

M1530.015

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 : BERRAOUI Amel*

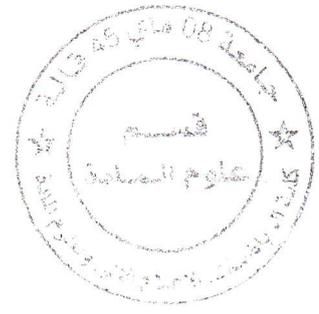
---

**Préparation et étude structurale des  
nanoparticules de Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

---

*Sous la Direction de :*  
**Dr S. CHETTIBI**

**Juin 2013**



# TABLE DES MATIRES

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>I. Introduction</b> .....	2
<b>II. CATALYSE ET CATALYSEURS</b> .....	4
<b>II.1. Définition</b> .....	5
<b>II. 2. Propriétés fondamentales des catalyseurs</b> .....	5
<b>III. NANOPARTICULES</b> .....	6
<b>III.1.Nano science</b> .....	6
<b>III.2. structure géométrique des nanoparticules</b> .....	6
<b>III.3. Nanoparticules bimétalliques</b> .....	6
<b>IV. METHODES DE PREPARATION</b> .....	7
<b>IV.1. Imprégnation</b> .....	8
<b>IV.2.Précipitation</b> .....	9
<b>IV.3. Co-précipitation</b> .....	9
<b>V.4. Séchage</b> .....	10
<b>V.5. Calcination</b> .....	10
<b>V.6. Réduction</b> .....	10

## CHAPITRE 2

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<b>I. PRODUITS CHIMIQUES .....</b>	<b>1</b>
<b>II. PREPARATION DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>2</b>
<b>1. Principe de la méthode de préparation .....</b>	<b>3</b>
<b>III. TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS .....</b>	<b>15</b>
<b>III.1. Technique de la diffraction des rayons X .....</b>	<b>15</b>
<b>III.2. Spectrophotométrie d'absorption UV visible .....</b>	<b>17</b>
<b>III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....</b>	<b>18</b>
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>18</b>
<b>III.2. Principe .....</b>	<b>18</b>
<b>III.4. Réduction en température programmée (RTP) .....</b>	<b>19</b>

## **CHAPITRE3**

### **ETUDE DES SUPPORT $\text{SNi/Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ni-Pt/Al}_2\text{O}_3$**

<b>I. ETUDE DU SUPPORT .....</b>	<b>21</b>
<b>I.1. Introduction .....</b>	<b>22</b>
<b>I.2. Caractérisation du support .....</b>	<b>22</b>
<b>II. ELABORATION DE <math>\text{Ni/Al}_2\text{O}_3</math> ET <math>\text{Ni-Pt/Al}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1. Etape d'imprégnation .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.1. introduction .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.2. cinétique d'imprégnation .....</b>	<b>24</b>
<b>II.2. Etape de réduction .....</b>	<b>28</b>
<b>II.2.a. MEB et DRX .....</b>	<b>28</b>
<b>II.2.b. Réduction en température programmée TPR .....</b>	<b>30</b>

**III.Conclusion ..... 31**

**RESUME..... 31**

## *Dédicace*

*Louange à ALLÉH maître de l'univers et paix et salut sur notre prophète MOHAMED*

*A la mémoire aux trois personnes que j'ai tant aimé qu'elles assistent à ma soutenance: les regrettés mon cher grand père et ma sœur Hana que je n'oublie pas de toute ma vie*

*Aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde, mon père Ali et ma mère Rachida pour leur amour, leurs prières et leurs soutien moral, et surtout mon adorable mère qui m'a beaucoup donné. Que dieu leurs accordent une longue vie.*

*A mes chers frères Hamza et Mohamed, Pour leur soutien morale et leurs sacrifices le long de ma formation.*

*A à mon marie Walid et mon bébé*

*A mes chères Amies: Hanen, Samira, wissem, Selma, Karima, wafa, Safa, Leila, Faten, Amina et ma belle Marwa.*

*A toute ma famille : mes oncles, mes tentes, mes cousins et mes cousines*

*A tous mes collègues: étudiant de ma promotion de 2<sup>eme</sup> année master 2 physique 2012-2013*

*Je dédie ce travail.*

*Enfin à tous ceux qui ne sont pas présent dans ses lignes mais qui sont chère à mon cœur*

*MERCI!*

*AMEL*

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Etude bibliographique

---

Les nanomatériaux ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la physique et la biologie.

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'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et la silice,  $\text{SiO}_2$ , sont les supports principalement étudiés. L'origine de l'amélioration des propriétés de 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 ?

Dans cette étude nous portons notre intérêt à une étude préliminaire d'un dépôt de nickel platine sur alumine, préparés par coimpregnation avec échange ionique et réduits sous  $\text{H}_2$ . Celui-ci est caractérisé par microscopie électronique à balayage MEB, diffraction des rayons X DRX et réduction en température programmée sous  $\text{H}_2$  RTP.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les propriétés des nanoparticules monométalliques et bimétalliques leur application en catalyse.

Le second chapitre est consacré au procédé d'élaboration des nanoparticules  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ni-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi qu'aux méthodes expérimentales utilisées pour leur caractérisation. L'interprétation des résultats cinétique d'impregnation (adsorption) morphologie et structure est donnée au chapitre 3. Nous terminons le manuscrit par une conclusion générale.

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

## I. INTRODUCTION

La catalyse a été très longtemps un domaine très obscur. En effet, de par leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement. Les modèles réactionnels tirés des études sur monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées sur des supports : il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels [1].

## II. CATALYSE ET CATALYSEURS

### II.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.

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)

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 de plusieurs facteurs.

### II.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 [2].

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. A 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*

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

## III. NANOPARTICULES

### III.1. Nano science

La nano science est l'étude des phénomènes et l'utilisation de matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire ou les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle. Les nanoparticules ont un intérêt en matière de recherche fondamentale et/ou appliqué. Intéressant l'industrie en développant des nanotechnologies, elles sont de plus en plus étudiées, surtout depuis les années 1990. Les physiciens et chimistes les synthétisent, et les étudient afin de comprendre la physique de ces objets nanométriques.

### III.2. structure géométrique des nanoparticules

La structure atomique des nanoparticules est bien souvent différente de celle du matériau massif, en effet le rapport surface/volume est non négligeable pour des tailles de l'ordre du nm. L'influence des énergies de surface est alors un phénomène ayant une grande importance sur l'arrangement atomique des agrégats. Pour des agrégats de métaux de transition dont la taille est supérieure à une dizaine de nanomètres, les structures cristallines sont généralement les même que dans le matériau massif, mais pour des tailles inférieures les particules peuvent présenter des arrangements non périodiques inexistant à l'état massif [3].

### III.3. Nanoparticules bimétalliques

Dans le cas des nanoparticules bimétalliques, la position d'une espèce chimique sur des sites particuliers est l'origine d'une plus grande variété d'arrangements atomiques que dans le cas de nanoparticules monométalliques. Ainsi dans les nanoparticules, il est possible qu'une espèce chimique ait tendance à ségréger en surface ou sur les arêtes. Certaines règles 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 le nombre de liaisons entre atomes de l'espèce de plus grande énergie de cohésion et ainsi minimiser l'énergie du système.

## Etude bibliographique

---

La capacité du système à former des liaisons hétérotopiques : 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 liaison hétérotopique est favorisée (alliage).

Ces règles ne sont pas toujours vérifiées, mais donnent les tendances du comportement des espèces qui peuvent varier en fonction de la taille et du mode de préparation. Dans le cas de NiPt, la tendance à former des liaisons Ni-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 Ni et Pt). Donc on peut s'attendre à conserver à l'échelle nanométrique un alliage, du moins pour des tailles supérieures au nanomètre.

Deux effets sont généralement invoqués pour expliquer les meilleurs propriétés observées avec des catalyseurs bimétalliques par rapport aux propriétés des systèmes monométalliques :

- ❖ Un effet basé sur la modification de la géométrie du système liée à la répartition d'un deuxième métal (inactif) à la surface du catalyseur (actif). Cela conduit généralement à l'isolation des sites actifs les uns par rapport aux autres (séparés par le deuxième métal). Il s'agit de l'« effet géométrique ».
- ❖ Un effet basé sur la modification de l'environnement électronique des sites actifs liée à la présence d'un deuxième métal (M) dont l'électronégativité  $\chi_M$  (selon l'échelle de Pauling) est différente de celle du nickel. Celui-ci serait alors enrichi en électrons si  $\chi_M < \chi_{Ni}$ , le deuxième métal jouant dans ce cas le rôle d'électro-donneur, ou au contraire appauvri en électron si  $\chi_M > \chi_{Ni}$ , le deuxième métal jouant le rôle d'électro-attracteur. Il s'agit de l'« effet électronique ».

#### IV. METHODES DE PREPARATION

De nombreux travaux de recherche ont étudié les diverses méthodes de préparation des particules [4.5]. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir une meilleure dispersion de la phase métallique, des catalyseurs avec des différentes morphologies et des compositions de phases variables. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

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 [1.3] :

### **IV.1. 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 d'un 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.

#### *❖ Imprégnation sans interaction*

Cette technique dite mouillage sans interaction ou "incipient-wetness impregnation", 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.

#### *❖ 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. L'interaction entre soluté et support peut être un échange ionique (anionique ou cationique), une adsorption ou une réaction chimique. Les échanges ioniques interviennent plus fréquemment que les autres types d'interaction. Cette technique est utilisée en général dans la préparation des catalyseurs des métaux précieux qui nécessite d'en employer le moins possible tout en obtenant une surface active la plus grande possible. Ceci n'est accessible qu'avec un contrôle rigoureux des paramètres suivants :

### IV.4. Séchage

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

### IV.5. 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.6. Réduction

Au cours de ce traitement, le précurseur se transforme en métal. Conventionnellement, la réduction se fait par voie chimique en ajoutant un réactif chimique à la solution, comme le formaldéhyde ou le citrate, ou bien par traitement thermique sous hydrogène ou CO. Il est nécessaire de bien adapter les conditions de chaque traitement, le taux de réduction, le taux de chauffage, la température finale, la quantité d'hydrogène et son écoulement. Parfois certains additifs sont rajoutés afin de faciliter la réduction. Ainsi, La présence du potassium facilite la réduction de nickel pendant le traitement d'activation [8].

## V. METHODES DE CARACTERISATION

### V.1. Diffraction de rayon X

Il est connu [9] que les différences principales dans la réduction des catalyseurs de nickel résultent des interactions de l'oxyde de nickel avec la surface de supports réactifs tels que SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en particulier quand la formation du composé se produit après traitement à haute température. Ainsi, les différentes espèces de silicate et d'aluminate de nickel sont sensiblement plus difficiles à réduire que NiO lui-même [10]. La plupart des publications au

sujet de NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sont focalisées sur la formation où NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est favorisé [11, 12, 13]. Lo Jacono et al. [14] ont employé l'analyse des 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<sup>2+</sup> sont distribués dans des sites tétraédriques et octaédriques. Ross et al. ont démontré des effets semblables pour des catalyseurs NiO coprécipités [15]. Ces auteurs suggèrent que NiO libre est plus facilement réduit pour former de grosses cristallites de nickel, étant donné que les sites de type NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont difficilement réduits bien qu'ils favorisent la stabilité et empêchent le phénomène d'agglomération.

### V.1. Réduction en température 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<sub>2</sub> 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 [16, 17, 18] 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 [19] 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 bidispersée de grosses et petites cristallites de nickel sur le support. Les petites et grosses particules d'oxyde de nickel sont facilement réduites.

Rynkowski et al. [20] ont étudié par TPR l'effet du ruthénium sur des catalyseurs de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinés à 400 °C. Ils ont observé pour Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monométallique un pic à 577 °C avec un épaulement au-delà de 752 °C. Le premier maximum est attribué à la réduction de la phase oxyde NiO amorphe et le second à la réduction de la phase non stœchiométrique de type spinelle Ni-Al. Des études [21] sur l'effet de la méthode de préparation (imprégnation, coprecipitation et sol-gel) par TPR des catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'effet de charge en nickel ont donné des résultats similaires. Un large pic apparaît autour de 510°C et si la charge de Ni

## Etude bibliographique

---

augmente, le pic commence à apparaître à environ 250 °C et l'intensité relative de ce pic augmente. En outre, ce pic est décalé vers les basses températures à mesure que la charge de nickel augmente. Le lien entre le maximum du pic à basse température et celui de l'oxyde de nickel de volume est attribué aux larges particules de l'oxyde de nickel bien dispersé par l'alumine, ne formant pas de liaisons chimiques avec la surface d'alumine. Cependant, aucun des pics de TPR à n'importe quelle charge de Ni ne ressemble à celui pour  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $T_{m-x} = 790$  °C). Ceci indique que  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en masse n'est pas formé dans le cas des catalyseurs  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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 que le volume.

**CHAPITRE 2**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## I. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques utilisés sont d'une grande pureté. Les caractéristiques et les fournisseurs sont résumés dans le Tableau II.1. La préparation des échantillons se fait avec de l'eau distillée.

Tableau II.1 : Produit chimiques utilisés

produits	symbole	provenance	Masse molaire (g/mol)
Sel de nickel	$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	184.8
Alumine	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Merck	101.96
Sel de Platine	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	Sigma Aldrich	300,05
Hydroxyde d'ammonium	$\text{NH}_4^+\text{OH}^-$	Prolabo	33

## II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

### 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, pour favoriser les échanges ioniques entre le support et le précurseur métallique.

L'imprégnation par échange ionique (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 du 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 au point isoélectrique.

Dans le cas de deux précurseurs nous avons utilisé la co-imprégnation. Celle-ci consiste à imprégner le support oxyde d'une solution aqueuse contenant le précurseur métallique du sel de nickel et celui du sel de platine de charges respectivement connues. Le pH de la solution est ajusté avec l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). 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.

Les échantillons sont ensuite centrifugés puis séchés à l'étuve à 80°C toute la nuit, ils sont calcinés dans un four à moufle à 500°C pendant 90mn et finalement réduit sous H<sub>2</sub> à 400°C pendant 45mn.

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

#### III.1. Technique de la diffraction des rayons X

Le principe de la méthode de diffraction X consiste à placer l'échantillon dans un faisceau de rayon X monochromatique ( $\lambda$ ), qui devient source de rayonnement diffractés. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. La diffraction des rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Bragg [22].

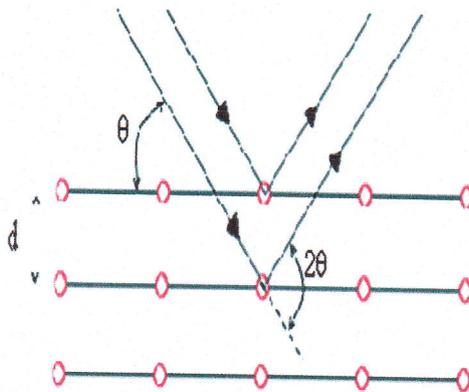
$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où:

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident (Å).

$d_{hkl}$ : distance réticulaire entre les plans cristallographiques (Å).

$\theta$ : angle de Bragg (rad).



Loi de Bragg : Principe de la diffraction des rayons X (DRX).

## Techniques de caractérisations

A l'aide des fichiers JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards), on peut identifier les structures et les phases présentes. Les paramètres de maille peuvent être calculés à partir des distances inter-réticulaires et des plans (hkl) diffractés selon la structure trouvée.

Pour les structures cubique et hexagonale, la relation est la suivante :

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

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

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)

La taille des particules est évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction par la relation de Scherrer après correction de la largeur de l'instrument :

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

Où:

t: diamètre de la particule.

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident (Cu K $\alpha$  = 1.54 Å)

H: Largeur à mi-hauteur effective du pic de diffraction (rad)

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.



Diffractomètre de marque BRUKER - AXS type D8

### III.2. Spectrophotométrie d'absorption UV visible

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

$$I = I_0 \text{Exp}(\varepsilon \times l \times c)$$

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

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

$$A = \log (I/I_0) = \varepsilon \times l \times c$$

L'émission du rayonnement dans le domaine visible et U.V (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible, une lampe à décharge au déterium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde plus courtes. Le changement de source se fait généralement à 350 nm. Comme cette technique est utilisée pour le suivi de l'évolution du précurseur ionique, nous avons travaillé en solution. Ainsi, l'échantillon est mis dans une cellule en quartz et la référence (H<sub>2</sub>O distillée) dans une cellule jumelle.

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

## III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

### III.1. Introduction

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en physique, biologie, chimie, métallurgie, médecine et géologie [23].

### III.2. Principe

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.

Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Un microscope électronique à balayage se compose de:

- ❖ Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon.
- ❖ Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire.
- ❖ Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon.
- ❖ Un écran vidéo pour l'observation des images.
- ❖ Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.

Tous ces phénomènes sont interdépendants et sont tous tributaires de la topographie, du nombre atomique et de l'état chimique de l'échantillon. Ils peuvent être exploités pour étudier l'échantillon. Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Etant donné qu'un élément lourd, tel que Au par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image, il convient très bien pour

constituer un revêtement, appelé métallisation. Dans notre cas, nous avons utilisé soit un revêtement d'or pour les échantillons déposés sur pastille de carbone, soit dispersé nos échantillons sur une colle d'argent. Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux.



: Microscope électronique à balayage (MEB)

### III.4. Réduction en température programmée (RTP)

L'étude en température programmée de réduction (RTP) des échantillons a été effectuée en utilisant un mélange de gaz réducteur  $H_2/Ar$  (1000 ppm débit =  $80 \text{ ml min}^{-1}$ ). L'échantillon (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  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . La consommation d'hydrogène en fonction de la température de réduction est recueillit sur une base de donnée informatique. L'appareil utilisé dan cette étude est de marque micromeritics.



Appareil de Réduction en Température Programmée (TPR)

**CHAPITRE3**  
**ETUDE DES SUPPORTS**  
**Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

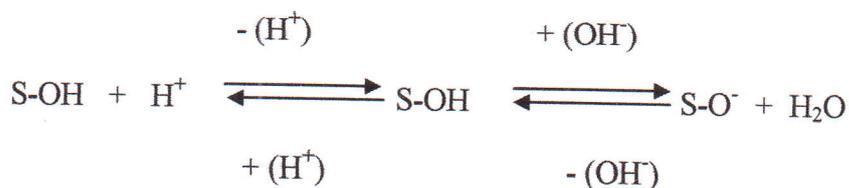
## I. ETUDE DU SUPPORT

### 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 ( $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ , ... .) [24]. 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 [25].

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 [26].



Quand une base ( $\text{OH}^-$ ) est ajoutée à la solution, l'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 ( $C^+$ ), selon la troisième équation, s'établit entre le support oxyde et le milieu basique [26]:



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) [1.3].

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 formée 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. Caractérisation du support

La figure 1 représente la morphologie générale de l'alumine utilisée pour la préparation des échantillons sans aucune modification. La micrographie MEB montre des amas de taille variable entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ .

Le spectre de diffraction X de l'oxyde d'aluminium est identifiée par les fichiers JCPDS [27] dont les pics les plus intenses sont situés à :  $2\theta = 25.5, 35.1, 37.7, 43.34, 52.5, 57.5, 61.1$ . La structure de l'alumine est hexagonale et les paramètres de mailles calculés sont :  $a=4,75800$  et  $c=12.99100$ .

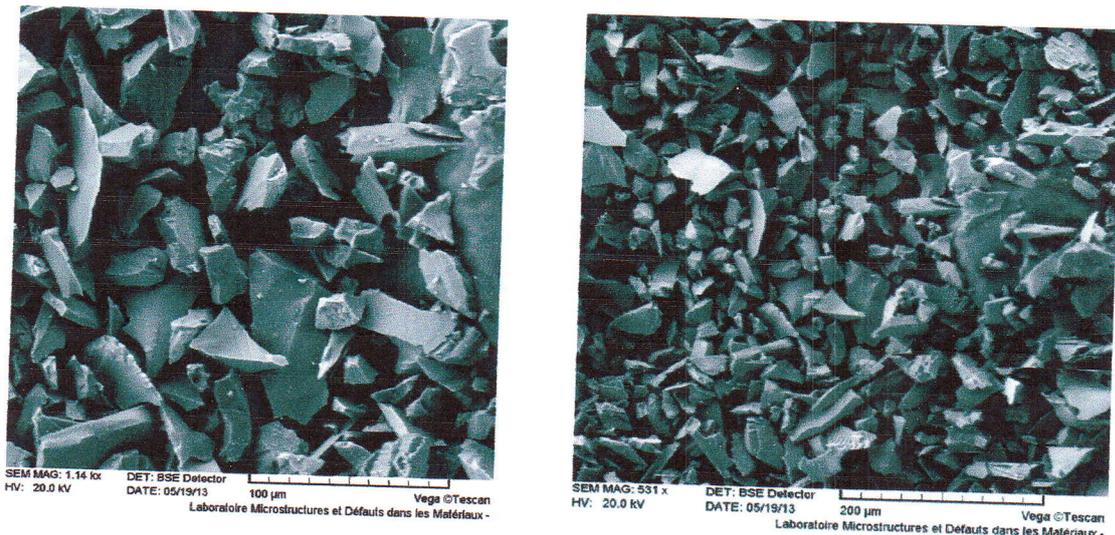


Figure 1: Micrographie MEB de l'alumine.

Le profil TPR du support est celui de la figure 2. Celui-ci ne présente aucun pic dans un large domaine de température mettant en évidence la stabilité de la phase de l'oxyde montrant que c'est la phase  $\alpha$ .

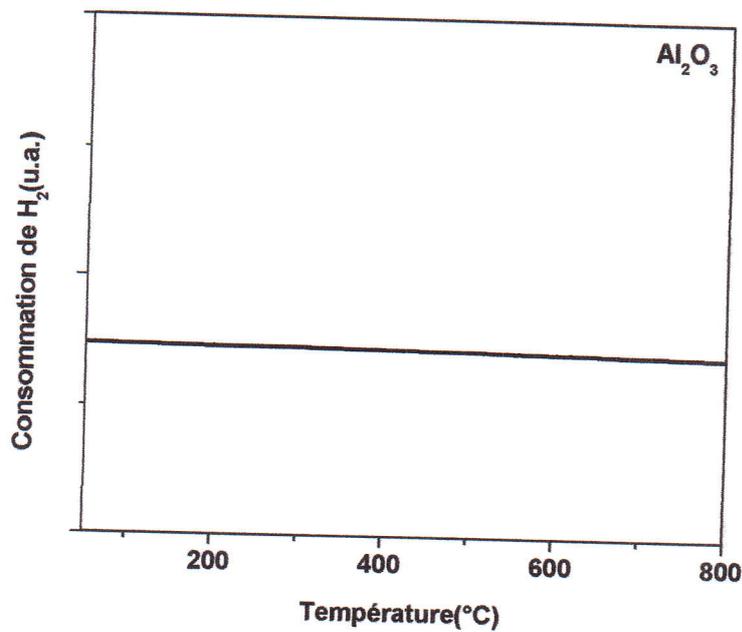


Figure 2 : TPR d'hydrogène du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## II. ELABORATION DE DE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ET Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### II.1. Etape d'imprégnation

#### II.1.1. 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 (X=Pt est un promoteur) 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, ensuite le dopant X sera 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 Ni- Pt complexé avec l'hydroxyde d'ammonium à pH 11.

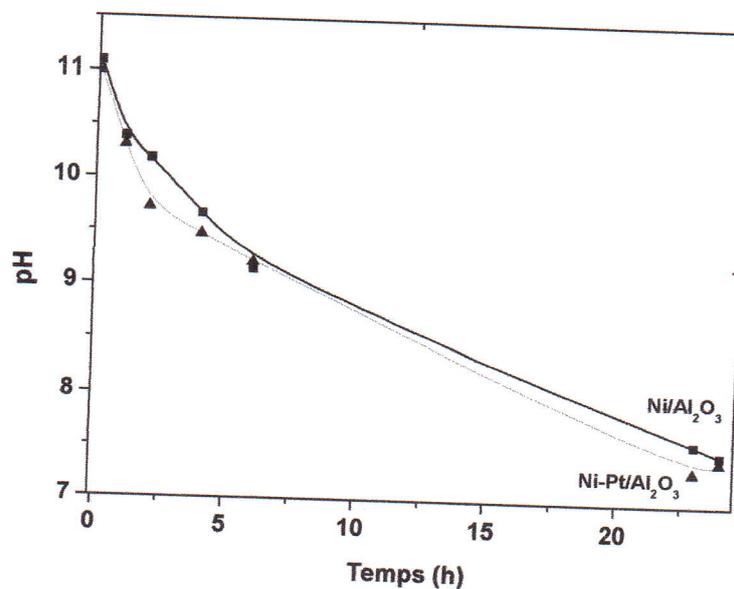
#### II.1.2. cinétique d'imprégnation

Nous avons représenté la variation du pH en fonction du temps (fig. 3) d'imprégnation dans le cas des deux dépôts Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Celui ci varie vite pendant les premières heures puis diminue de plus en plus lentement, pour atteindre une valeur autour de 7. Le pH initial étant fortement basique, le support chargé négativement et présente des sites

$O^{2-}$  en surface. Ceux-ci sont occupés essentiellement à pH 11 par les ions du  $NH^{4+}$  qui cèdent ensuite leur place aux ions des Précurseurs.

Parallèlement aux mesures de pH, nous avons mesuré les spectres UV visible, qui donnent la variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde des solutions sur nageantes de l'échantillon Ni / $Al_2O_3$  pour divers temps d'imprégnation (fig.4).

A partir de ces spectres nous avons estimé la quantité de nickel déposé sur le support en fonction du temps d'imprégnation. Celle-ci croît progressivement pour s'approcher de 100 % après 24 heures d'imprégnation (fig.5).



**Figure. 3.** variation du pH en fonction du temps d'imprégnation  
Ni / $Al_2O_3$  et Ni-Pt/ $Al_2O_3$ .

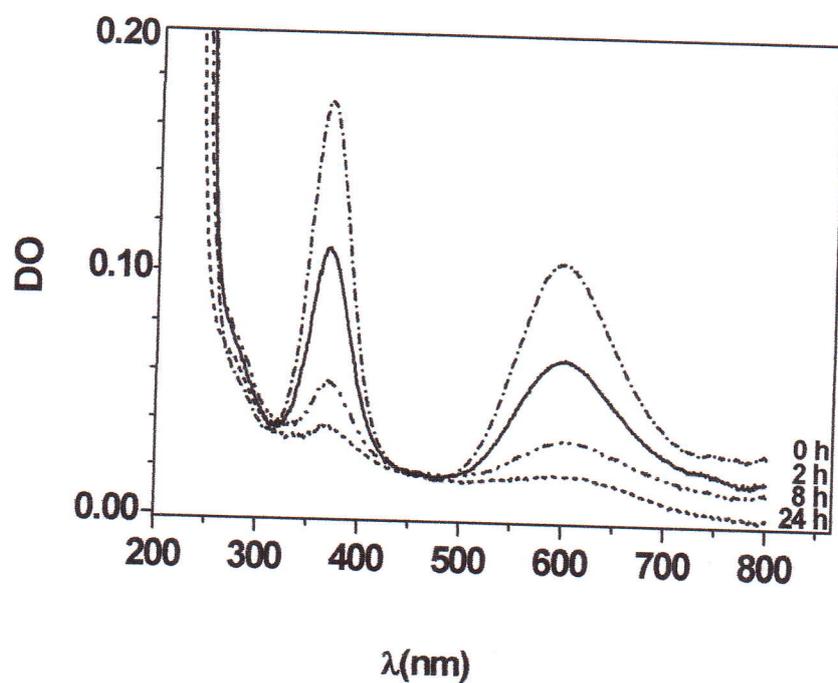


Figure 4 : Spectres UV visible pour divers temps d'impregnation Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%)

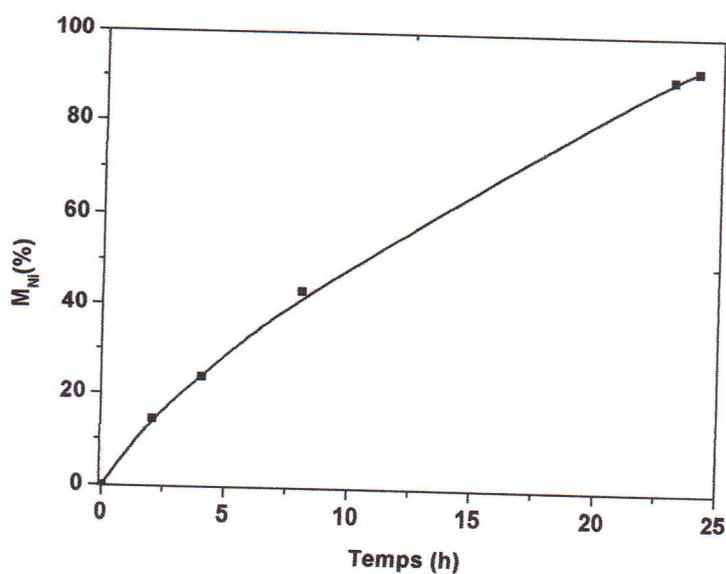


Figure 5 : Variation de la quantité de nickel déposé sur le support en fonction du temps d'impregnation

Les échantillons ont été analysés par DRX (fig.6). Outre la présence de la phase alumine observée en prépondérance, nous avons observé la présence de deux petits pics situés à  $2\theta = 56.90$  et  $65.90$  dans le cas de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans le cas de  $\text{Ni-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous avons observé le même pic situé à  $2\theta = 56.90$  et le second situé à  $2\theta = 34.78$ .

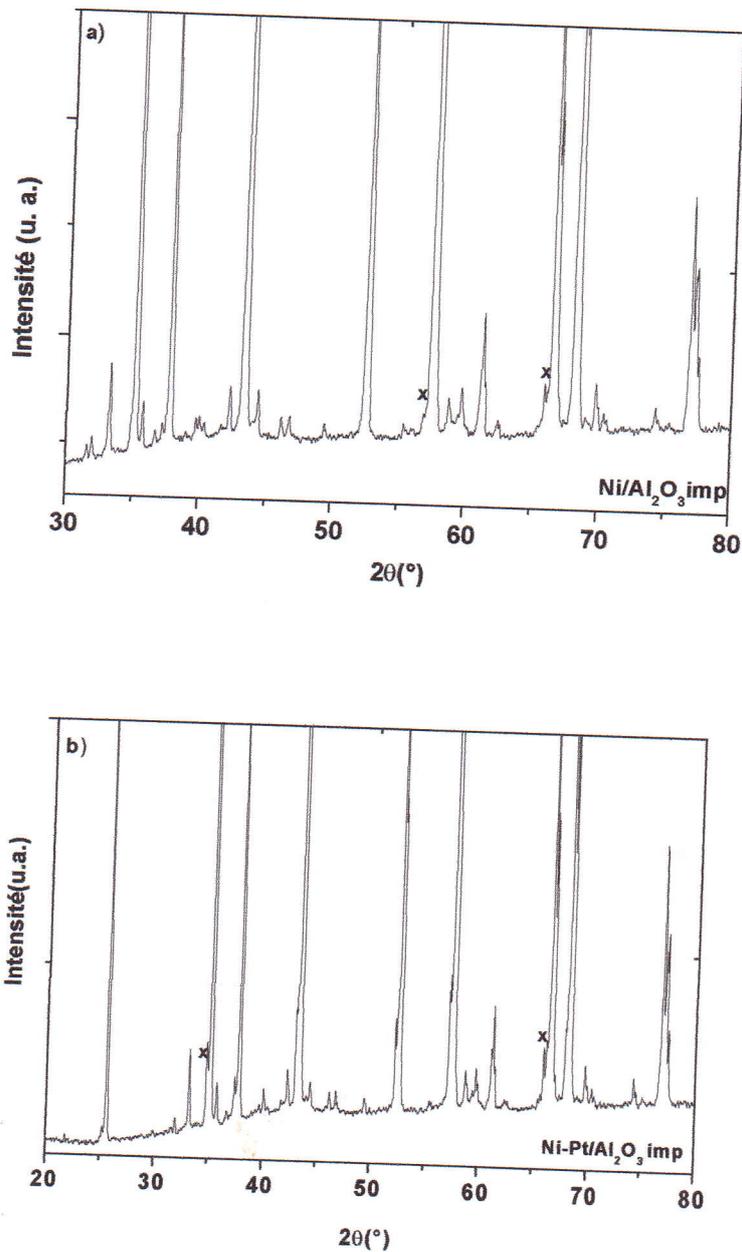
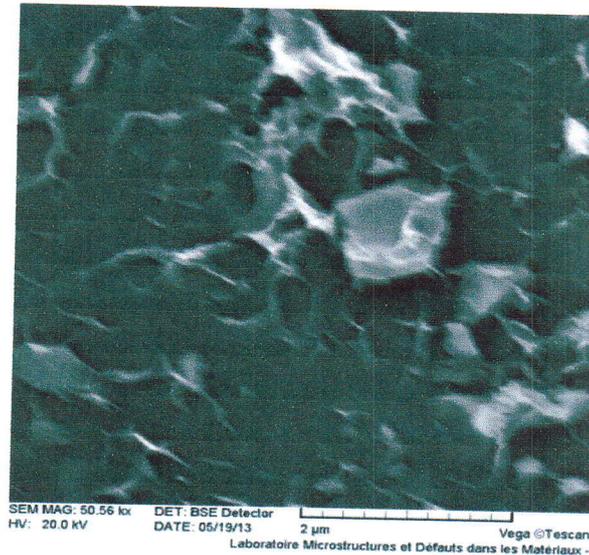


Figure 6 : Spectres DRX des échantillons après imprégnation  
a) ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et b)  $\text{Ni-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )

## II.2. Etape de réduction

### II.2.a. MEB et DRX

La figure 7 représente la micrographie de l'échantillon Ni-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  après réduction. Nous observons la formation d'une nouvelle structure à la surface du support de forme hexagonale



**Figure. 7 :** Micrographie MEB de Ni-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Les spectres DRX des échantillons après réduction sous  $\text{H}_2$  sont représentés par la figure 8, ceux ci montrent la présence dans les deux cas de Ni / $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et Ni-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la présence de deux pics situés à  $2\theta = 51.44$  et  $76.02$ . Ils correspondent à la phase Ni identifiés par les fichiers JCPDS [28].

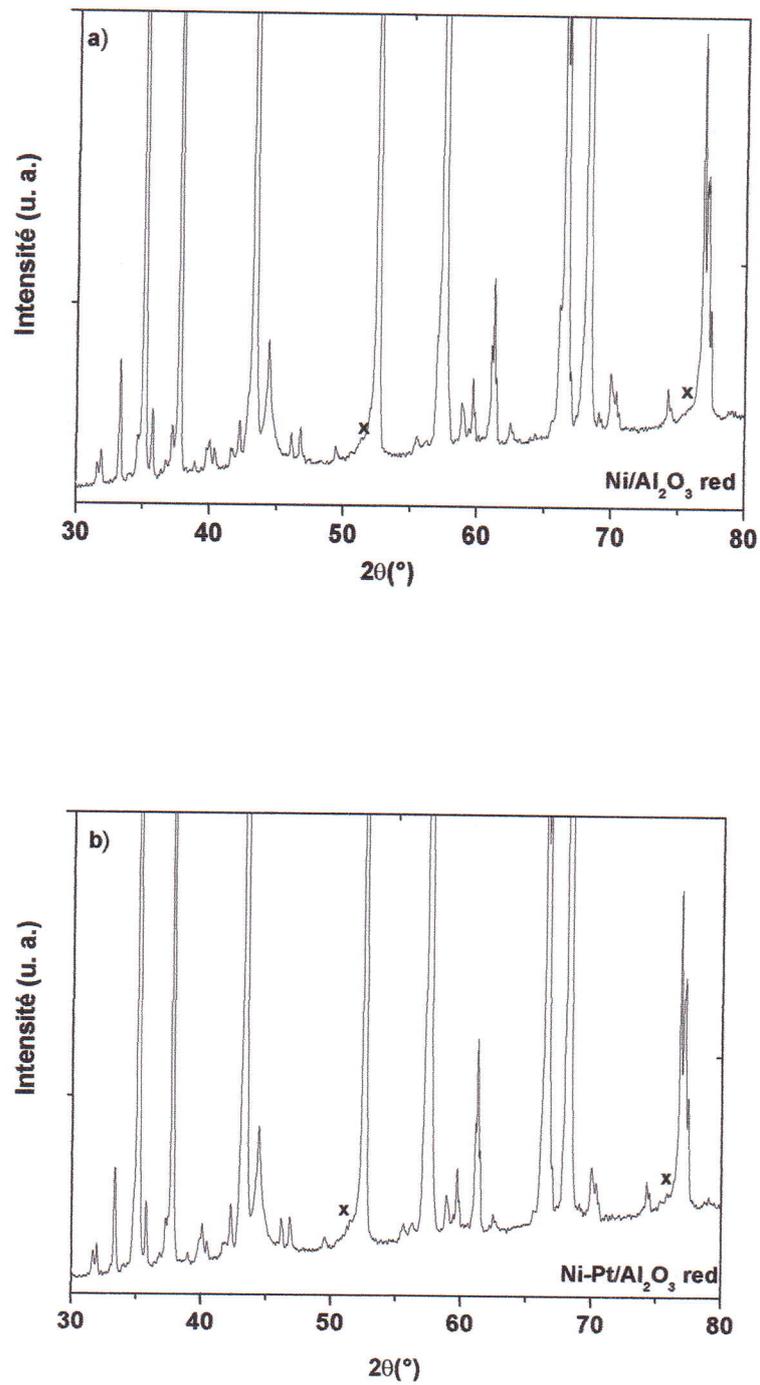
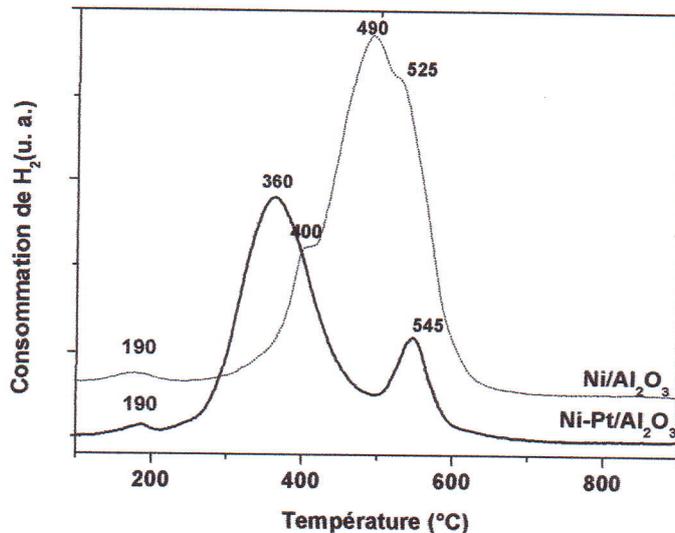


Figure 8: Spectres de diffraction X après réduction  
a)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et b)  $\text{Ni-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

**II.2.b. Réduction en température programmée TPR**

Les profils TPR des deux échantillons sont représenté par la figure 9. Dans le cas du monométallique Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Celui-ci présente un petit pic à basse température situés à 190 °C, attribué à la réduction des particules de l'oxyde de nickel libre. Trois autres pics plus intenses situés à 400, 490 et 525 °C sont attribués à la réduction des phases d'interaction support-métal. Nous n'avons pas observé des pics aux fortes températures (700°C et au delà) ce qui prouve qu'il n'ya pas formation de phases d'interaction forte tel que la phase spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> connue pour être très difficile à réduire.



**Figure 9** : TPR d'hydrogène des échantillons (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Dans le cas du bimétallique Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le profil de TPR présente trois pics. Le premier situé à 190 °C observé déjà dans le cas du monométallique et deux autres pics situés à 360 °C et 545 °C. L'ajout du platine joue en faveur du déplacement des pics vers des températures plus basses, donc vers des phases réductibles plus facilement. Ces phases sont en interaction faible avec le support et connue pour favoriser une bonne dispersion des particules de taille nanométriques à la surface de l'oxyde.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de diffraction X, puisque nous n'avons pas observé les phases d'interaction à cause de la grande dispersion et la petite taille des particules métalliques. NiO non plu n'a pas été observé. Les petits pics de nickel détectés peuvent être liés au premier pic situé à 190°C qui correspond à la réduction de NiO en Ni.

### Conclusion

Ce travail est une étude préliminaire de la préparation de nanoparticules de Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'adsorption du précurseur métallique est étudiée en fonction de temps d'imprégnation par UV visible et pH métrie. La morphologie ainsi que la structure sont étudiés à différents stade de l'élaboration. L'étude par DRX et RTP a permis de mettre en évidence la phase Ni et a suscité la présence des phases d'interaction métal-support. La phase spinelle n'a pas été détectée et l'ajout du platine a favorisé l'obtention de phases plus facilement réductibles à plus basse température.

### RESUME

L'étude des de nickel supportés suscite un très grand intérêt dans divers domaines, notamment en raison de leur importance en catalyse, et particulièrement dans les réactions d'hydrogénation. Les propriétés de ces nanoparticules en général et leur activité catalytique en particulier sont étroitement liées à l'état de dispersion de la phase active sur un support d'oxyde.

Au cours de ce travail, notre but était d'optimiser l'élaboration de nanoparticules de nickel sur support d'oxydes (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pour cela, ces particules ont été préparées par imprégnation des précurseurs par l'oxyde. Les matériaux obtenus sont caractérisés par diverses techniques physico-chimiques (DRX, MEB et RTP).

## Références

- [1] J. F. Le Page. Catalyse de contact. Ed technip (1978).
- [2] C. Minot, La catalyse. Texte de la 236<sup>e</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 23 aout 2000.
- [3] J. Penuelas. Évolution structurale, morphologique et magnétique de nanoparticules de CoPt 23 octobre 2008 UNIVERSITÉ D'ORLÉANS.
- [4] K. Kouachi, S. Menad, S. Tazkrit and O. Cherifi, Stud. Surf. Sci. Catal., 138, 405 (2001).
- [5] J.-S. Choi, K.-Ik. Moon, Y. G. Kim, J.-S. Lee, C.-Hand D. L. Trimm, Catal. Lett., 52, 43 (1998).
- [6] P.K. Gallaher, D.W. Johnson, Thermochem. Acta., 4, 283, (1972).
- [7] Y. Tanaka, T. Takeguchi; R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. A., 279, 59, (2005).
- [8] J. Juan-Juan, M.C. Roman-Martínez, M.J. Illán-Gómez, Applied Catalysis A: General 264 (2004) 169–174].
- [9] J.T. Richardson, R.M. Scates, M.V. Twigg App Cat A: General 267 35–46 (2004)
- [10] J.W.E. Coenen, in: B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), Preparation of Catalysts, vol. II, Elsevier, Amsterdam, 89 (1979).
- [11] S.L. Chen, H.L. Zhang, J. Hu, C. Contescu, J.A. Schwarz, App. Catal. 73 289 (1991).
- [12] J.A. Mieth, J.A. Schwarz, Appl. Catal. 55 (1989) 137.
- [13] Y.-J. Huang, J.A. Schwarz, Appl. Catal. 30 239-255 (1987).
- [14] M. Lo Jacono, M. Schiavello, A. Cimino, J. Phys. Chem. 75, 1044 (1971)
- [15] J.R.H. Ross, M.C.F. Steel, A. Zeini-Isfahani, J. Catal. 52, 280 (1978).
- [16] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, Applied Catalysis A : General 109, 167-179 (1994).
- [17] C. H. Bartholomew, R B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard, Ind. Eng. Chem. Progress. Dev. 20, 296-300 (1981).
- [18] I. Chen, D.W. Shiue, Ind. Eng. Chem. Res. 27 429 (1988).
- [19] I. Zielinski, J. Catal. 76 157 (1982).
- [20] J. Rynkowski, D. Rajska, I. Szyszka, J. R. Grzechowiak, Cat. Today, 90, 1-2, 159-16, (2004).

- [21] G. Li, L. Hu, J; M. Hill App. Cat.A: General 301, 16–24 (2006)
- [22] J.P. Eberhat. Analyse Structurale Et Chimique Des Matériaux. Dunod [1989].
- [23] M. Perrin. Microscopie Electronique A Balayage Microanalyse X Par Sonde Electronique – Note De Cours C.M.E.B.A.
- [24] A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworth Publishers, USA (1987).
- [25] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, Applied Catalysis A : General 109, 167-179 (1994).
- [26] J. F. Le Page, "Catalyse de Contact", Ed. Technip (1978).
- [27] Toebbens, D. M., Stuesser, N., Knorr, K., Mayer, H. M., Lampert, G., Materials Science Forum, Volume 378, page 288,01-070-, (2001).
- [28] Schwartz, k. b., parise, j.b.,prewitt, c.t., shannon, r.d., acta Crystallog., sec.b : structural science, volume 39, page217,01-076- (1983).