

11/30.006

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

Mémoire du Projet de fin d'étude  
2<sup>ème</sup> année master



Spécialité : PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

*Présenté par :*  
**Farah Hadjer**

---

---

**ETUDE DE L'ADSORPTION DE Ni ET Ni-Ce  
SUR ALUMINE**

---

---

Sous la Direction de :

***Dr. S. CHETTIBI***

**Juin 2012**

## *Remerciements*

*Tout d'abord remerciions Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin*

*Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de Mémoire du Projet de fin d'étude **Dr. S. Chettibi** pour le sujet de recherche qu'elle m'a proposé, et lui exprime ma profonde reconnaissance pour toute son aide scientifique, sa disponibilité, ses conseils, sa gentillesse et pour l'intérêt qu'elle m'a porté à mon travail.*

*Je tiens à remercier vivement les membres de jury pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon Mémoire du projet de fin d'étude*

*Je voudrais remercier également l'ensemble des membres du laboratoire de Microstructures et défauts dans les matériaux (LMDM) du département de physique de l'université de Mentouri-Constantine pour leur gentillesse et leur soutien.*

*J'ai remercie enfin les membres de ma famille et mes amies pour leur présence à mes cotés dans tous les moments.*

*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à mes  
chers parents*

*A mes chers frères, à ma chère  
sœur. A toute ma famille*

*A tous les enseignants de  
Département de physique et  
d'Université 08 Mais 1945.*

*A tous mes amis.*

# INTRODUCTION GENERALE

## CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I. Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>II. DEFINITION ET PROPRIETES DES NANOPARTICULES.....</b>	<b>1</b>
<b>II.1 Définitions.....</b>	<b>1</b>
<b>II.1.a. Nanoparticules .....</b>	<b>1</b>
<b>II.1.b. Agrégats .....</b>	<b>1</b>
<b>II.1.c. Nanoparticules bimétalliques.....</b>	<b>2</b>
<b>II.2. Effet de taille sur les propriétés des nanoparticules.....</b>	<b>3</b>
<b>III. Réduction radiolytique des ions métallique et agrégations.....</b>	<b>3</b>
<b>II.1. Radiolyse de l'eau.....</b>	<b>3</b>
<b>III.2. Réduction des ions métalliques .....</b>	<b>4</b>
<b>III.3. Agrégation .....</b>	<b>4</b>
<b>III.4. Avantages et spécificités de la réduction.....</b>	<b>5</b>
<b>IV.LES CATALYSEURS SUPPORTES .....</b>	<b>6</b>
<b>IV.1. Définitions .....</b>	<b>6</b>
<b>IV.2. Propriétés fondamental des catalyseurs.....</b>	<b>7</b>
<b>IV.3. Préparation des catalyseurs.....</b>	<b>8</b>
<b>III.3.a. Imprégnation.....</b>	<b>8</b>
<b>III.3.b. Précipitation .....</b>	<b>9</b>
<b>III.3.c. Co-précipitation.....</b>	<b>9</b>
<b>III.3.d. Séchage.....</b>	<b>10</b>
<b>III.3.e. Calcination.....</b>	<b>10</b>
<b>III.3.f. Réduction.....</b>	<b>10</b>
<b>IV.4. Promotion des catalyseurs.....</b>	<b>11</b>

## **CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<b>I. PRODUITS CHIMIQUES.....</b>	<b>12</b>
<b>II. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....</b>	<b>12</b>
<b>II.1. Principe de la méthode de préparation.....</b>	<b>12</b>
<b>II.2. Spectres caractéristiques et droite d'étalonnage.....</b>	<b>13</b>
<b>II.3. Choix de la base : effet du PH.....</b>	<b>16</b>
<b>II.4. Choix du support.....</b>	<b>17</b>
<b>II.5. Cinétique d'imprégnation.....</b>	<b>17</b>
<b>III. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS .....</b>	<b>19</b>
<b>III.1. la diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>20</b>
<b>III. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>21</b>
<b>III.3. spectrophotométrie UV/Vis/NIR.....</b>	<b>21</b>
<b>III.4. pH-mètre.....</b>	<b>22</b>

## **CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'ADSORPTION DE Ni ET Ni-Ce SUR ALUMINE**

<b>I. ETUDE DU SUPPORT.....</b>	<b>23</b>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>23</b>
<b>I.2. Traitement du support.....</b>	<b>24</b>
<b>I.3. Morphologie et structure.....</b>	<b>24</b>
<b>II. ETUDE DE L'ADSORPTION DE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>26</b>
<b>II.1. Etude de la phase d'imprégnation.....</b>	<b>26</b>
<b>II.1.a. Influence de la charge.....</b>	<b>26</b>
<b>II.1.b. Influence du pH.....</b>	<b>28</b>

<b>III. ETUDE DE L'ADSORPTION DE Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>29</b>
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>29</b>
<b>III.2. Cinétique d'imprégnation.....</b>	<b>29</b>
<b>III.3. Structure et morphologie.....</b>	<b>32</b>
<b>COCLUSION .....</b>	<b>33</b>

## **REFERENCES**

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques. Le développement des nanotechnologies cache un potentiel considérable d'avancées des connaissances et de transformations positives dans notre vie quotidienne : nouveaux outils de diagnostic médical, médicaments mieux ciblés... . Nous assistons de nos jours à un saut technologique porteur de percées nouvelles dans les technologies de l'information et de la communication.

L'étude des matériaux de base des nanotechnologies ou nanomatériaux est un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique. La catalyse représente une des applications importante de la matière ultra divisée en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface par rapport au volume.

La maîtrise de la synthèse des nanomatériaux constitue un défi de nos jours. Pour cela, plusieurs méthodes d'élaboration ont été développées. Parmi ces méthodes, la technique d'irradiation est une voie qui permet non seulement le contrôle de la taille et la dispersion des nanoparticules, mais en raison de la pénétration profonde du rayonnement, les espèces réductrices sont produites sans aucun additif chimique, d'une façon homogène dans tout le solvant et le support, dans la proximité étroite des ions métalliques. En outre, la réduction se déroule à température ambiante, favorable pour empêcher l'agglomération, ou la dégradation du support.

Dans cette étude nous portons notre intérêt à une étude préliminaire d'un dépôt de nickel cérium sur alumine, préparés par imprégnation avec échange ionique. Celui-ci est caractérisé par microscopie électronique à balayage MEB et diffraction des rayons X DRX.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les nanoparticules monométalliques et bimétalliques leur application en catalyse.ainsi que La réduction radiolytique.

Le second chapitre est consacré au procédé d'élaboration des nanoparticules Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi qu'aux méthodes expérimentales utilisées pour leur caractérisation. L'interprétation des résultats cinétique d'imprégnation (adsorption) morphologie et structure est donnée au chapitre 3. Nous terminons le manuscrit par une conclusion générale.

**CHAPITRE I**  
**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I. Introduction**

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. Ils possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leurs applications technologiques mais aussi elle constitue un modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

La recherche de matériaux catalytiques nouveaux porte principalement sur la synthèse de matières à grande surface spécifique et à propriétés superficielles bien définies. L'apport d'un second métal est important. Ces systèmes binaires sont à la fois plus stables et plus sélectifs que les catalyseurs monométalliques. L'exemple le plus connu est celui du catalyseur Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce catalyseur travaille plus longtemps et à plus basse température qu'un catalyseur au platine. L'alumine, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et la silice, SiO<sub>2</sub>, sont les supports principalement étudiés. L'origine de l'amélioration des propriétés des catalyseurs par l'utilisation de systèmes bimétalliques se trouve confrontée à différentes explications. Plus précisément, une question se pose : le comportement particulier de ces catalyseurs a-t-il pour origine un effet géométrique ou un effet électronique ?

## **II. DEFINITION ET PROPRIETES DES NANOPARTICULES**

### **II.1. Définitions**

#### **II.1.a. Nanoparticules**

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

#### **II.1.b. Agrégats**

Un agrégat est un objet résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts mais pas forcément de nature différente. En physique les agrégats plus souvent désignés par clusters, sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules. Les agrégats métalliques constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent.

### II.1.c. Nanoparticules bimétalliques

Dans le cas de nanoparticules bimétalliques, la position d'une espèce chimique sur des sites particuliers est à l'origine d'une plus grande variété d'arrangements atomiques que dans le cas de nanoparticules monométalliques. Ainsi dans les nanoparticules bimétalliques, il est possible qu'une espèce chimique ait tendance à ségréger en surface ou sur les arêtes. Certaines règles qualitatives permettent de prévoir si les atomes auront tendance à ségréger ou à former un alliage :

- La taille relative des atomes : dans un alliage comportant une espèce minoritaire B dans A, si le rayon des atomes B est plus grand que celui des atomes A, les impuretés métalliques d'atomes B ont tendance à migrer en surface de l'agrégat.
- La différence d'énergie de surface: les atomes métalliques de l'élément de plus faible énergie de surface tendent à migrer en surface de l'agrégat afin de maximiser l'nombre de liaisons entre atomes de l'espèce de plus grande énergie de cohésion et ainsi minimiser l'énergie du système.
- La capacité du système à former des liaisons hétéro atomiques : cette tendance est directement influencée par l'énergie de mélange du système. Si celle-ci est positive, les atomes ont tendance à s'entourer de voisins de même nature (démixtion) alors que dans le cas contraire, la formation de liaisons hétéro atomiques est favorisée (alliage).

Ces règles ne sont pas toujours vérifiées, mais donnent les tendances du comportement des espèces qui peut varier en fonction de la taille et du mode de préparation. Dans le cas de CoPt, la tendance à former des liaisons Co-Pt est très forte (énergie d'interaction de paire positive) et la tendance à la ségrégation de surface est faible (énergie de surface proche entre Co et Pt). Donc on peut s'attendre à conserver à l'échelle nanométrique un alliage, du moins pour des tailles supérieures au nanomètre.

## **II.2. Effet de taille sur les propriétés des nanoparticules**

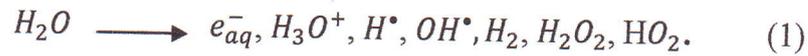
Aux très petites échelles, de nouveaux phénomènes apparaissent (effets quantiques de taille, effets quantiques, etc.), caractérisés par la discrétisation des niveaux d'énergie électroniques dus au confinement des électrons dans un volume réduit. Les effets de structure géométrique induisent des arrangements atomiques différents de ceux des solides. Ainsi, des structures cristallines originales, différentes de celles de l'état massif sont observées : symétries icosaédrique pentagonale thermodynamiquement stables à l'état divisé.

Les atomes des nanoparticules 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. De même dans le domaine magnétique la Résonance Magnétique Nucléaire a permis l'observation d'un élargissement de la raie de résonance de platine. Les propriétés de surface prennent une très grande importance et mènent à des propriétés électroniques spécifiques, d'où la modification des densités d'état. 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.

## **III. Réduction radiolytique des ions métallique et agrégations**

### **III.1. Radiolyse de l'eau**

La plus grande partie des travaux de radiolyse a concerné à l'origine l'irradiation de l'eau et des solutions aqueuses. D'une part, les méthodes utilisées dès le début consistaient principalement à analyser un faisceau de données expérimentales impliquant des solutés variés : par rapport à d'autres solvants, l'eau offre à ce point de vue une chimie plus riche et mieux établie. D'autre part, du fait que l'eau est un constituant majeur de la matière vivante, les études de la radiolyse des solutions aqueuses contribuaient à mieux comprendre les phénomènes pour les applications radiobiologiques qui se développaient parallèlement. Un grand nombre de résultats expérimentaux et théoriques concernant la radiolyse de l'eau et de ses solutions a permis de développer les connaissances à ce sujet [1]. Rappelons que les effets directs du rayonnement sur le soluté sont négligeables en regard des effets qu'il supportera en réagissant avec les entités radiolytiques issues du solvant. La pénétration d'un rayonnement énergétique conduit à l'excitation et l'ionisation des molécules du solvant.



La radiolyse de l'eau conduit donc aux espèces radicalaires (l'électron hydraté avec le cation parent  $H_3O^+$ , l'atome  $H^\bullet$  et le radical  $OH^\bullet$ ), mais implique de plus la formation des produits moléculaires  $H_2$  et  $H_2O_2$ .

### III.2. Réduction des ions métalliques

Dans une solution irradiée, les ions métalliques réagissent avec les espèces primaires de la radiolyse du solvant. Ils sont alors réduits soit par  $e_{aq}^-$  soit par des radicaux réducteurs :



Une solution irradiée produit aussi des radicaux  $OH^\bullet$  oxydants. Ce qui peut entraîner des réactions gênantes, lors de la préparation des atomes de métal par réduction. Ainsi, on fait réagir le radical  $OH^\bullet$  avec des alcools primaires ou secondaires  $RHOH$  ajoutés en début de réaction au milieu, afin de les remplacer par des radicaux réducteurs du type  $ROH$ .



Les alcools sont des bons capteurs de  $H^\bullet$



### III.3. Agrégation

Après la réduction des ions métalliques, l'atome réduit est isolé. Il n'est pas stable thermodynamiquement, il va commencer par s'agréger :



Les agrégats s'associent aussi avec les ions non réduits en excès. Les petits agrégats chargés coalescent en même temps, tandis que se poursuit la réduction des ions et des agrégats.



De telles associations entre agrégats et ions confèrent aux agrégats une charge globale qui contribue à leur stabilité du fait des répulsions électrostatiques mutuelles entre les agrégats qui sont tous chargés du même signe. La réduction des agrégats chargés se poursuit jusqu'à

réduction totale du métal. La **figure 1** résume l'ensemble des processus de la synthèse d'agrégats métalliques par irradiation.

### III.4. Avantages et spécificités de la réduction

Cette méthode permet la préparation d'agrégats de petite taille de métaux nobles ou non nobles. La réduction par voie radiolytique est une méthode de choix, car elle présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes traditionnelles.

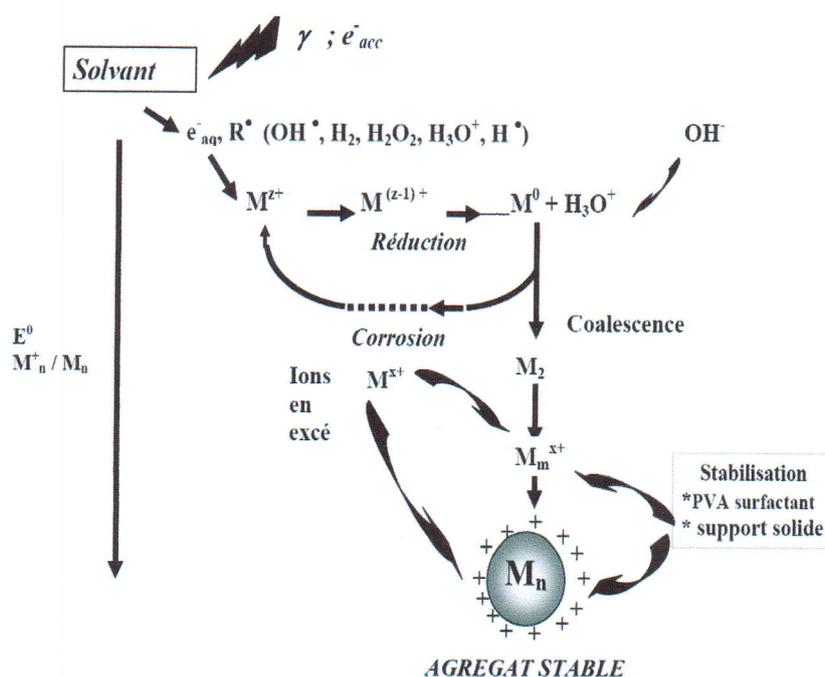
✓ Pénétrations instantanées du rayonnement dans tout le volume réactionnel, ce qui entraîne une distribution homogène des agents réducteurs formés et en conséquence la formation homogène de nanoparticules avec une distribution étroite des tailles.

✓ Opération sans contraintes thermique puisque l'irradiation peut être réalisée à température ambiante

✓ Possibilité de contrôler la vitesse en faisant varier le débit de dose d'irradiation du milieu.

✓ Pénétration profonde des rayonnements ionisants permettant d'effectuer des réductions dans des cavités isolées à condition que l'introduction du précurseur y soit possible.

✓ Procédé ne nécessitant pas la présence d'un additif chimique, puisque c'est le solvant lui-même qui génère les espèces réactives.



**Fig. I.1:** Ensemble des processus lors de la synthèse d'agrégats métalliques

## IV. LES CATALYSEURS SUPPORTES

### IV.1. Définition

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètre jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci [2].

On appelle catalyseur "toute substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finals". Le catalyseur est donc essentiellement un accélérateur de vitesse. Lorsque le système chimique de départ peut évoluer dans plusieurs directions thermodynamiquement possibles, le catalyseur peut l'orienter sélectivement dans une direction donnée.

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur :

- ✓ Catalyse homogène, si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide).
- ✓ Catalyse hétérogène, si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide) ;
- ✓ La catalyse enzymatique est un cas particulier où le catalyseur est une enzyme ; les caractères de la catalyses enzymatiques (influence de la concentration du catalyseur, types de succession d'étapes, etc.) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène.

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales : l'activité, la stabilité et la sélectivité. Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé.

## IV.2. Propriétés fondamentales des catalyseurs

### ❖ *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. 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.

### ❖ *Sélectivité*

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions, 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 composées 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 la caractéristique de support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température)

### ❖ *Stabilité*

C'est 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.

### **IV.3.Préparation des catalyseurs**

Il existe plusieurs méthodes de préparation de catalyseurs supporté selon la nature du support et du produit recherché. Les techniques de base de la préparation des catalyseurs métalliques supportés sont les suivantes [3]:

#### **IV.3.a. Imprégnation**

L'imprégnation en voie humide consiste en la mise en contact du support avec la solution contenant le précurseur métallique pendant un temps donné. Elle peut être mise en œuvre de deux façons selon la quantité de solution contenant le précurseur métallique employée : soit par plusieurs imprégnations successives, soit par imprégnation par une solution dont la concentration en précurseur est excès. Le choix entre ces deux possibilités repose principalement sur deux contraintes : la taille du support (utilisation de grosses billes dans le premier cas et de grains plus fins dans le deuxième) et le prix de la solution contenant le précurseur métallique (perte de solution non négligeable lors de l'imprégnation par une solution en excès). Ces deux voies sont l'imprégnation avec et sans interaction.

##### **a) Imprégnation avec interaction**

L'imprégnation avec interaction résulte d'une adsorption physique ou chimique du précurseur métallique contenu dans la solution à la surface des sites actifs présents dans le support. Ces processus sont contrôlés par la nature des composants mis en jeu et les condition opératoires (pH, concentration, température...).

L'imprégnation peut alors être considérée comme la formation de liaisons chimiques avec intervention ou déplacement de ligand ou bien des échanges ioniques. Ce dernier est le phénomène le plus connu.

L'échange ionique est une opération qui consiste à remplacer un ion par un autre. Le support contenant l'ion superficiel A est plongé dans la solution de précurseur contenant l'ion B à déposer. Cet ion B pénètre dans la porosité du support et prend la place de l'ion A qui passe en solution jusqu'à ce que s'établisse un équilibre.

#### **a) Imprégnation sans interaction**

Lors de l'imprégnation sans interaction, deux possibilités peuvent se présenter : soit le support est sec et ses pores sont remplis d'air ambiant, soit le support est humide et ses pores sont remplis par le solvant de la solution d'imprégnation. Dans le premier cas, l'imprégnation est dite capillaire et dans le deuxième, diffusionnelle.

Dans l'imprégnation capillaire, le support poreux sec est mis en contact avec la solution de précurseur métallique. La cinétique d'imprégnation est alors fortement dépendante des forces interfaciales (liquide-solide-air) et plus particulièrement des forces capillaires. Au moment de la mise en contact avec le support, la solution contenant le précurseur dissous pénètre dans les pores et comprime une partie de l'air.

Imprégnation diffusionnelle qui consiste à remplir les pores du support avec le solvant par imbibition. Le but est d'éviter l'exothermicité et la génération de pressions élevées dans la porosité. La solution de précurseur migre progressivement vers le cœur de la particule de support sous l'effet du gradient de concentration entre la solution à l'extérieur du grain et le front d'avancement du soluté. La diffusion moléculaire étant plus lente, le dégagement de chaleur est moindre, mais le temps d'imprégnation plus long.

#### **IV.3.b. 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.3.c. Co-précipitation**

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Le sel métallique et le support sont précipités en même temps puis calcinés en milieu aéré. Il se forme ainsi un oxyde 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. L'interaction métal-support est complètement sous forme d'oxyde. C'est pour cela que

la charge métallique n'engendre aucune perte de volume poreux ou de surface spécifique. Il a été constaté que l'activité spécifique décroît lorsque la charge en métal augmente.

#### **IV.3.d. Séchage**

L'étape de séchage qui suit l'imprégnation a ici le même but que lors de la préparation de catalyseurs supportés par précipitation : éliminer le solvant contenu dans le solide humide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison, avant de réaliser le séchage proprement dit, des moyens mécaniques de séparation solide-liquide sont employés (filtration, centrifugation) afin d'éliminer une grande partie du solvant.

Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, les liaisons créées entre le support et le précurseur sont fortes et le séchage n'aura donc aucun autre effet que d'évaporer le solvant. En revanche, dans le cas d'une imprégnation sans interaction, cette est très importante car elle pourra redistribuer les éléments actifs déposés dans la porosité des grains du support. La vitesse de séchage joue un rôle sur la répartition des éléments actifs.

Lorsque le séchage est opéré dans des conditions douces, avec une température peu type homogène avec une grande réactivité. Par contre, dans des conditions de séchage rapide, le produit présente des hétérogénéités tant au niveau macroscopique (couleur des grains hétérogènes) que microscopique (mauvaise répartition vérifiée par une baisse de réactivité). Les conditions opératoires mises en œuvre lors du séchage, ainsi que les propriétés du support et de la solution précurseur, ont donc un impact important sur la localisation du dépôt.

#### **IV.3.e. Calcination**

La calcination correspond à un traitement thermique, permet selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation /réduction.

#### **IV.3.f. Réduction**

Lors de cette phase finale de l'élaboration, le précurseur métallique est transformé en métal par réduction sous hydrogène ou CO. Pour certains catalyseurs, la réduction s'opère en solution à l'aide d'un réactif chimique tel que le formaldéhyde ou le citrate ou réduction sous rayonnement  $\gamma$ .

Comme dans le cas des traitements thermiques précédents, les variables telles que le taux de chauffage, la température finale, le temps de réduction, la concentration en hydrogène et son écoulement, doivent être soigneusement choisies et contrôlées

#### **IV.4. Promotion des catalyseurs**

L'adjonction de composés non actifs en très faible proportion à des composés actifs conduit dans certains cas à l'augmentation soit de l'activité et la sélectivité des catalyseurs soit de la stabilité de l'agent catalytique en faisant diminuer le phénomène d'empoisonnement et en prolongeant ainsi sa durée de vie. Ces composés sont appelés promoteurs de catalyseurs. Ils peuvent être texturaux ou structuraux. Les premiers stabilisent 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 qui serait autrement instable. Par exemple, les oxydes irréductibles additionnés à un oxyde réductible stabilisent la texture du métal réducteur. Ils favorisent ainsi l'apparition de faces cristallines actives, et permettent d'obtenir des solides possédant une grande aire spécifique. En revanche, les promoteurs structuraux agissent directement sur l'activité intrinsèque. Ils modifient la composition ou l'organisation d'une phase active et créent ainsi des centres actifs nouveaux.

## **CHAPITRE 2**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## I. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques utilisés sont d'une grande pureté. Leurs provenances et caractéristiques sont résumées dans le **Tableau II.1**. Le solvant destiné à la préparation des échantillons est de l'eau distillée.

**Tableau II.1** : Produit chimiques utilisés

Produits	Symbole	Provenance	Masse molaire (g/mol)
Formate de Nickel	$Ni(HCO_2)_2$	Merck	184.8
Alumine	$Al_2O_3$	Merck	74
Cérium ammonium nitrate	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	Merck	548.2
Hydroxyde d'ammonium	$NH_4OH$	Prolabo	30

## II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

### II.1. Principe de la méthode de préparation

Pour la préparation des échantillons, nous avons choisi la méthode d'imprégnation du précurseur métallique par le support, afin de favoriser les échanges cationiques entre le support chargé négativement et le métal chargé positivement.

L'imprégnation par échange (ou imprégnation en excès de solvant) utilise un volume de solution d'imprégnation largement supérieur au volume poreux du support. Elle met en jeu des interactions entre le précurseur métallique et le support : l'échange ionique est le cas le plus fréquemment rencontré. Par un jeu d'équilibres entre les espèces en solution, la dispersion et la distribution des espèces actives sont plus facilement maîtrisées. Cependant, la quantité d'espèces imprégnées est limitée par le nombre de sites d'échange sur le support. En effet, selon la polarisation du support, celui-ci jouera le rôle d'échangeur cationique si le pH de la solution est supérieur au point isoélectrique, ou d'échangeur anionique si le pH est inférieur.

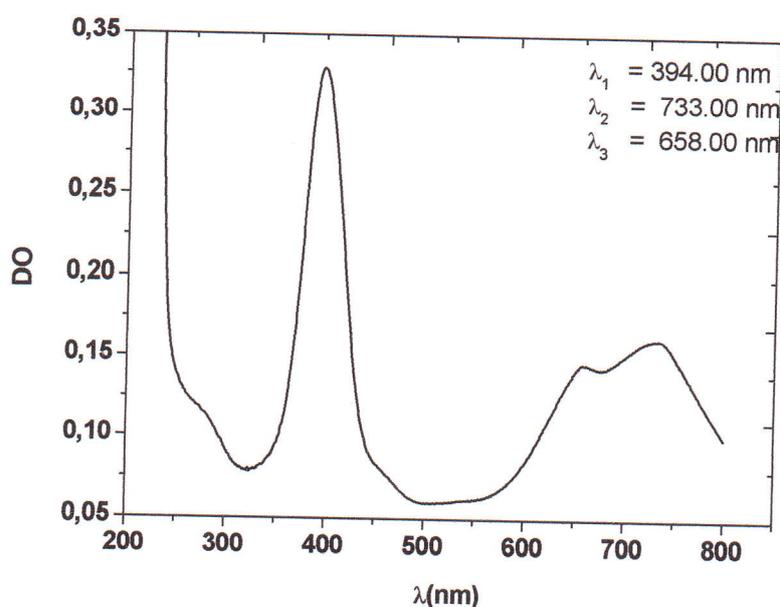
Le support oxyde (alumine) est mis en présence d'une solution aqueuse contenant le précurseur métallique (formiate de nickel ou ammonium de cérium), de charge connue. Le pH de la solution est ajusté avec l'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ ). Afin de favoriser l'ancrage du précurseur métallique sur le support, les préparations sont placées sous agitation

magnétique pendant une durée de 24 h. On suit la variation du pH et la densité optique du liquide surnageant des solutions au cours de cette étape d'imprégnation.

## II.2. Spectres caractéristiques et droite d'étalonnage

### ❖ *Spectre caractéristique des ions Ni<sup>2+</sup>*

Le spectre caractéristique des ions Ni<sup>2+</sup> présente trois pics situés aux longueurs d'onde  $\lambda = 394, 660$  et  $730$  nm (**Fig. II.1**). Le coefficient d'extinction optique à 394 nm est égal à  $4,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. II.1 :** Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel de concentration  $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Parcours optique  $l = 1 \text{ cm}$ . Référence : air

A partir des spectres (**Fig. II.2**) à différentes concentrations de Ni<sup>2+</sup>, on établit l'étalonnage de l'absorbance et on vérifie la loi de Beer-Lambert qui s'écrit :

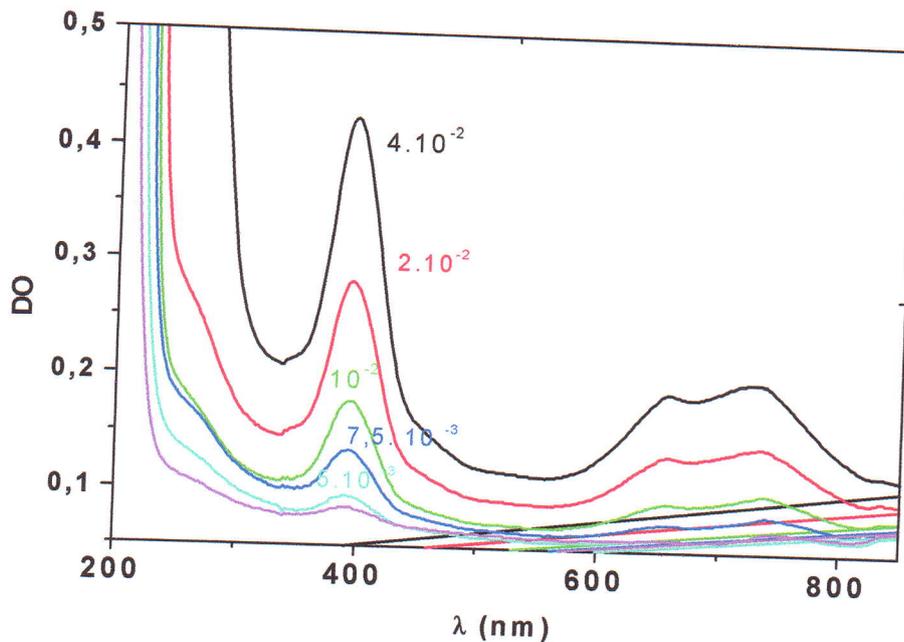
$$DO = \varepsilon \times l \times C$$

où DO : densité optique ou bien A : absorbance

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

l : parcours optique en cm

C : concentration en  $\text{mol l}^{-1}$

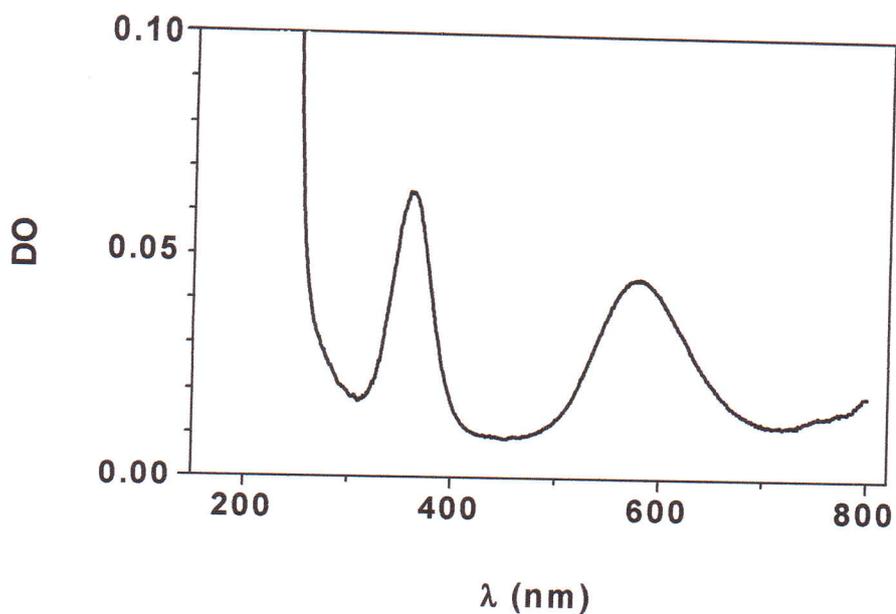


**Fig. II.2** : Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel (pour diverses concentrations  $4.10^{-2}$ ,  $2.10^{-2}$ ,  $10^{-2}$ ,  $7,5. 10^{-3}$ ,  $5.10^{-3}$  (en  $\text{mol.l}^{-1}$ ))

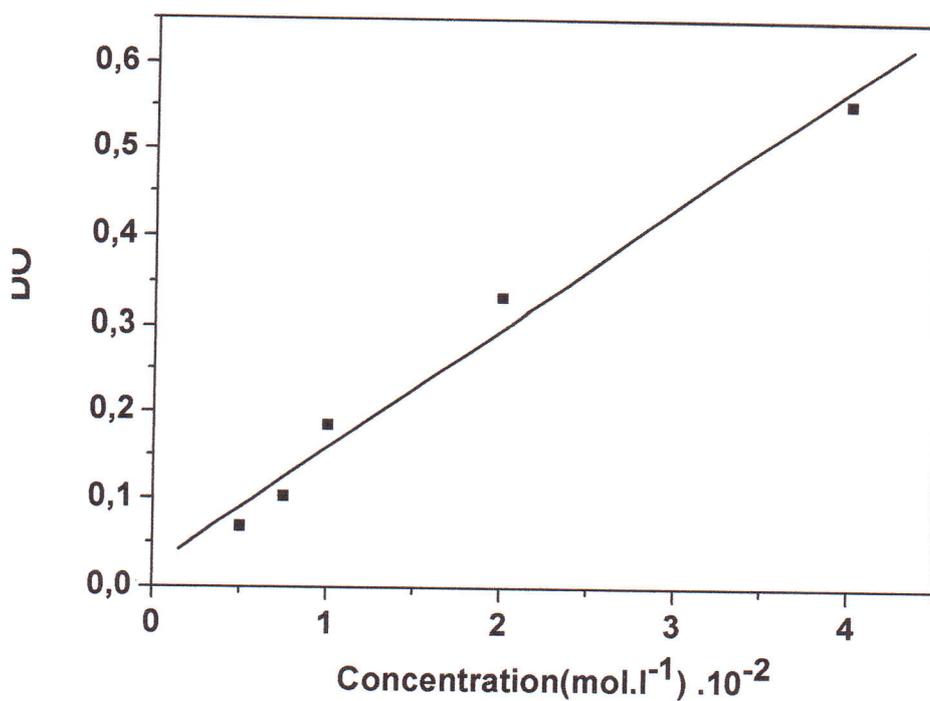
❖ *Spectre du complexe hexamine  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$*

Le complexe hexamine  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  est caractérisé par deux bandes aux longueurs d'ondes  $\lambda = 365$  et  $590$  nm (**Fig. II. 3**).

Le calcul de la pente de la courbe  $\text{DO}$  (ou  $A$ ) =  $f(C)$  (**Fig. II-4**) obtenue à partir des spectres UV-visibles du précurseur métallique à pH 11, pour différentes concentrations, permet de déterminer le coefficient d'extinction optique du complexe hexamine formé à la longueur d'onde  $\lambda = 364$  nm, est égal à  $8,25 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [4].



**Fig.II.3 :** Spectre UV visible d'une solution de formiate de nickel (la concentration est de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) en Présence d'ammoniaque (pH=11.0). Parcours optique  $l = 1 \text{ cm}$ .



**Fig. II. 4. :** Densité optique en fonction de la concentration en formiate de nickel à la longueur d'onde  $\lambda = 364 \text{ nm}$  (pH = 11.00).

### II.3. Choix de la base : effet du pH

Le pH optimal correspond à un compromis entre les trois 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 [5] c'est-à-dire doit être plus élevé que le point isoélectrique.

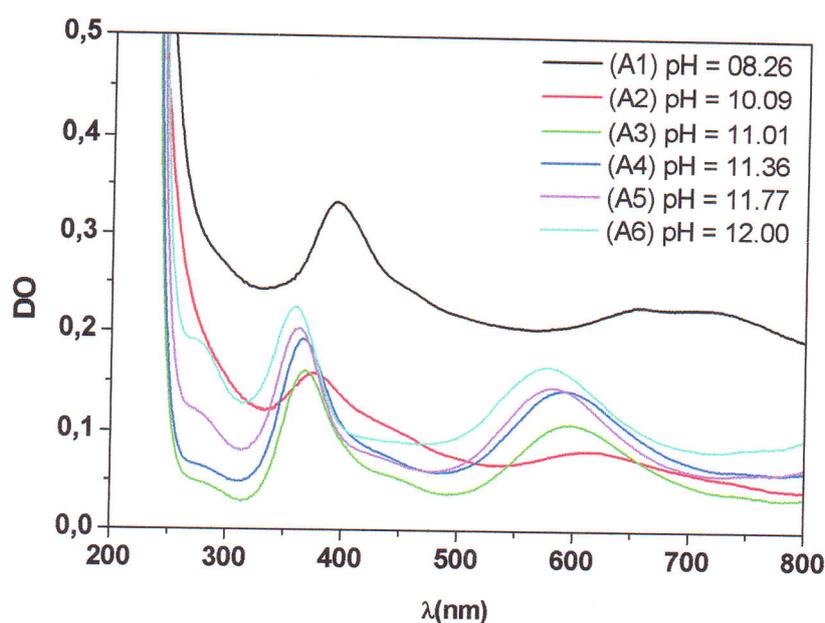
(b)- Les conditions de radiolyse : afin de réduire au minimum la corrosion du nickel et le cérium naissant et empêcher la réoxydation des valences intermédiaires, la solution doit être alcaline [6].

(c)- L'hydrolyse de nickel et de cérium : il est connu que les ions de nickel s'hydrolysent jusqu'à la précipitation à  $pH \geq 9$ . Le précipité d'hydroxyde de nickel ou de cérium n'est pas facilement réductible par radiolyse. La valeur du pH de précipitation dépend également de la concentration ionique du milieu. Le pH est ainsi choisi basique tout en empêchant par complexation la formation de précipité qui est défavorable à la dispersion et à la réduction.

Après basification à l'ammoniaque les pH sont respectivement : 08,26; 10,09; 11,01; 11,36; 11,77; 12,00.

– **A t = 00h** : Et à  $pH = \text{naturel}$ , le spectre présente les pics caractéristiques des ions de nickel  $Ni^{2+}$  qui se situent aux longueurs d'ondes ( $\lambda_1 = 394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 658 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 733 \text{ nm}$ ). Quand le pH augmente (08.26, 10.09), l'intensité des pics diminue comme le montrent les spectres (A1) et (A2). Ceci est expliqué par l'apparition du précipité d'hydroxyde de nickel  $[Ni(OH)_2]$  qui est observable à l'œil. Cet hydroxyde fait qu'un fond continu de diffusion se superpose au spectre initial (à  $pH = 08.26$ ) et c'est ainsi qu'il se trouve élevé par rapport aux autres spectres. Lorsque le pH augmente (10.09, 11.00) cette composante de diffusion diminue au profit de l'apparition des pics caractéristiques du complexe hexamine de nickel se situant aux longueurs d'ondes suivantes ( $\lambda_1 = 366 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 597 \text{ nm}$ ,  $\lambda_3 = 743 \text{ nm}$ ). L'intensité de ces pics n'est maximale qu'à  $pH = 11.01$ .

Pour des pH supérieurs (11.36, 11,77 et 12,00), il y a apparition d'autres complexes de nickel dont les pics sont décalés du côté des faibles longueurs d'onde et avec des intensités qui sont inférieures à celles du complexe hexamine. Ces complexes sont instables.



**Fig. II.5 :** Spectres UV-visible d'une solution de formiate de nickel ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) de concentration à divers pH

## II.4. Choix du support

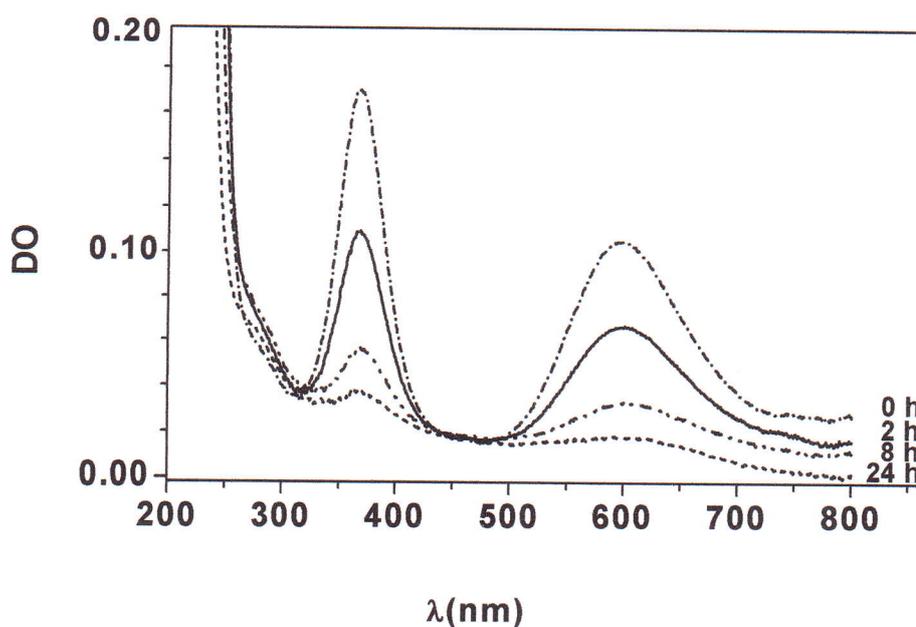
La caractéristique essentielle de la méthode radiolytique est la formation d'atomes initialement isolés. Ils tendent thermodynamiquement à former des agrégats de taille croissante. Mais l'agrégation peut être limitée par l'ajout d'agents tensioactifs ou des supports comme dans cette étude. Le support 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.

## II.5. Cinétique d'imprégnation

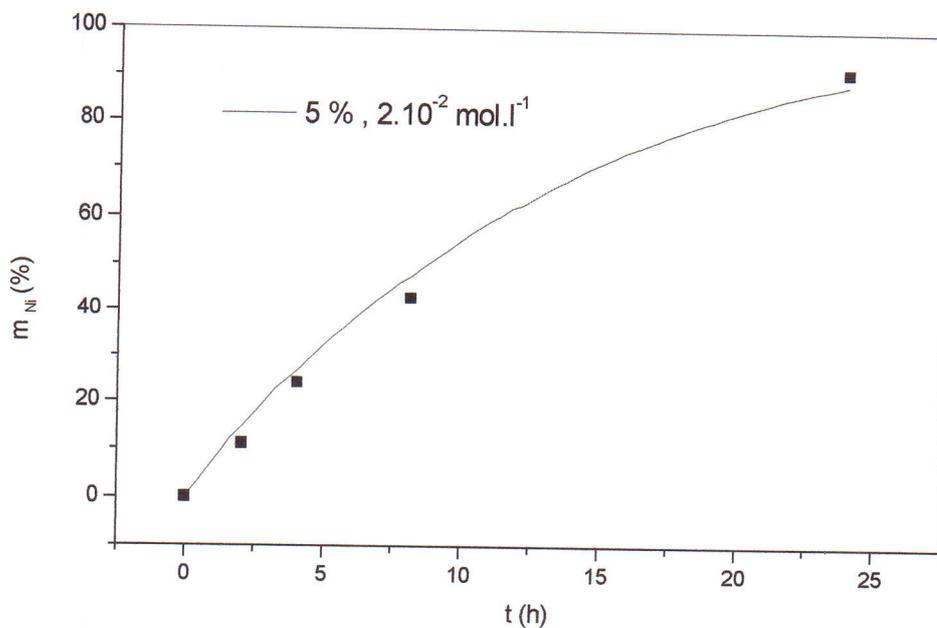
Pour l'étude de la cinétique d'imprégnation, le précurseur métallique est mis en présence du support sous agitation magnétique. L'évolution au cours du temps de la concentration du précurseur dans le liquide surnageant est suivie par spectroscopie UV visible. La densité optique maximale à  $\lambda = 364 \text{ nm}$ , est caractéristique du complexe hexamine, permet de calculer la concentration du nickel dans le liquide surnageant. Elle permet donc de déterminer

le pourcentage de nickel en solution à l'instant  $t$ . La quantité de nickel déposée sur le substrat est estimée par différence avec la quantité initiale.

La **Fig. II.6** représente les spectres UV visibles du surnageant d'un échantillon ( $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} = 11$ ) mis en présence du support (5 % de charge en poids) à divers temps. Après le début de l'imprégnation. Nous observons l'atténuation du pic caractéristique du complexe hexamine de nickel (**Fig. II.6**) au cours du temps. Sur la **Fig. II.7** nous avons porté les quantités de nickel fixé au cours du temps qui sont déduites des courbes de la **Fig. II.6** et qui correspondent à l'augmentation de la quantité de nickel déposé sur le support.



**Fig. II.6 :** Evolution au cours du temps du spectre d'absorption UV-visible d'une solution surnageante contenant le précurseur métallique  $2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}} 11$ ) en présence d'alumine à 5 %



**Fig. II.7 :** Variation de la quantité de nickel déposé sur alumine (5 %-  $2 \times 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>) en fonction du temps d'imprégnation.

### III. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS

La caractérisation des nanoparticules est nécessaire pour établir la compréhension et le contrôle des applications et la synthèse des nanoparticules. Elle est effectuée à l'aide d'une variété de techniques différentes, principalement tirés de la science des matériaux.

Les techniques de caractérisation peuvent être vues comme la réponse d'un matériau (ou d'un dispositif élémentaire) à une excitation. On peut alors classer les techniques de caractérisation selon plusieurs critères. On peut par exemple les classer selon le phénomène physique mis en jeu (optique, électrique, magnétique...) ou bien selon la localisation de l'analyse (en surface, en volume) ou encore selon la nature de l'élément détecté (électron, photon...).

### III.1. la diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette technique repose sur l'équation de Bragg :

$$2d.\sin\theta = n\lambda$$

$\lambda$  : longueur d'onde de la lumière incidente (Å)

$d$  : distance interréticulaire (Å)

$\theta$  : angle de diffraction (degré)

La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon à caractériser un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sous un angle  $\theta$ . Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle  $2\theta$  si la loi de Bragg est satisfaite. Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de  $2\theta$  forme le diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline.

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites. La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction. Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. Mais l'élargissement des raies de diffraction dépend aussi des imperfections du réseau cristallin (défauts, contraintes...) et de l'appareillage utilisé.

La formule de Scherrer est très souvent utilisée pour déterminer la taille des cristallites:

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos\theta}$$

$t$  : taille du cristallite dans la direction [hkl] (m)

$\lambda$  : longueur d'onde de l'onde incidente (m)

$\varepsilon$  : largeur intégrale du pic de diffraction [hkl] corrigé de l'élargissement instrumental (radian)

$\theta$  : angle de diffraction (degré)

En pratique, on utilise souvent la largeur à mi-hauteur  $H$  du pic. On utilise donc la formule :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos\theta}$$

$H$  : largeur à mi-hauteur du pic corrigé de l'élargissement instrumental

$k$  : rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour un profil de pic « typique ». On utilise souvent la valeur arrondie  $k=0,9$ .

Dans le cas où l'intensité du pic est faible (faible concentration, cristallite de trop petite taille...) ou lorsque les pics de diffraction de plusieurs phases cristallines se superposent, la détermination de taille cristalline peut être réalisée par la méthode Rietveld. A partir de la structure des phases cristallines de l'échantillon, on simule le diffractogramme en utilisant la théorie de la diffraction. Puis, on ajuste les concentrations, la forme et la largeur des pics afin de simuler au mieux le diffractogramme obtenu expérimentalement (méthode des moindres carrés). La méthode de Rietveld est une méthode sans étalon, mais elle nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une large plage angulaire avec une bonne précision.

### **III. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelque keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon problèmes de charge avec les échantillons isolants. Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes [7].

### **III.3. spectrophotométrie UV/Vis/NIR**

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

Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la présence des nanocristaux puisqu'ils possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre.

L'absorbance  $A(\lambda)$  d'un faisceau lumineux monochromateur 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.  $l^{-1}$ ) des espèces absorbantes en solution:

$$A(\lambda) = \log_{10}(I_t/I_0)$$

Avec  $I_t$  l'intensité transmise définie par :

$$I_t = e^{-\alpha l c}$$

$\alpha$  est le coefficient d'absorption ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). 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

$$A(\lambda) = \epsilon_\lambda l c$$

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

### III.4.pH-mètre

La cinétique d'imprégnation du précurseur est suivi par pH-mètre. Le pH-mètre utilisé est de type CRISON 507 constitué d'une sonde de mesure reliée à un voltmètre électronique gradué en unité de pH. Il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre avant toute mesure. La sonde du pH-mètre est un objet fragile à manipuler soigneusement.

## **CHAPITRE 3**

### **ETUDE DE L'ADSORPTION DE Ni ET Ni-Ce SUR ALUMINE**

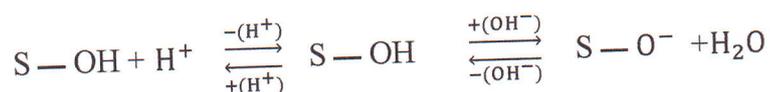
# I. ETUDE DU SUPPORT

## I.1. Introduction

L'alumine est un substrat très utilisé comme support de catalyseurs dans les réactions de l'industrie pétrochimique. Elle présente des phases de transition qui existent dans un large domaine de température. L'alumine- $\alpha$  est la phase finale que l'on peut extraire à partir de toutes les phases primaires (Gibbsite, Boehmite, Bayerite). Elle se forme à très haute température (1000 °C – 1200 °C), Sa structure est hexagonale, compacte, dense et stable en comparaison avec les autres phases ( $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ , ... ) [8]. C'est un matériau très stable et très résistant.

L'alumine est un oxyde amphotère : il peut agir comme base faible en milieu acide et comme acide faible en milieu basique. Cette dernière caractéristique est très importante pendant l'étape d'imprégnation des ions précurseurs du métal.

Lorsque l'oxyde amphotère est plongé dans une solution d'un sel précurseur présente une surface dont la charge est contrôlée par le pH du milieu selon l'équation :



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

Quand un acide ( $\text{H}^+$ ) est ajouté à la solution, l'équilibre est du côté gauche de l'équation, 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 ( $\text{A}^-$ ), décrit par la seconde équation, il s'établit entre le milieu acide et le support oxyde.



Quand une base ( $\text{OH}^-$ ) est ajoutée à la solution, équilibre du côté droit de la première équation, 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 ( $\text{C}^+$ ), selon la troisième équation, s'établit entre le support oxyde et le milieu basique :



Le pH du point correspondant à l'équilibre des charges positives et négatives à la surface du support est le point isoélectrique du support (IEPS) ou point de charge nulle (PZC).

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

La surface de l'alumine forme en milieu basique des ions aluminate, qui, d'après le principe de neutralité, sont compensés par une couche de cations de la base et du métal avec des charges opposées autour des particules d'alumine. Après réduction, leur thermostabilité est favorable au maintien des particules des matériaux catalytiques finement dispersées et séparées les unes des autres pendant le cours de la réaction. Elle empêche ainsi les phénomènes spontanés d'agglomération et de coalescence (sintering).

## I.2. Traitement du support

Afin d'obtenir une grande résistance du substrat, celui-ci a été soumis à un traitement thermique à la température de 900°C pendant quatre heures le faisant passer de la phase  $\gamma$  à la phase  $\alpha$ . On obtient ainsi l' $\alpha$ -alumine réfractaire, de structure très dense, extrêmement stable à haute température, aux pressions élevées, et très résistante aux chocs thermiques.

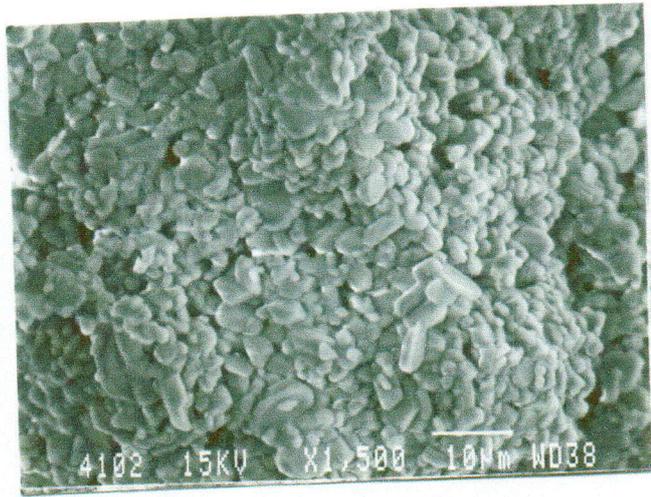
## I.3. Morphologie et structure

Le support se présente sous forme de plaquettes variant entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  "Fig. III-1a", sa surface spécifique est relativement faible ( $3,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) et son point isoélectrique (PIE) ou point de charge zéro est situé autour de pH 8.

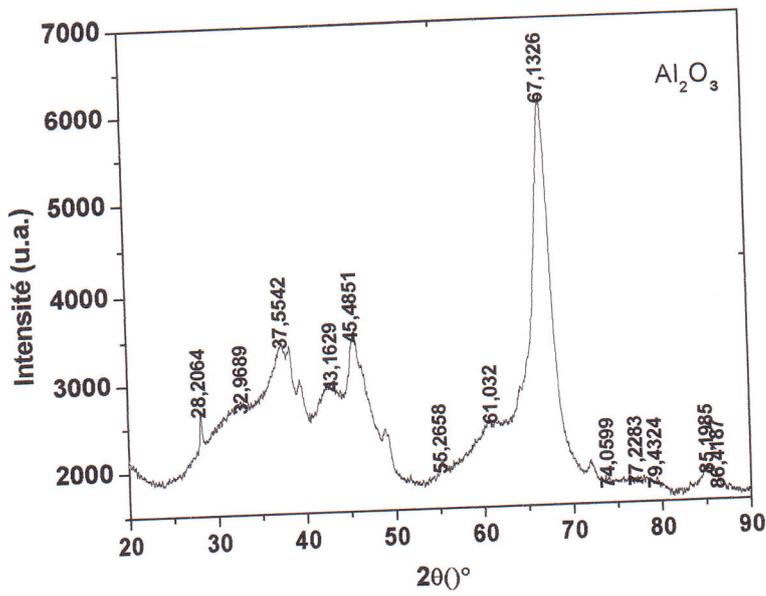
Le spectre de diffraction X (Fig. III-1b) correspond à celui de l'oxyde d'aluminium identifiée par les fiches ASTM 01 079 dont les pics les plus intenses sont situés à :

$2\theta = 28,2064 \quad 32,9689 \quad 37,5542 \quad 43,1629 \quad 45,4851 \quad 55,2658 \quad 61,032 \quad 67,1326 \quad 74,0599$   
 $77,2283 \quad 79,4324 \quad 85,1985 \quad 86,4187^\circ$

La structure est cubique Le paramètres de maille calculés expérimentalement est :  $a = 7.914\text{\AA}$



(a)



(b)

**Fig. III-1** : Morphologie et structure du support  $Al_2O_3$  :

(a) Micrographie MEB

(b) Spectre de diffraction X

## II. ETUDE DE L'ADSORPTION DE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### II.1. Etude de la phase d'imprégnation

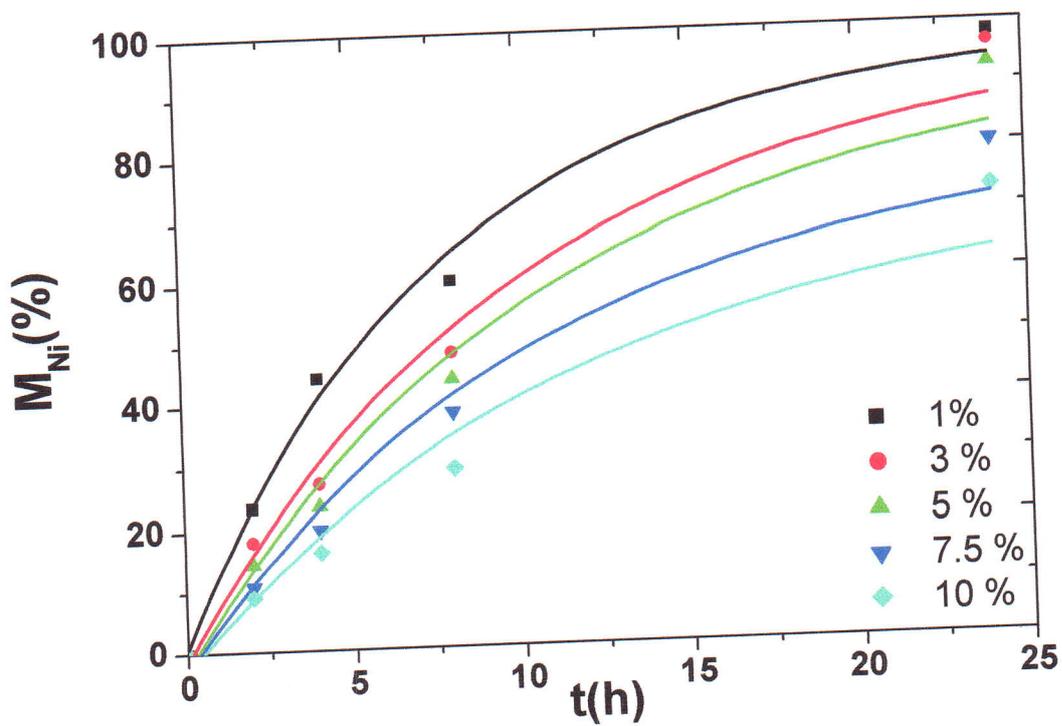
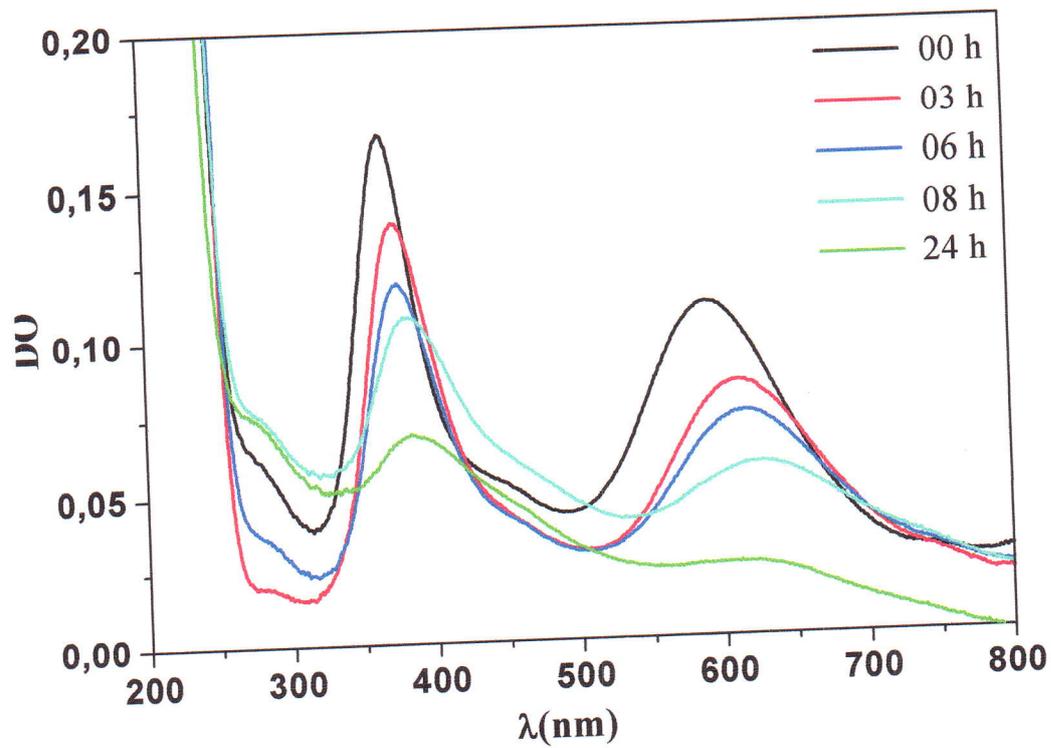
La phase d'imprégnation du support par le précurseur métallique est une étape déterminante. Elle dépend de plusieurs facteurs dont le pH et la nature, la concentration et la charge du précurseur. Ces facteurs sont interdépendants et influent sur l'adsorption des ions et après réduction sur la dispersion des particules métalliques. C'est pourquoi, nous avons étudié l'influence de la charge et du pH sur la fixation du précurseur [9].

#### II.1.a. Influence de la charge

Afin d'étudier l'effet de la charge, nous avons préparé une série d'échantillons à pH optimal 11 de même concentration en nickel ( $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) et pour diverses charges en nickel (1 %, 3 %, 5 %, 7,5 %, et 10 %), en faisant varier la quantité du support ou le volume final des solutions au contact.

Sur la Fig. III-2, nous avons reporté l'évolution de la cinétique d'imprégnation du substrat par les ions précurseurs pour diverses charges en nickel. Celle-ci montre que la proportion du précurseur déposé atteint presque 100 % pour les charges 1 et 3 % en Ni en 24 h d'imprégnation, alors qu'elle est de  $\approx 70$  % pour les charges 7,5 et 10 % pour la même durée, la cinétique d'imprégnation est d'autant plus rapide que la charge en précurseur est faible. En valeur absolue, cela représente néanmoins une quantité d'ions adsorbés au plateau supérieure, lorsque la charge est de 7,5 ou 10 %.

Les sites surfaciques offerts par le support sont occupés en premier. Par la suite, la cinétique se ralentit car les ions diffusent à l'intérieur du support. Pour les faibles charges, les sites offerts par le support sont suffisants pour fixer la totalité du précurseur. Pour un échantillon de 100 mg d'alumine et 3 ml de solution à  $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  pour 3 %, cela représenterait  $6 \times 10^{-5}$  moles de sites/100 mg.



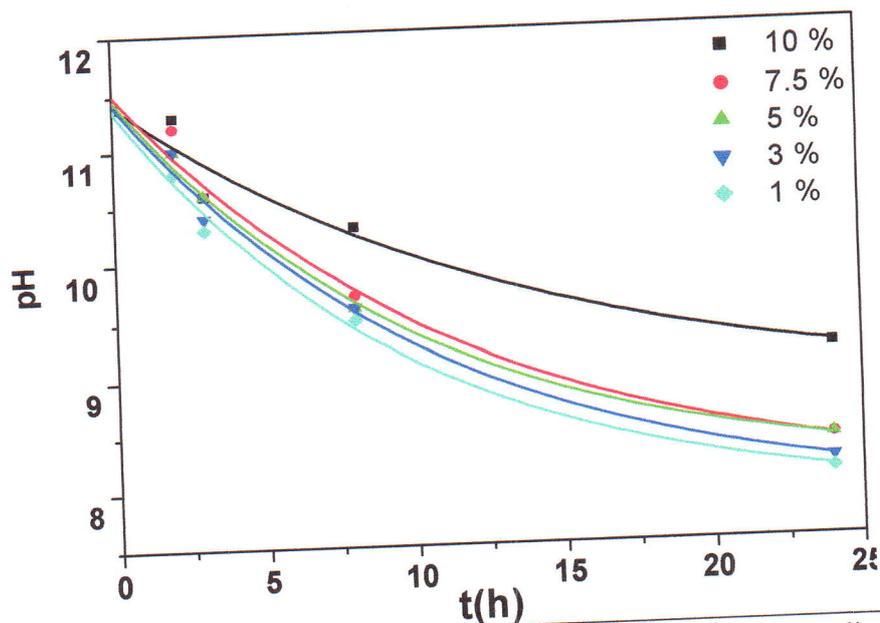
**Fig. III.2:** Evolution de la quantité de nickel déposé sur le support en fonction du temps d'imprégnation pour une concentration de  $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  et diverses charges

## II.1.b. Influence du pH

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 donc 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 **Fig. III. 3.** donne la variation du pH en fonction du temps d'imprégnation pour diverses charges en nickel. 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, pour atteindre un palier. Cette diminution de pH est d'autant plus rapide que la charge est plus faibles.

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 complexes de nickel.



**Fig. III-3** : Variation du pH en fonction de la durée d'imprégnation pour diverses charges (%)

## II. ETUDE DE L'ADSORPTION DE Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### III.1. Introduction

Il existe deux méthodes principales d'obtention des catalyseurs bimétalliques :

- Dans la première méthode, les deux métaux sont introduits simultanément sous forme soit d'un mélange de sels métalliques, soit d'un sel bimétallique, soit encore d'un complexe moléculaire des deux métaux. Le système déposé sur le support est ensuite décomposé pour obtenir une phase bimétallique. Dans cette méthode il arrive souvent que les deux précurseurs métalliques ne se décomposent pas simultanément, ce qui conduit à une ségrégation de phases.
- Dans la seconde méthode, un sel ou encore un complexe organométallique du métal dopant est amené, suivant les conditions opératoires, à réagir sur la surface métallique du catalyseur parent (et non sur le support). Dans ce cas, le dopant se trouve localisé sur le site actif, donc précisément là où sa présence est souhaitée.

Pour un catalyseur Ni-X, 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.

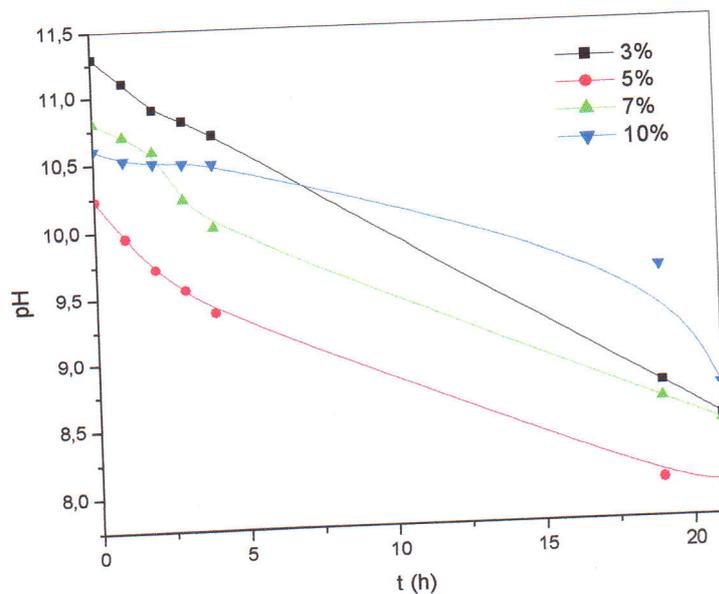
Dans notre cas nous avons choisi la coimprégnation des deux précurseurs du formiate de nickel complexé avec l'hydroxyde d'ammonium à pH 11 et du Cérium ammonium nitrate.

### III.2. Cinétique d'imprégnation

Dans les mêmes conditions d'adsorption de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons suivi l'imprégnation par Phétrie et UV Visibles. Nous avons étudié l'effet de la charge en cérium (1,3, 5, 7, et 10%) Pour une charge en Ni fixe de 5%.

Après l'étape d'imprégnation, les échantillons sont filtrés puis séchés à l'étuve à 80°C pendant une nuit. Ils sont ensuite calcinés à 500°C pendant 90mn. Nous avons reporté la variation du pH en fonction du temps d'imprégnation sur la **Fig.III.4**. Celle-ci montre une

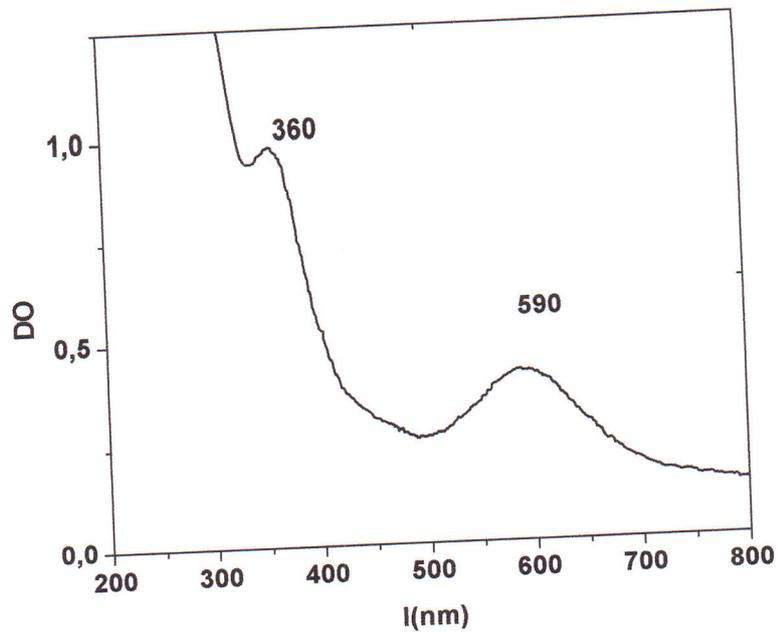
allure similaire à celle du nickel seul. On observe une diminution du pH pour atteindre des valeurs autour de 8 pour différentes charges en Ce



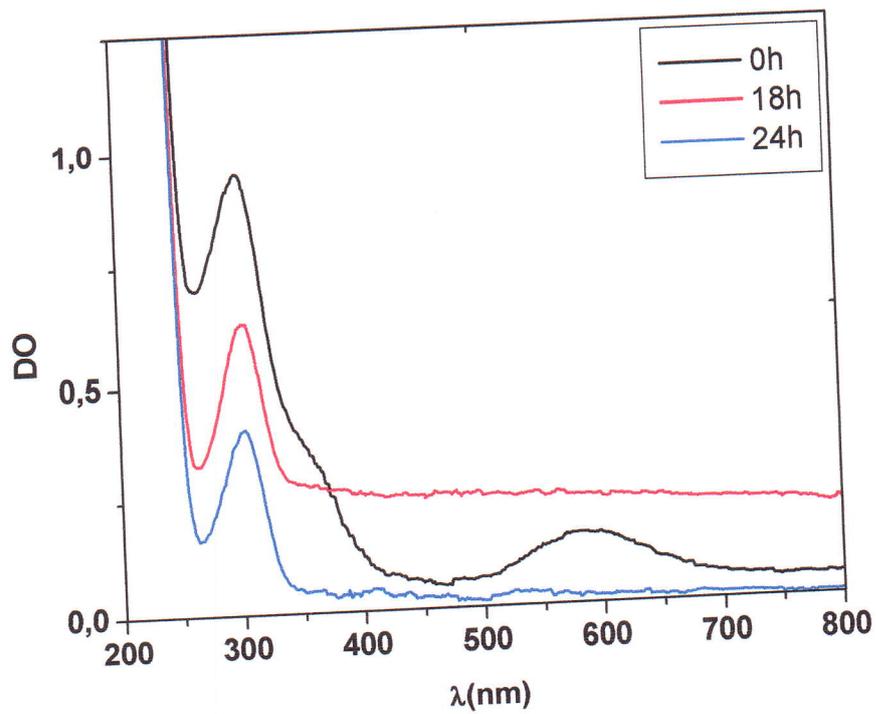
**Fig. III.4** Variation du pH en fonction de la durée d'imprégnation pour diverses charge en Ce

Le spectre caractéristique de Ni-Ce à pH 11 est celui de la **Figure III.5**. Il présente deux bandes situées à 360 et 590 nm correspondant au complexes hexamine

Les spectres d'un échantillon Ni5-Ce5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours de la phase d'imprégnation (**Fig.III.6**), montre la disparition du second pic au détriment du premier, ce qui pourrait être en faveur de l'adsorption du précurseur métallique.



**Fig.III.5.** spectre de Ni-Ce à pH 11

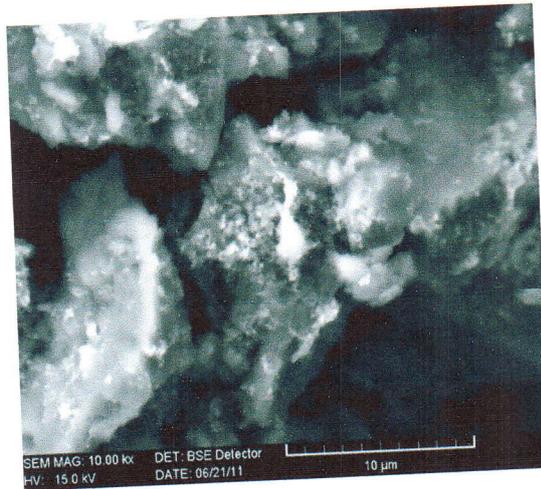
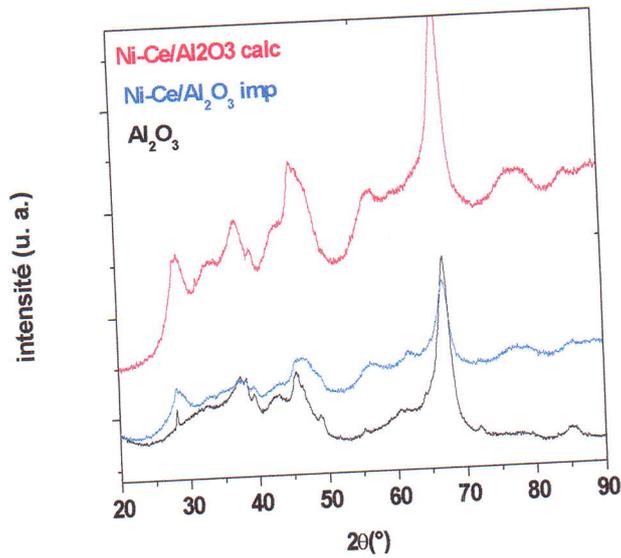


**Fig. III.6** Variation des spectres en fonction de la durée d'imprégnation

### III.3. Structure et morphologie

La diffraction X montre, après les étapes d'imprégnation et de calcination l'élargissement des pics mettant en évidence une interaction précurseur-support.

L'observation par MEB de l'échantillon calciné montre une certaine de particules sur les grains d'alumine.



**Fig. III.7** Spectre DRX et micrographie d'un dépôt Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### IV. CONCLUSION

Ce travail est une étude préliminaire de la préparation de nanoparticules de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'adsorption du précurseur métallique est étudiée en fonction de la charge en nickel ou en cérium. La morphologie ainsi que la structure sont étudiées à différents stades de l'élaboration. Reste à étudier la dernière étape de la préparation qui est la réduction qui mettra en évidence la formation de nanoparticules bimétalliques Ni-Ce. Celles-ci sont prometteuses en catalyse sachant que le matériau acquiert de nouvelles propriétés physico-chimiques.

## REFERENCES

- [1] C. Ferradini, J-P. Jay-Gerin, *Can. J. Chem.* 77, 1542–1575 (1999).
- [2] C. Minot, La catalyse. Texte de la 236<sup>e</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 23 août 2000
- [3] C. Kung, Mayfair, D. R. Gonzales, E. I. Ko, L. T. Thompson. *Catalysis today* 43, 1-2 (1998).
- [4] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic Chemistry*, Interscience, 2<sup>nd</sup> Ed. (1966).
- [5] R. Poisson, J. P. Brunelle, P. Nortier, Alumina. In *Catalyst supports and supported catalysts*. A. B. Stiles, Chap. 2, 11-53 (1987).
- [6] J.-L. Marignier, J. Belloni, *J. Chim. Phys.* 85, 21 (1988).
- [7] J.P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod (1989).
- [8] A. B. Stiles, « *Catalyst Supports and Supported Catalysts* », Butterworth Publishers, USA (1987).
- [9] Guodong Wen, Yunpeng Xu, Zhusheng Xu, Zhijian Tian, « *Characterization and Catalytic Properties of the Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Aqueous-phase Reforming of Glucose* », *Catal Lett* 130:432–439 (2009).

## Résumé

Dans ce travail, nous portons notre intérêt à l'étude d'agrégats de nickel cérium supportés sur l'Alumine, préparés par imprégnation avec échange ionique. La radiolyse se compte parmi les méthodes les plus efficaces pour la réduction des ions, 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. La cinétique de fixation du précurseur de nickel par le support est suivie par spectrophotométrie UV visible. Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées pour la caractérisation des catalyseurs aux divers stades de leur élaboration (MEB, DRX, UV visible). Un changement de morphologie des grains d'Alumine a été observé par Microscope Electronique à balayage.

**Mots clés :** Nanoagrégats ; catalyseurs ; Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Ce/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Abstract

In this work, we studied nickel clusters supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by impregnation with ionic exchange. The radiolysis is one of the most effective methods for the metal reduction, giving the possibility of synthesis of aggregates of atoms. It is a powerful process making it possible to control the size of the particles, their localization on the surface or in the bulk. The adsorption kinetics of the nickel precursor by the support is followed by UV-visible spectrophotometry. Several experimental techniques are used for the characterization of the samples at the various stages of their elaboration (MEB, DRX, UV visible). A change of morphology of the alumina grains was observed by Scanning Electron Microscop.

**Key words:** Clusters; Catalysts;  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .