frac{0.089 \times \lambda}{B(2\theta) \cos \theta}$$

Où :

$B(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur du pic, exprimée en radians.

λ est la longueur d'onde des rayons X.

θ est l'angle de diffraction



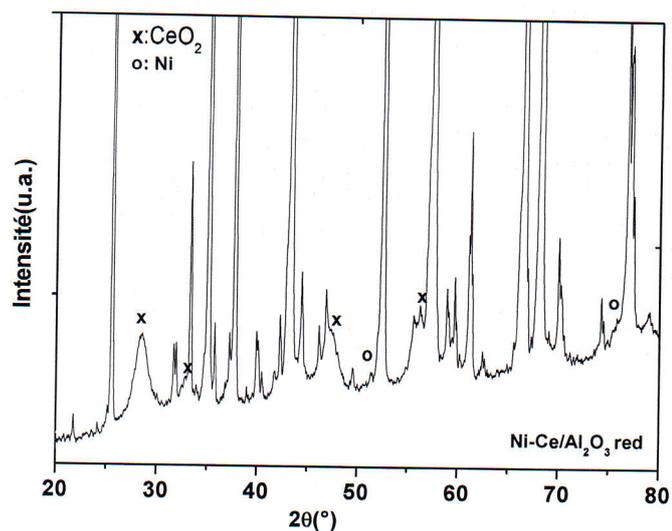


Figure 21 : spectres DRX des échantillons après réduction
(Ni/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ et Ni-Ce/Al₂O₃)

III.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation par microscopie électronique à balayage d'un échantillon Ni-Ce/Al₂O₃ après réduction (**Fig. 22**) montre une répartition homogène de petites particules à la surface de l'alumine et des endroits riches en oxyde de cérium.

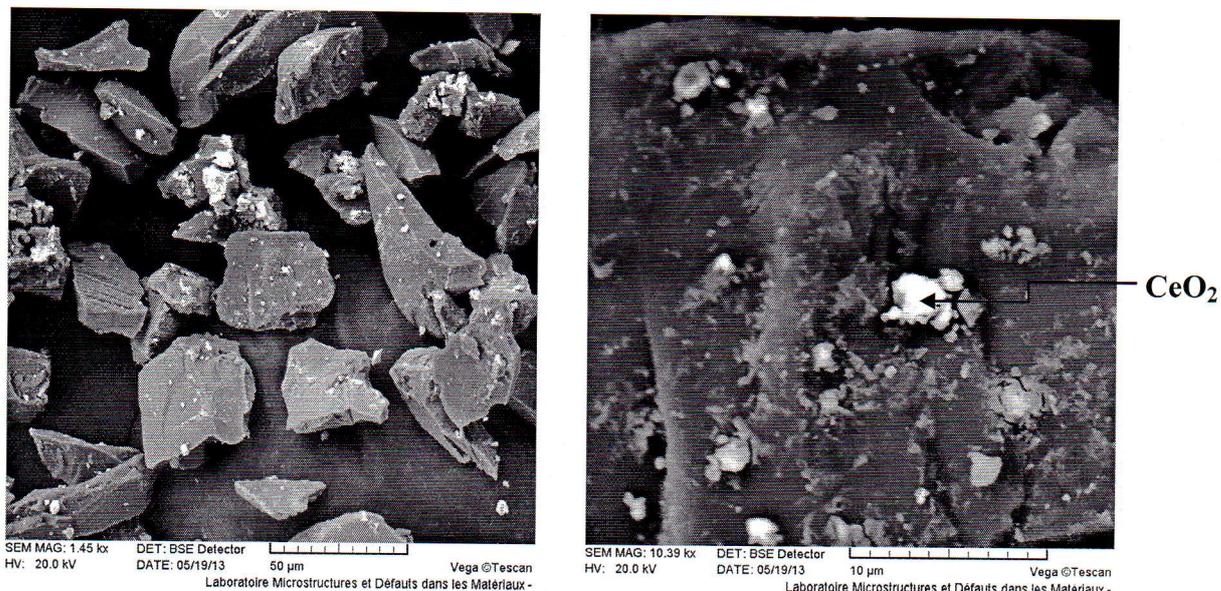


Figure 22: micrographie MEB d'un dépôt Ni-Ce/Al₂O₃ après réduction.

III.4. Réduction en température programmée d'hydrogène : TPR

Les profils TPR des échantillons $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont représentés sur la figure 23. Ceux-ci présentent des pics de réduction dans un intervalle de température allant de 175 à 540°C, dans le cas du nickel, il est connu que les pics à basse température sont attribués à la réduction des particules de l'oxyde de nickel tandis que les pics à haute température sont attribués à la réduction des phases d'interaction support métal.

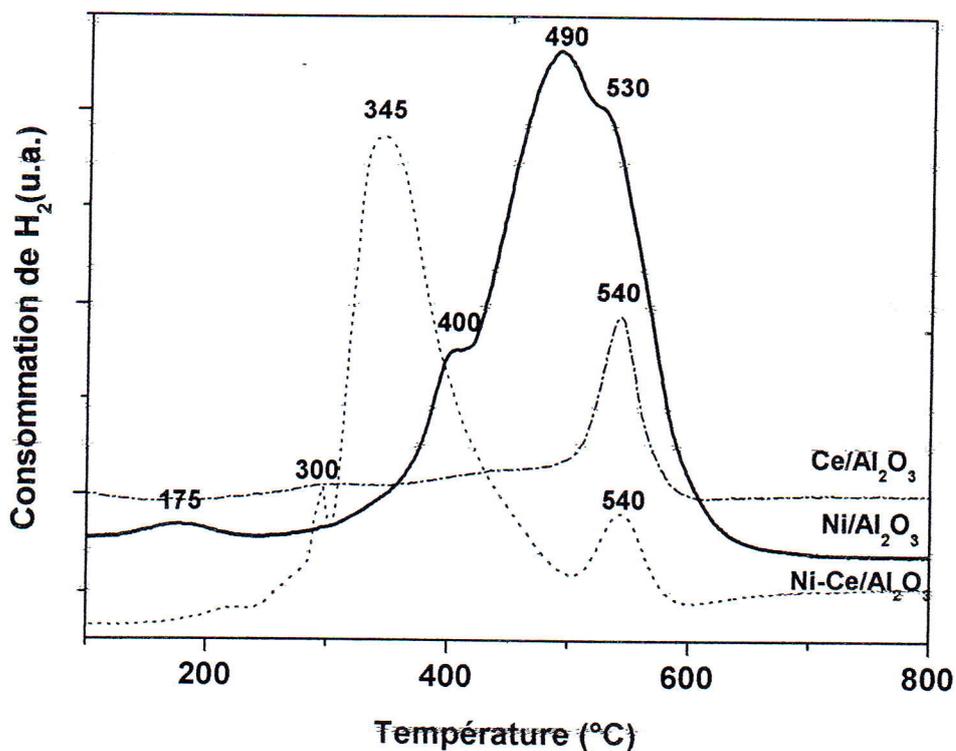


Figure. 23 : TPR d'hydrogène des échantillons ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Dans le cas de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, on observe trois pics situés respectivement à 400, 490 et 530 °C. Ceux-ci indiquent que le nickel se trouve en interaction faible avec le support. Les espèces de nickel interagissent avec les sites tétraédriques de Al_2O_3 , tandis qu'au-delà de cette température, l'oxyde Al_2O_3 est saturé en surface et il y a interaction forte en volume telle que la phase spinelle NiAl_2O_4 qui se forme au-delà de 700°C et n'a pas été observée dans notre cas. Ceci indique que NiAl_2O_4 en masse n'est pas formé dans le cas des catalyseurs imprégnés. Ceci est dû

probablement à la basse température de calcination utilisée ou au fait que l'aluminate de nickel en surface a une réductibilité différente de celle du volume.

Dans le cas de $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ il ya un seul pic situé à 540°C attribués à la conversion de CeO_2 en Ce_2O_3 . La réduction se produit à la surface (l'oxygène dans un site de coordination tétraédrique, fixé sur un ion Ce^{IV}

Dans le cas de $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, le pic de réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} situé à 540°C subsiste avec une intensité plus faible, alors qu'on observe un décalent vers les températures plus basses par rapport à $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'ajout du cérium à favoriser la formation de phases de nickel en interaction faible avec le support (345°C) plus facilement réductible.

Ces résultats sont en bonne accord avec ceux de diffraction X, où nous n'avons pas pu observer les phases d'interaction formées dans $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par imprégnation après l'étape de réduction[20] et ceci est due à la grande dispersion du précurseur en surface de l'oxyde. Les phases NiO et NiAl_2O_4 n'ont pas été observées aussi.

CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail se rapporte à la synthèse et à la caractérisation des catalyseurs Ni-Ce/Al₂O₃.

- La cinétique de fixation 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. Ces résultats montrent que le greffage du précurseur métallique sur le substrat est effectué en effet par échange ionique. Pendant les premières heures d'imprégnation, le précurseur se fixe surtout sur les sites de surface.
- Les catalyseurs élaborés sont caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques d'analyse dont les conclusions suivantes ont été suggérées :
 - La diffraction des rayons X a montré la présence des phases hexagonales de l'alumine (Al₂O₃) après l'étape d'imprégnation et la formation d'une nouvelle phase de CeO₂. Après réduction on observe une apparition des pics correspondant au nickel (Ni).
 - La microscopie électronique à balayage montre une répartition des particules sur la surface de l'alumine et des espaces riches en CeO₂.
 - Les profils H₂-TPR des catalyseurs Ni-Ce/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ et Ce/Al₂O₃ montrent des pics à basse et haute température affectés à la réduction respectivement de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ et les espèces de nickel interagissent avec les sites tétraédriques de Al₂O₃ et la conversion de CeO₂ en Ce₂O₃.

REFERENCES

- [1] N. H. H. Abu Bakar, M. M. Bettahar, M. Abu Bakar, S. Monteverdi, J. Ismail, M. Alnot, J. Catal. 265 (2009) 63.
- [2] X. Han, R. Zhou, B. Yue, X. Zheng, Catal. Lett. 109 (2006) 157.
- [3] J. A. Rodriguez, D.W. Goodman, J. Phys. Chem., 95 (1991) 4196.
- [4] W. M. H. Sachtler, R. A. van Santen, Adv. Catal. 26 (1977) 69.
- [5] K. Torigoe, Y. Nakajima, K. Esumi, J. Phys. Chem. 97 (1993) 8304.
- [6] Z. Peng, H. Yang, Nano Today, 4 (2009) 143.
- [7] V. Ponec, Appl. Catal. A: Gen, 222 (2001) 31. et V. Ponec, G. C. Bond, 1995.
- [8] E. Ma, Progress in Mater. Sci., 50 (2005) 413
- [9] M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delannay and B. Delmon, J. Colloid Interface Sci., 101 (1984).
- [10] M. Andres, H. Charcosset, P. Chiche, L. Davignon, G. Djega-Mariadassou, J.P. Joly and S. Pregermain, Fuel, 62 (1983).
- [11] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, Applied Catalysis A : General 109, 167-179 (1994).
- [12] C. H. Bartholomew, R B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard, Ind. Eng. Chem. Progres.
- [13] I. Chen, D.W. Shiue, Ind. Eng. Chem. Res. 27 429 (1988). Dev. 20, 296-300 (1981).
- [14] J. Zielinski, J. Calat., 76 157 (1982).
- [15] M. Lo Jacono, M. Schhiavello, A. Cimino, J. Phys. Chem. 75, 1044 (1971)
- [16] J.R.H. Ross, M.C.F. Steel, A. Zeini-Isfahani, J. Catal. 52, 280 (1978).
- [17] A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworth Publishers, USA (1987).
- [18] Fiches JCPDS N° 010-0173
- [19] Fiches JCPDS N° 034-0394
- [20] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J. L. Marignier, Rad. Phys. Chem., 2005, 74, 185-200.

Abstract

A metal nanoparticle is an increasing interest subject to in various fields of science and technology, because the individual particles often have different properties and their agglomerates equivalents.

In this work, we interest to the preparation by co-imprégnation of bimetallic nanoparticles Ni-Ce / α Al₂O₃. The fixation kinetics of the metal precursor on the support is followed by UV-visible spectrophotometry and pH measurement. The adsorption is carried out by ion exchange.

The Scanning Electron Microscopy (SEM) showed a homogeneous distribution of the precursor on the surface of the oxide.

The study by X-ray diffraction of impregnated samples revealed the presence of only the peaks corresponding to the hexagonal phase Al₂O₃. In the case of reduced samples under H₂ they will present, in addition to the Al₂O₃ phase, the formation of the CeO₂ cubic phase with a peak broadening and presence of Ni.

After treatment in H₂ at 500 ° C for 45 min. The TPR profiles of Ni-Ce/Al₂O₃ and Ce/Al₂O₃ Ni/Al₂O₃ catalysts show peaks in a wide temperature range, showing a weak interaction with the support of the precursor. The addition of cerium promotes the formation of more easily reducible phases.

Résumé:

Les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies, car ces particules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes de leurs équivalents agglomérés.

Dans ce travail, nous portons notre intérêt à la préparation des catalyseurs bimétalliques à base de nickel en présence d'un promoteur : le cérium supporté par l'alumine α préparés par co-imprégnation. La cinétique de fixation du précurseur de nickel par le support est suivie par spectrophotométrie UV visible. L'adsorption se fait par échange ionique.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montre une répartition homogène des nanoparticules de nickel sur les oxydes.

L'étude par diffraction des rayons X des échantillons Ni-Ce/Al₂O₃ imprégnés et calcinés a révélé uniquement la présence des pics correspondant à la phase hexagonale Al₂O₃.

Dans le cas des échantillons réduits sous H₂ ceux-ci présentent, en plus de la phase Al₂O₃, la formation de la phase cubique CeO₂ avec un élargissement des pics. Après l'étape de réduction on observe apparition correspondent à la phase Ni.

Après traitement sous H₂ à 500 ° C pendant 45 min. Les profils TPR des catalyseurs Ni-Ce/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ et Ce/Al₂O₃ montrent des pics à basse et haute température .on trouve une interaction faible de nickel avec le support. Les espèces de nickel interagissent avec les sites tétraédriques de Al₂O₃. Dans le cas de Ce/Al₂O₃ on trouve une conversion de CeO₂ en Ce₂O₃.

On observe un décalent vers les températures plus basses par rapport à Ni/Al₂O₃.