

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 8 MAI 1945 GUELMA
FACULTE DES MATHÉMATIQUES DE L'INFORMATIQUE ET DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPÉCIALITÉ : SCIENCES PHYSIQUE

THÈME

**Préparation sous irradiation et propriétés structurales
des nanoalliages Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur Al₂O₃**

Par : SERIDI Fatiha

Devant le jury :

Président :	A. MEDDOUR	Professeur	Université • 8 Mai 1945- Guelma
Rapporteur:	S. CHETTIBI	Professeur	Université • 8 Mai 1945- Guelma
Examineurs:	N. KEGHOUCHE	Professeur	Université les frères Mentouri-Constantine
	A. ROUSTILA	Professeur	Université les frères Mentouri- Constantine

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, j'aimerais exprimer ma profonde reconnaissance envers mon encadreur de thèse Mme S. CHETTIBI, Professeur à l'université 8 Mai 1945- Guelma, qui a su m'accorder sa confiance pour mener ce projet de thèse. Qui malgré les difficultés et les obstacles rencontrés, elle a toujours été présente par ses conseils et son encouragement.

Je tiens à remercier mon jury de s'être déplacé pour participer à cette journée si importante pour moi. Je remercie sincèrement Mr A. Meddour, Professeur et doyen de la faculté des sciences à l'université 8 Mai 1945- Guelma, pour l'honneur qu'il me fait en ayant accepté de juger et présider le jury de ma thèse.

Je remercie chaleureusement et particulièrement Mme N. Keghouche, Professeur à l'université les frères Mentouri- Constantine. Je lui suis extrêmement reconnaissante de m'avoir accueillie dans son équipe et accepté de faire partie de mon jury, pour sa grande disponibilité, son aide et pour l'intérêt scientifique qu'elle a donné à ce travail.

J'exprime également mes remerciements à Mlle. A. ROUSTILA, Prof à l'université les frères Mentouri- Constantine, pour l'honneur qu'elle m'a fait de juger ce travail de thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent à Mme J. BELLONI, Directeur de Recherche, professeur émérite à l'université Paris 11, Veuillez bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour son aide précieuse.

Je tiens à remercier Mme Catherine LOUIS, Directrice de recherche à l'université Paris 6, pour m'avoir assuré les stages de formation afin de réaliser les DRX et les TPR. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers les personnes qui ont particulièrement contribué à ce travail et spécialement: Tahar, pour la préparation des échantillons; Michèle LOURSEAU, pour les expériences d'irradiation; Patricia BEAUNIER, pour la réalisation des clichés en MET et Mohamed BETTAHAR, pour le test catalytique.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes amies Malika et Sabah pour leur amitié inconditionnelle.

Une pensée particulière va vers mes amies Noufa, Ibticem, Leila, Nora, Sabrina et Nora avec qui j'ai passé de bons moments.

Je ne saurais clore cette thèse sans remercier papa et maman qui m'ont soutenu tout au long de ma vie. Ainsi que mes frères Med Ali, Med Salah et ma sœur Fairouz à qui je dois

beaucoup, autant pour la patience qu'elle a su me témoigner, que pour le temps où elle m'a accompagné et supporté.

Je continuerais par une série de dédicaces à toute ma famille et spécialement ma grande mère, ma tante et son fils Sami, ma belle sœur, ma toute petite nièce Saja et ma belle famille.

Mes derniers remerciements sont dédiés à ma petite famille. Je remercie mon mari et mes enfants pour leur patience et leurs encouragements.

Introduction générale	01
CHAPITRE 1: Nanomatériaux : définitions, synthèse, propriétés et applications	05
I.NANOMATÉRIAUX	08
I.1. Nanoparticules métalliques	09
<i>I.1.a. Nanoparticules bimétalliques non alliées</i>	09
<i>I.1.b. Nanoparticules bimétalliques alliées</i>	10
I.2. Effets géométriques et électronique des nanoparticules	12
<i>I.2. a. Effet géométrique</i>	12
<i>I.2. b. Effet électronique</i>	12
II.METHODES DE SYNTHESE DES NANOMATERIAUX	13
II.1.approche top-down	14
<i>II.1.a. Pulvérisation cathodique (sputtering)</i>	14
<i>II.1.b. Implantation ionique</i>	15
<i>II.1.c. Pyrolyse laser</i>	15
<i>II.1.d. Evaporation thermique</i>	15
II.2.approche bottom-up	16
<i>II.2. a. La réduction chimique</i>	18
<i>II.2. b. La Réduction électrochimique</i>	18
<i>II.2. c. La Réduction sonochimique</i>	19
<i>II.2. d. La réduction photochimique</i>	19
<i>II.2. e. La réduction radiolytique</i>	19
III.SYNTHESE RADIOLYTIQUE	19
III.1 la radiolyse de l'eau	20
<i>III.1.a. Mécanisme de la radiolyse de l'eau</i>	20
<i>III.1. b. Le rendement radiolytique</i>	23
III.2 synthèse radiolytique des agrégats monométalliques	23
III.3 synthèse radiolytique des agrégats bimétalliques	25
<i>III.3. a. Clusters en couches "Core-shell"</i>	26
<i>III.3. b. Clusters alliés</i>	26
IV.PROPRIETES ET APPLICATIONS DES NANOPARTICULES	28
IV. 1. Propriétés des nanoparticules	28
<i>IV.1.a. Propriétés optiques</i>	28
<i>IV.1.b. Propriétés magnétiques</i>	30
<i>IV.1.c. Propriétés mécaniques</i>	32
<i>IV.1.d. Propriétés chimiques</i>	33
IV.2. Applications des nanoparticules	33
<i>IV.2.a. Enregistrement magnétique</i>	34
<i>IV.2.b. Electronique et communications</i>	34
<i>IV.2.c. Applications médicales</i>	35
<i>IV.2.d. Catalyse</i>	35
V.CATALYSE DES NANOPARTICULES	35

V.1. Mécanisme de l'acte catalytique	36
V. 2. Catalyseurs supportés	37
<i>V.2. a. Caractéristiques des catalyseurs supportés</i>	38
V.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs	38
V.4. Désactivation des catalyseurs	39
<i>V.4. a. Empoisonnement</i>	39
<i>V.4.b. Encrassement (dépôt de coke)</i>	40
<i>V.4.c. Frittage (sintering)</i>	40
V.5. L'hydrogénation de benzène	40
<i>V.5. a. L'hydrogénation de Benzène</i>	41
<i>V.5. b. Les catalyseurs Ni- Pt</i>	41
CHAPITRE 2: Méthodes de préparation et techniques de caractérisation des échantillons	43
I. ELABORATION DES ECHANTILONS	45
I.1 matériaux et produits chimiques utilisés	45
I.2 critères de choix	45
<i>I.2.a. choix de la méthode de préparation</i>	45
<i>I.2.b. Choix du support</i>	45
<i>I.2.c. Choix du contre-ion du sel de nickel</i>	46
<i>I.2.d. Choix du co-métal</i>	46
<i>I.2.e. Choix de la base : effet du pH</i>	46
I.3 principe de la méthode de préparation	47
<i>I. 3. a. Phase d'imprégnation</i>	47
<i>I. 3.b. Phase de réduction</i>	49
I.4 cinétique d'adsorption des précurseurs métalliques	50
I.5 réduction radiolytique	56
<i>I. 5.a. Dispositif expérimental</i>	56
<i>I.5.b. Mécanisme d'irradiation</i>	57
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	58
II. 1 Diffraction des rayons x	58
II. 2 Réduction en température programmée (RTP)	60
II. 3 Microscopie électronique a balayage (MEB)	60
II. 4 Microscopie électronique en transmission (MET)	61
II. 5 Test catalytique	66
CHAPITRE 3: Etude des nanoalliages Ni-Pt/ Al₂O₃ et Ni-Ce/ Al₂O₃	68
I. ETUDE DU SUPPORT: Al₂O₃	70
I. 1. Introduction	70
I. 2. Propriétés : morphologie et structure	71
II. ETUDE DES NANOALLIAGES Ni-Pt / Al₂O₃	73

II. 1. Etude morphologique MEB	73
<i>II. 1. a. Après H₂ réduction</i>	73
<i>II. 1. b. Après réduction gamma</i>	73
II. 2. Etude structurale DRX	74
<i>II. 1. a. Après imprégnation</i>	74
<i>II. 1. b. Après H₂ réduction</i>	75
<i>II. 1. b. Après réduction gamma</i>	75
II. 3. Etude microscopique MET	78
<i>II. 1. a. Après H₂ réduction</i>	78
<i>II. 1. b. Après réduction gamma</i>	80
II. 4. Etude en réduction de température programmée RTP	83
II. 5. Test catalytique	86
II.6. Conclusion	87
III. ETUDE DES NANOALLIAGES Ni-Ce / Al₂O₃	88
III. 1. Etude morphologique MEB	88
<i>III. 1. a. Après H₂ réduction</i>	88
<i>III. 1. b. Après réduction gamma</i>	88
III. 2. Etude structurale DRX	89
<i>III. 2. a. Après imprégnation</i>	89
<i>III. 2. b. Après H₂ réduction</i>	89
<i>III. 2. c. Après réduction gamma</i>	91
III. 3. Etude microscopique MET	93
<i>III. 1. a. Après H₂ réduction</i>	93
<i>III. 1. b. Après réduction gamma</i>	96
III. 4. Etude en réduction de température programmée RTP	96
III 5. Test catalytique	100
III. 6. Conclusion	100
IV. ETUDE COMPARATIVE DES NANOALLIAGES Ni-Pt et Ni-Ce SUPPORTES SUR Al₂O₃	102
IV. 1. Introduction	102
IV. 2. Etape d'imprégnation	102
IV. 3. Etape de la réduction	103
IV. 4. Structure	103
IV. 5. Morphologie	104
IV. 6. Activité catalytique dans l'hydrogénation de Benzène	105
IV.7.	107
Conclusion	
Conclusion et perspectives	108
Références	111

Introduction Générale

La nanoscience est une perception émergente qui connaît depuis une vingtaine d'années un essor considérable dans divers domaines. Elle vise à étudier et à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle de l'atome. Le développement ultérieur des nanosciences est l'intérêt des petites échelles pour divers domaines tels que la technologie de l'information, l'électronique, la chimie et la physique inspirée par le monde de la biologie.

La nanotechnologie recouvre un grand nombre de domaines technologiques ayant pour dénominateur commun la structure de taille nanométrique. Elle regroupe l'ensemble des techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. La nanotechnologie est donc la formalisation des concepts et des procédés issus des nanosciences.

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des matériaux nouveaux et des propriétés inattendues ont été découvertes qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme), avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles, de la catalyse ou de la mécanique. Parallèlement se sont développées des technologies permettant de façonner, par modulation de la composition ou par usinage à l'échelle nanométrique, des systèmes de matériaux et, de là, d'inventer des dispositifs qui sont la clef du futur en microélectronique et en informatique.

L'objectif donc d'élaborer des nanostructures exploitables a réalisé de grands progrès dans la synthèse de ces matériaux. L'amélioration des procédés de synthèse est un enjeu majeur. Parmi de nombreuses méthodes de synthèse physique et chimique, la réduction radiolytique reste une méthode efficace et prometteuse. La technique d'irradiation est une méthode puissante pour obtenir des nanoparticules métalliques très dispersés, de taille contrôlée et de distribution homogène. Elle permet une réduction et nucléation homogène dans des milieux homos ou hétérogènes. La cinétique de réduction et de croissance est contrôlable par variation du débit de dose ce qui fait de la radiolyse une méthode de synthèse particulièrement adaptée pour la co-réduction des sels métalliques dans des systèmes multi-métalliques.

L'intérêt des matériaux nanostructurés, suivant s'ils sont mono-, bi- ou tridimensionnels, est d'un point de vue fondamental, leur taille réduite, qui leur confère de nouvelles propriétés ou même des propriétés exacerbées par rapport au matériau à l'échelle

macroscopique. Ils ont produit un intérêt scientifique considérable en essayant de comprendre les relations entre l'élaboration, leur structure et propriétés. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées: métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, carbones, polymères,... etc. En particulier, les particules à base de métaux nobles seuls ou en alliage, sont largement utilisées dans les domaines de la chimie fine et de la pétrochimie, pour l'hydrogénation, les réactions de reformage, la conversion de biomasse, le traitement des gaz d'échappement automobile, ou encore la technologie de pile à combustible. Egalement, les éléments de la série des lanthanides présentent une forte réactivité chimique vis-à-vis de différents éléments.

Le but donc de ce travail est de synthétiser des nanoparticules mono et bimétalliques à base de Nickel et déterminer l'effet de l'ajout du co-métal et la méthode de réduction sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Deux matériaux ont été choisis, un métal noble (Platine) et un élément de la série des lanthanides (Cérium). Les nanoparticules ont été préparées par imprégnation avec échange ionique et réduits sous hydrogène ou sous irradiation gamma afin de déterminer l'acte de la méthode de réduction sur la matière.

La thèse se divise en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous décrivons de façon succincte, les différents types des nanomatériaux et leur classification. Ensuite, Nous présentons les méthodes de synthèse des nanoparticules et principalement la synthèse radiolytique. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous exposons un bilan sur les propriétés et les applications des nanoparticules dans les différents domaines technologiques particulièrement la catalyse.

Le deuxième chapitre décrit dans sa première partie le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des différents types de matériaux synthétisés. La seconde partie présente les techniques de caractérisations et les dispositifs expérimentaux utilisés.

Le dernier chapitre décrit et discute les résultats obtenus à partir de l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons. Nous rapportons ainsi l'influence des paramètres de préparation tels que la nature (Pt ou Ce) et la charge du précurseur ainsi que le mode de réduction (réduction sous hydrogène ou par voie radiolytique) sur la structure et la réactivité chimique des échantillons. Il est composé de deux parties, la première comporte l'étude structurale et les performances des nanoparticules Ni-Pt/Al₂O₃ dans la réaction de l'hydrogénation de benzène. La

seconde présente les résultats obtenus de la synthèse et la caractérisation structurale et physicochimique de nanoparticules métalliques à base de Ni-Ce supportées sur l'alumine.

Enfin, une conclusion générale qui résume les résultats obtenus ainsi qu'une comparaison entre les deux types de matériaux obtenus par les différentes voies de réduction.

Chapitre 1

Nanomatériaux Synthèse, Propriétés et Applications

Dans ce chapitre de synthèse bibliographique, nous définissons les nanomatériaux, principalement, les nanoparticules métalliques et leurs catégories. Nous donnons les méthodes d'élaboration en introduisant les principes indispensables à la compréhension de la synthèse radiolytique. Nous terminons par des applications de ces matériaux dans les différents domaines de la technologie principalement la catalyse.

CHAPITRE 1: Nanomatériaux : Synthèse, Propriétés et Applications

I. NANOMATÉRIAUX

I.1. Nanoparticules métalliques

I.1.a. Nanoparticules bimétalliques non alliées

I.1.b. Nanoparticules bimétalliques alliées

I.2. Effets géométriques et électroniques des nanoparticules

I.2. a. Effet géométrique

I.2. b. Effet électronique

II. METHODES DE SYNTHÈSE DES NANOMATÉRIAUX

II.1. Approche Top-down

II.1.a. Pulvérisation cathodique (sputtering)

II.1.b. Implantation ionique

II.1.c. Pyrolyse laser

II.1.d. Évaporation thermique

II.2. Approche Bottom-up

II.2. a. La réduction chimique

II.2. b. La Réduction électrochimique

II.2. c. La Réduction sonochimique

II.2. d. La réduction photochimique

II. 2. e. La réduction radiolytique

III. SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE

III.1. La radiolyse de l'eau

III.1.a. Mécanisme de la radiolyse de l'eau

III.1. b. Le rendement radiolytique

III.2. Synthèse radiolytique des agrégats monométalliques

III.3. Synthèse radiolytique des agrégats bi-métalliques

III.3. a. Clusters en couches "Core-shell"

III.3. b. Clusters alliés

IV. PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES NANOPARTICULES

IV. 1. Propriétés des nanoparticules

IV.1.a. Propriétés optiques

IV.1.b. Propriétés magnétiques

IV.1.c. Propriétés mécaniques

IV.1.d. Propriétés chimiques

IV.2. Applications des nanoparticules

IV.2.a. Enregistrement magnétique

IV.2.b. Electronique et communications

IV.2.c. Applications médicales

IV.2.d. Catalyse

V.CATALYSE DES NANOPARTICULES

V.1. Mécanisme de l'acte catalytique

V. 2. Catalyseurs supportés

V.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs

V.4. Désactivation des catalyseurs

V.4. a. Empoisonnement

V.4.b. Encrassement (dépôt de coke)

V.4.c. Frittage (sintering)

V.5. L'hydrogénation de Benzène

V.5. a. L'hydrogénation de Benzène.

V.5. b. Catalyseurs Ni- Pt.

I. NANOMATÉRIAUX

La notion de nanomatériaux conduit à la définition du système nanométrique qui considère le domaine de dimension compris entre 1 et 100 nm. L'état nanométrique est un état intermédiaire entre les molécules et le matériau à l'état solide.

Les nanomatériaux sont des édifices dont au moins une de leurs dimensions est dans le domaine nanométrique. Ils ont des applications étendues dans la nanotechnologie, et présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. Diverses classifications ont été proposées pour les nanomatériaux fondées sur la dimensionnalité ou selon les phases nanométriques présentes dans le système.

Selon Siegel [1], les matériaux nanostructurés sont classés selon leur dimension (*fig. I. 1*). Les nanostructures à 0 D sont des systèmes dans lesquels toutes leurs dimensions se situent dans l'échelle nanométrique (ex : les clusters et les filaments) tandis que les nanostructures à 1 D ont une des dimensions supérieure à 100 nm tels que les nanotubes et les nanofils.

Les nanostructures à 2 D dans lesquelles deux dimensions ne sont pas confinées à l'échelle du nanomètre. Elles comprennent les nanofilms, les nanocouches et les nanorevêtements. Les nanostructures 3 D se présentent sous forme de matériaux tridimensionnels tels que les nanocéramiques et les nanocomposites.

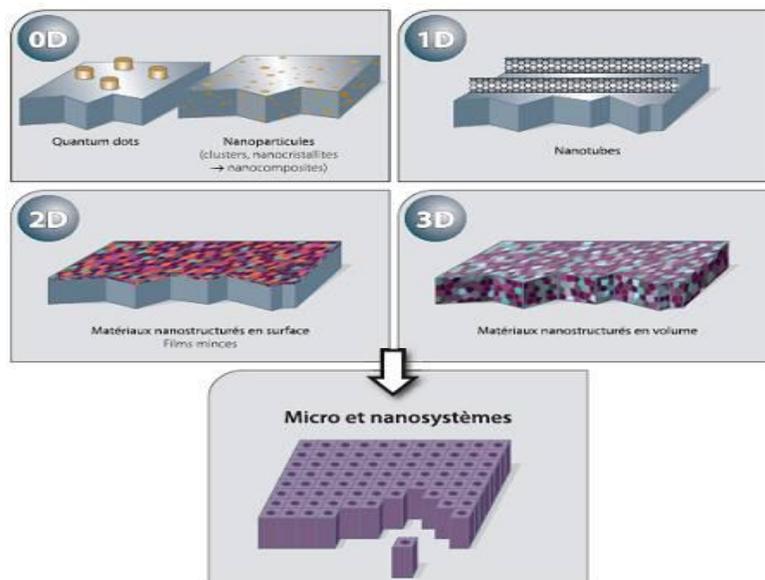


Figure I. 1 : classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité [1].

Nihara [2], suggère des nanocomposites se répartissant selon la distribution de la phase nanométrique sur la matrice. Généralement, celle-ci n'est pas à l'échelle nanométrique et contient des particules à l'intérieur, alors que la phase nanométrique est distribuée en une phase majoritaire micrométrique, le composite est dit de types intragranulaire. Si ces particules nanométriques se situent dans la zone de joints de grains, les composites sont de type intergranulaire. Il y a aussi des nanocomposites mixtes qui contiennent à la fois des particules intra et intergranulaires.

D'après Gleiter[3], la classification des nanomatériaux est selon leur composition chimique et la dimension des cristallites. Au moins une des dimensions des constituants dont la taille est inférieure à 50 nm et environ 50% des atomes sont dans les joints de grains.

I.1. Nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont des amas d'atomes ou de molécules dont la taille est inférieure à 100 nm se présentant sous la forme d'une phase métallique. Une particulière attention a été concentrée sur les systèmes bi-métalliques du fait de leurs propriétés exceptionnelles soient électroniques, optiques, catalytiques, magnétiques, ... etc. qui diffèrent remarquablement de celles des structures mono-métalliques.

Les nanoparticules bimétalliques sont formées par l'incorporation de deux métaux dans un système. Leurs structures peuvent avoir différentes distributions atomiques qu'on peut classer en deux catégories : alliés et non alliés.

Les particules alliées peuvent adopter un alliage ou une structure intermétallique tandis que les particules non-alliées forment des clusters (regroupement d'atomes d'un métal) ou de structure core-shell [4].

I.1.a. Nanoparticules bimétalliques non alliées

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

Différentes structures de particules bimétalliques non-alliées ont été rapportées [4]. Parmi celles-ci se trouvent celles qui présentent les structures core-shell, aléatoire, séparées morphologies grappe-grappe. Certaines de ces structures sont illustrées sur la figure I.2.

fonction du rayon de la particule donne une bonne description de l'effet d'alliage. Comme le montre la figure I. 3, l'énergie libre des alliages est inférieure à celle de monométallique.

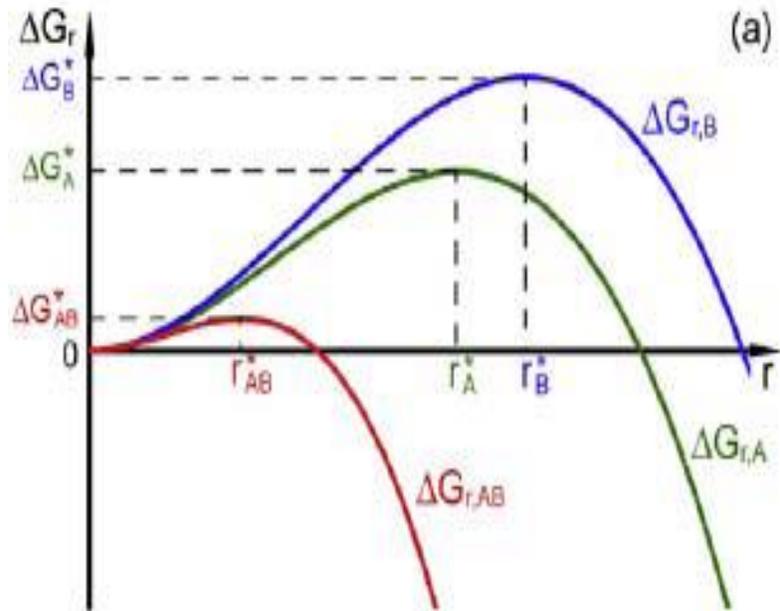
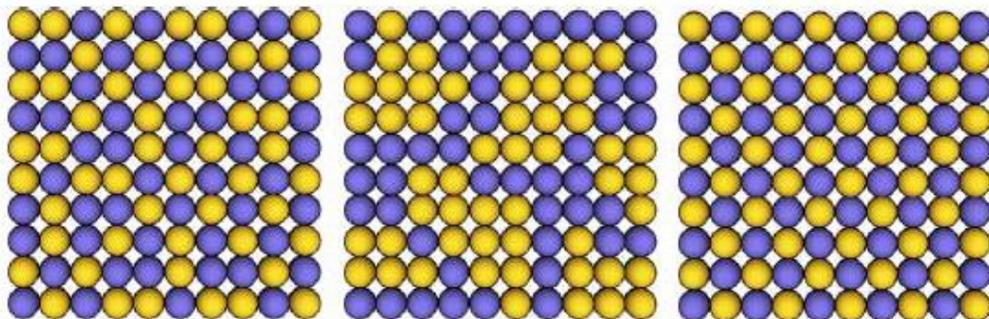


Figure I. 3: Représentation graphique de l'excès global de l'énergie libre de Gibbs, ΔG_r , en fonction de la taille de cluster r pour les alliages et les monométallique correspondants [5].

Les alliages peuvent également être classés en fonction de leur ordre cristallin. Trois structures différents sont connus : aléatoires, alliages en cluster et ordonné (fig. I. 4).



(a)

(b)

(c)

Figure I. 4: Représentation schématique des trois types d'alliages (a) aléatoire, (b) en cluster et (c) ordonné [5].

I.2. Effets géométrique et électronique des nanoparticules

La taille et la composition des nanoparticules entraînent des modifications dans leurs structures et propriétés qui peuvent être radicalement différentes de celles des matériaux massifs. Deux effets sont à l'origine: effet géométrique et effet électronique.

I.2. a. Effet géométrique

L'effet géométrique est lié aux changements structuraux comme l'apparition d'un arrangement ordonné des partenaires en surface (structures) et/ ou de reconstruction de surface [7].

Les nanoparticules ont une forte proportion des atomes en surface par rapport au volume. Pour que le système soit dans son état énergétique favorable, il en résulte des changements de structures.

Parfois les différentes contraintes énergétiques font apparaître des structures cristallines inhabituelles dépendantes du métal considéré tels que l'icosaèdre, la forme d'équilibre pour quelques centaines d'atomes du cuivre et d'argent, et la forme cubo-octaédrique, la plus stable pour des dizaines d'atomes du Pd, Pt ou Au [8].

I.2. b. Effet électronique

Dans les matériaux massifs, les niveaux d'énergie électronique sont répartis dans des bandes d'énergie appelées la bande de valence et la bande de conduction. Pour les matériaux conducteurs, la bande de valence est confondue avec la bande de conduction. Quant aux matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap d'énergie important (bande interdite) [9, 10].

La réduction de la taille du matériau à l'échelle nanométrique influe directement sur la structure de bande d'énergie conduisant à un confinement quantique des électrons. Par ailleurs, les bandes d'énergie deviennent plus éloignées dans certains cas, tandis que dans d'autres cas, elles sont plus étroites que celles dans le matériau massif.

La réduction de taille des particules métalliques conduit à la perte de leur caractère conducteur. Cette réduction de taille est due au confinement des particules élémentaires induisant des comportements nouveaux, appelés effets quantiques de taille. Le changement radical des propriétés électroniques aboutissant à l'apparition d'une transition métal-isolant.

Dans un atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie distincts. L'énergie des électrons de conduction est bien différente de celle des électrons de valence, le comportement est estimé isolant (Figure I. 5).

Au fur et à mesure que le nombre d'atomes augmente dans une structure, les niveaux énergétiques des électrons ne sont pas strictement équivalents, ils sont légèrement déplacés créant des niveaux d'énergie très voisins ce qui forme des bandes d'énergie dans la nanoparticule.

La multiplication des niveaux d'énergie diminue l'écart énergétique entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) conférant au système un caractère conducteur et par conséquent une transition vers l'état métallique.

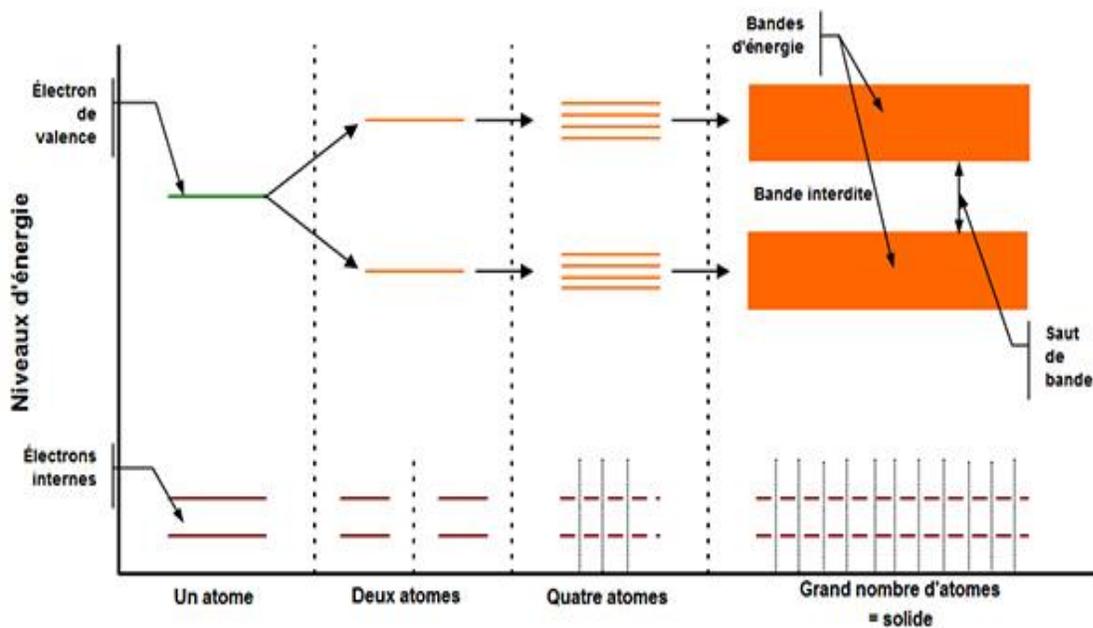


Figure I. 5 : Schéma simplifié de l'évolution des niveaux d'énergie avec l'augmentation du nombre d'atomes [12].

II. METHODES DE SYNTHÈSE DES NANOMATERIAUX

Les techniques de synthèse des nanomatériaux ont connu un développement très important répondant aux exigences de la nanotechnologie. Plusieurs paramètres doivent être maîtrisés: la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des particules dispersées. De nombreuses méthodes sont regroupées dans deux approches différentes; «top-down» et «bottom-up»(fig. I. 6).

Les méthodes physiques utilisent la voie descendante dites « top-down », qui consiste à fractionner le matériau massif en agrégat de taille nanométrique.

Les méthodes chimiques dites « bottom-up » par voie ascendante, qui repose sur l'assemblage des atomes pour former des nanoparticules.

II.1.Approche top-down

Les techniques basées sur l'approche top-down reposent sur la structuration d'un matériau initial en un composé de taille nanométrique. Cette structuration peut être accompagnée d'un déplacement de matière entre une source et un support, ou se produire directement à la surface du produit final.

Dans le paragraphe qui suit nous citons les méthodes physiques les plus connues tels que: le dépôt physique en phase vapeur, en particulier la pulvérisation cathodique, l'implantation ionique, la pyrolyse laser et l'évaporation thermique.

La méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD) est une technique de dépôt sous vide utilisée pour les revêtements de surface, elle est aussi appliquée à l'élaboration de nanostructures et en particulier de matériaux nanostructurés en surface.

Cette méthode repose sur la condensation de particules en phase vapeur éjectées d'un matériau massif à la surface d'un support. Le matériau à déposer (matériau cible ou matériau source) est placé dans un environnement suffisamment énergétique pour que des particules puissent s'échapper de sa surface sous forme de vapeurs composées d'ions ou de molécules. A proximité de cette source se trouve le support sur lequel sera réalisé le dépôt, dont la température est suffisamment basse pour évacuer l'énergie des particules incidentes et provoquer leur condensation. Ces réactions se déroulent généralement sous vide poussé, afin que les particules provenant du matériau source ne soient pas diffusées par des atomes d'une autre phase gazeuse, ou ne réagissent pas chimiquement avec d'autres espèces. La PVD entraîne généralement la perte d'une quantité significative de la matière initiale lors de l'élaboration.

Le procédé PVD regroupe de nombreuses techniques de dépôt.

II.1.a. Pulvérisation cathodique (sputtering)

La technique de pulvérisation cathodique est basée sur l'ionisation d'un plasma (de gaz inerte ou réactif) sous faible pression; les ions formant ce gaz sont accélérés sous l'action d'un champ électrique et vont percuter une cible constituée du matériau choisi. Les ions assez lourds et énergétiques du gaz arrachent des atomes à la cible qui vont ensuite se condenser sur un substrat. Le substrat est maintenu à une certaine température T qui détermine la vitesse de mobilité des atomes sur la surface et contrôle leur arrangement.

Cette méthode permet d'évaporer des matériaux à haute température de fusion et d'obtenir un flux guidé des particules évaporées, permettant ainsi des dépôts uniformes et de dimensions contrôlées.

Elle permet la synthèse et le dépôt de nanoparticules qui peuvent être monométalliques et également bimétalliques (par exemple des alliages ou structures composites cœur-coquille) [12, 13].

II.1.b. Implantation ionique

L'implantation ionique est une méthode puissante et largement utilisée pour élaborer des nanoparticules piégées dans une matrice. Cette technique consiste à bombarder un matériau cible par des ions accélérés à forte énergie (10- 100 KeV). Les ions accélérés sont projetés sur la cible dont la température peut être contrôlée. Elle permet la synthèse de nouveaux matériaux en introduisant des espèces chimiques dans des substrats divers. A de fortes énergies, les faisceaux d'ions peuvent induire des modifications structurales.

Cette technique d'élaboration de nanoparticules présente un attrait particulier car elle permet de contrôler divers paramètres telles que la profondeur de l'espèce implantée par rapport à la surface et la quantité de l'espèce introduite en agissant sur l'énergie d'accélération des ions et le courant ionique et sa durée d'exposition au faisceau.

II.1.c. Pyrolyse laser

Le principe de la pyrolyse laser est fondé sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles sont collectées.

Cette méthode permet la synthèse d'une grande variété de poudres nanométriques, elle est distinguée par son efficacité de produire des particules de 15 à 20 nm. Parmi ces avantages, on peut citer aussi la grande pureté chimique des produits, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation.

II.1.d. Evaporation thermique

Cette méthode consiste à évaporer une cible métallique par chauffage puis à condenser la vapeur métallique sous pression de gaz inerte afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées.

Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer. Le Fe, Ni, Co, Cu s'évaporent par chauffage radiatif (1 200°C) et inductif (2 000°C). D'autres matériaux tels que les métaux réfractaires nécessitent des modes de chauffage plus puissants: chauffage par bombardement électronique (3 000°C), chauffage par plasma inductif ou/et couplé avec l'arc électrique (3 000°C à 14 000°C).

Les nanopoudres seront obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique, assurant la formation d'une grande population de particules, puis limitant leur croissance. La difficulté de cette technique est le contrôle de la taille nanométrique.

II.2.Approche bottom-up

Plusieurs procédés peuvent être inclus sous la nomination approche bottom up tels que la technique sol-gel en milieu colloïdal, qui permet la production des nanomatériaux à partir de solutions colloïdales, et le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition), une réaction en phase vapeur qui repose sur une réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et la surface du substrat à recouvrir. D'autres techniques, que nous décrivons dans le paragraphe qui suit, sont basées sur des réactions en milieu liquide.

La synthèse en milieu liquide est réalisée à partir de la mise en solution de précurseurs métalliques, tels des sels métalliques ou de complexes organométalliques, pour la formation des nanoparticules. Les ions métalliques seront ensuite réduits pour avoir des métaux à des valences nulles. La réduction se fait soit par un réactif chimique possédant des propriétés de donneur d'électrons, soit par une cathode, soit par des électrons et des radicaux libres générés par l'absorption de photons ou de rayonnements ionisants.

Contrairement à d'autres techniques ce processus permet d'obtenir des nanoparticules par des processus de nucléation et de croissance à partir d'atomes isolés.

La nucléation consiste à former des germes d'une taille critique au cours d'une première étape, ces particules seront ensuite incorporer dans une deuxième solution ionique afin de les faire croître pour développer des nanoparticules (la croissance).

Ces deux étapes d'élaboration (nucléation et croissance) déterminent la forme et la taille des nanoparticules finales par le contrôle de la quantité des germes et du taux du sel métallique. Différentes formes ont été produites telles que des nanoprismes à base triangulaire, icosaèdres [14, 15] ou de nanocylindres [16].

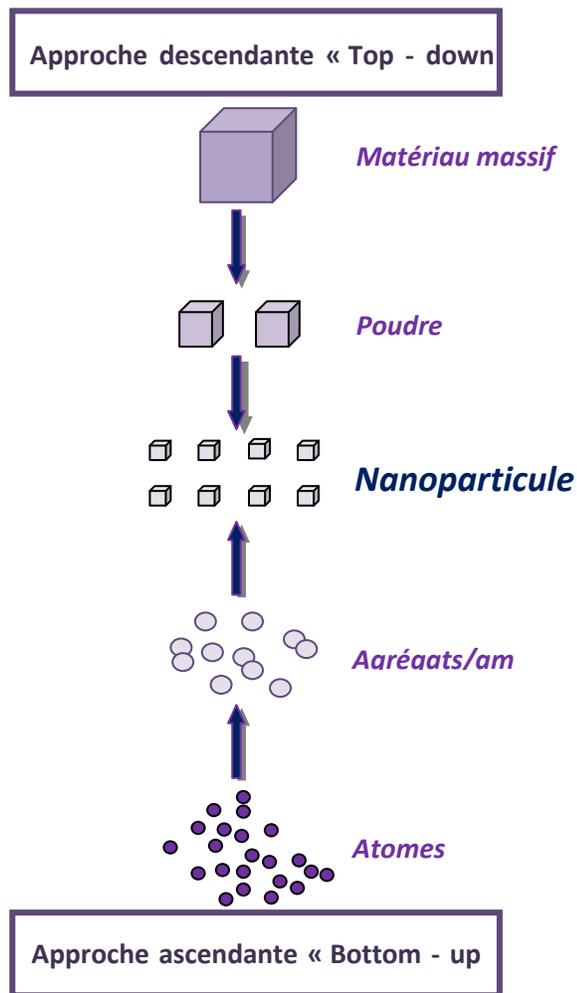


Figure 1. 6: Principales voies de synthèse des nanoparticules
(Approche ascendante et approche descendante).

Le contrôle de la distribution de taille des nanoparticules formées par réduction chimique nécessite de stopper la croissance de chaque particule au même point. Dans ce but, des agents encapsulant tels que les surfactants et les polymères sont employés. Les surfactants sont des molécules comportant une partie fortement miscible dans le milieu réactionnel et une partie non miscible dans le milieu réactionnel. Au cours de la synthèse des nanoparticules métalliques, la partie non miscible du surfactant va englober la particule et ainsi limiter sa croissance et éviter l'agglomération en solution en stabilisant la particule dans le milieu par effet stérique (création

d'une barrière de protection empêchant le contact entre particules) ou électrostatique (formation d'une couche de charges de surface). Parmi les encapsulants les plus utilisés, nous citons par exemple le polyvinylepyrrolidone (*PVP*) [17] et l'alcool polyvinylique (*PVA*) [18].

Une des techniques d'élaboration en milieu liquide consiste à imprégner un support solide mésoporeux avec une solution ionique de sel ou de complexe métallique. Le terme imprégnation dénote un procédé par lequel un certain volume d'une solution contenant un ou plusieurs composés est adsorbé dans les pores d'un oxyde. Deux procédures d'imprégnation peuvent être distinguées: imprégnation séquentielle et co-imprégnation. L'imprégnation séquentielle aura lieu lorsque deux ou plusieurs composants actifs sont introduites de manière successive. Le séchage et souvent la calcination ont lieu entre les imprégnations. La co-imprégnation où les précurseurs métalliques sont incorporés simultanément dans la solution. Elle consiste alors à la mise en contact d'un solide avec un liquide contenant les composants devant être déposés sur sa surface. L'étape après imprégnation consiste à réduire la solution emprisonnée dans les pores à l'aide de différentes méthodes de réduction. La réduction peut se faire par réduction chimique ou par la production d'espèces réductrices telles que des radicaux ou des électrons par photolyse, sonochimie ou radiolyse.

II.2. a. La réduction chimique

La réduction chimique est réalisée par l'ajout d'un agent chimique réducteur à une solution ionique. Parmi les agents réducteurs utilisés nous citons: le tétrahydroborate de sodium borohydrure de sodium (NaBH_4) [19], l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) [20] et l'hydrazine N_2H_4 [21]...etc. d'autres agents réducteurs en phase gazeuse tels que le dihydrogène H_2 [22, 23], le monoxyde de carbone CO ou le diborane (B_2H_6) [24].

II.2. b. La Réduction électrochimique

La synthèse de nanoparticules par électrochimie est attribuée à Reetz et Helbig (1994) pour le développement de la technique de production des colloïdes de palladium. Le principe de cette méthode consiste à la réduction des sels métalliques au contact d'une électrode en imposant un potentiel réducteur. La différence de potentiel appliquée doit être inférieure au potentiel au repos du métal (le potentiel que prend spontanément une électrode en l'absence d'un courant externe).

La réduction électrochimique commence par la dissolution oxydative d'un métal à déposé constituant l'anode qui entraîne la formation des ions métalliques. Après avoir migrés vers la cathode (substrat), les ions métalliques vont par la suite être réduits en atomes à la cathode.

Plusieurs facteurs contrôlent la taille des nanoparticules produites tels que l'intensité du courant, la distance entre les électrodes, le temps de réaction, la température et la polarité du solvant [25].

II.2. c. La Réduction sonochimique

La méthode sonochimique décrit les processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie acoustique apportée par des ondes **ultrasoniques** [26]. Les transformations physico-chimiques ne sont pas dues à une interaction directe entre l'onde ultrasonore et les molécules mais au phénomène de cavitation (bulle) acoustique. Durant la cavitation, l'effondrement de la bulle engendre un échauffement local (5000 K) et une augmentation de pression de l'ordre de 1000 atmosphères permettant des réactions chimiques de très haute énergie [27].

II.2. d. La réduction photochimique

La réduction de nanoparticules métalliques par photochimie est basée sur l'utilisation d'une solution ionique de sels ou complexes métalliques exposée à un rayonnement électromagnétique qui va initier la réduction des ions métalliques et leur transformation en nanoparticules. L'exposition à des photons du spectre UV-visible permet la création de radicaux réducteurs [28, 29].

II.2. e. La réduction radiolytique

La synthèse radiolytique est une méthode particulière et puissante qui permet la réduction des solutions sous l'action d'un rayonnement ionisant de forte énergie. Parmi ses avantages la nucléation homogène dans le milieu réactionnel et l'obtention de particules de taille homogènes et de structures contrôlables. Elle ne nécessite ni réactif ni encapsulant et s'effectue à température ambiante. La partie suivante est consacrée à la description de cette méthode que nous avons utilisée pour la réduction de nos échantillons

III. SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE

La radiolyse ou la réduction d'un sel métallique sous l'effet d'un rayonnement ionisant de fortes énergies (X , γ ou e^- accéléré) est l'interaction de ce rayonnement avec la matière. Elle représente

l'ensemble des transformations chimiques rétablie dans la matière par l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant.

La synthèse radiolytique consiste à irradier un solvant contenant un soluté. Du fait de sa quantité majoritaire, la radiolyse s'exerce sur le solvant et est négligeable sur le soluté. Les radicaux libres et les électrons solvatés formés lors de la radiolyse du solvant permettent la réduction des sels métalliques solubilisés dans le solvant.

Il existe deux régimes d'irradiation;

- Radiolyse gamma (dite continue ou stationnaire) où les rayons gamma issus de sources radioactives (exemple ^{60}Co , $E = 1 \text{ MeV}$) forment des espèces radicalaires à l'état quasi-stationnaire.
- La radiolyse pulsée se déroule dans un temps très court où la source délivre une dose importante dans un intervalle de temps très court. La radiolyse pulsée est une technique développée pour étudier les processus rapides en solution.

III.1. La radiolyse de l'eau

Le bombardement des molécules d'eau par un rayonnement ionisant provoque des modifications chimiques. Le rayonnement conduit à la décomposition de l'eau donnant des produits réduits et des produits oxydés rétablissant ainsi l'équilibre chimique global. La radiolyse de l'eau peut être écrite sous la forme suivante:



III.1.a. Mécanisme de la radiolyse de l'eau

Le **Tableau I. 1** résume l'ensemble du mécanisme réactionnel de la radiolyse de l'eau, les trois étapes temporelles.

Étape physique

L'étape physique correspond aux phénomènes de transfert de l'énergie du faisceau ionisant incident au système chimique. Ce stade est réalisé en une durée de 10^{-15} s après l'interaction initiale de rayonnement ionisant avec l'eau. L'absorption des rayons γ par l'eau conduit à la formation de molécules d'eau excitées (H_2O^*) (**I. 2**), des molécules d'eau ionisées (H_2O^+) et sous-excitations des électrons (\bar{e}) (**I. 3**).

Certains électrons éjectés au cours de la première ionisation possèdent une énergie suffisante afin de conduire à l'ionisation ou l'excitation d'autres molécules d'eau.

Étape physico-chimique

Lors de la phase physico-chimique (10^{-12} s), de nombreux processus se produisent, y compris la réaction ion-molécule (**I. 4**), la relaxation dissociative (**I. 6**), auto-ionisation des états excités, thermalisation et solvatation des électrons (**I. 7, I. 8**), la diffusion de trou, etc. Cette étape englobe les réactions chimiques aboutissant à l'établissement d'un équilibre thermodynamique.

L'ion H_2O^+ , produit de l'étape physique, n'est pas stable et réagit rapidement avec une autre molécule d'eau pour donner le radical OH^\bullet et un ion hydronium H_3O^+ (**I. 4**). Le cation H_2O^+ peut également réagir avec un électron énergétique pour former une molécule d'eau excitée (**I. 5**).

La molécule d'eau excitée, H_2O^* , subit une désexcitation par dissociation homolytique pour conduire à la formation des radicaux H^\bullet et de OH^\bullet (**I. 6**).

L'électron secondaire éjecté lors de la première ionisation perd son énergie cinétique par collision avec des molécules d'eau qui leur transfèrent son énergie. Ce processus provoque la thermalisation (**I. 7**), puis dans un second temps sa solvatation (hydratation) lorsque les molécules voisines s'orientent autour de lui (**I. 8**).

Étape chimique

Étape chimique hétérogène

Les espèces radiolytiques produites lors de l'étape physico-chimiques (\bar{e}_{aq} , H_3O^+ , H^\bullet , OH^\bullet), ne sont pas réparties de manière homogène dans le milieu, elles sont encore localisées à l'intérieur des zones hétérogènes appelées grappes. Celles-ci sont de petits volumes jalonnant la trajectoire d'un électron rapide, elles contiennent chacune une ou deux paires d'ions et de une à trois molécules excitées. Dans l'étape hétérogène, les réactions sont alors intra-grappes.

Dans les grappes, les radicaux libres (H^\bullet , OH^\bullet , \bar{e}_{aq}) disparaissent partiellement par des réactions de dimérisation radicalaire (**I. 9 et I. 10**) et de recombinaisons (**I.11 à I.14**).

Ces réactions conduisent à la formation des espèces radicalaires et molaires appelées « espèces primaires », principalement, H_2O_2 , H_2 , OH^\bullet , H_3O^+ , OH^\bullet , H^\bullet et \bar{e}_{aq} .

Etape	Temps (s)	Réactions
PHYSIQUE	10^{-15}	Excitation ou ionisation $H_2O \rightarrow H_2O^*(I. 2)$ $H_2O \rightarrow H_2O^+ + \bar{e}(I. 3)$
PHYSICO- CHIMIQUE	10^{-12}	Réaction ion-molécule $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^*(I. 4)$
		$H_2O^+ + \bar{e} \rightarrow H_2O^*(I. 5)$
		Déexcitation par dissociation $H_2O^* \rightarrow H^* + OH^*(I. 6)$
		Thermalisation de l'électron $\bar{e} \rightarrow e_{th}^-(I. 7)$ Solvatation de l'électron $e_{th}^- \rightarrow e_{aq}^-(I. 8)$
CHIMIQUE	10^{-12}	Stade non homogène (réactions intragrappes): <i>*Dimérisation:</i> $H^* + H^* \rightarrow H_2(I. 9)$ $OH^* + OH^* \rightarrow H_2O_2(I. 10)$ <i>*Recombinaisons:</i> $H^* + OH^* \rightarrow H_2O(I. 11)$ $e_{aq}^- + OH^* \rightarrow OH^-(I. 12)$ $e_{aq}^- + e_{aq}^- + 2 H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-(I. 13)$ $e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H^* + H_2O(I. 14)$
	10^{-6}	Stade homogène (réactions après diffusion): $S + e_{aq}^-(ou H^*) \rightarrow S^-(I. 15)$ $S + OH^* \rightarrow S^+ + OH^-(I. 16)$

Tableau I. 1: Processus de la radiolyse de l'eau.

Étape chimique homogène

Ces espèces diffusent ensuite uniformément dans le milieu et continuent à réagir selon les réactions de l'étape hétérogène (réactions inter-grappes). Elles peuvent réagir soit entre elles, soit avec un soluté potentiellement présent dans la solution (**I.15 et I.16**). La diffusion a tendance à homogénéiser la répartition des espèces primaires.

Cette étape, se produisant entre 10^{-12} - 10^{-6} s, consiste en la diffusion et réactions des espèces radiolytiques aboutissant à la formation des espèces plus stables et le rétablissement d'un équilibre chimique.

III.1. b. Le rendement radiolytique:

Le rendement radiolytique G est défini comme étant le nombre de moles formées ou disparues par unité de dose d'énergie absorbée dans un même volume de solution. Il dépend de différents paramètres tels que le transfert d'énergie linéique (TEL), le pH et la concentration en solution. La dose d'énergie absorbée est exprimée en Gray = 1 Joule et le rendement est mesuré en mol.J⁻¹. Le transfert d'énergie linéique est la perte d'énergie que subit la particule ionisante le long de sa trace.

Le rendement de la radiolyse de l'eau est donné par la relation suivante:

$$G_{H_2O} = G_{H\cdot} + G_{e^-_{aq}} + G_{H_3O^+} + G_{OH\cdot} + G_{H_2} + G_{H_2O_2} \quad (\mathbf{I. 17})$$

III.2. Synthèse radiolytique des agrégats monométalliques

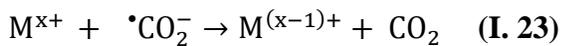
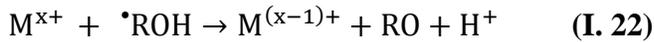
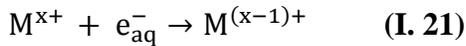
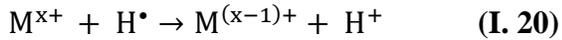
Lors de l'irradiation de la solution contenant ces ions métalliques, des espèces réductrices se forment de la radiolyse du solvant, ce qui évite l'ajout des agents réducteurs.

Les espèces réductrices issues de la radiolyse du solvant, généralement l'eau, sont l'électron solvaté e^-_{aq} , et le radical $H\cdot$. Ce sont des réducteurs très forts, ils peuvent réduire facilement des métaux difficilement réductibles par d'autres voies tels que le nickel, le cobalt...etc. Leurs potentiels redox sont extrêmement négatifs -2,87 et -2,3V/ENH respectivement [30].

En parallèle, des espèces oxydantes sont également formées, lors de la radiolyse de l'eau, tels que $OH\cdot$ et H_2O_2 . Pour empêcher l'oxydation en retour des atomes et des ions, il est indispensable d'ajouter à la solution des capteurs de radicaux, tels que l'ion formiate HCO_2^- et les alcools primaires et secondaires RHOH (ex: 2-propanol). Cette capture conduit à la transformation des radicaux OH en radicaux secondaires $\cdot ROH$ aussi réducteurs que les atomes primaires $H\cdot$ [31].



Les électrons solvatés et les radicaux peuvent réduire facilement les ions métalliques selon les réactions suivantes:



Après une succession de réactions incluant la dismutation, les ions mono ou polyvalents se réduisent jusqu'à la valence zéro. Les atomes ainsi réduits peuvent dimériser et s'associer à chaque rencontre. Ensuite, les agrégats formés précédemment coalescent progressivement vers des clusters de nucléarité croissante.

La Figure I. 7 résume l'ensemble des processus suivi lors de la synthèse radiolytique des nanoparticules métalliques.

Pour protéger les atomes de la corrosion par des protons H_3O^+ , le milieu du travail doit être le plus basique possible.

Dans le cas où la solution ionique contient un support, les ions métalliques diffusent dans les pores et s'adsorbent à la surface. Le rayonnement ionisant pénètre dans tout le support et forme des atomes fortement fixés à la surface. La coalescence des atomes vers des clusters est ainsi limitée à l'intérieur des pores de structures.

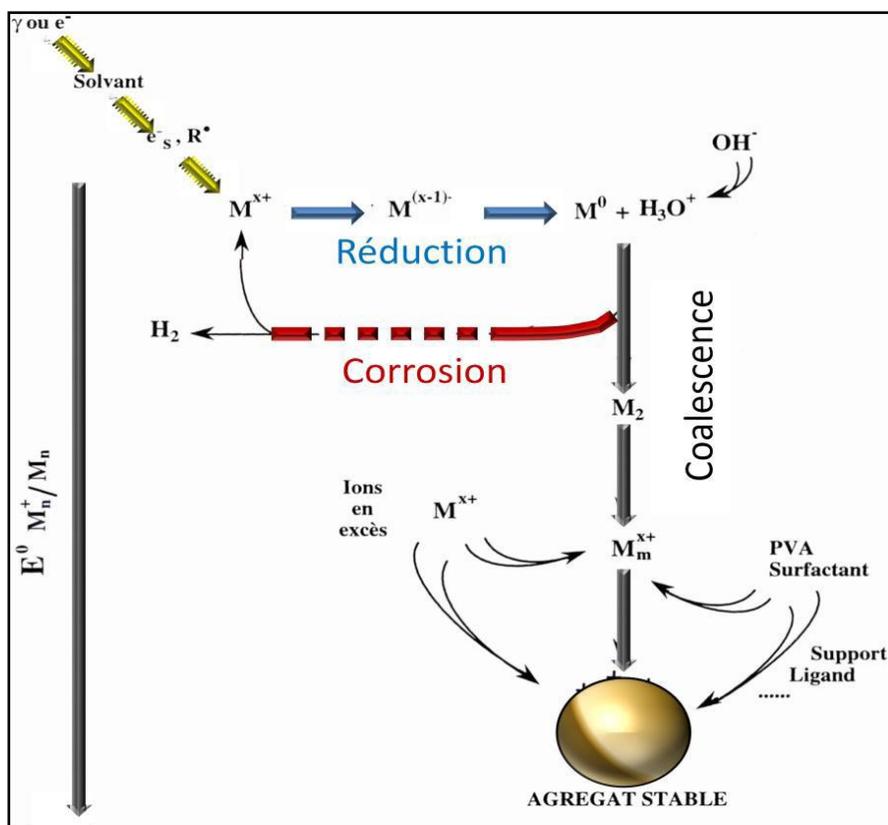


Figure I. 7: Ensemble des processus de la synthèse radiolytique des nanoparticules métalliques.

III.3. Synthèse radiolytique des agrégats bi-métalliques

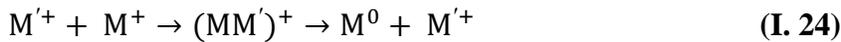
La réduction en agrégats bimétalliques est similaire à celle des monométalliques. Elle est toujours caractérisée par des réactions d'association et de coalescence, sauf que lorsque la solution contient deux ions métalliques M^+ et M^{2+} de métaux différents, des associations mixtes peuvent aussi se produire.

Lors de l'irradiation d'une solution mixte deux réactions coexistent: Le transfert d'électron intermétallique et la réduction des ions par les espèces réductrices. La prédominance d'une réaction par rapport à l'autre donne lieu à la formation de deux structures différentes: clusters alliés et clusters en bicouche (core-shell).

III.3. a. Clusters en couches "Core-shell"

Les agrégats en couches sont formés lorsque la vitesse de transfert électronique prédomine devant la vitesse de réduction des ions métalliques. Lorsque l'irradiation est faite à des débits de dose faibles, une réduction lente des ions s'est produite (*Fig. I.8*)[32].

Ainsi un transfert d'électron intermétallique se produit depuis les atomes moins noble M' aux ions du plus noble M⁺ favorisant d'abord la réduction de M [33].



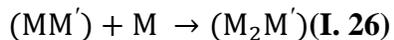
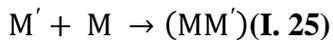
Les ions métalliques moins nobles agissent donc en tant que relais d'électron vers les ions nobles. Ainsi Les atomes du métal le plus noble sont donc d'abord formés, et quand tous ses ions M⁺ sont réduits, les ions M⁺ sont à leur tour réduits à la surface de M.

Une ségrégation systématique se produit donc entre les deux métaux et la particule bimétallique finale ségrégée en couches, le cœur étant le métal le plus noble et la coquille étant composée du métal le moins noble.

III.3. b. Clusters alliés

Lorsque le débit de dose est élevé, les atomes sont très rapidement formés, les ions sont épuisés et les clusters sont bimétalliques alliés [34]. Les clusters alliés sont alors formés lorsque la vitesse de transfert électronique est lente devant la vitesse de réduction des ions métalliques.

Lorsque les potentiels de réduction des deux métaux sont très proches, le transfert intermétallique d'électron de M' à M⁺ ne se produit pas, même pendant de longues heures d'irradiation [33]. Les premières réactions de réduction sont suivies d'une coalescence mixte :



Puis des réactions d'association (I. 27) des atomes et des clusters avec des ions, suivis d'une réduction (I. 28) *in situ* construisant progressivement les clusters alliés.

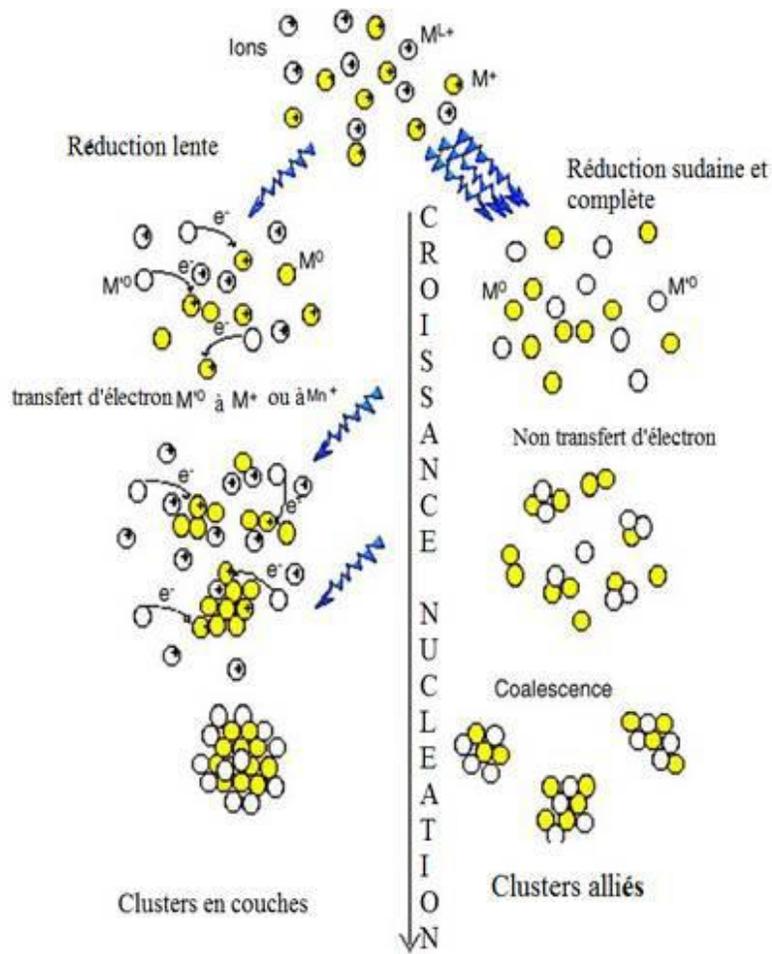
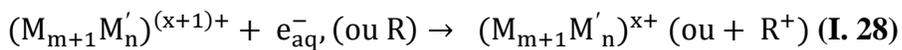
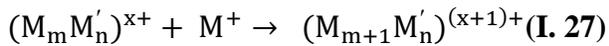


Figure I. 8: Influence de débit de dose sur la structure finale des nanoparticules bimétalliques [33].



Reste à noter que la vitesse de transfert varie beaucoup d'un couple de métaux à l'autre: certains se forment spontanément en alliages même avec un débit de dose faible de la radiolyse (Ex : Cu-Pd, Ni-Pt). D'autres sont toujours formés en couches, même au très haut débit de dose (Ex : Au/Cu). Pour d'autres, on peut à volonté synthétiser l'une ou l'autre structure selon le débit de dose (Ex: Au-Ag).

IV. PROPRIETES ET APPLICATIONS DES NANOPARTICULES

IV. 1. Propriétés des nanoparticules

Un certain nombre de phénomènes physiques sont modifiés de façon significative à la réduction de la taille des particules. Cet effet devient prédominant lorsque la gamme de taille nanométrique est atteinte. Il confère des propriétés particulières aux nanoparticules différentes de celles du matériau à l'état massif. Dans la partie qui suit, nous allons discuter les changements marquants dans les propriétés des matériaux à l'échelle nanométriques par rapport à leurs équivalents massifs.

IV.1.a. Propriétés optiques

L'un des aspects les plus fascinants et les plus utiles des nanomatériaux est leurs propriétés optiques. Par ailleurs, la synthèse de nanoparticules métalliques avait été mise en place bien avant l'introduction du concept «nano». C'est au 4^{ème} siècle que l'histoire de la nanophotonique a commencé avec les romains, où ils produisaient une tasse de verre (la coupe de Lycurgus), qui apparaît en vert dans la lumière réfléchie et rouge en lumière transmise. Cet effet est dû à la résonance de plasmon de surface des nanoparticules métalliques d'or et d'argent imprégnés sur le verre. Un phénomène observé lorsque la taille de la nanoparticule est beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente.

Ce phénomène n'a pas été connu jusqu'à la proposition de Faraday, que le métal de taille réduite est capable de faire une forte interaction avec la lumière. En 1908, le physicien allemand Gustav Mie, confirma avec sa théorie, la théorie de Mie [35], qui permet la description des propriétés optiques de nanoparticules métalliques en interactions avec les photons, en calculant la réponse optique d'inclusions sphériques de métaux nobles dispersées dans un milieu diélectrique.

Dans ce processus, les nanoparticules métalliques sont irradiées par une onde électromagnétique et les électrons entre en résonance avec l'onde incidente. Les oscillations collectives des électrons de la bande de conduction en réponse à l'onde électromagnétique de la lumière incidente provoquent une forte polarisation de la particule créant ainsi une onde que l'on nomme plasmon. Cette onde peut être rencontrée, sous des conditions particulières, à l'interface entre le matériau métallique et son milieu environnant la qualifiant ainsi de plasmon de surface. La taille nanométrique de la particule métallique empêche toute propagation de cette onde, elle est alors confinée et elle prend le nom de plasmon de surface localisé (*fig. I. 9*).

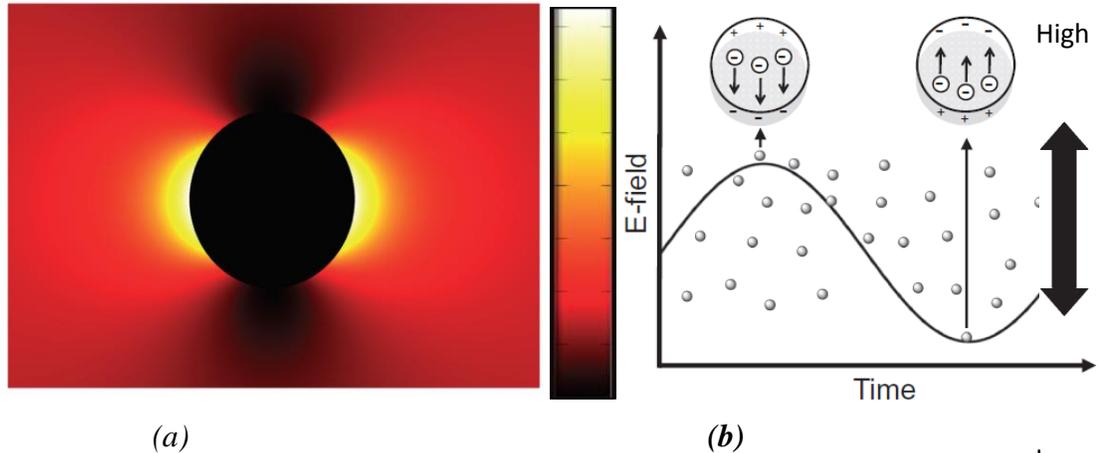


Figure I. 9: (a) Mécanisme de la résonance plasmon de surface localisée. (b) Image de la distribution du champ électrique sur la surface d'une nanoparticule d'or (20 nm de diamètre) sous irradiation de lumière visible [36].

La résonance plasmon de surface (RPSL) d'une particule se manifeste sous la forme d'une bande d'absorption dont la largeur et la position spectrale sont caractéristiques des propriétés optiques du métal ainsi que de la taille et la forme des agrégats métalliques [37, 38]. Dans le cas de l'or et de l'argent, la bande d'absorption est communément située dans le domaine visible [39, 40]. Pour des nanoparticules d'or sphériques, 20 nm de diamètre, elle se situe autour de 520 nm, conférant à la solution une couleur rubis, tandis que des particules d'argent sphériques de même taille donnent une solution jaune qui absorbe autour de 420 nm (fig. I. 10).

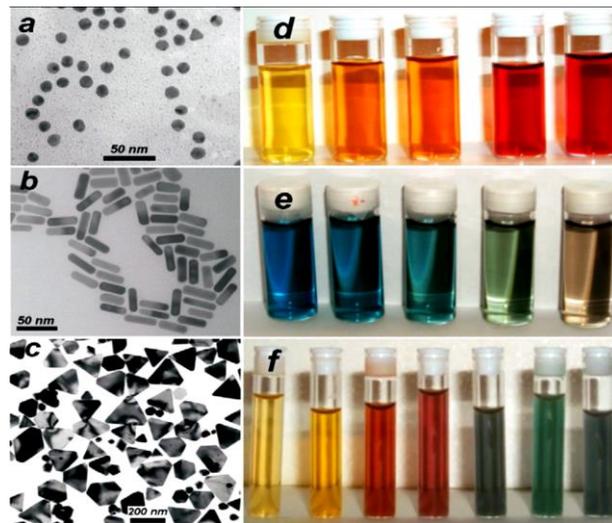


Figure I. 10: Les micrographies MET de; (a, b) nanosphères et les nanotiges d'or, (c) nanoprismes d'Ag. Les photographies de dispersions colloïdales de; (d) nanoparticules Au-Ag avec l'augmentation de la concentration d'or, (e) nanobarres d'or avec l'augmentation du rapport d'aspect, (f) nanoprismes d'argent avec l'augmentation de la taille latérale [41].

Néanmoins, dans un ensemble de nanoparticules, des changements supplémentaires peuvent être obtenus, dus aux interactions électromagnétiques entre les modes localisés. La figure I. 11 montre l'effet de la taille, la forme et la couleur des nanoparticules d'argent sur le spectre de diffusion. L'augmentation de la taille des particules a décalé les spectres correspondants vers le rouge, ainsi la dépendance de la couleur a été représentée; les particules en forme triangulaire apparaissent principalement rouges, les particules sous forme de pentagone apparaissent en vert et les particules sphériques en bleu [37, 42]. Pour des formes simples et très symétriques (sphère, cube, et plaque triangulaire), le spectre est dominé par un pic unique, mais avec la position de pic sensible à la forme, allant de 400 jusqu'à 800 nm.

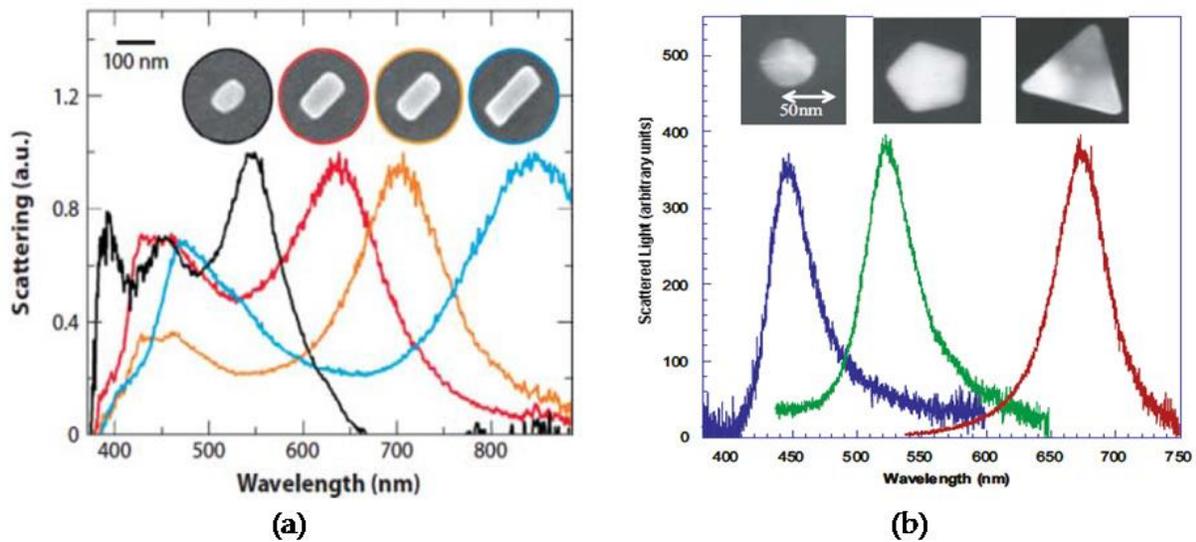


Figure I. 11: (a) spectres de diffusion avec l'insertion des images des nanobarres d'Ag correspondantes [42]. (b) spectres de la lumière diffusée de nanoparticules d'argent uniques de différentes formes [37].

IV.1.b. Propriétés magnétiques

Les matériaux ferromagnétiques présentent généralement une structure en domaines à l'état massif. Lorsque la taille des particules diminue, le nombre d'atomes en surface augmente. Les nanostructures de matériaux magnétiques présentent des forces d'échanges très dominantes dues au couplage résultant de l'alignement de tous les spins dans les atomes voisins. L'énergie de déplacement des parois de block est importante. Cela donne lieu à une taille de grain critique au-dessous de laquelle la matière est dans un seul domaine magnétique où l'aimantation est orientée selon une direction particulière. Le diamètre D_c pour un grain sphérique [43] est donné par:

$$D_c = \frac{9 \gamma_B}{\mu_0 M_s^2} \quad (\text{I. 29})$$

Où, $\gamma_{B=4\sqrt{AK}}$ est l'énergie de paroi de domaine qui est lié à l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie de domaine magnétique dans un matériau ferromagnétique, A est la constante d'échange, qui se pose en raison de l'interaction d'échange entre les domaines magnétiques voisins, et dépend du matériau et de la température, K est la constante d'anisotropie, μ_0 est la perméabilité magnétique du vide et M_s est l'aimantation à saturation.

Si la taille du grain est considérablement inférieure à celle du diamètre critique, la coercivité magnétique global est abaissée (fig. I. 12). L'énergie d'anisotropie magnétocristalline devient inférieure à l'énergie thermique et la nanoparticule devient superparamagnétique à température ambiante. L'énergie thermique à température ambiante devient suffisante pour faire fluctuer l'aimantation, le cycle d'hystérèse est alors fermé sans champs coercitif H_c ni aimantation rémanente M_r . Ces nanoparticules de matériau magnétique sont connues pour présenter un phénomène appelé superparamagnétisme, dans lequel le matériau présente un domaine magnétique unique. Ce phénomène est similaire au paramagnétisme bien qu'il se produit à une température inférieure à la température de Curie des matériaux ferromagnétiques.

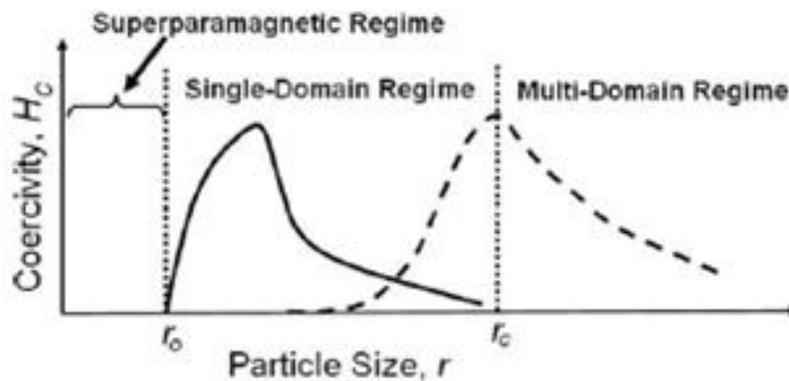


Figure I. 12: variation du champ coercitif en fonction du rayon r de la nanoparticule [44]

De plus, lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface/ volume augmente et les effets de surface deviennent importants. La surface des nanoparticules présente une structure magnétique désordonnée à cause de la rupture de symétrie et de la sous coordination des atomes de surface. Ce phénomène est appelé *causing de spin* et il tend à abaisser l'aimantation à saturation des

nanoparticules. De plus la taille des particules diminue, plus elles sont sensibles à l'oxydation facteur qui diminue leur aimantation à saturation.

IV.1.c. Propriétés mécaniques

Les nanostructures ont un arrangement atomique différent de leurs massifs entraînant des propriétés mécaniques très différentes. Les propriétés mécaniques des nanoparticules traitées l'influence de la porosité, l'influence de la taille des grains, superplasticité, composites à base de nanotube de carbone. En mécanique, la problématique est de produire des corps macroscopiques avec une haute densité et une taille de grains inférieure à 100 nm. Par exemple, les nanotubes de carbone possèdent des résistances mécaniques élevées et des limites élastiques élevées conduisant à une haute flexibilité mécanique et une déformation réversible [45].

La facilité de formation de défauts influence fortement les propriétés mécaniques telles que la dureté. Dans les nanomatériaux, la formation des défauts est réduite, entraînant une plus grande dureté (H), qui peut être exprimée en fonction de la taille: $H \sim C / d^{1/2}$ où; C est une constante et d est la Taille de grain. L'augmentation de la dureté est associée à la diminution de la taille du grain. Ce comportement est dû aux actes de joints de grains comme des obstacles au mouvement de dislocation.

Le durcissement par nanodispersion est une méthode de structuration contrôlée à l'échelle nanométrique. Par exemple, l'alliage aluminium-cuivre a été durci par nanodispersion du cuivre nanométrique. La réduction de la taille des particules de cuivre à environ 5 nm, augmente la dureté d'un facteur d'environ 10 [46]. En outre, le grand rapport surface/ volume des matériaux nanostructurés peut également améliorer les propriétés mécaniques telles que la plasticité et la ductilité qui dépendent de l'interface. Les métaux nanostructurés sont capables de subir une déformation extensive sans causer des strictionnements ou des fractures c'est le phénomène de superplasticité. Ceci est probablement dû au glissement et la diffusion du joint de grain qui sont significativement plus élevés dans un nanomatériau. La figure I. 13[47] présente un allongement extrêmement important (de plus de 5.000 %) pour un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid.

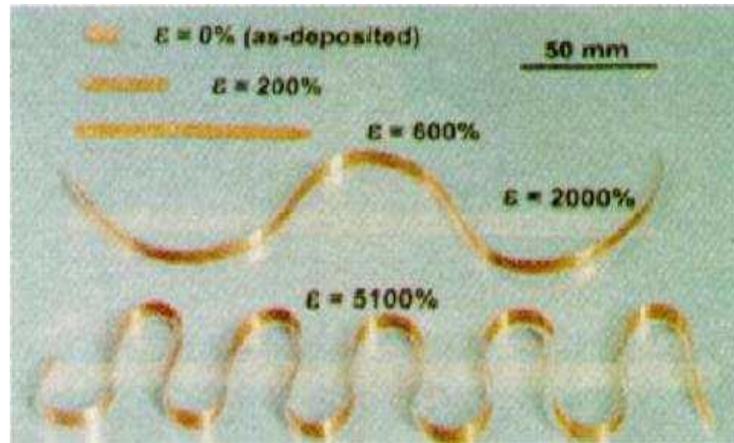


Figure I. 13: Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cuivre [47].

IV.1.d. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des matériaux changent également lors du passage à l'échelle nano. En général, les nanoparticules présentent une grande proportion d'atomes en surfaces, 50% de la totalité des atomes sont des atomes de surface, par conséquent les propriétés de transport électrique de ces particules ne dépendent plus des propriétés à l'état massif, elles sont liées aux propriétés chimiques.

En outre, les nano-systèmes tels que les nanoparticules et les nanocouches ont un grand rapport surface/ volume entraînent un changement considérable dans la réactivité de ces particules. Ceci a un effet profond sur les réactions qui se produisent en surface telles que les réactions catalytiques. Les nanoparticules présentent des énergies de surfaces élevées, il en résulte une grande activité catalytique et des changements de propriétés intrinsèques. Certains matériaux tels que l'or et le platine sont chimiquement inertes à l'état massif, alors qu'ils peuvent exhiber de fortes aptitudes catalytiques sous forme nanométrique [48]. Par exemple, l'or adopte une nouvelle structure cristalline, la structure icosaédrique à la place de cubique à faces centrées. Ce changement structural peut entraîner une augmentation de l'activité catalytique, même si l'or massif n'est pas un bon catalyseur.

IV.2. Applications des nanoparticules

Les nanomatériaux sont actuellement utilisés dans une variété de domaines. De tels matériaux peuvent être employés en électronique, communication, optoélectronique, optique, catalyse, informatique et aussi en médecine pour les diagnostics et la radiologie.

Les applications basées sur les propriétés optiques des nanomatériaux comprennent les détecteurs optiques, laser, capteur d'image, les cellules solaire, la photocatalyse etc...

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, la purification des gaz et la production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer. Leurs usages en domaine de l'énergie en tant que barrière thermique nanostructurée (les aérogels), cellules photovoltaïques, des accumulateurs électriques et pour stockage de l'hydrogène (les nanotubes de carbone), etc. Certaines applications associées aux nanomatériaux sont donnés ici:

IV.2.a. Enregistrement magnétique

Depuis les années 1940 avec la croissance soudaine de la popularité de l'enregistrement magnétique, les particules de domaine unique ont dominé la technologie des matériaux de stockage magnétique.

De nombreux travaux aujourd'hui tentent d'augmenter la composante de l'anisotropie magnétocristalline responsable de la température de blocage en modifiant la composition des nanoparticules. La combinaison d'un métal 3d (Fe, Co, Ni) avec un métal 4d ou 5d (Rh, Pd, Pt) qui possède des interactions spin-orbite beaucoup plus élevées que celles des métaux 3d est une alternative prometteuse pour augmenter l'anisotropie magnétocristalline des nanoparticules. De plus, les métaux 4d et 5d présentent une forte susceptibilité magnétique, et le fait de les allier avec un métal 3d induit leur polarisation et ainsi un renforcement de l'aimantation globale de l'alliage [49,50].

IV.2.b. Electronique et communications

De nombreuses applications dans l'industrie de l'électronique et des communications des nanomatériaux tels que: des mémoires à haute densité, des processeurs miniaturisés, de nouvelles cellules solaires, batteries à combustion et d'autres. Ils permettent des vitesses de traitement plus rapides et une plus grande capacité d'enregistrement. Grâce à la possibilité de synthétiser des points quantiques sur une échelle commerciale, il est devenu possible d'exploiter les lois de la mécanique quantique pour les nouveaux ordinateurs, en utilisant des algorithmes quantiques rapides. Ces ordinateurs quantiques peuvent effectuer plusieurs calculs en même temps, et sont beaucoup plus rapides. Les points quantiques sont des matériaux semi-conducteurs à l'échelle nano, normalement dans la gamme de taille de 1 - 20 nm. La plupart des Q-points sont composé des éléments II - VI et

III - V du groupe du tableau périodique. Quelques exemples de Q - points sont CdSe, CdS, CdTe, GaAs, InAs etc.

IV.2.c. Applications médicales

Les nanomatériaux ont des dimensions similaires à celles des molécules biologiques et donc peuvent être utiles pour des applications biomédicales. En attachant les différentes biomolécules aux nanomatériaux, ils peuvent être utilisés dans des applications médicales pour des fonctions spécifiques.

La nanotechnologie est en cours de développement à la fois pour les applications thérapeutique (en utilisant de nanosystèmes dans l'administration de médicaments) que pour les applications en diagnostic (nano-biocapteurs). Les nanoparticules ont montré des possibilités pour la détection de virus, des cellules précancéreuses, le traitement de l'hyperthermie, ... etc. Les systèmes d'administration ciblée à l'aide de nanoparticules peuvent délivrer des médicaments avec plus d'efficacité et de conformité, plus longue durée de vie des produits et un coût de soins réduit.

IV.2.d. Catalyse

Les catalyseurs sont impliqués dans la plupart des procédés chimiques tels que le raffinage du pétrole, le domaine automobile, la santé et l'agriculture.

Plus particulièrement, les nanoparticules bimétalliques comparé au monométalliques présentent une activité catalytique plus grande. L'ajout de métaux nobles protège les nanoparticules contre l'oxydation ou la corrosion et offre une meilleure sélectivité catalytique pour certaines réactions.

V. CATALYSE DES NANOPARTICULES

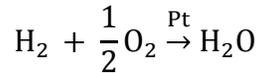
La catalyse est un procédé chimique basé sur la cinétique chimique des réactions. Elle étudie l'influence de tous les facteurs physiques ou chimiques déterminant les vitesses de réactions.

La catalyse d'une réaction est donc l'action d'une substance appelée catalyseur sur cette réaction. La définition du catalyseur revient à Ostwald (1902) qui l'a défini comme « toute substance (solide, liquide ou gaz) qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux ». Lorsque le système chimique de départ peut évoluer dans plusieurs directions thermodynamiquement possibles, le catalyseur peut l'orienter sélectivement dans une direction

donnée. Les catalyseurs ont un pouvoir accélérateur et un effet d'orientation sur les réactions sans être consommés.

Exemple: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\times}$ (Action non possible à température ambiante)

Mais après introduction d'un fragment de platine la réaction devient;



Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories suivant la nature du milieu réactionnel:

- **Catalyse homogène** ou monophasique lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase thermodynamique, le plus souvent liquide. Le catalyseur est donc soluble dans le milieu réactionnel.

- **Catalyse hétérogène**, où le milieu présente deux phases différentes, elle concerne les réactions dans lesquelles les réactifs sont dans une phase distincte du catalyseur en général solide.

V.1. Mécanisme de l'acte catalytique

Les réactions catalytiques se produisent à la surface du catalyseur. On distingue cinq étapes du cycle catalytique [51]:

1. Diffusion des molécules de réactifs vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur.
3. Interaction en surface des espèces chimisorbées.
4. Désorption des produits et régénération du catalyseur.
5. Diffusion des produits de la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Il existe deux façons pour accélérer une réaction chimique, soit par augmentation de l'énergie cinétique des molécules en élevant la température, soit en abaissant l'énergie d'activation du système et c'est là qu'intervient le catalyseur en faisant passer la réaction par un chemin différent d'une succession d'étapes plus faciles.

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former, avec au moins l'un des réactifs, un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cet intermédiaire réactionnel réagit, seul ou avec un autre

réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et pour régénérer le catalyseur de départ.

La figure I. 14 traduit l'effet du catalyseur sur une réaction élémentaire d'une seule étape. La courbe A correspond au profil énergétique (c. à d. l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction) de la réaction non catalysée où l'énergie d'activation est trop élevée. La courbe B correspond au profil d'une réaction catalysée sans modification des étapes alors que la courbe C montre une baisse très importante de l'énergie d'activation de la réaction catalysée avec modification des étapes.

V. 2. Catalyseurs supportés

La catalyse supportée s'est largement développée avec la mise au point de catalyseurs supportés, dans lesquels la substance active est fixée sur une matrice (ou support) par une liaison ionique ou covalente [52]. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées.

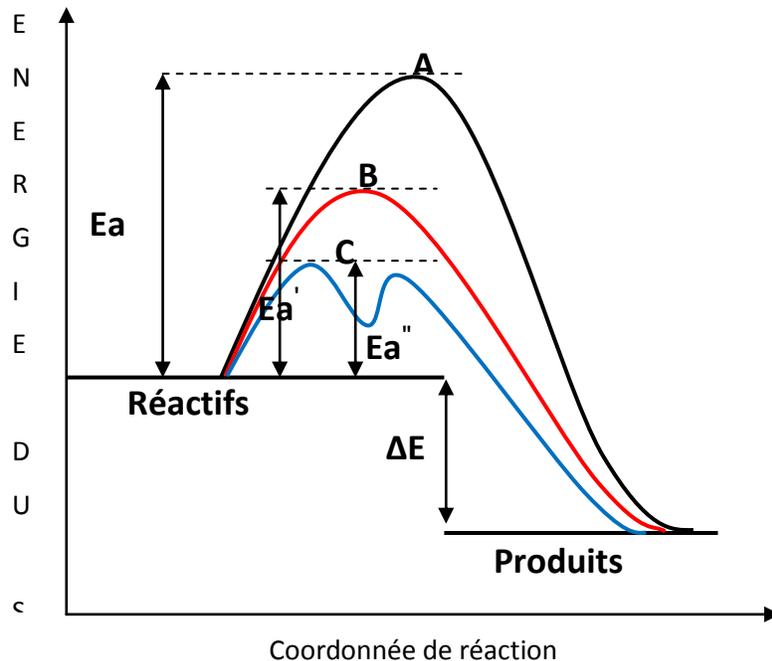


Figure I. 14: Variation de l'énergie potentielle du système en fonction de la coordonnée de réaction

A) réaction non catalysée B) réaction catalysée sans modification du nombre d'étapes C) réaction catalysée avec modification du nombre d'étapes.

V. 2. a. Caractéristiques des catalyseurs supportés

Le développement intense de ce type de matériaux est dû à plusieurs raisons notamment; la diminution de l'agglomération des espèces métalliques, la facilité de récupération des produits en fin de réaction et la réactivité des fonctions supportées qui peut être parfois très différente de celles des fonctions non supportées analogues.

Le matériau catalytique préparé devra répondre à certaines exigences concernant les éléments actifs: leur répartition en tailles et leur dispersion au sein du support.

Ainsi, afin d'utiliser de façon la plus efficace possible les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra présenter une dispersion des éléments actifs au sein de la matrice la plus élevée possible. Le but est d'obtenir une surface active la plus grande possible avec une très faible teneur en métal et une très petite taille des éléments. La dispersion au sein du support poreux de la phase métallique est une caractéristique importante d'un catalyseur supporté.

En effet, selon le type de réaction catalytique visée, la localisation du métal actif peut jouer un rôle important. Mais en plus, il faut tenir compte de l'effet du support. En catalyse monofonctionnelle, le support est inerte. Un dépôt réparti de façon homogène dans le support n'est pas obligatoirement un facteur favorable.

En revanche, dans le cas d'une catalyse bifonctionnelle, le support joue un rôle actif. Il faut favoriser les transferts d'intermédiaires réactionnels et bien mêler le métal et le support. Dans ce cas, la répartition doit être totalement homogène.

Le choix du support est un élément clé. Les supports de catalyseurs les plus usités sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les charbons actifs.

V.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs

La qualité d'un catalyseur est définie par trois propriétés fondamentales: l'activité, la stabilité, la sélectivité.

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Elle s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps. Elle dépend étroitement de la surface du catalyseur et plus précisément de la densité des sites actifs. L'activité est estimée à partir des courbes d'évolution du **taux de conversion** en fonction du temps.

La sélectivité est définie comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont

considérées comme parasites. Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre. La sélectivité est exprimée simplement par le rendement en produit désiré par rapport au réactif.

Enfin *la stabilité*, c'est-à-dire la durée de vie du catalyseur qui détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau. Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

D'autres caractéristiques essentielles dites secondaires ou techniques que doit, en supplément, posséder le catalyseur pour mériter le label industriel: régénérabilité, reproductibilité, caractéristiques morphologiques (forme et dimension des grains), mécanique (résistance à l'attrition, dureté), la porosité (grande surface spécifique, volume poreux, la répartition des pores et la surface spécifique), le prix.

V.4. Désactivation des catalyseurs

Plusieurs phénomènes sont susceptibles de désactiver les catalyseurs solides. La désactivation ou la perte d'activité provient principalement: de la dégradation thermique, l'agglomération, l'empoisonnement des sites catalytiques par des espèces fortement adsorbées, et de l'encrassement de la surface par un dépôt d'impuretés piégées dans le catalyseur [53]. Relativement, peu de publications sont focalisées sur la désactivation, le vieillissement et l'empoisonnement des catalyseurs.

V.4. a. Empoisonnement

L'empoisonnement des sites actifs d'un catalyseur est dû à une forte absorption des impuretés présentes dans les réactifs. Le poison peut aussi agir simplement par effet géométrique en bloquant des sites actifs, ou essentiellement par un effet électronique après adsorption d'autres espèces. Il peut également modifier la nature chimique des sites actifs ou résulter de la formation de nouveaux composés.

On distingue :

- * les poisons et les inhibiteurs.
- * Les poisons sélectifs ou non-sélectifs.

* Les poisons réversibles ou irréversibles.

V.4.b. Encrassement (dépôt de coke)

Pour des réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures (ou même des oxydes de carbone), des réactions secondaires se produisent à la surface du catalyseur menant à la formation de résidus carbonés, désignés sous le nom de coke ou de carbone, qui tendent à couvrir physiquement la surface active. Les dépôts de coke peuvent désactiver totalement le catalyseur par recouvrement des sites actifs, ou par blocage des pores. La formation de ce dépôt se déroule parallèlement à la minéralisation des polluants organiques et se produit, principalement, en présence de composés de type aromatique, comme le phénol.

V.4.c. Frittage (sintering)

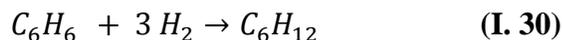
Le frittage correspond à une perte de surface active consécutive à l'augmentation de la taille des particules de métal ou de support. C'est un processus physique fréquent est thermiquement actif. Il est la conséquence d'une hausse de la mobilité des atomes ou des particules avec les conditions de température. Ce phénomène peut être facilement appréhendé, dans le cas des catalyseurs métalliques, en considérant que le relief du support n'est pas parfaitement lisse

La suroxydation du catalyseur est un recouvrement trop important de la surface catalytique par de l'oxygène adsorbé peut être préjudiciable à l'activité, dans la mesure où l'adsorption des polluants est alors limitée et où le transfert électronique du catalyseur vers la molécule adsorbée est rendu plus difficile.

V.5. L'hydrogénation de Benzène

La catalyse intervient dans divers domaines; chimie organique, biologie, dépollution, et notamment en pétrochimie (raffinage du pétrole, reformage, isomérisation des alcanes,...). L'hydrogénation catalytique des hydrocarbures aromatiques fait l'objet d'études depuis plusieurs années du fait de son importance dans les opérations industrielles de purification des carburants automobiles.

V.5. a. L'hydrogénation de Benzène



L'hydrogénation est un type de réaction très employé, notamment dans la pétrochimie. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'hydrogénation du benzène en cyclohexane au cours des 40 dernières années. Elle est largement étudiée non seulement en raison de son potentiel en tant que moyen pour réduire la quantité de benzène dans l'environnement, mais aussi comme un modèle pour d'autres réactions d'hydrogénation.

En général, cette réaction se déroule à des températures relativement élevées, c'est pourquoi le catalyseur le plus utilisé dans ce type de réaction est un catalyseur supporté. Alors, la production de cyclohexane est une réaction de très forte exothermicité. Elle est donc thermodynamiquement favorisée par un abaissement de la température et par une élévation de la pression.

Cette réaction est catalysée par des métaux du groupe VIII. Les premières études ont été principalement basées sur des catalyseurs monométalliques tels que Pd [54], Fe [55], Ni [56] et Pt [57]. Cependant, au fil des années les intérêts envers les systèmes bimétalliques tels que NiCu [58], NiAg [59] ainsi que NiPt et CoPt ont augmenté. Plusieurs paramètres allant de l'effet des supports jusqu'au mécanisme de réaction ont été étudiés.

V.5. b. Les catalyseurs NiPt

Les nanoparticules de nickel supporté sont largement étudiées en raison de leurs potentiels d'applications notamment en magnétisme et catalyse hétérogène. La préparation des nanoparticules à base de nickel est relativement difficile car elles sont facilement oxydées. Ainsi l'association de métal noble diminue le risque d'oxydation du nickel. Plusieurs procédés ont été utilisés pour la préparation tels que l'irradiation γ , sonochimique et la réduction chimique à l'hydrazine...etc.

Parmi les nanoparticules bimétalliques à bases de nickel, les catalyseurs Ni-Pt sont très actifs et rentable. Les catalyseurs Ni-Pt sont principalement utilisés dans des réactions telles que le reformage du méthane à la vapeur oxydante [60, 61], les réactions d'oxydo- réduction [62, 63], l'hydro-isomérisation de n-heptane [64], ainsi que l'hydrogénation d'aldéhydes [65].

Dans la plupart des cas, l'addition de Pt à Ni a montré une augmentation de la réactivité du catalyseur, quelle que soit la réaction utilisée. En général, les recherches ont décrit cette activité

accrue en raison de la formation d'alliages menant à raccourcir la distance Pt-Pt qui est favorable pour l'adsorption d'oxygène dans les réactions d'oxydo- réduction [62], promouvoir la ségrégation de surface de Pt et améliorer la résistance à l'empoisonnement au CO pendant la réaction d'oxydation du méthanol.

Chapitre 2

Méthodes de préparation et techniques de caractérisation des échantillons.

Nous détaillons dans la première partie de ce chapitre, le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des échantillons. Dans la seconde partie, nous présentons les techniques de caractérisation et le principe de fonctionnement des appareils utilisés.

Chapitre 2 : Méthodes de préparation et techniques de caractérisation des échantillons.

I. ELABORATION DES ECHANTILLONS

I.1. Matériaux et produits chimiques utilisés

I.2. Critères de choix

I.2. a. Choix de la méthode de préparation

I.2. b. Choix du support

I.2. c. Choix du contre-ion du sel de nickel

I.2. d. Choix du co-métal

I.2. e. Choix de la base : effet du pH

I. 3. Principe de la méthode de préparation

I.3. a. Phase d'imprégnation

I.3. b. Phase de réduction

I.4. Cinétique d'adsorption des précurseurs métalliques

I.5. Réduction radiolytique

I.5. a. Dispositif expérimental

I.5. b. Mécanisme d'irradiation

II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II. 1. Diffraction des rayons X

II. 2. Réduction en température programmée (RTP)

II. 3. Microscopie électronique a balayage (MEB)

II. 4. Microscopie électronique en transmission (MET)

II. 5. Test catalytique

I. ELABORATION DES ECHANTILLONS

I. 1. Matériaux et produits chimiques utilisés

Dans le *Tableau II. 1* ci-dessous sont résumés l'ensemble des produits chimiques utilisés avec leur provenance. Ces produits sont d'une grande pureté. Le solvant employé à la préparation des échantillons est l'eau distillée. Les gaz utilisés, l'hydrogène et l'argon, sont d'une grande pureté (99.99%).

Produits	Symbole chimique	Masse molaire (g/mol)	Provenance
Formiate de nickel	$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	184.8	Merck
Nitrate de cérium d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	548	Sigma Aldrich
trans-platinum-II-diammine dichloride	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	300.05	Sigma Aldrich
Alumine	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	101.96	Aldrich
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	30	Pro labo
Benzène	C_6H_6	78	Merck

Tableau II. 1. Produits chimiques utilisés

I. 2. Critères de choix

I. 2. a. Choix de la méthode de préparation.

Pour la préparation des nanoalliages de nickel sur support oxyde, nous avons choisi la méthode d'imprégnation du précurseur métallique par le support, afin de favoriser les échanges cationiques de surface entre le support oxyde Al_2O_3 et le métal, suivie d'une réduction sous rayonnement ou sous hydrogène.

I. 2. b. Choix du support

La stabilité des nanoalliages est fortement dépendante du choix du support. En effet, le rôle du support peut favoriser de façon directe ou indirecte :

- La dispersion métallique;
- L'état de réduction du métal;
- L'activité et la sélectivité.

L'alumine est très recommandée comme support de métaux ou comme catalyseur oxyde spécialement pour sa stabilité en atmosphère réductrice à haute températures et pour l'excellente combinaison propriétés / prix.

1. 2. b. Choix du contre-ion du sel de nickel

- La solution à irradier doit contenir un capteur de radicaux pour éviter l'oxydation en retour par les radicaux OH qui se forment pendant la radiolyse.

- L'ion formiate ou d'autres alcools jouent le rôle du capteur de radicaux oxydants et produisent des radicaux réducteurs.

- Le rendement de production des nanoparticules de nickel en solution libre décroît avec la nature de l'anion du sel de nickel dans l'ordre : $\text{HCOO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ [66]. Les autres anions ont simplement tendance à occuper des sites actifs de surface. Sur cette base nous avons choisi l'emploi du formiate de nickel.

1. 2. c. Choix du co-métal

Les nanoparticules bimétalliques présentent des performances supérieures à celles des particules monométalliques. Pour des raisons électronique ou géométrique, l'ajout d'un co-métal X au matériau monométallique modifie ses propriétés physico-chimique.

Les co-métaux ont été choisis en tenant compte de leur électronégativité. Le dopant choisi pourra jouer le rôle d'électro-donneur vis-à-vis du nickel, si $\chi_X < \chi_{\text{Ni}}$, ou d'électro-attracteur, si $\chi_X > \chi_{\text{Ni}}$ ($\chi_{\text{Ni}} = 1,91$).

Nous avons choisis le cérium, un élément de terres rares, moins électronégatif que le nickel ($\chi_{\text{Ce}} = 1,12$). Comme élément plus électronégatif que le nickel, nous employons le platine, un métal noble ($\chi_{\text{Pt}} = 2,28$).

1. 2. d. Choix de la base : effet du pH

Trois facteurs dépendant du pH influent l'imprégnation du précurseur et la réduction sous rayonnement : L'hydrolyse du nickel, la charge précurseur/support et les conditions de radiolyse.

I. 3. Principe de la méthode de préparation

I. 3. a. Phase d'imprégnation

Nous avons préparé des nanoparticules mono et bimétalliques à base de nickel sur oxyde (alumine). Deux types d'échantillons ont été préparés: Ni-Ce/Al₂O₃ et Ni-Pt/Al₂O₃. La charge du nickel est fixée à 5% massique quant à celle du cérium et du platine reste variable.

Pour cela nous avons choisi la méthode de co-imprégnation des précurseurs métalliques par le support suivi d'une réduction. Les méthodes de réductions choisies sont: réduction à l'hydrogène et réduction radiolytique.

➤ **Matériau monométallique Ni/Al₂O₃**

Le support oxyde d'aluminium (α -Al₂O₃) est mis en présence d'une solution aqueuse de volume prédéfini contenant le précurseur métallique (formiate de nickel), de concentration et charge définies selon notre choix dans les conditions optimales [67]. Le pH de la solution est alors ajusté avec l'hydroxyde d'ammonium (NH₄⁺, OH⁻). L'échantillon est ensuite placé sous agitation magnétique pendant une durée de 24 h, afin d'assurer une bonne homogénéité de la solution et favorisé la fixation des ions du précurseur métallique par le support. La variation du pH et la densité optique du liquide surnageant des solutions ont été suivis au cours de cette étape d'imprégnation par spectrophotométrie UV- visible et pH métrie.

➤ **Matériaux bimétalliques Ni-Ce/Al₂O₃ et Ni-Pt/Al₂O₃**

Pour étudier l'influence du cérium ou du platine nous avons fixé la charge du nickel à 5% en poids du support. Le protocole suivi dans la préparation des nanoparticules bimétalliques est le même que celui des nanoparticules monométalliques sauf qu'à la première étape d'imprégnation, en plus du formiate du nickel, on rajoute le deuxième complexe à imprégner (co-imprégnation des sels métalliques).

Pour les échantillons Ni-Ce supporté sur l'alumine, les précurseurs métalliques formiate de nickel et l'ammonium de cérium (H₈N₈CeO₁₈) ont été introduits en même temps dans une solution contenant le support selon la formule suivante: 5% Ni- X% Ce/ Al₂O₃ (X= 0, 3, 5, 7 et 10) où X, étant la charge en poids du cérium (tableau 2).

Echantillons	Charge en Ni (%)	Concentration (mol L ⁻¹)	Charge en Ce (%)	Masse Al ₂ O ₃ (mg)	pH	
					initial	final
Ni/ Al ₂ O ₃	5	2 x 10 ⁻²	/	900	11.09	7.49
Ni- X Ce/Al ₂ O ₃	5	2 x 10 ⁻²	1	900	11.00	8.47
			3		10.80	7.81
			5		10.73	7.68
			7		10.58	7.85
			10		10.60	7.40
X Ce/Al ₂ O ₃	0	2 x 10 ⁻²	5	900	10.95	7.15

Tableau II. 2. Tableau récapitulatif des échantillons Ni-Ce/Al₂O₃

Comme décrit précédemment, nous avons préparé les échantillons Ni-Pt on rajoutant le complexe Pt(NH₃)₂Cl₂ au formiate de nickel dans une solution contenant le support Al₂O₃ selon la formule; 5% Ni- X`%Pt/ Al₂O₃ (X` = 0.1, 0.5 et 1). X` étant la charge en poids du platine (tableau 3).

Echantillon	Charge en Ni (%)	Concentration	Charge en Pt (%)	Masse Al ₂ O ₃ (mg)	pH	
					initial	final
Ni-X`Pt/Al ₂ O ₃	5	2 x 10 ⁻²	0.3	900	11.00	7.42
			0.5			
			1			
Pt/Al ₂ O ₃	0	2 x 10 ⁻²	0.5	900	11.0	7.46

Tableau II. 3. Tableau récapitulatif des échantillons Ni-Pt/ Al₂O₃

Le pH et la densité optique du liquide surnageant des solutions ont été suivis au cours de cette étape d'imprégnation. Le protocole de préparation suivi est représenté sur la figure II. 1. Une fois les solutions préparées, elles sont soumises à deux techniques de réduction, soit chimique sous hydrogène soit radiolytique utilisant la radiolyse gamma.

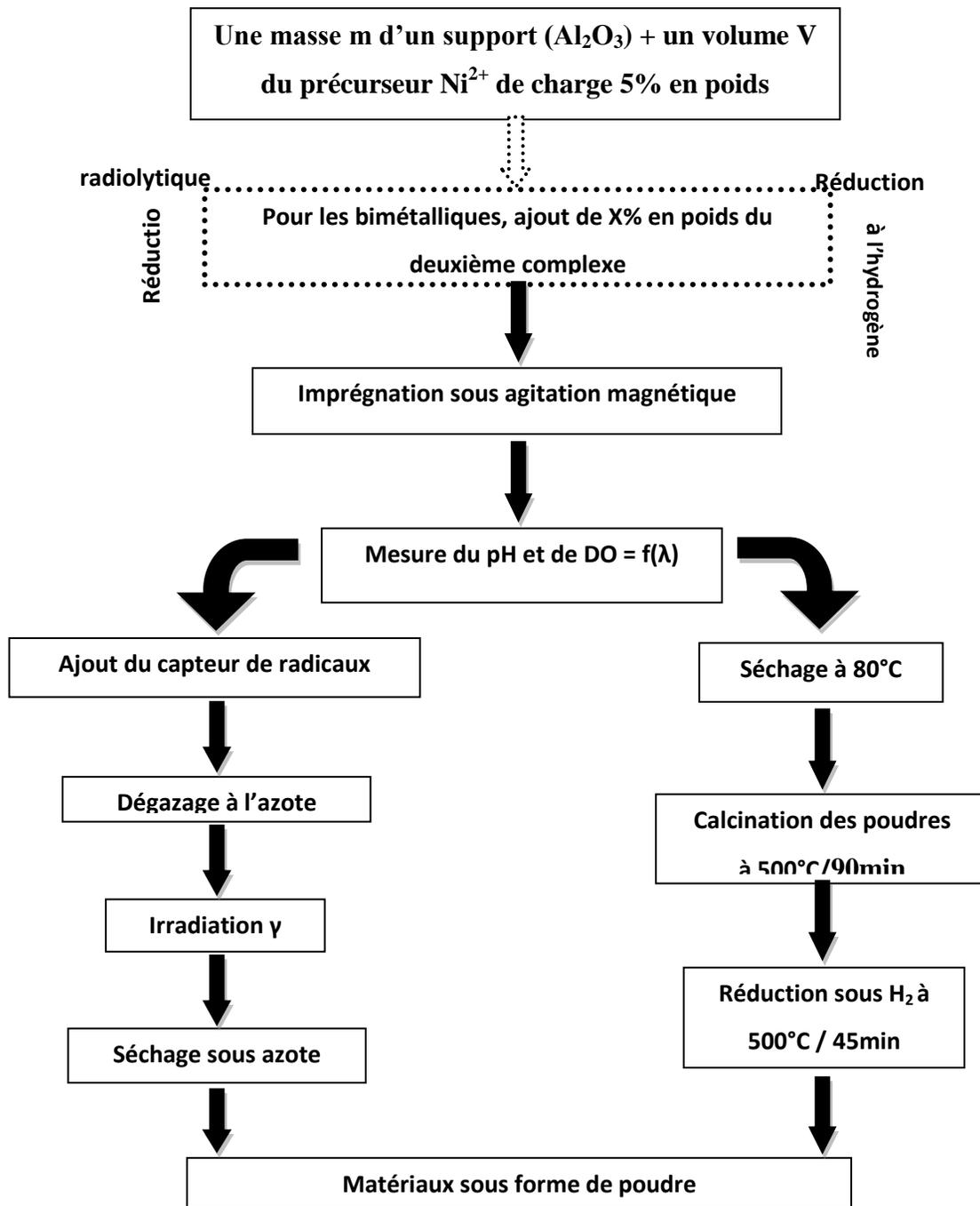


Figure II. 1 : Protocole du procédé d'élaboration

I. 3. b. Phase de réduction

Après l'étape d'imprégnation vient l'étape finale avant d'obtenir nos matériaux en poudre, il s'agit de l'étape de réduction. Pour cela nous avons utilisé la méthode chimique, réduction sous H₂ et radiolytique sous rayonnement γ.

➤ Réduction sous hydrogène (méthode classique)

Après imprégnation, le surnageant est pipeté et les échantillons sont séchés à 80°C ensuite calcinés à l'air dans un four à moufle de type Nabertherm (30-3000°C) à $T = 500\text{ °C}$ pendant 90 minutes. Les poudres obtenues sont insérées dans un réacteur en quartz puis réduites sous flux d'hydrogène H_2 (50 ml/min) à 500°C pendant 45 min avec une rampe de 5 °C min^{-1} . Une purge à l'argon est nécessaire avant la réduction pour chasser l'air de l'ensemble du système.

Les expériences de réduction sous hydrogène ont été réalisées au laboratoire de réactivité de surfaces (Université Pierre et Marie Curie- Paris VI).

➤ Réduction radiolytique

La réduction par voie radiolytique se déroule à température ambiante sans l'ajout d'un réducteur chimique. Les solutions obtenues après imprégnation constituées de l'oxyde imprégné et la solution surnageante sont ensuite désaérées par barbotage à l'azote ou à l'argon (15 à 20 min), puis soumises au rayonnement d'une source de cobalt 60. L'alcool capteur de radicaux, peut être rajouté en fin de la phase d'imprégnation, juste avant dégazage des solutions.

Après irradiation, les échantillons sont centrifugés et le surnageant est éliminé, sous flux d'azote sous boîte à gants. Le séchage des échantillons se fait dans un bain-marie, toujours sous atmosphère inerte. La poudre finale obtenue est de coloration noire constituant le matériau catalyseur. La source utilisée pour nos irradiations est celle du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay.

I.4. Cinétique d'adsorption des précurseurs métalliques

L'imprégnation des sels métalliques sur oxyde d'aluminium est suivie par pH métrie et spectroscopie d'absorption UV-Visible. Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SGUMADZU (UV3101PC) du Laboratoire de Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'Université de Constantine. Il est assisté par ordinateur et sa gamme de travail s'étend entre 190 et 1200 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Les cellules utilisées sont en quartz et le parcours optique est de 10 mm. La solution de référence est de l'eau distillée.

Une série de spectres est réalisée sur les précurseurs mono et bimétalliques sans et avec support. Le spectre d'absorption d'une solution de formiate de nickel $\text{Ni}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de concentration $2 \cdot 10^{-2}$ à pH naturel 6.4, présente trois pics caractéristiques des ions de nickel Ni^{2+} . Les trois pics situés aux longueurs d'ondes $\lambda_1 = 394\text{ nm}$, $\lambda_2 = 655\text{ nm}$ et $\lambda_3 = 733\text{ nm}$ (*figure II. 2*).

Après l'ajout de l'ammoniaque et en milieu basique pH=11, l'absorbance de la solution obtenue se situe aux longueurs d'ondes $\lambda_1 = 366 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 594 \text{ nm}$ (figure II. 3). Ces bandes sont caractéristiques du complexe hexamine $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

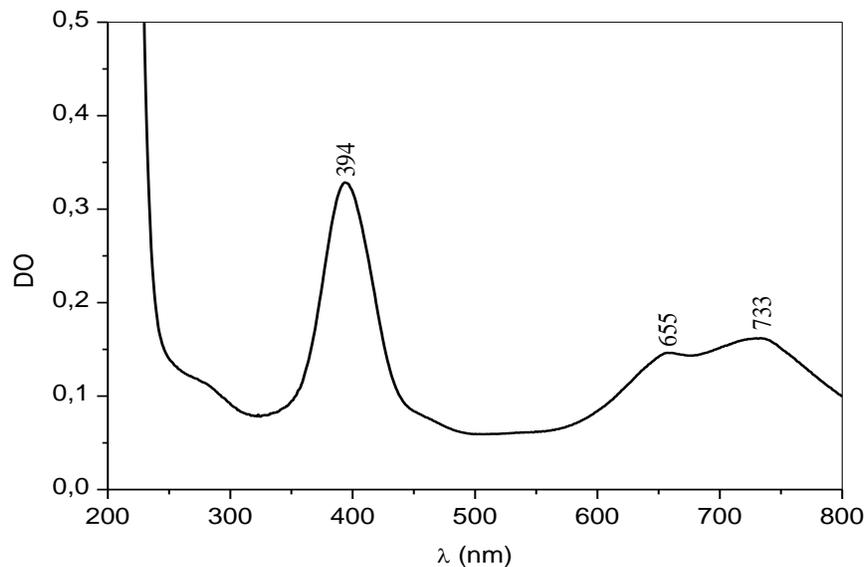


Figure II. 2 : Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH= 6.4. Parcours optique $l = 1 \text{ cm}$. Référence : eau distillée.

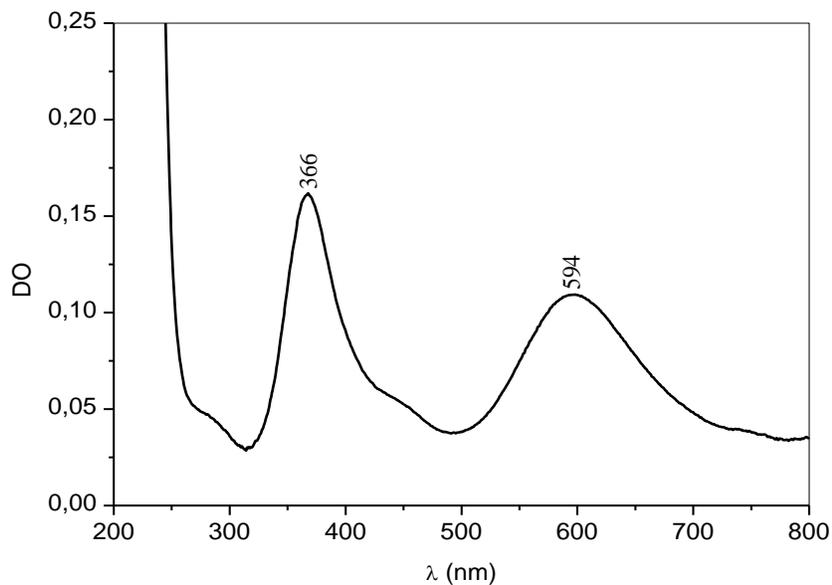


Figure II. 3 : Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH = 11. Parcours optique $l = 1 \text{ cm}$. Référence : eau distillée.

➤ **Ni-Ce / Al₂O₃**

L'absorbance des ions Ce⁴⁺ du précurseur métallique Ce(NH₂)₄(NOH)₆ présente un seul pic situé à la longueur d'onde $\lambda = 390$ nm (*figure II. 4*).

Le spectre caractéristique du précurseur bimétallique Ni-Ce montre une absorbance aux longueurs d'ondes $\lambda_1 = 350$ nm et $\lambda_2 = 575$ nm (*figure II. 5*).

La figure II.6 représente les spectres de densité optique mesuré au cours de l'imprégnation pour différents temps 0, 20 et 24 h, à partir du liquide surnageant d'un échantillon de charge 5%Ni-5%Ce en poids (Concentration 2.10^{-2} mol L⁻¹, pH = 11). Le spectre initial présente trois pics aux longueurs d'ondes $\lambda_1 = 300$ nm, $\lambda_2 = 360$ nm et $\lambda_3 = 590$ nm.

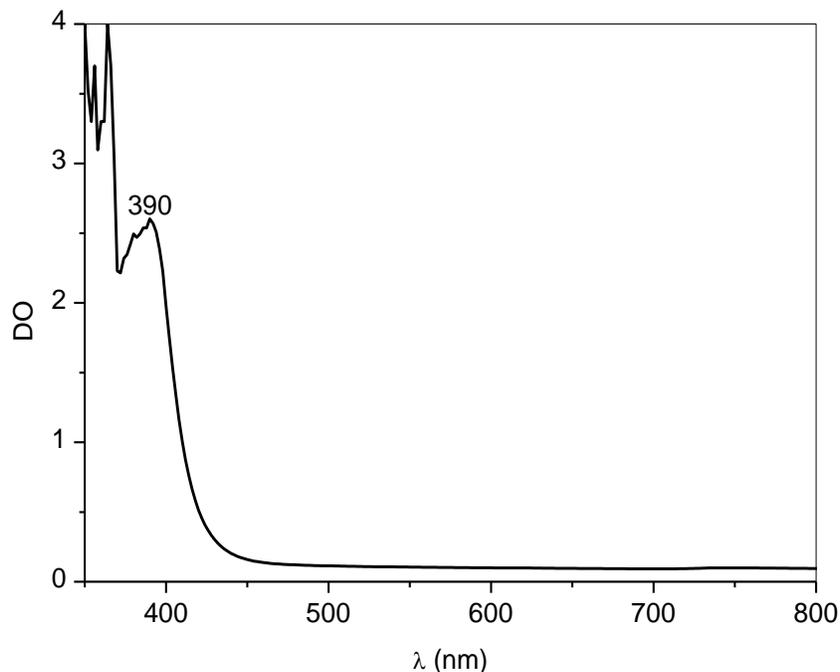


Figure II. 4 : Spectre UV- visible du précurseur métallique de cérium de concentration 2.10^{-2} mol.L⁻¹ à pH = 11. Parcours optique $l = 1$ cm. Référence : eau distillée.

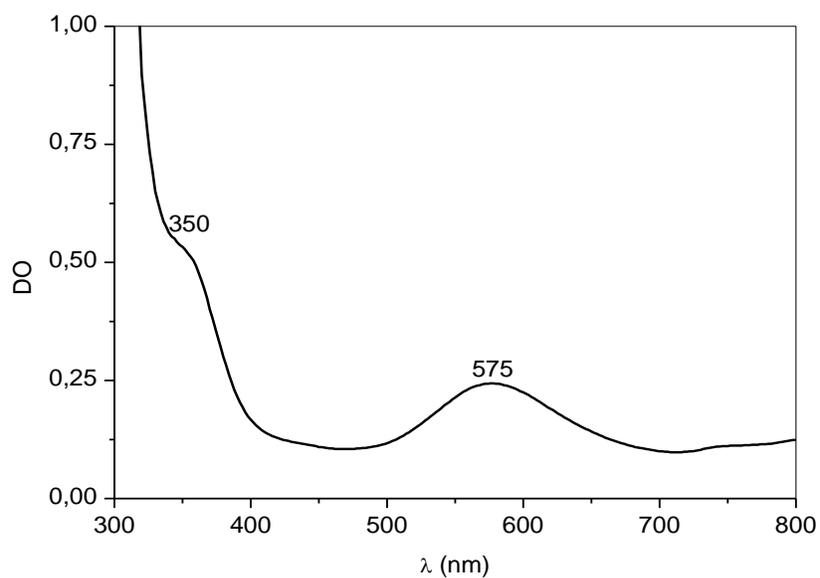


Figure II. 5 : Spectre UV- visible des précurseurs métalliques NiCe de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH = 1. Parcours optique $l = 1 \text{ cm}$. Référence : eau distillée.

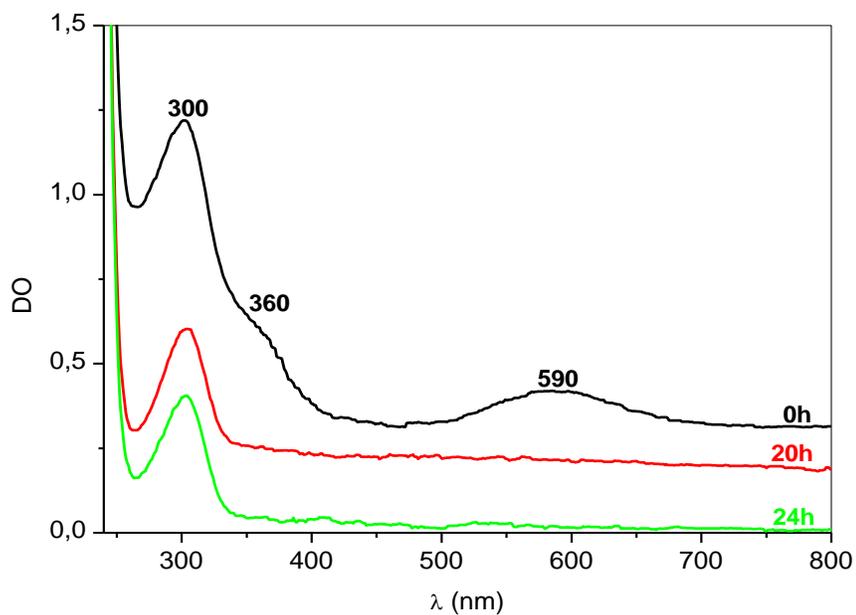


Figure II. 6 : Spectre UV- visible de 5%Ni-5%Ce/ Al_2O_3 de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ à pH= 11 pour différents temps d'imprégnation. Parcours optique $l= 1 \text{ cm}$. Référence : eau distillée

L'intensité des pics correspondants au complexe hexamine est proportionnelle à la quantité du précurseur métallique dans le liquide surnageant. Le spectre obtenu après 24 heures d'imprégnation, montre l'atténuation des deux pics caractéristique du complexe hexamine aux longueurs d'ondes $\lambda_2= 360$ nm et $\lambda_3= 590$ nm. L'atténuation des pics implique une diminution du précurseur métallique dans le surnageant ce qui prouve l'augmentation de la quantité de métal déposé sur le support. Cependant, le pic à $\lambda_1= 300$ nm est attribué à la formation d'une phase métastable type hydroxyde de cérium qui par recristallisation, déshydratation ou oxydation mène à la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 [68]. Notons qu'au cours des préparations un précipité de couleur jaune pale est obtenu en mélangeant la solution de sel de cérium à l'hydroxyde d'ammonium.

En parallèle de la densité optique, la cinétique de fixation est suivie par pH métrie au cours de l'étape d'imprégnation en raison de l'influence de la charge électrostatique du support sur la fixation du précurseur [69].

La variation du pH en fonction du temps d'imprégnation des échantillons $5\%Ni-X\%Ce/Al_2O_3$ est reportée sur la figure II. 7. La courbe correspondante à l'échantillon monométallique $5\%Ni/Al_2O_3$ ($X= 0$) montre une diminution du pH. Il varie considérablement pendant les premières heures puis diminue lentement. La solution devient moins basique avec le temps d'imprégnation jusqu'à des valeurs autour de 7.

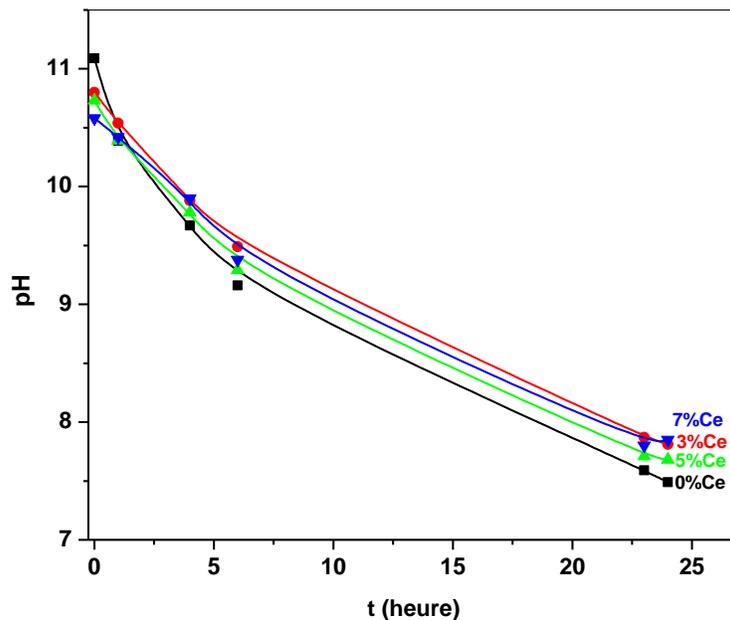


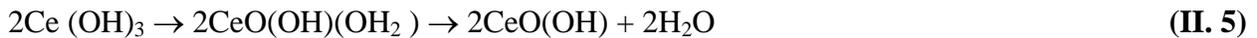
Figure II. 7 : Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation des solutions surnageantes des échantillons $5\%Ni-X\%Ce/Al_2O_3$, ($X= 0, 3, 5$ et 7).

Pour les nanoalliges bimétalliques Ni-Ce/Al₂O₃, on observe le même comportement que le monométallique, la diminution du pH est moins rapide. Cette décroissance est d'autant plus rapide que la charge en cérium est plus faible.

La variation du pH du surnageant de 11 environ à 7 indique qu'un échange ionique ([Ni(NH₃)₆]²⁺/H⁺) se produit sur les sites S-H (avec S = Al -O²⁻) de la surface du support [69]. Le pH initial étant fortement basique, le support est chargé négativement et présente des sites O²⁻ en surface. Ceux-ci sont occupés essentiellement à pH 11 par des ions NH₄⁺. En présence du précurseur, les ions NH₄⁺ cèdent leur place aux ions de précurseurs de nickel. Les réactions intervenant lors de l'étape d'imprégnation se résument ainsi :



En présence du cérium les réactions de complexation suivantes auront lieu:



➤ Ni-Pt/Al₂O₃

Le spectre d'absorption du complexe [Pt(NH₃)₄]²⁺, 2Cl⁻ présente un pic caractéristique des ions de platine Pt²⁺ à une longueur d'onde λ₁ = 285,50 nm (Figure II. 8).

La Figure II. 9 présente la variation du pH au cours de l'étape d'imprégnation pour l'échantillon 5%Ni- 0.5%Pt/Al₂O₃. Par rapport au Ni/Al₂O₃, le pH du surnageant montre une diminution importante aux premières heures. Ceci traduit qu'un échange ionique s'est produit sur les sites de surface du support. La diminution du pH est liée à la fixation du précurseur, sous forme de complexe hexamine [Ni(NH₃)₆]²⁺ dans le cas de Ni et de [Pt(NH₃)₂]²⁺ dans le cas de Pt, il y a libération des cations C⁺. Ces cations, peuvent être soit des ions H⁺ soit des ions NH₄⁺, sont libérés selon l'une ou l'autre des réactions suivantes:



Dans les deux cas, la libération du cation au fur et à mesure qu'il y a fixation du précurseur, diminue le pH du milieu.

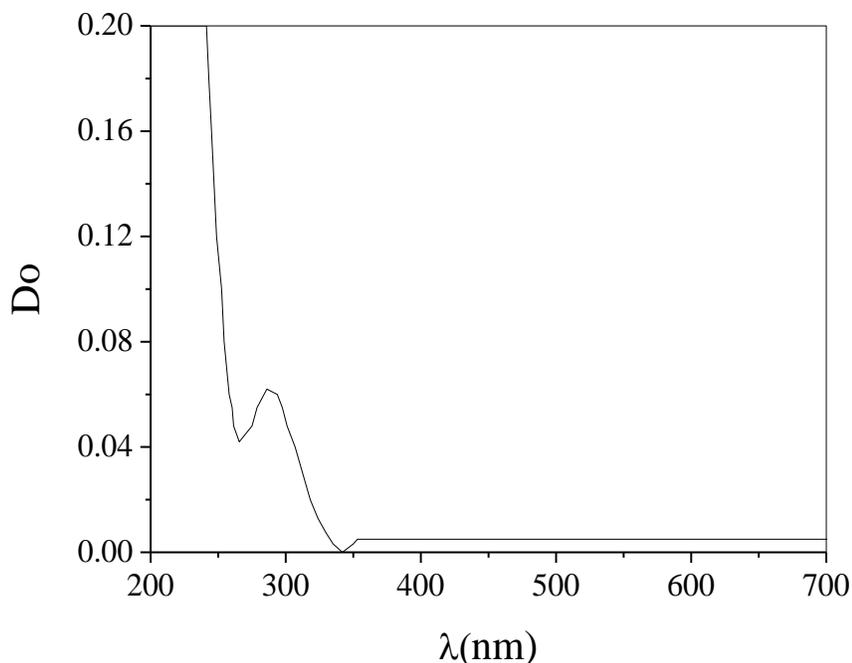


Figure II. 8 : Spectre UV-visible d'une solution du complexe $[Pt(NH_3)_4]^{2+}, 2Cl$ de concentration $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

I. 5. Réduction radiolytique

I.5. a. Dispositif expérimental

La radiolyse repose sur l'irradiation continue de l'échantillon par un rayonnement ionisant. Pour l'irradiation de nos échantillons, nous avons utilisé la source de rayonnement gamma du Laboratoire de Chimie Physique de l'Université Paris XI (LCP). C'est une source de ^{60}Co de 1900 curies se présentant sous la forme d'un barreau cylindrique stocké dans un container de plomb télécommandé. Les échantillons sont placés dans une chambre délimitée par des murs radio protecteurs et une porte coulissante en plomb. Lors de l'irradiation, l'ensemble du volume de la pièce est irradié avec un débit de dose dépendant de la distance par rapport à la source radioactive. Le débit de dose d'irradiation est de 35 kGy h^{-1} au centre et de 5 kGy h^{-1} pour la position la plus lointaine.

I. 5. b. Mécanisme d'irradiation

Le mécanisme d'irradiation en solutions des précurseurs métalliques imprégnés sur l'alumine est résumé comme suit:

La concentration du support est élevée dans la solution, l'énergie du rayonnement est également absorbée par les électrons de l'alumine [70]. Des paires d'électron-trou sont ainsi formées dans le solide:



Elles migrent à la surface et réagissent avec l'eau pour donner ainsi e_{aq}^- et OH^\bullet [71]:



Par la suite, l'alumine devient plus acide et son pH diminue. Il y a une création de nouveaux sites actifs à la surface, en particulier sur les ions aluminium.

La réduction des ions de nickel se fait principalement par l'électron solvaté (e_s^-).

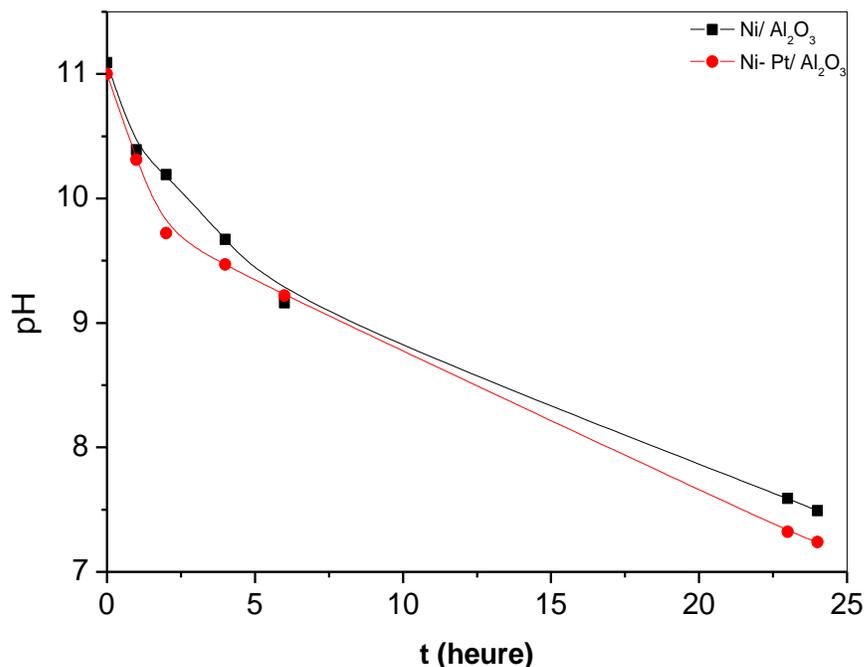
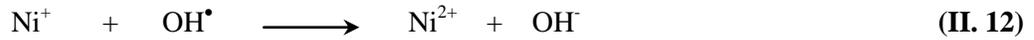


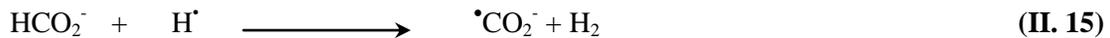
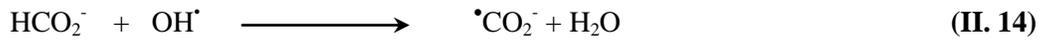
Figure II. 9 : Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation des

solutions surnageantes des échantillons 5%Ni- X% Pt/Al₂O₃, (X= 0, 0.5).

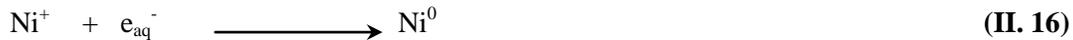
Les radicaux OH[•] sont très oxydants, ils se produisent lors de la radiolyse de l'eau [72]. Ils peuvent oxyder Ni⁺ et corroder les atomes du métal naissant [66]:



Pour stabiliser l'ion du nickel et éviter sa réoxydation, et par conséquent avoir le nickel métallique, la solution est additionnée d'un intercepteur de radicaux OH[•] [73] tel que l'alcool secondaire isopropanol ou le formiate. Dans nos expériences nous avons choisis l'ajout du formiate de nickel. les radicaux CO₂^{•-} formés par les réactions suivantes [66, 74]:



Les ions de nickel sont complexés et réduits en Ni⁺, puis en Ni⁰. Les électrons solvatés et les radicaux secondaires peuvent réduire facilement les ions métalliques.



Les atomes isolés Ni⁰ ne sont pas stables thermodynamiquement. Ils vont commencer par s'associer à chaque rencontre ou s'agréger d'après la réaction suivante:



La réaction globale est;



avec $p = m \times n$

II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Pour caractériser l'ensemble de nos échantillons, diverses techniques expérimentales ont été utilisées comme la diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), réduction en température programmée (RTP) et d'autres.

II.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode qui consiste à étudier la structure des matériaux cristallisés. Elle nous permet d'identifier la nature des phases, les différentes structures cristallines et également la taille moyenne des particules. Son principe repose sur l'envoi d'un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde connue λ sous un angle θ , sur l'échantillon à caractériser. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires (hkl) à un angle 2θ vérifiant la loi de Bragg;

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II. 20})$$

où n : ordre de réflexion;

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å);

d_{hkl} : distance inter-réticulaire (Å)

2θ : angle de diffraction (degré)

Les diffractogrammes des rayons X présentés dans ce travail ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre, *Bruker D8*, du Laboratoire de Réactivité de Surfaces (LRS- paris VI) et au Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM, Constantine), utilisant une anti cathode de cuivre (raie K, $\lambda=1.5418\text{Å}$). Cet appareil fonctionne sous une tension de 40 KV et une intensité de 40 mA et muni d'un passeur d'échantillon neuf positions permettant d'effectuer des mesures aux angles conventionnels ($2\theta > 4^\circ$) mais également aux petits angles ($0.5^\circ < \theta < 4^\circ$) pour la caractérisation des matériaux mésoporeux.

L'identification des phases a été réalisée par comparaison avec les fichiers JCPDS (Joint Committee On Powder Diffraction Standards) à l'aide du logiciel EVA.

Les distances inter-réticulaires sont liées aux paramètres de maille cristalline pour les structures cubiques et hexagonale par les relations suivantes:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{II. 21})$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2 \right] \times \frac{1}{a^2} \quad (\text{II. 22})$$

Dans notre cas l'alumine est de structure hexagonale et la cérine de structure cubique.

La diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites à partir de l'élargissement des raies de diffraction. Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. On utilise la relation de Debye-scherrer:

$$\bar{d}_{hkl} = \frac{0.9 \times \lambda \times C}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{II. 23})$$

- où \bar{d}_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction hkl (Å);
 λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å);
 C: facteur de conversion du degré en radians égal à 57.29;
 β : largeur à mi-hauteur de la raie diffractée en degrés;
 θ : angle de diffraction en degré.

II. 2. Réduction en température programmée (RTP)

La réduction en température programmée est une technique permettant l'accès à deux informations: La température de réduction qui informe sur la stabilité des espèces réductibles présentes dans le matériau, et la quantité d'hydrogène consommée liée à la quantité de ces espèces. Son principe consiste dans la mesure de la consommation du gaz réducteur avec la température de l'échantillon, qui nous permet de suivre la réductibilité des espèces présentes dans le matériau en fonction de la température.

Les mesures ont été réalisées avec un appareil Micromeritics AutoChem 2910 (*fig. II. 10*) du Laboratoire de Réactivité de Surface (Université Paris VI). L'échantillon (150 mg) est introduit dans un réacteur en quartz en forme de U. Le réacteur est placé dans un four programmable et le suivi de la température s'effectue grâce à un thermocouple placé au contact du matériau. Le réacteur est purgé sous argon durant 30 min. Le matériau est ensuite chauffé sous flux d'un mélange réducteur H₂/Ar. La réduction est réalisée sous 5% H₂ /Argon avec une montée en température de 5°C/min, de l'ambiante jusqu'à 900°C.

II. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui consiste à explorer la surface de l'échantillon point par point en transmettant un signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons accélérés. Les électrons secondaires rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés afin de pouvoir être visualisés. Les images obtenues nous fournissent des informations sur la topographie de surface des échantillons et leur composition chimique locale.

Nous avons utilisé un microscope de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, du Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'Université de Constantine. Il est couplé à un système d'analyse X travaillant en énergie dispersive (EDS) de marque RÖNTEC. L'échantillon en poudre est déposé sur le porte-échantillon. Pour améliorer le contact, une métallisation avec une matière conductrice transparente aux électrons est nécessaire, soit une couche mince d'or.



*Figure II. 10: Dispositif expérimental de la technique RTP
(Appareil Micromeritics AutoChem 2910)*

II. 4. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation des matériaux. Elle permet une observation directe de la morphologie de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon dont l'épaisseur est suffisamment fine pour assurer la traversée des électrons incidents. Les interactions entre les électrons et les atomes constituant le matériau conduisent non seulement à une imagerie de la structure interne du matériau (mode image), donnant des indications sur la taille et la forme des grains constituant ce matériau mais également à des clichés de diffraction électronique, donnant des indications sur la structure cristallographique du matériau (l'indexation des pics et la mesure des distances interréticulaires).

Le principe du microscope électronique est basé sur des combinaisons de lentilles électromagnétiques. Pour que les électrons se propagent, le système est sous vide grâce à un

système de vide différentiel. L'objet à étudier est placé dans le plan dit « *objet* » au dessous des lentilles « *condenseurs* » qui focalisent le faisceau d'électrons (~200 KV) sur l'échantillon (*figure II. 11*). Les électrons traversent la matrice et sont récupérés par la lentille objectif pour en faire une image dans le plan image.

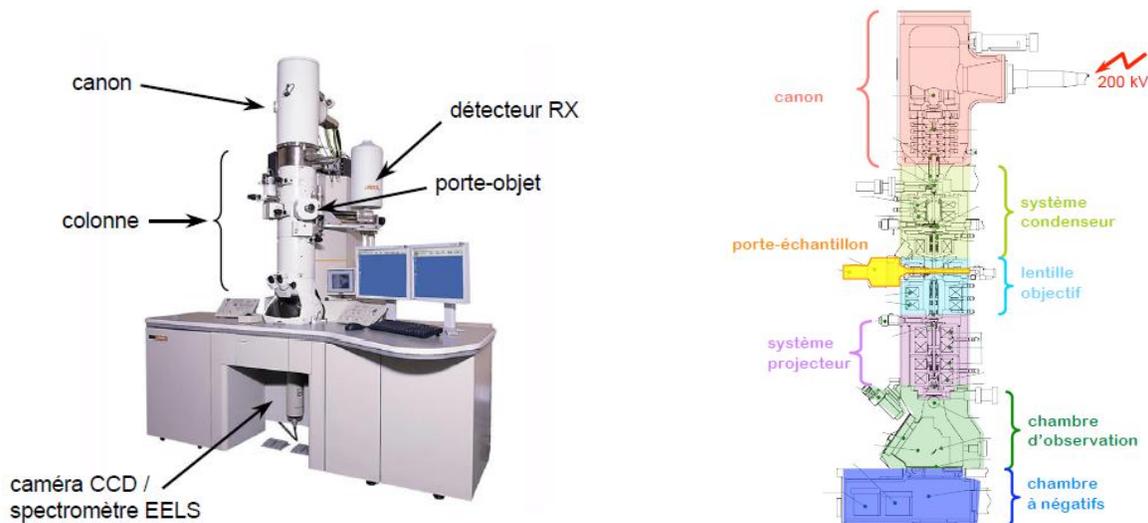


Figure II. 11: schéma descriptif du microscope électronique en transmission

Le passage d'un mode à l'autre se fait simplement en changeant l'alimentation de la lentille électromagnétique située après l'échantillon (lentille objectif). Comme les lentilles sont électromagnétiques, il est possible de faire varier continûment leur distance focale. Une fois le faisceau d'électrons est focalisé par la lentille condenseur, la lentille objectif fait varier la mise au point. Le système projecteur agrandit soit le plan image (mode image), soit le plan focal (mode diffraction) de la lentille objectif.

La spectroscopie en énergie dispersive (EDS) est une technique qui permet l'analyse chimique en identifiant les éléments présents dans l'échantillon ainsi que leurs dosages correspondants. En EDS, lorsque le flux d'électrons incident est suffisamment énergétique, il transfère assez d'énergie aux électrons de la couche interne des atomes pour les éjecter en laissant un trou. Un électron de la couche de valence est alors désexcité et bouche le trou en émettant un rayonnement X dont l'énergie dépend de l'atome considéré. Pour générer un spectre, le détecteur décompte le nombre de rayons X en fonction de leur énergie.

Appareillage:

Les observations microscopiques de ce travail sont réalisées à l'aide d'un microscope haute résolution JEOL JEM 2010, du Laboratoire de réactivité de surface (Université Paris VI), équipé d'un filament d'hexaborure de lanthane (LaB_6) à 200 kV. Il offre une résolution à l'échelle de

l'Angström, doté d'une caméra 4008 X 2672 pixels CCD (Gatan Orius SC1000). Il est couplé à un microanalyseur EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) avec une taille de sonde minimale de 20 nm.

Ce microscope haute-résolution permet de réaliser des FFT (Fast Fourier Transform), une des particularités de la microscopie électronique. La transformée de Fourier rapide est un algorithme de calcul, intégré dans le logiciel de traitement d'image, qui permet de décomposer un signal en une somme de fonctions. Son intérêt est de faire une analyse locale de fréquences spatiales à partir d'images haute résolution.

Préparation des échantillons:

Avant l'observation des échantillons, il est nécessaire d'employer une technique d'affinage. L'échantillon en poudre est dispersé, à l'aide d'un mortier en agate, dans de l'éthanol à l'air ambiant. Une goutte de la préparation ainsi obtenue est déposée sur la surface d'une grille en cuivre recouverte d'une fine couche de carbone. Après le dépôt, la grille est séchée sous un flux léger d'azote.

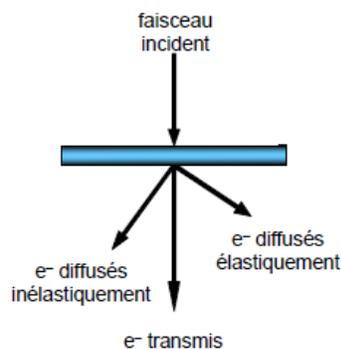
Différents modes d'observation au MET

L'observation en microscopie électronique en transmission repose sur des interactions entre l'échantillon et les électrons. Les interactions entre les électrons et la matière qu'ils traversent sont principalement de deux natures: élastiques ou inélastiques.

L'interaction est dite élastique, lorsque les électrons incidents conservent leur énergie initiale, mais pas leur direction d'incidence.

Les électrons incidents ont une certaine probabilité d'arracher l'électron-cible de son niveau énergétique, lui cédant ainsi une quantité d'énergie caractéristique de la transition de l'électron-cible ; ces interactions sont dites inélastiques.

Si on considère l'énergie perdue par les électrons dans l'échantillon, on peut obtenir deux types de renseignements: les électrons élastiques permettent d'obtenir une information sur la géométrie de l'objet (soit par **diffraction**, soit par **imagerie**), les électrons inélastiques, peuvent fournir une information chimique locale (nature de l'élément et liaisons).



Il existe plusieurs modes d'utilisation en microscopie électronique en transmission : le mode image, le mode diffraction et la haute résolution.

➤ **En mode image**, les électrons traversent l'échantillon. Selon l'épaisseur, la densité ou encore la nature chimique locale de cet échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. On observe ainsi en plaçant le détecteur dans le plan image (plaque photographique) une image agrandie de la zone soumise au faisceau d'électrons (*Fig. II. 12*).

➤ **En mode diffraction** ou la diffraction électronique est basé sur le comportement ondulatoire des électrons. D'après DeBroglie (1924); toute matière possédait une nature ondulatoire. Si on considère que le faisceau incident d'un aspect ondulatoire, l'onde électronique incidente est alors diffractée par la matière.

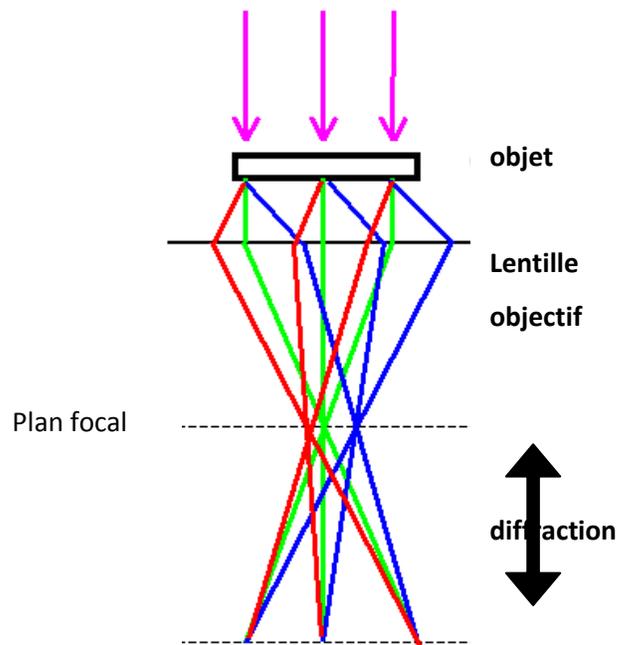
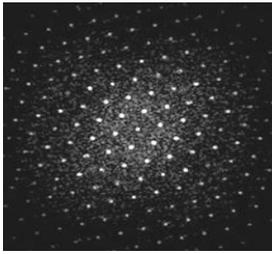


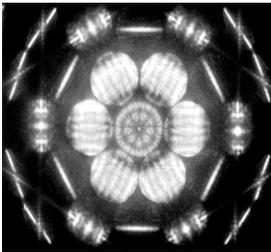
Figure II. 12 : Différents modes d'observation en MET (mode image et mode diffraction)

L'onde est déviée et la direction de l'onde diffractée dépend de la nature et de l'arrangement des particules des cristaux. En recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal (écran), un cliché de diffraction de l'échantillon formé de taches brillantes régulièrement espacées est ainsi obtenu. Ces taches, dites de *Bragg*, correspondent aux différentes directions d'interférence. Il est important de noter que la position de ces taches est directement liée aux distances interatomiques (d dans la formule de Bragg).

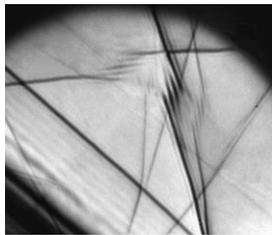
Cependant, on distingue quatre méthodes de diffraction électronique [75]:



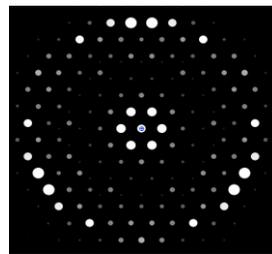
▪ SAED (selected area electron diffraction): son principe consiste à l'introduction d'un diaphragme de sélection d'aire qui délimite la zone participant à la diffraction. Le diamètre minimum de la zone est de l'ordre de quelques dizaines de nm. Elle a comme application l'identification de phases et l'indexation des orientations cristallographiques.



▪ CBED (Convergent Beam E. D.): dans cette méthode les taches de diffraction sont des disques de diffraction. On voit les trajectoires comme une succession de faisceaux parallèles de différentes inclinaisons.



▪ LACBED (Large Angle CBED) ou méthode d'image/ diffraction: le principe est d'avoir l'image de la zone et sa diffraction sur le même cliché. Son application est l'analyse des défauts structuraux et des distorsions interfaciales.



▪ PRECESSION E. D.: Son principe est d'introduire au-dessus et au-dessous de l'objet, des bobines qui produisent un mouvement circulaire du faisceau minimisant les interactions dynamiques pour une meilleure lisibilité des diffractogrammes.

➤ En *imagerie de haute résolution (HRTEM)*, on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, obtenant ainsi une figure d'interférence où apparaissent des colonnes atomiques (points blanc, noirs ou entre les deux). Une image Haute Résolution n'est qu'une simple photographie où les points blancs (ou noirs) sont des atomes. Ces images nous permettent de tirer des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent (joints de grain, dislocations...).

La transformée de Fourier rapide (FFT); une nouvelle méthode concurrente est souvent appliquée à la diffraction de cristaux de faible étendue. La transformée de Fourier rapide est un algorithme de calcul de la transformation de Fourier discrète (DFT). Elle a plusieurs noms communs tels que; analyse spectrale et analyse de fréquence. Cette méthode est adoptée en

traitement numérique du signal pour transformer des données discrètes du domaine temporel dans le domaine fréquentiel, en particulier dans les analyseurs de spectre (Fig. II. 13). C'est également un outil important en microscopie électronique en transmission, pour l'accès aux caractéristiques géométriques d'une image de domaine spatial.

La FFT et la diffraction reflètent la même chose du point de vue informations sur l'image. Reste que les images FFT sont obtenues à partir de HRTEM, tandis que la diffraction électronique (SAED) pourrait être obtenue à partir de basse résolution TEM. Par ailleurs, la FFT a un grand avantage, dans le cas d'un mauvais signal (mauvaise image de TEM, faible contraste, etc.), où elle améliore l'image du réseau. La diffraction électronique vient du plan focal arrière mais la FFT vient de plan image.

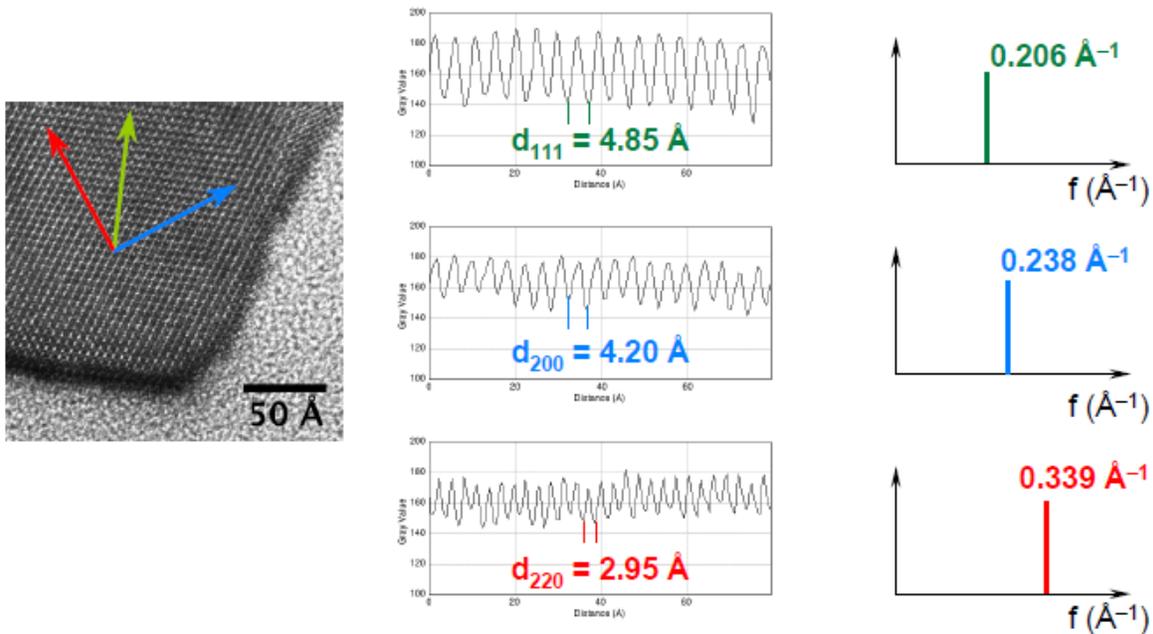


Figure II. 13: Analyse des fréquences spatiales de l'image par FFT [76].

II. 5. Test catalytique

Les propriétés catalytiques des échantillons réduits par voie radiolytique sont testées dans la réaction d'hydrogénation du benzène. Les tests sont effectués en phase gazeuse et à pression atmosphérique. Avant la réaction, une activation à l'hydrogène est nécessaire sous un débit = 50 ml min⁻¹. Le catalyseur est placé dans le réacteur, les quantités utilisées pour la réaction sont de 15 à 100 mg. Un mélange gazeux contenant du benzène et de l'hydrogène (1 vol.% de benzène) a été préparé par passage d'un courant d'hydrogène à travers le benzène placé dans un saturateur

maintenu à 5,4 °C. Le flux de benzène a été envoyé sur les surfaces des échantillons continuellement balayées par l'hydrogène. Les tests ont été réalisés à des températures de réaction allant de 70 à 230°C sur le même échantillon. Il est chauffé ou refroidi à une vitesse de 10 °C min⁻¹. Le benzène et les produits de réaction ont été analysés chaque 10 min (4 fois pour chaque température) en utilisant un chromatographe en phase gazeuse.

❖ **Taux de transformation global (%)**

La conversion d'une réaction chimique représente la quantité d'hydrocarbure injecté qui a réagit. Elle est exprimée en pourcentage et donnée par l'expression suivante :

$$TT_G = \frac{Q_{\text{réagi}}}{Q_{\text{init}}} \quad (\text{II. 24})$$

TT_G : taux de transformation global du réactif en régime stationnaire.

Q_{init} : quantité totale du réactif à l'instant t = 0.

Q_{réagi} : quantité du réactif réagit.

❖ **Fréquence de rotation (TOF)**

L'activité par atome métallique exposé, ou fréquence de rotation (Turn Over Frequency), permet de comparer de façon immédiate les résultats de différents travaux. Elle est liée à la vitesse spécifique par la relation suivante :

$$\text{TOF} = \frac{A \times M}{D} \quad (\text{II. 25})$$

TOF : fréquence de rotation (s⁻¹).

M : masse molaire du nickel (58,71 g mol⁻¹).

D : dispersion.

Chapitre 3

Etude des nanoalliages Ni-Pt / Al₂O₃ et Ni-Ce / Al₂O₃

Dans ce troisième chapitre, nous nous intéressons à l'étude des nanoalliages de Ni-Pt / Al₂O₃ et Ni-Ce / Al₂O₃. Ceu-ci sont caractérisés à différents stades de la préparation (après imprégnation, après réduction) par diverses techniques ; afin de déterminer leurs propriétés physicochimiques à savoir morphologiques (MEB), structurales (DRX et MET) et de surface (RTP). Les nanoalliages obtenus par réduction sous irradiation sont testés en catalyse dans la réaction d'hydrogénation du benzène.

Chapitre 3 : Etude des nanoalliages Ni-Pt / Al₂O₃ et Ni-Ce / Al₂O₃

I. ETUDE DU SUPPORT: Al₂O₃

I. 1. Introduction

I. 2. Propriétés : morphologie et structure

II. ETUDE DES NANOALLIAGES Ni-Pt / Al₂O₃

II. 1. Etude morphologique MEB

II. 1. a. Après réduction sous hydrogène

II. 1. b. Après réduction radiolytique

II. 2. Etude structurale DRX

II. 2. a. Après imprégnation

II. 2. b. Après réduction sous hydrogène

II. 2. c. Après réduction radiolytique

II. 3. Etude microscopique MET

II. 3. a. Après réduction sous hydrogène

II. 3. b. Après réduction radiolytique

II. 4. Etude en réduction de température programmée RTP

II. 5. Test catalytique

II.6. Conclusion

III. ETUDE DES NANOALLIAGES Ni-Ce / Al₂O₃

III. 1. Etude morphologique MEB

III. 1. a. Après réduction sous hydrogène

III. 1. b. Après réduction radiolytique

III. 2. Etude structurale DRX

III. 2. a. Après imprégnation

III. 2. b. Après réduction sous hydrogène

III. 2. c. Après réduction radiolytique

III. 3. Etude microscopique MET

III. 3. a. Après réduction sous hydrogène

III. 3. b. Après réduction radiolytique

III. 4. Etude de la réduction en température programmée RTP

III. 5. Test catalytique

III. 6. Conclusion

I. ETUDE DU SUPPORT: Al_2O_3

I. 1. Introduction

L'alumine ou l'oxyde d'aluminium est une poudre blanche qui existe sous plusieurs phases métastables plus ou moins hydratées qui sont: la gibbsite, la boehmite et la bayerite. Cependant, elles se convertissent toutes en oxyde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corindon) au delà de 1000 °C. Nous nous intéresserons dans notre étude à la forme $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sa structure est hexagonale, compacte, dense et stable en comparaison avec les autres phases (δ , γ , η , ...). Elle est caractérisée par sa dureté élevée, d'excellentes propriétés diélectriques, réfractaire et de bonnes propriétés thermiques car sa température de fusion est très élevée (2054°C). En outre, avec une excellente combinaison de ces propriétés et le prix attractif, ce matériau trouve un intérêt particulier pour diverses applications. De plus, son utilisation comme substrats pour le dépôt de couches minces métalliques et semi-conducteurs [77, 78] et dans la catalyse en tant que support pour des catalyseurs métalliques occupe une place importante dans la littérature [79].

L'alumine α présente une structure rhomboédrique de groupe spatial $R\bar{3}C$ qui peut être décrite dans une structure de symétrie hexagonale en une maille cristalline plus large. Ces paramètres de maille sont $a = b = 4,7588 \text{ \AA}$ et $c = 12,992 \text{ \AA}$ [80, 81]. La structure cristalline d'une surface ne peut être rigoureusement la même que celle observée en volume. La surface de l'alumine se compose d'une combinaison des ions d'aluminium et d'oxygène. Ces ions superficiels constituent des sites vides qui sont toujours occupés à la température ambiante par des groupements hydroxyle résultant de l'adsorption dissociative de l'eau. Ceci les renvoie à un état de coordination normale octaédrique ou tétraédrique pour les ions aluminium et octaédrique pour les ions oxygène. Le sous réseau d'oxygène est décrit par une structure hexagonale compacte d'anion O^{2-} dont les deux tiers des interstices sont occupés par les cations Al^{3+} .

Dans notre étude nous nous intéressons à l'alumine comme support de particules métalliques. Il est bien connu que l'oxyde d'aluminium est un composé non réactif et thermiquement stable même à des températures élevées. Le choix du support peut modifier le comportement d'un métal de nombreuses façons. Il fournit non seulement un moyen de contrôle de la morphologie des particules en termes de forme et taille, mais aussi il modifie la réductibilité du métal. L'utilisation de supports mésoporeux peut conduire à la synthèse de particules de très petite taille à condition que la croissance des particules se produise dans les pores de ces supports [82].

I. 2. Propriétés : morphologie et structure

La morphologie du support alumine est présentée sur la figure III. 1. L'observation par MEB montre des plaquettes de taille variable de 5 à 20 μm .

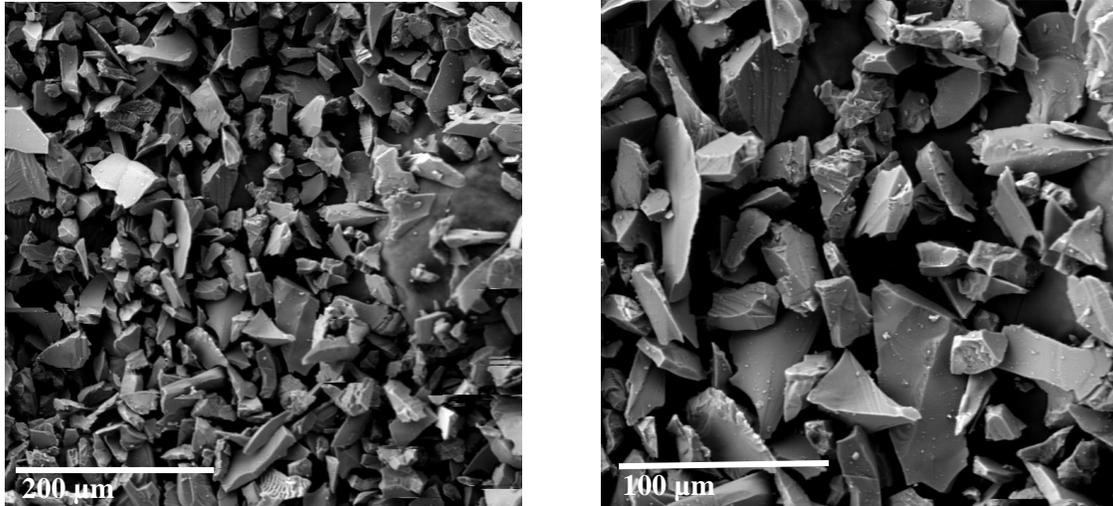


Figure III. 1: Micrographies MEB du support Al_2O_3

Le profil de RTP d'hydrogène du support (*figure III. 2*) ne présente aucun pic de consommation d'hydrogène dans le domaine de température allant de l'ambiante à 900°C, niant l'existence d'aucune transformation de phase et confirme la stabilité de la phase α de l'oxyde.

La figure III. 3 représente le diffractogramme RX de l'alumine utilisé dans nos préparations. Celui ci montre les pics caractéristiques de la phase alpha situés aux angles $2\theta = 25.52, 35.20, 37.73, 43.35, 52.48, 57.50$ et 61.19° . La structure de l'oxyde est rhomboédrique et les paramètres de maille calculés expérimentalement sont: $a = 4.76$ et $c = 11.92 \text{ \AA}$ en accord avec celles figurant sur le fichier JCPDS (00- 010- 0173).

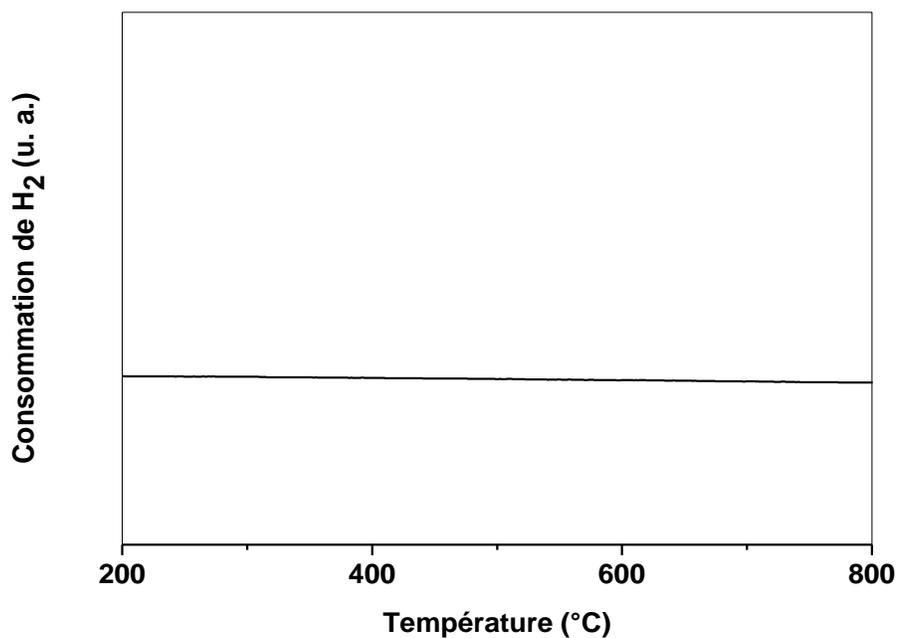


Figure III. 2: Profil de réduction en température programmée (RTP) sous H₂ du support Al₂O₃

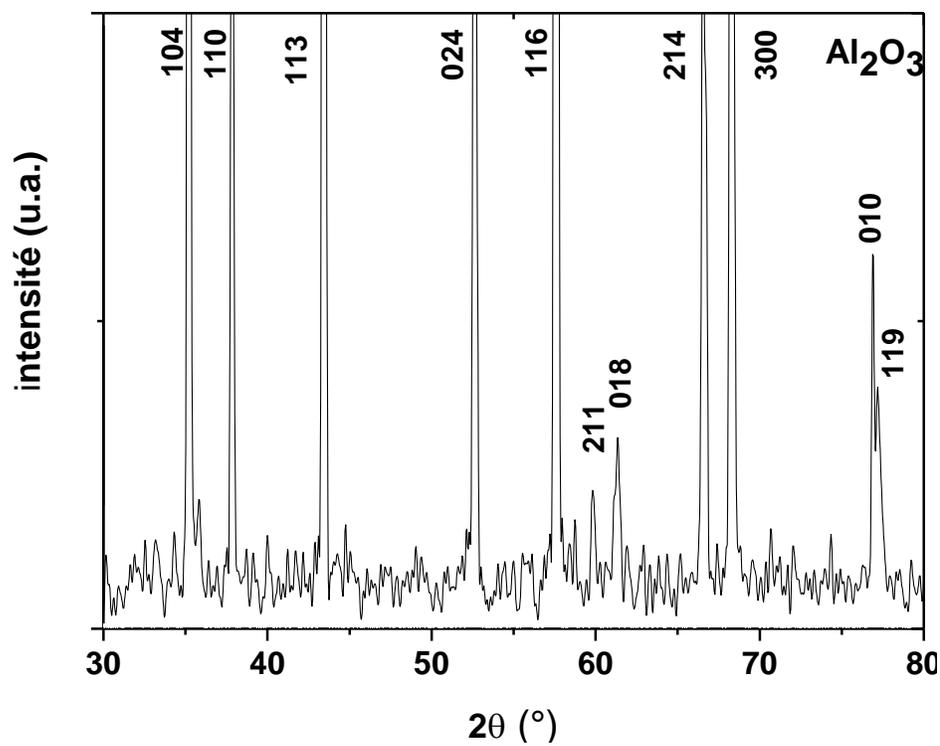


Figure III. 3: Diffractogramme RX du support Al₂O₃

II. ETUDE DES NANOALLIAGES Ni-Pt / Al₂O₃

Après l'optimisation de l'étape d'élaboration, par imprégnation et réduction du précurseur métallique, soit par réduction sous H₂ soit sous rayonnement gamma. Les échantillons sont caractérisés à différent stade de la préparation par diverses techniques ; afin de déterminer leurs propriétés physicochimiques à savoir morphologiques (MEB), structurales (DRX et MET) et de surface (RTP). Les nanoalliages obtenus par réduction sous irradiation sont testés en catalyse dans la réaction d'hydrogénation du

II. 1. Etude morphologique MEB

II. 1. a. Après réduction sous hydrogène

Les micrographies MEB de l'échantillon Ni-0.5Pt /Al₂O₃ traité sous hydrogène sont présentées sur la figure (III. 4). Celle-ci montre la surface de l'oxyde d'aluminium avec de petits grains blancs dispersés de façon homogène sur toute la surface. Pour un plus fort grossissement (fig. III. 4b), nous observons une croissance de structure hexagonale sur la surface de l'oxyde.

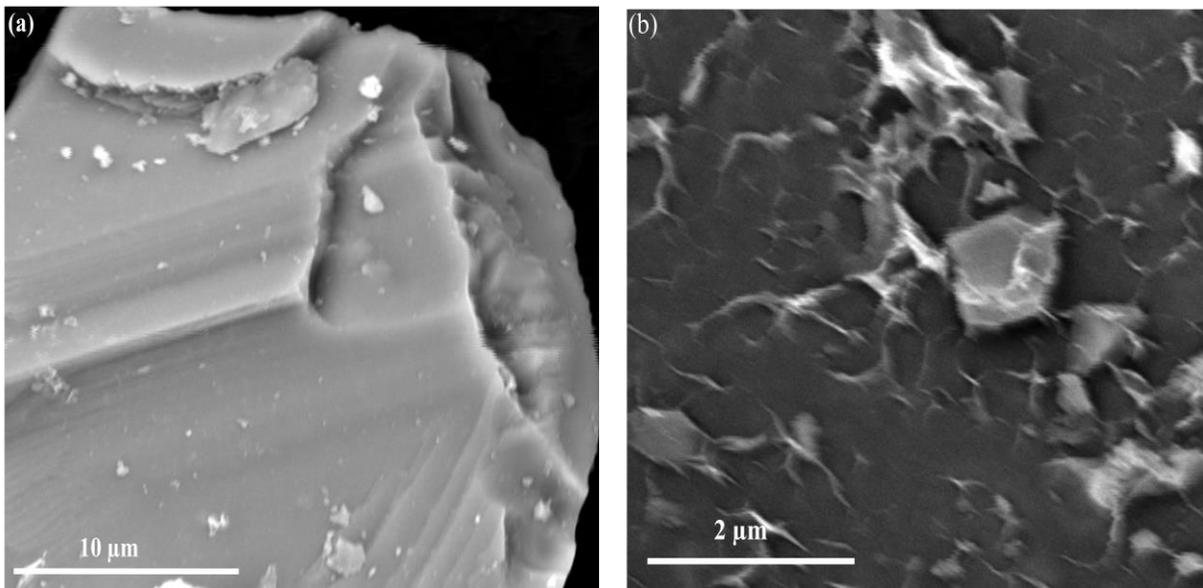


Figure III. 4: Micrographie MEB de l'échantillon 5% Ni- 0.5% Pt/Al₂O₃ réduit sous H₂.

II. 1. b. Après réduction radiolytique

Les observations par microscopie électronique à balayage des nanoalliages Ni- Pt/Al₂O₃ après irradiation sont présentées sur la figure III. 5. La figure III. 5a montre une plaque d'alumine avec des particules dispersées en dessus et quelques agglomérations. Les figures III. 5 (b et c) représentent une répartition homogène des particules sur le support.

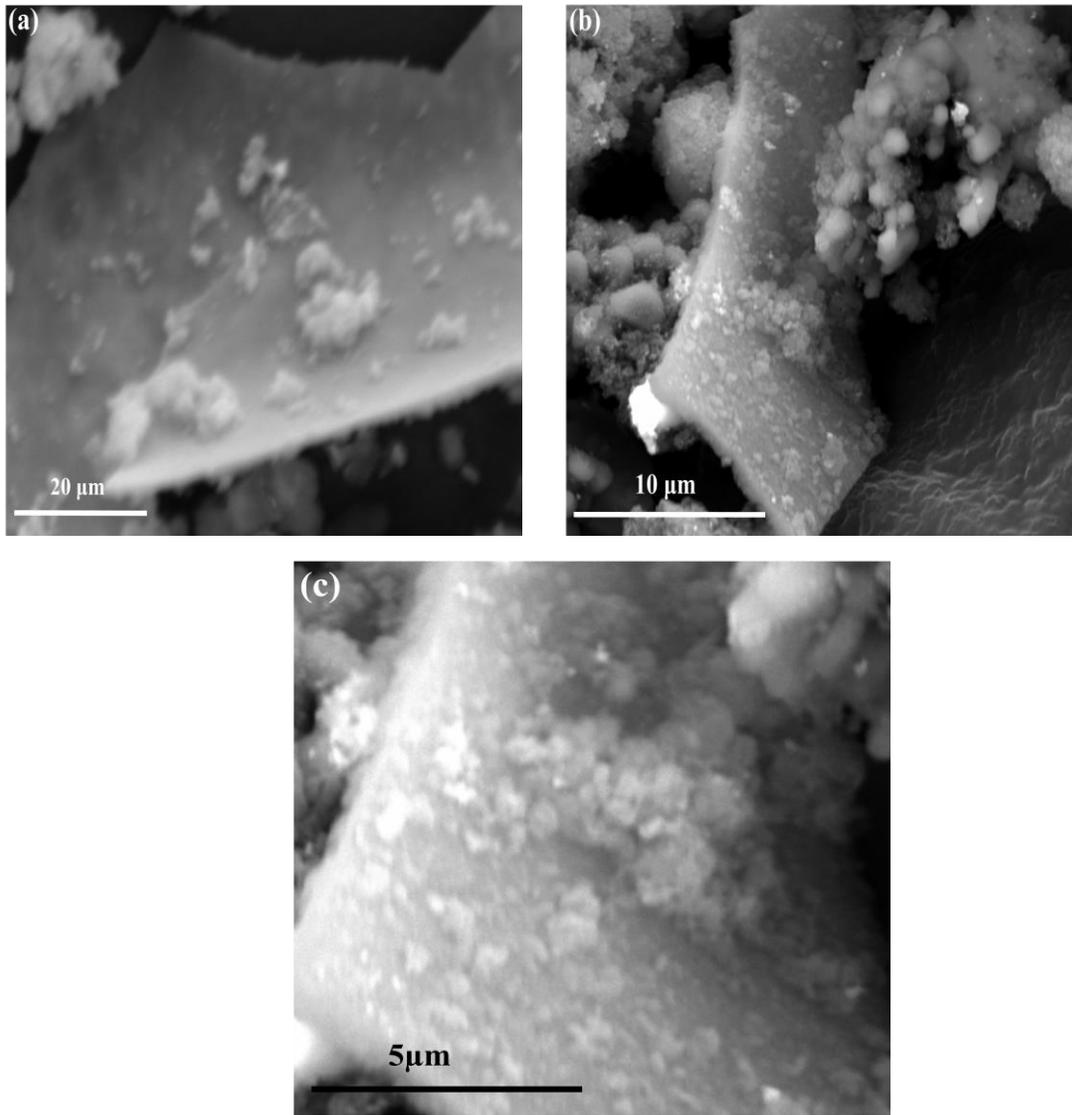


Figure III. 5: Micrographies MEB de l'échantillon radiolytique Ni- 0.5Pt/Al₂O₃.

II. 2. Etude structurale DRX

II. 2. a. Après imprégnation

La figure III. 6 représente la DRX des échantillons Ni/Al₂O₃ et Ni- 0.5Pt /Al₂O₃ après imprégnation. Les diffractogrammes sont semblables pour les deux types d'échantillons. Nous observons en plus des pics caractéristiques de la phase α -Al₂O₃, la coexistence des phases d'interactions NiO-Al₂O₃ avec des rapports différents: (NiO)(Al₂O₃)₁₆, (NiO)(Al₂O₃)₅ et (NiO)₂(Al₂O₃)₉. Ces phases contenant en même temps NiO et Al₂O₃ en interaction forte sont connues pour favoriser particulièrement, après réduction, la dispersion du précurseur métallique à l'état de valence zéro, les performances et la stabilité du matériau pendant son utilisation, dans

le domaine de la catalyse même à des températures très élevées [83]. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats antérieurement trouvés dans le cas du nickel seul déposé sur α alumine.

II. 2. b. Après réduction sous hydrogène

Après réduction sous H_2 , les diffractogrammes RX (figure III. 7) montrent uniquement la présence des pics de la phase Al_2O_3 et des phases d'interactions $NiAl_{32}O_{49}$, $Ni_2Al_{18}O_{29}$ et $NiAl_{10}O_{16}$ (tableau III. 1). Les phases d'interactions sont difficiles à réduire ce qui explique leurs présences même après réduction sous H_2 . Les phases Ni et NiO ainsi que Pt ou PtO_x n'ont pas été observées.

II. 2. c. Après réduction radiolytique

Les spectres de diffraction RX des échantillons Ni/ Al_2O_3 et Ni- 0.5Pt/ Al_2O_3 irradiés (figure III. 8) présente les pics caractéristiques de l'alumine alpha. En plus de Al_2O_3 , nous observons la présence de la phase Ni^0 dans les deux types d'échantillons. Cependant, l'intensité des pics est très faible. Ces pics correspondent aux raies (111) et (200). Nous remarquons également la disparition totale des pics des phases d'interactions observées précédemment après l'étape d'imprégnation ou celle de réduction sous H_2 . Ces phases difficilement réductibles par H_2 sont réduites sous rayonnement ionisant γ ce qui prouve l'efficacité de procédé de réduction radiolytique.

Pour l'échantillon Ni-0.5Pt/ Al_2O_3 irradié, nous observons l'apparition de nouveaux pics situés à $2\theta = 38.51$ et 46.28° correspondant aux raies (111) et (200) de la phase métallique du platine ainsi que la présence de pics situés à $2\theta = 33.17, 42.35^\circ$ correspondant aux raies (100), (101) et à $2\theta = 34.02, 41.69$ et 60.51° des raies (110), (111) et (211) des phases bimétalliques NiPt et Ni_3Pt respectivement (tableau III. 1). La phase NiO identifiée dans les travaux antérieurs [67] n'a pas été observée.

Ainsi, dans les échantillons irradiés en solution les atomes de Ni sont principalement liés à $Al-O^-$. Leur dispersion plus élevée favorise également l'oxydation des atomes de surface dans les nanoparticules. Aux plus fortes charges, plus d'atomes de Ni sont en volume dans les nanoparticules sous forme Ni-Ni, probablement parce que les sites occupés de l'alumine α hydratée sont tous saturés et la coalescence des atomes est favorisée [84].

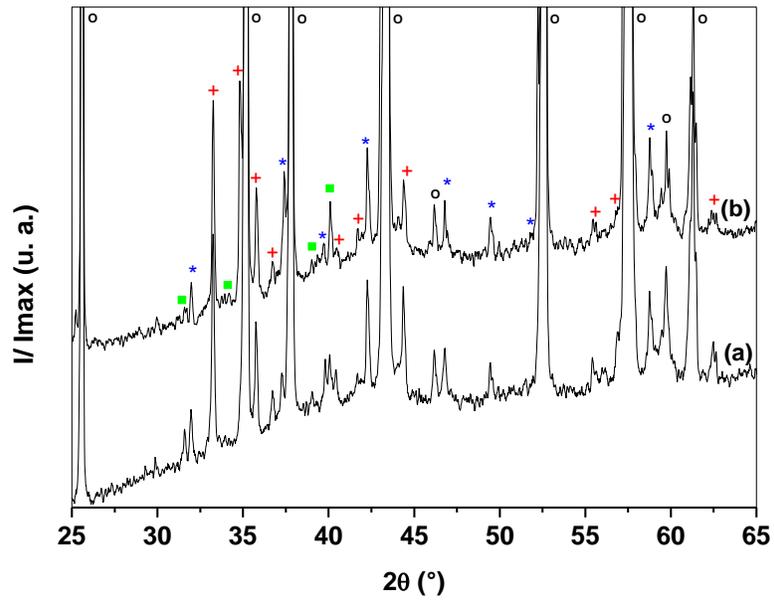


Figure III. 6 : Diffractogrammes RX des échantillons a) Ni/Al_2O_3 , b) $Ni-0.5Pt/Al_2O_3$ après imprégnation. \circ Al_2O_3 , $+$ $NiAl_{32}O_{49}$, $*$ $Ni_2Al_{18}O_{29}$, \blacksquare $NiAl_{10}O_{16}$.

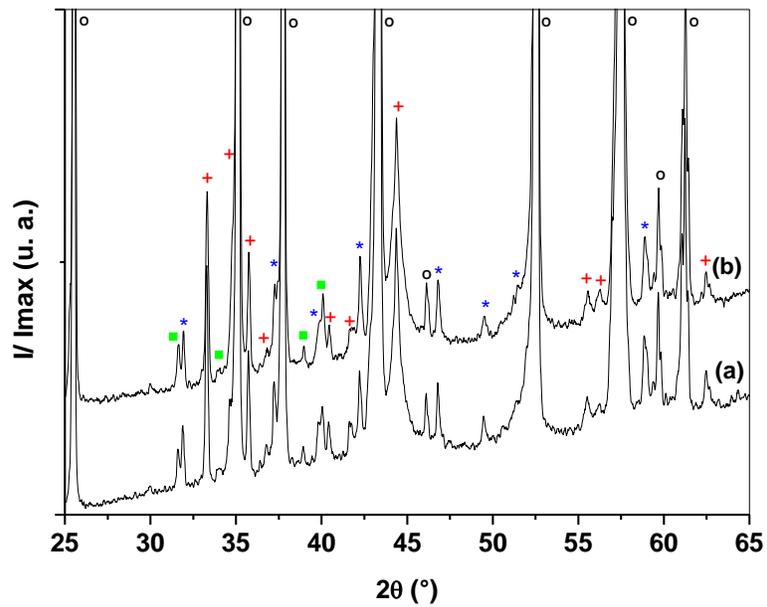


Figure III. 7 : Spectres DRX des échantillons a) Ni/Al_2O_3 , b) $Ni-0.5Pt/Al_2O_3$ réduits sous hydrogène. \circ Al_2O_3 , $+$ $NiAl_{32}O_{49}$, $*$ $Ni_2Al_{18}O_{29}$, \blacksquare $NiAl_{10}O_{16}$.

Des essais de diffraction des RX faites sur des nanoparticules Ni-Pt/ Al₂O₃ après test catalytique [85] montre, qu'a des teneurs élevées en platine, la formation d'une solution solide de substitution cfc. En effet, il est bien connu que la solubilité partielle entre Ni et Pt dans la phase cfc existe à des températures inférieures à 900 K. A des teneurs plus élevées en Pt, trois phases ordonnées différentes deviennent thermodynamiquement stable, Ni₃Pt, NiPt et NiPt₃. D'autres études sur des nanoparticules radiolytiques Ni-Pt supportés sur SiO₂ [86] révèlent la présence de Ni₃Pt et NiO pour des compositions à forte teneur en platine. Lorsque la proportion de platine augmente, les alliages Ni-Pt apparaissent indiquant que le nickel et le platine sont alliés et constituent une solution solide.

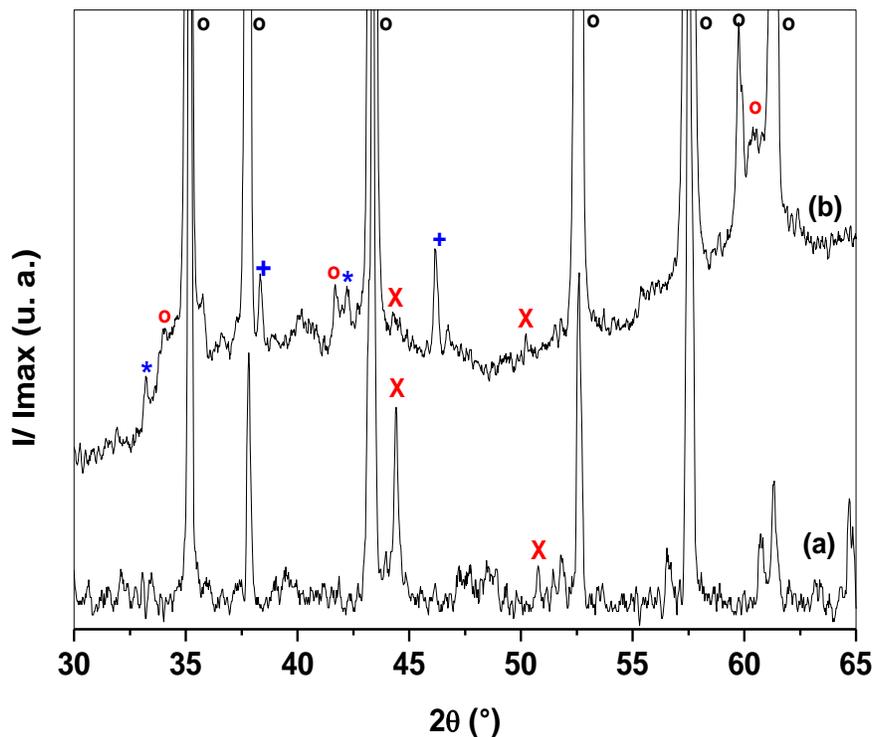


Figure III. 8 : Spectres DRX des échantillons a) 5Ni/Al₂O₃, b) Ni- 0.5Pt/Al₂O₃ irradiés.

o Al₂O₃, *x* Ni⁰, *NiPt, *o* Ni₃Pt, + Pt.

Echantillons	DRX		MET		
	Phases	d (Å) (hkl)	Phases	d (Å)	Φ (nm)
Ni-Pt/Al ₂ O ₃	NiO-Al ₂ O ₃	2.38 (005)	Ni	1.77	10
		2.64 (222)	Pt	2.07	
		2.77 (202)		1.97	
réduction H ₂	NiO-Al ₂ O ₃			2.30	
				2.00	
Irradiation γ	Ni	2.03 (111)	Ni	2.17	3.5
		1.76 (200)		2.05	
	Pt	2.26 (111)	Pt	2.26	3.5
		1.96 (200)		1.94	
	NiPt	2.70 (100)	Ni-Pt alloys	2.58	3.5
		2.13 (101)		2.23	
	Ni ₃ Pt	2.65 (110)		1.91	
		2.16 (111)		1.08	
		1.53 (211)			

Tableau III. 1: Les résultats obtenus par DRX et MET des phases et taille des particules dans les échantillons Ni-Pt/Al₂O₃ radiolytique ou réduits sous H₂.

II. 3. Etude microscopique MET

II. 3. a. Après réduction sous hydrogène

Les images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules bimétalliques Ni-Pt/Al₂O₃ réduits sous H₂ sont présentées sur la figure III. 9. L'image III. 9a présente une bonne dispersion de nanoparticules sur la surface d'une plaque d'alumine. Les figures III. 9b et 9c montrent des amas de nanoparticules sans support de taille et de forme homogène ayant un diamètre de 10 nm. Le spectre EDX correspondant (fig. III. 9. d) révèle que les nanoparticules supportées sont composées principalement de nickel et de trace de platine. La transformée de Fourier (FFT), indique trois distances inter-réticulaires; 1.77 et 2.03 Å relatives aux plans

cristallins (200) et (111) du nickel métallique et celle du platine 1.96 Å au plan (200) respectivement.

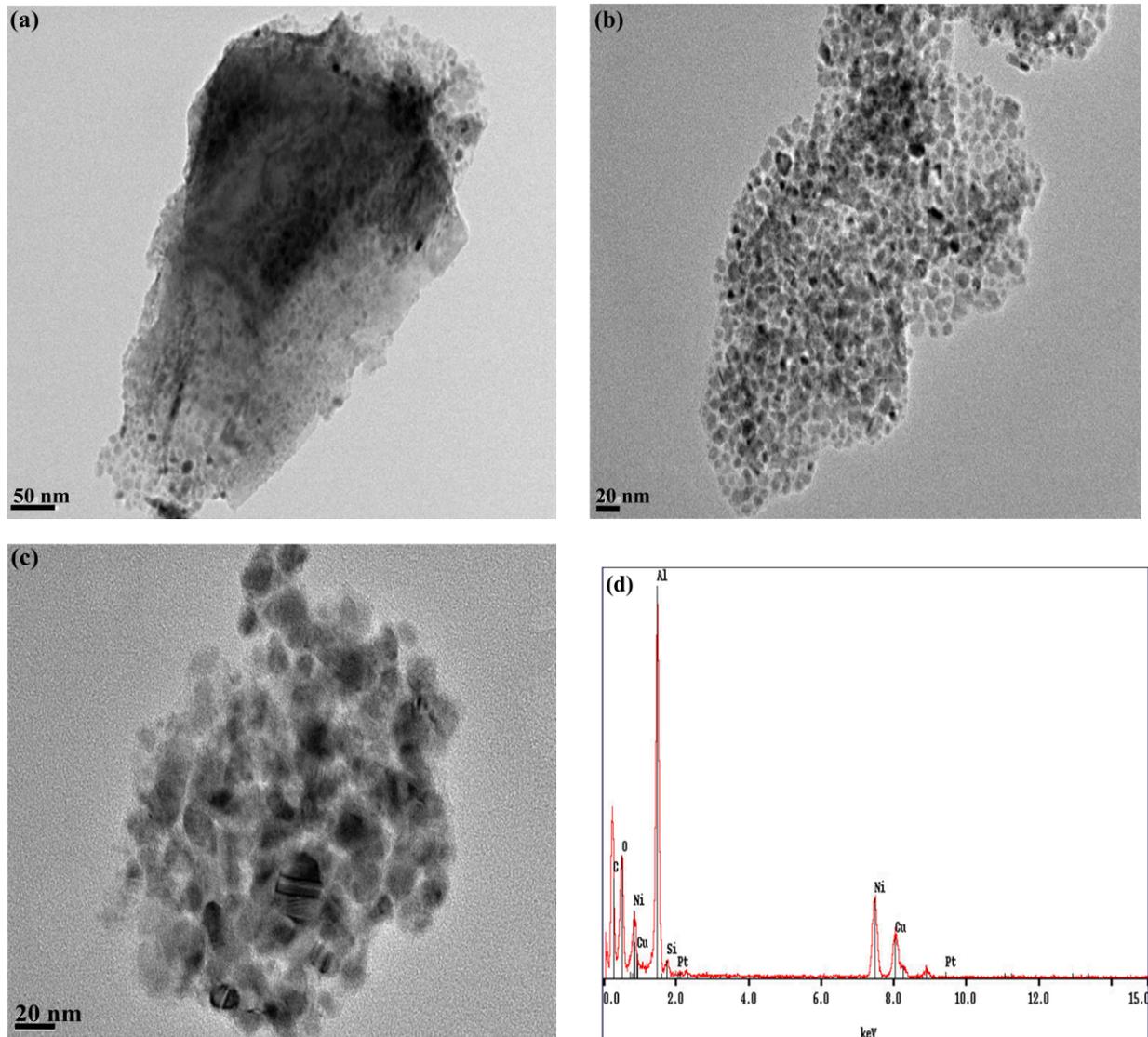


Figure III. 9 : Images MET des nanoparticules Ni- 0.5Pt/Al₂O₃ réduit sous H₂.

La microscopie haute résolution réalisée sur le même échantillon (fig. III. 10a et 10b) présente des nanoparticules sphériques et homogène en taille, leurs diamètres est de 10 nm. La figure III. 10c montre des nanoparticules de forme différente qui sont probablement superposées. Le spectre EDX (fig. III. 10d) montre également la présence du nickel et des traces de platine. Ainsi la transformée de Fourier (FFT) a donné lieu à des distances relatives au nickel métallique (2.07 et 1.71 Å) et au platine (1.97 Å). Notons que les distances inter- réticulaires du nickel (1.97 Å) et du platine (1.94 Å) sont très proches.

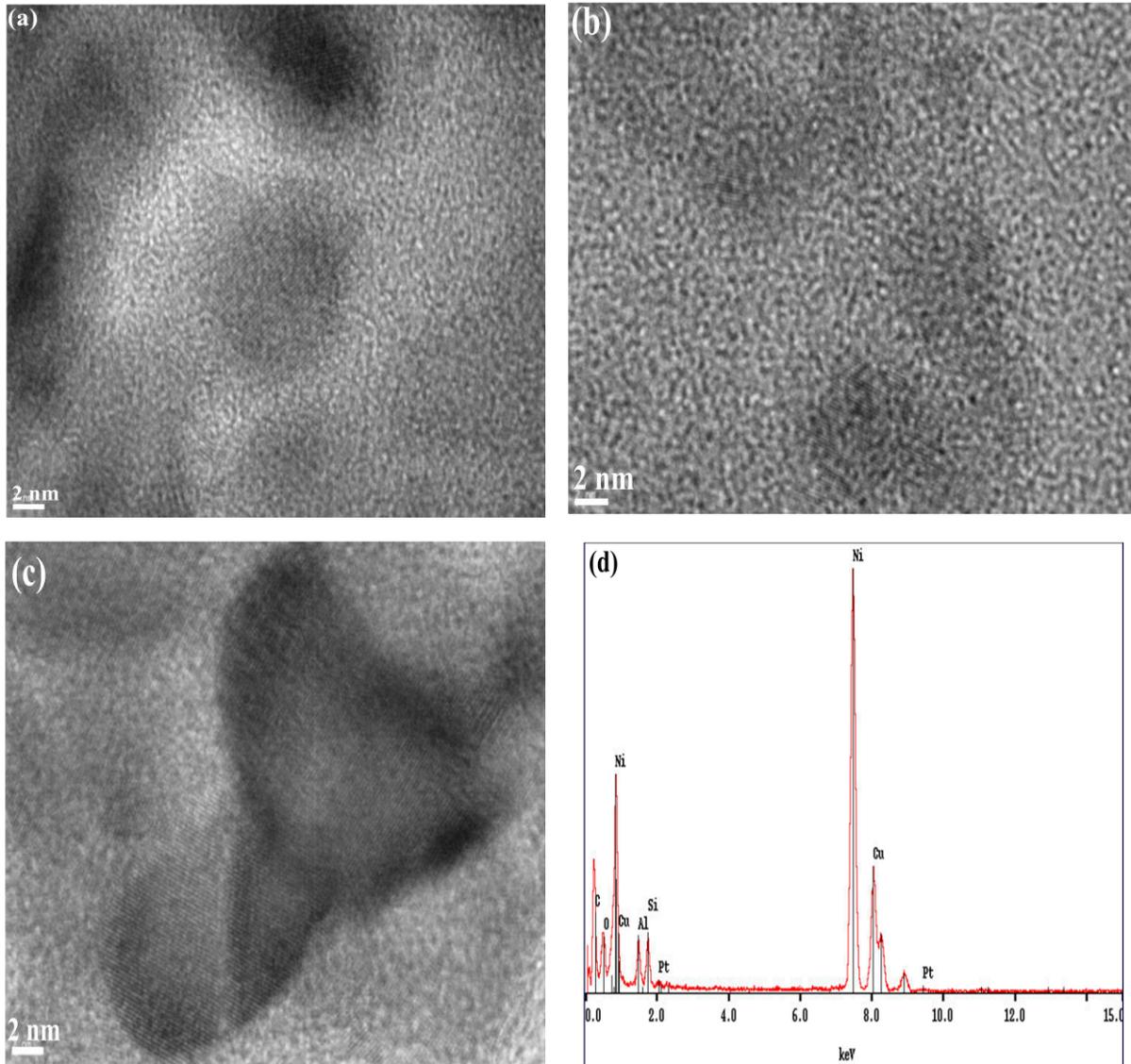


Figure III.10 : Clichés de Microscopie Haute Résolution de l'échantillon Ni- 0.5Pt/Al₂O₃ réduit sous H₂.

II. 3. b. Après réduction radiolytique

La figure III. 11 représente les images MET de l'échantillon Ni-0.5Pt/Al₂O₃ irradié. Nous observons sur la figure III. 11a, un grain d'alumine, sur le bord un voile périphérique avec des amas de particules accrochées dessus.

Le voile et les amas de particules sont focalisés sur la figure III. 11b. le spectre EDX (figure III. 11d) confirme la coexistence du nickel et du platine. Le voile étant du nickel et les amas de

nanoparticules étant du platine (figure III. 11e). Les particules de platine sont distinguées par un contraste plus sombre.

Le zoom sur le voile (figure III. 11c) montre une décoration avec de très fines particules de nickel. Le nickel dans cet échantillon irradié est biphasique, il se présente sous forme de particules dispersées ainsi que sous forme d'un voile de filaments. La transformée de Fourier (FFT) du voile indique la présence du nickel par les distances inter-réticulaires 2.17 et 2.05 Å. Celle des amas donne les distances du platine métallique, 2.26 et 1.94 Å.

La microscopie électronique haute résolution de Ni-0.5 Pt/Al₂O₃ irradié est présentée sur la figure III. 12. Le cliché (fig. III. 12a) montre des nanoparticules de taille non homogène. La transformée de Fourier démontre la présence de nickel et du platine de diamètre compris entre 2.5 et 3.5 nm. Leurs d_{hkl} sont 2.05 et 2.25 Å respectivement.

L'image sur la figure III. 12b présente des nanoparticules sphériques dont le diamètre est de 3 nm. Ces nanoparticules sont caractérisées par leurs d_{hkl} ; 1.94 Å pour le platine et 2.58, 2.23 et 1.91 pour des alliages Ni-Pt. Le spectre EDX (fig. III. 12d) confirme la coexistence du platine et du nickel (tableau III. 1).

L'observation réalisée sur des particules isolées (fig. III. 12c) montre des nanoparticules de taille comprise entre 2.5 et 3 nm. Leurs distances 1.94 et 2.7 correspondent au platine.

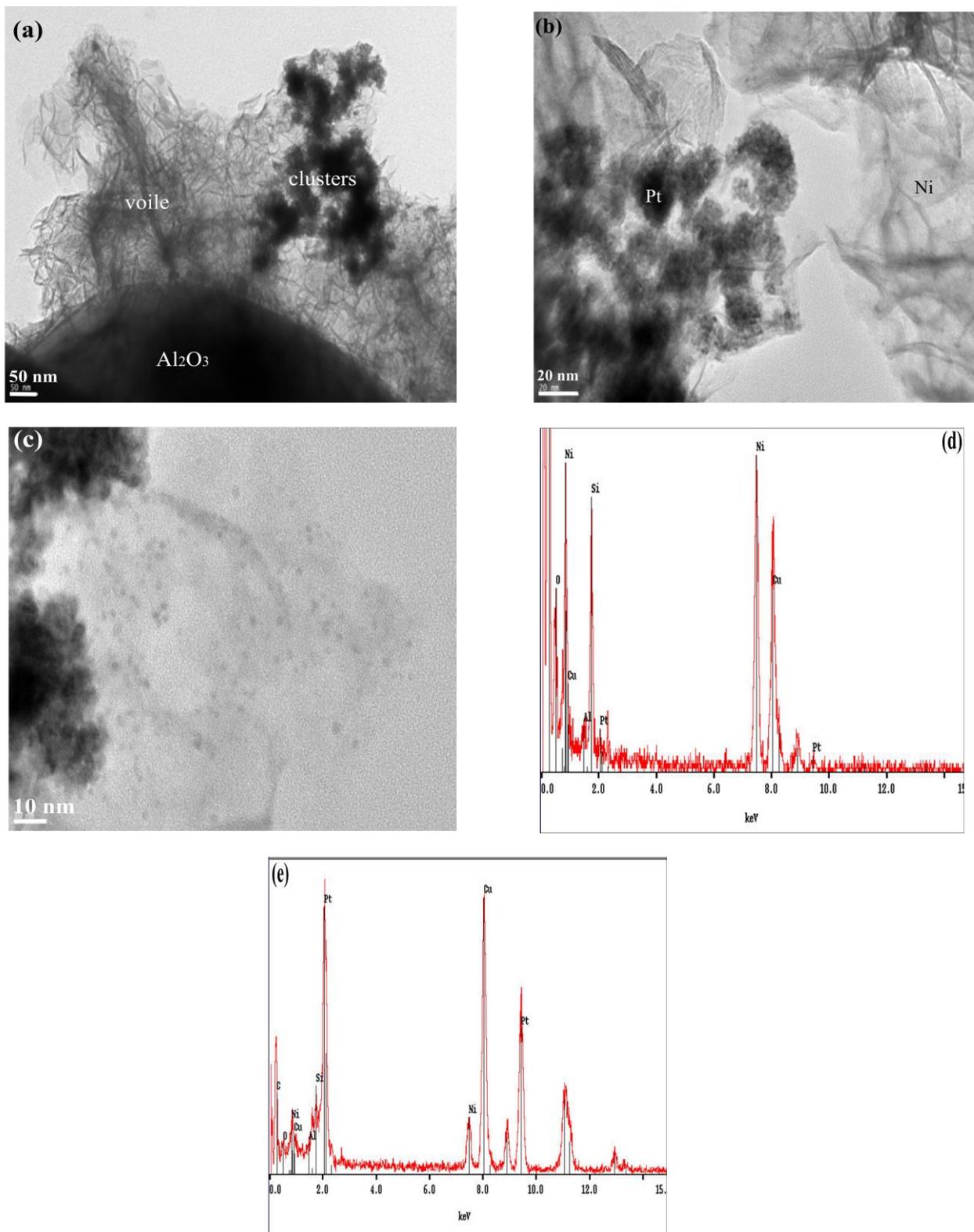


Figure III. 11: Images MET des nanoparticules Ni- 0.5Pt/Al₂O₃ réduit sous γ.

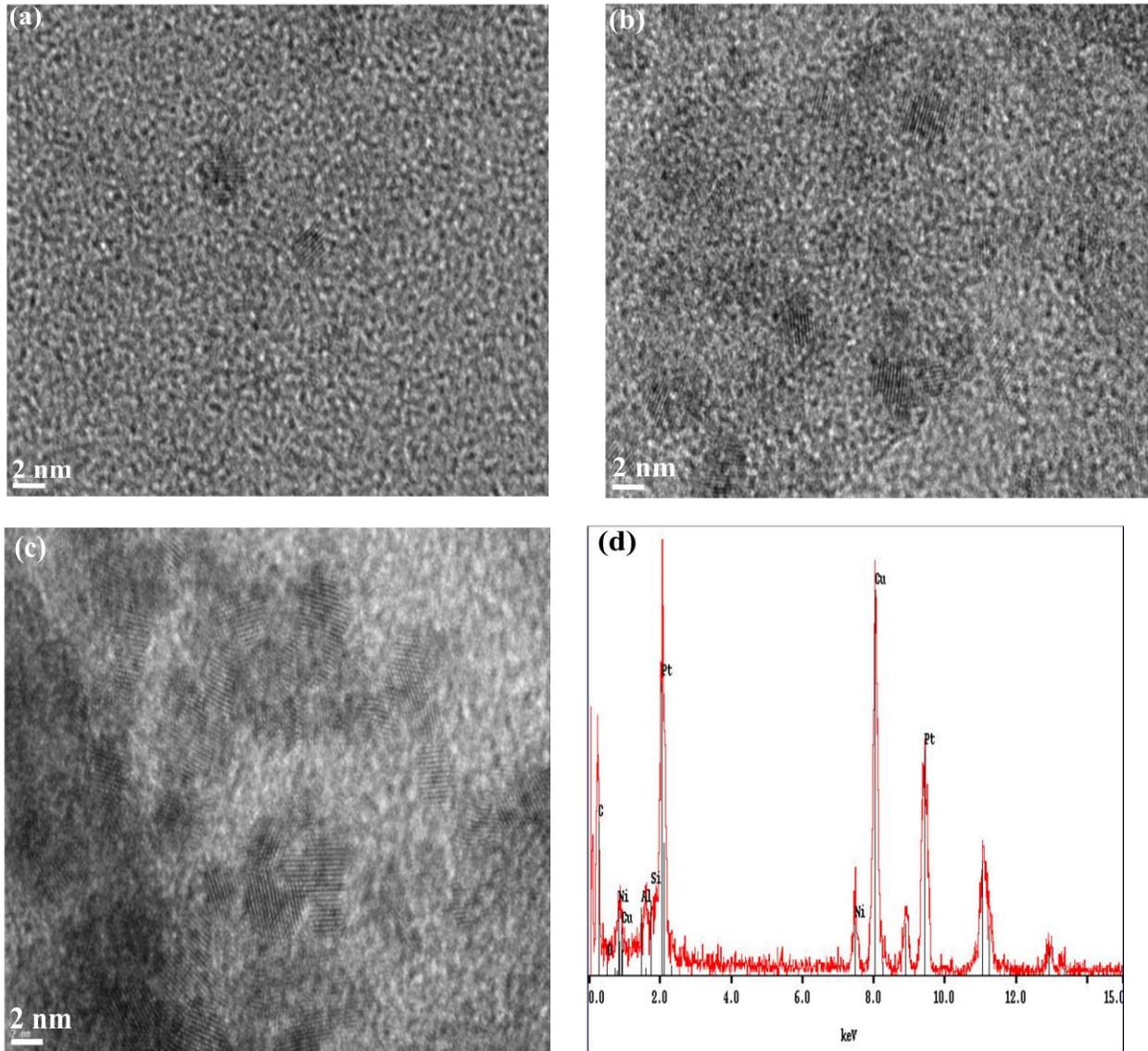


Figure III. 12: Clichés de Microscopie Haute Résolution de l'échantillon Ni- 0.5Pt/Al₂O₃ radiolytique.

II. 4. Etude de la réduction en température programmée RTP

Les propriétés des nanoparticules métalliques supportés ne dépendent pas uniquement de la combinaison métal / support, mais également de leur procédés de préparation et des conditions du prétraitement [87, 88, 89]. Zielinski [90] a trouvé que NiO est difficilement réductible lorsqu'il est supporté sur alumine γ que sur alumine α , rappelons que l'alumine α est la structure la plus stable.

Il est connu dans la littérature [91] que la calcination a un effet sur la réductibilité des nanoparticules de nickel. L'effet de la température de calcination sur la réduction des précurseurs

métalliques Ni/Al₂O₃ a été étudié par Tanksale et al. [92]. Les profils de réduction obtenue après calcination à différentes températures (de 300 à 900°C) montrent que l'accroissement de la température de calcination rend la réduction des espèces métalliques de plus en plus difficile. Ceci se traduit par le décalage continu du pic principal de réduction vers des températures plus élevées. Les profils RTP des échantillons calcinés à 450 et à 500 °C montrent clairement la présence simultanée de deux espèces de nickel.

Pour des nanoparticules bimétalliques, Nishikawa et al. [93] ont étudié l'effet de l'addition du platine sur Ni/ CeO₂ / Al₂O₃. Le profil RTP des monométalliques Ni/ Al₂O₃ montre que la consommation de H₂ est observée entre 350°C et 570°C. Ceci est attribué à la réduction de NiO en interaction avec les sites de surface de α -Al₂O₃. Dans le cas de Ni/ CeO₂/ Al₂O₃, le pic de consommation d'hydrogène est déplacé à une température plus basse, ceci peut être dû à la réduction de NiO en interaction avec CeO₂ [94, 95]. Après l'ajout du platine, un pic très intense est apparu à environ 250°C. Pour déterminer l'affectation de ce pic de réduction, le profil RTP de Pt/ CeO₂/ Al₂O₃ a été également réalisé. Une légère consommation de H₂ a été observée. À partir de la comparaison entre Pt/ CeO₂/ Al₂O₃ et Pt/ Ni/ CeO₂/ Al₂O₃, le pic à 250°C a été attribué à la réduction de NiO promu par la présence de Pt, et une forte interaction entre Pt et Ni est attendu comme la formation d'alliages Ni-Pt.

D'autres parts, l'addition de Pt au nickel dans des catalyseurs supporté sur des nanofibres d'alumine (Alnf), diminue le pic de réduction de 700 à 450 °C [96]. Un épaulement situé à 265°C du catalyseur Ni-Pt/ Alnf est susceptible d'être un pic de réduction de l'alliage Ni-Pt, car il est à une température supérieure à celle du Pt/ Alnf. Après RTP à 820 °C, la consommation totale de H₂ par Ni/ Alnf est d'environ 80% des besoins théoriques pour une réduction complète du nickel. Cependant, elle est supérieure à 90% pour Ni-Pt / Alnf. Le catalyseur de Ni est donc non totalement réduit en raison de l'aluminate de nickel (NiAl₂O₄) formée pendant l'étape de calcination [97, 98]. Il peut être possible que la présence de Pt dans le catalyseur inhibe la formation de la phase spinelle NiAl₂O₄ pendant la calcination.

Dans notre étude, la réduction en température programmée est utilisée pour étudier la réductibilité du nickel et du platine ainsi que les interactions Ni-Pt et les interactions métal- support.

Le profil RTP de Ni/Al₂O₃ monométallique (fig. III. 13) présente quatre pics. Les premiers pics à 190 et 400°C sont attribués à la réduction des particules de l'oxyde de nickel et donc la réduction du Ni²⁺ en Ni⁰ présent en particules de taille très fine.

Les autres pics situés à 490 et 525 °C sont attribués à la réduction de NiO en interaction avec le support Al_2O_3 . À basse charge en nickel, le cas de ce travail, les espèces de nickel migrent dans des sites de symétrie tétraédriques de l'alumine [99]. Tandis qu'au forte teneur en nickel, l'oxyde Al_2O_3 est saturé en surface et il y aura une interaction forte en volume telle que la phase spinelle NiAl_2O_4 qui se forme au-delà de 700°C et n'a pas été observée dans notre cas.

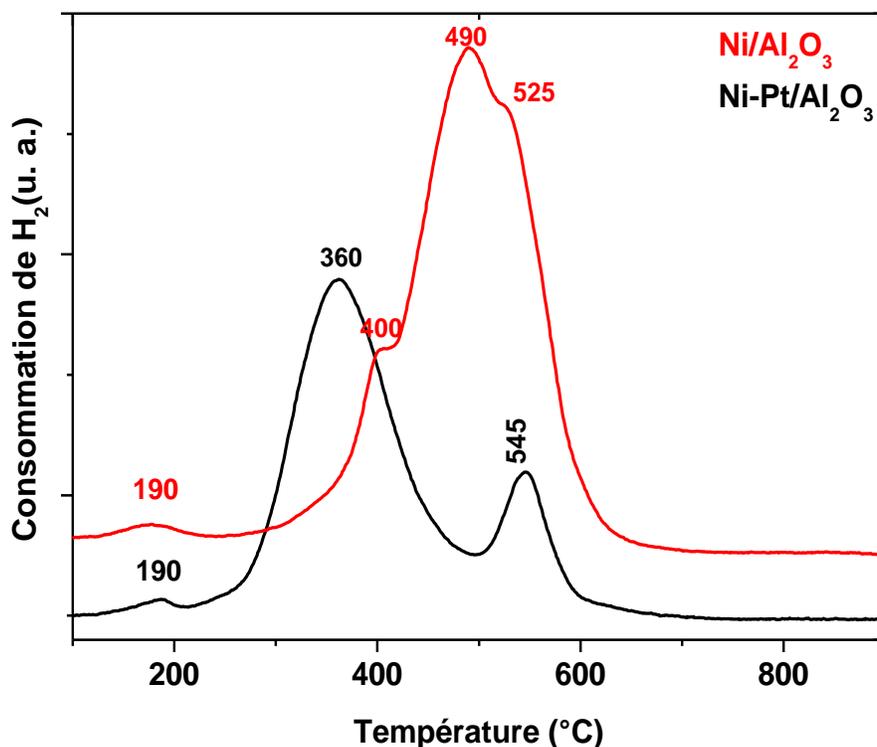


Figure III. 13: Profil de réduction en température programmée sous H_2 des catalyseurs frais $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Dans le cas des catalyseurs réduits par l'hydrogène [83, 100, 101], le nickel supporté sur l'alumine n'est pas complètement réduit à l'état métallique dû à l'interaction forte oxyde-support. 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.

La présence du platine dans les catalyseurs provoque un petit déplacement des pics de réduction vers des températures plus basses. Dans les catalyseurs à base de nickel, la réduction des oxydes métalliques se produit à des températures relativement basses. Le fait que NiO se réduit à basse température en présence du platine, ceci est dû à la formation de nouveau oxyde

métallique composé de Ni et Pt. Les oxydes mixtes Pt- Ni- O peuvent être réduits à des températures plus basses comparées à PtO_x et NiO.

II. 5. Test catalytique

Les catalyseurs bimétalliques Ni- Pt/ Al_2O_3 ont été largement étudiés et testés dans plusieurs réactions catalytiques. Différents paramètres influent sur l'activité catalytiques des catalyseurs. Parmi lesquels on cite l'ordre d'introduction des précurseurs pendant l'imprégnation (séquence d'imprégnation).

L'effet de la séquence en imprégnation sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs bimétalliques Ni-Pt/ Al_2O_3 a été étudié par Shu et al. [102] dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène. Les catalyseurs bimétalliques présentent une activité et sélectivité plus élevées que celles des catalyseurs monométalliques Pt et Ni. Lorsque Pt est imprégné en premier, l'augmentation de la sélectivité de la réaction et la formation des alliages bimétalliques Ni-Pt ont été prouvé par rapport aux catalyseurs où Ni est imprégné en premier. Ceci est expliqué par la diffusion du nickel dans les cavités du support $\gamma-Al_2O_3$ dans ces derniers.

Une autre étude a été faite sur des catalyseurs de même composition. Le catalyseur monométallique Pt/ Al_2O_3 est légèrement plus actif que le catalyseur Ni/ Al_2O_3 dans le reformage à sec du méthane, en accord avec l'activité intrinsèque de platine supérieure à celle du nickel dans la réaction [103]. Cependant, une amélioration de l'activité catalytique est obtenue non seulement par l'introduction d'une petite quantité de Pt sur le catalyseur Ni/ Al_2O_3 , mais en ajoutant également du nickel dans le catalyseur Pt/ Al_2O_3 . L'addition du platine diminue significativement la vitesse de désactivation du catalyseur [104].

Les phases intermétalliques sont connues pour être très favorables pour la catalyse. En raison de l'identification de ces phases intermétalliques dans les échantillons réduits sous rayonnement gamma [105], nous avons choisi de tester l'activité catalytique de nos échantillons radiolytiques dans la réaction d'hydrogénation de benzène.

L'activité catalytique de l'échantillon réduit sous rayonnement gamma 5% Ni- 0,5% Pt/ Al_2O_3 en fonction de la température de réaction, est présentée sur la figure III. 14. Dans la gamme de température décroissante 225- 75 °C (figure III. 14b), il est à noter que le catalyseur est légèrement plus actif (100% entre 130 et 170 °C) que lors de l'augmentation (figure III. 14a) du cycle de température (100% entre 150 et 180 °C).

La fréquence de rotation (TOF) calculée est de 26 et 33 $Bz Ni_{at}^{-1} S^{-1}$ à 100 et 140 °C respectivement. En comparant ces résultats avec ceux des catalyseurs Ni/ Al_2O_3 radiolytiques,

l'efficacité des catalyseurs Ni-Pt/ Al₂O₃ est supérieure à celle des monométalliques Ni/ Al₂O₃ [106] (voir tableau III. 1).

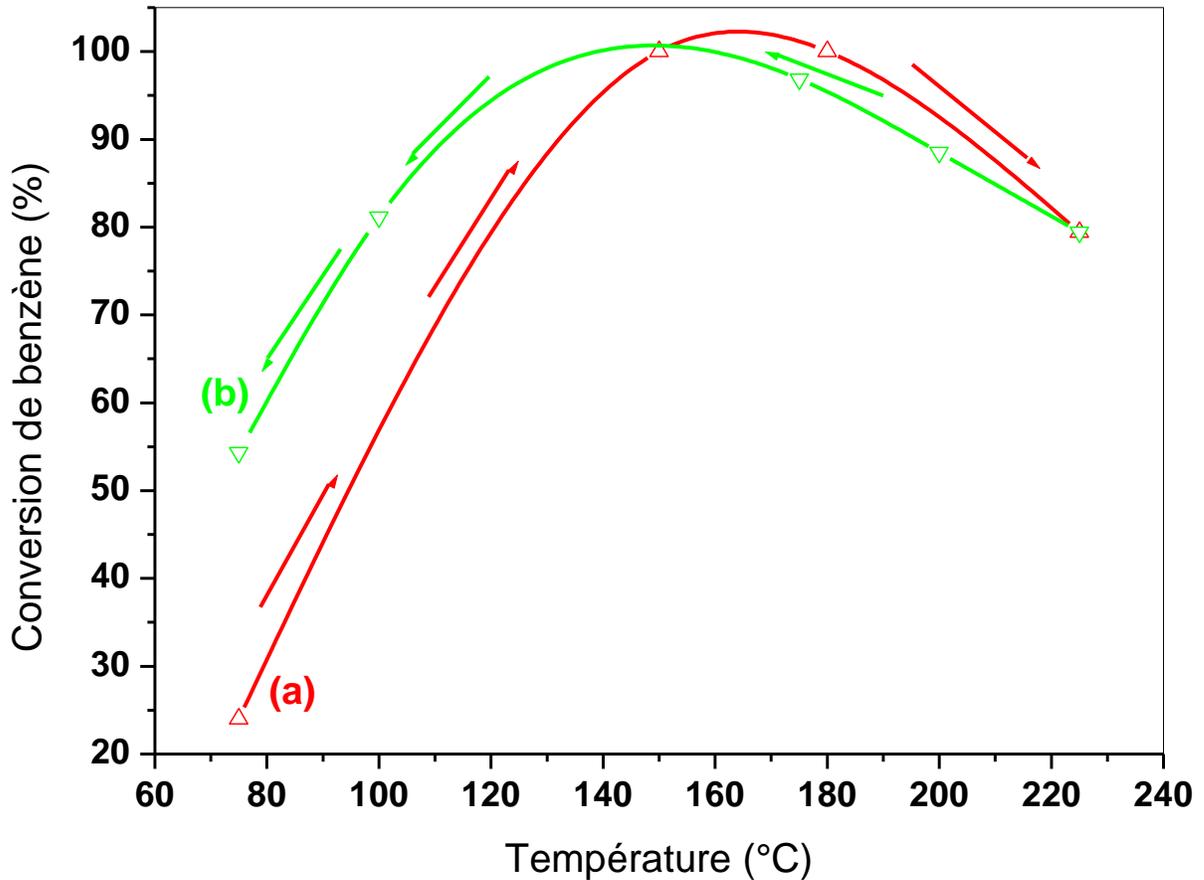


Figure III. 14: conversion de benzène en cyclohexane du catalyseur Ni- Pt/ Al₂O₃ irradié
a) à température croissante de 75 à 225°C b) à température décroissante de 225 à 75°C
(flux du réactant = 50cm³ min⁻¹, m_{cat}= 50 mg).

II.6. Conclusion

En résumé, l'addition de Pt au Ni améliore nettement l'activité des catalyseurs irradiés dans la réaction de l'hydrogénation de benzène. Ils sont très efficaces pour la conversion complète du benzène en cyclohexane à des températures plus basses. Ceci pourrait être expliqué par la nature des phases intermétalliques présentes dans ces catalyseurs. Ainsi, lorsque le platine est ajouté au nickel, nous remarquons l'absence de NiO. L'activité élevée de Ni-Pt est alors en corrélation avec la bonne protection du nickel contre la corrosion.

III. ETUDE DES NANOALLIAGES Ni-Ce/Al₂O₃

Le cérium est un métal faisant partie du groupe des lanthanides (terres rares). Sa structure électronique est [Xe] 6s² 4f¹ 5d¹. Il possède deux degrés d'oxydation stables: + III et + IV et peut donc former les deux oxydes stœchiométriques CeO₂ (Ce⁴⁺) et Ce₂O₃ (Ce³⁺).

III. 1. Etude morphologique MEB

III. 1. a. Après réduction sous hydrogène

La morphologie des catalyseurs Ni-Ce/Al₂O₃ traité sous H₂ est observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les micrographies obtenues, d'un échantillon 5% Ni-5% Ce/Al₂O₃ après traitement sous H₂, sont présentées sur la figure III. 15. Celles-ci présentent une répartition homogène de petites particules à la surface de l'alumine et des endroits de contraste brillant riches en oxyde de cérium.

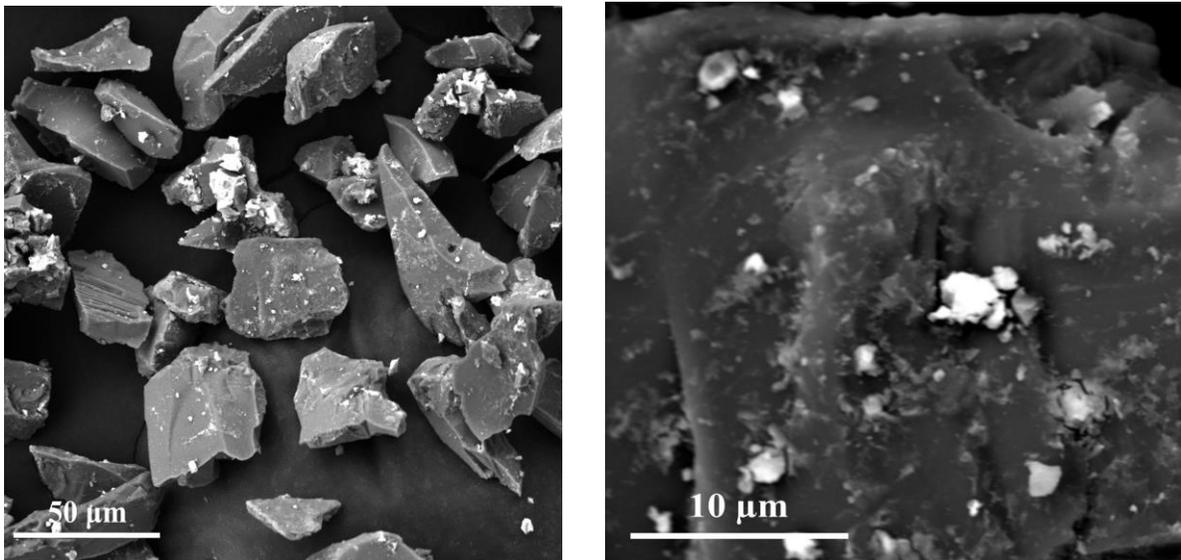


Figure III. 15 : Micrographies MEB de l'échantillon 5% Ni-5% Ce/Al₂O₃ après réduction sous H₂.

III. 1. b. Après réduction radiolytique

L'observation par microscopie électronique à balayage de l'échantillon radiolytique 5% Ni-0,5% Ce/Al₂O₃ (fig. III. 16) montre une structure poreuse avec un certain éclat. Ce contraste clair est probablement dû à la présence de cérium.

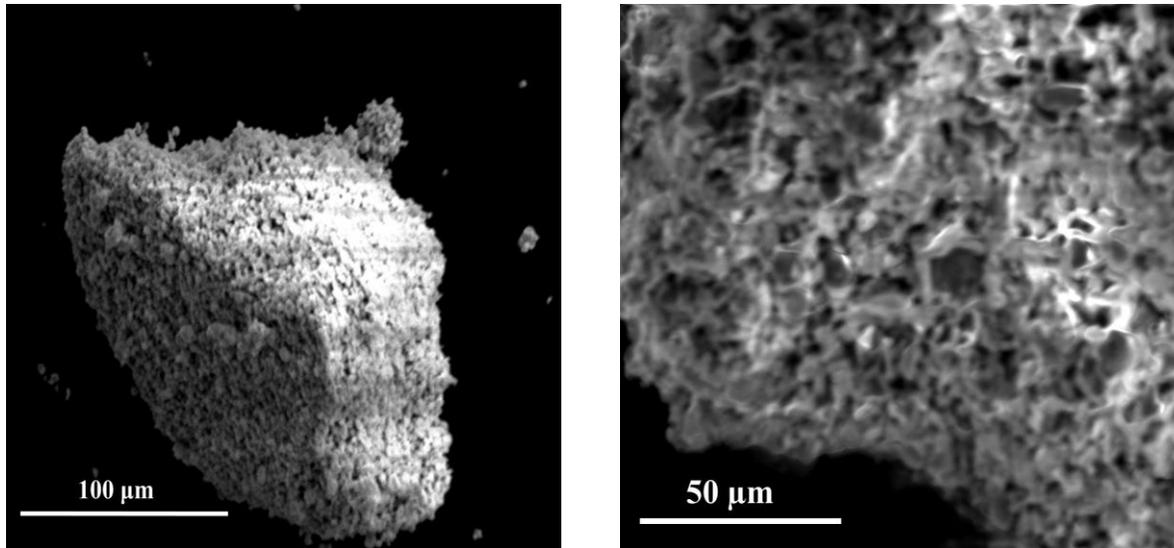


Figure III. 16 : Micrographies MEB de l'échantillon radiolytique 5% Ni-0.5% Ce/Al₂O₃.

III. 2. Etude structurale DRX

III. 2. a. Après imprégnation

La figure III. 17 présente les résultats obtenus par DRX des échantillons 5% Ni-5% Ce/ Al₂O₃ après l'étape d'imprégnation. La figure montre la présence de la phase α -Al₂O₃ ainsi que les phases d'interactions NiO-Al₂O₃ déjà observées dans le cas les échantillons monométallique Ni/Al₂O₃ et bimétallique Ni- Pt/Al₂O₃ après imprégnation (paragraphe II. 1. a.).

III. 2. b. Après réduction sous hydrogène

La figure III. 18 présente les résultats obtenus par DRX des échantillons 5% Ni-X% Ce/Al₂O₃ après réduction sous H₂.

En plus des pics caractéristiques de l'alumine et des phases d'interactions, nous remarquons l'apparition de trois nouveaux pics, dont l'intensité augmente avec la concentration en cérium, situés à $2\theta = 28.41, 47,38$ et 56.32° qui correspondent aux raies (111), (220) et (311) respectivement. Ces pics sont identifiés à partir des fichiers JCPDS N° 00- 043- 1002 de la phase CeO₂ cubique. Ceux-ci sont larges, mettant en évidence une taille des particules à l'échelle nanométrique.

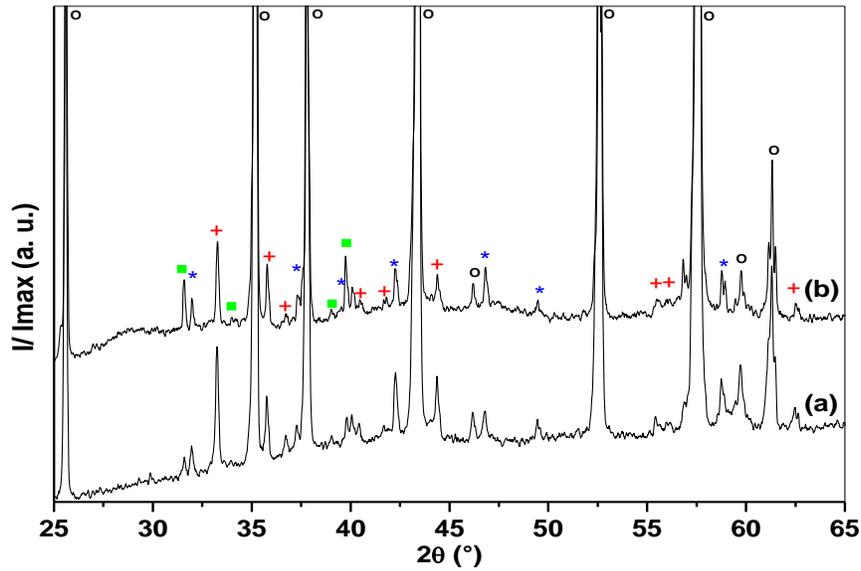


Figure III. 17 : Diffractogrammes RX des échantillons a) 5% Ni/Al₂O₃ et b) 5% Ni-5% Ce/Al₂O₃ après imprégnation. **o** Al₂O₃, **x** CeO₂, **+** NiAl₃₂O₄₉, ***** Ni₂Al₁₈O₂₉, **■** NiAl₁₀O₁₆.

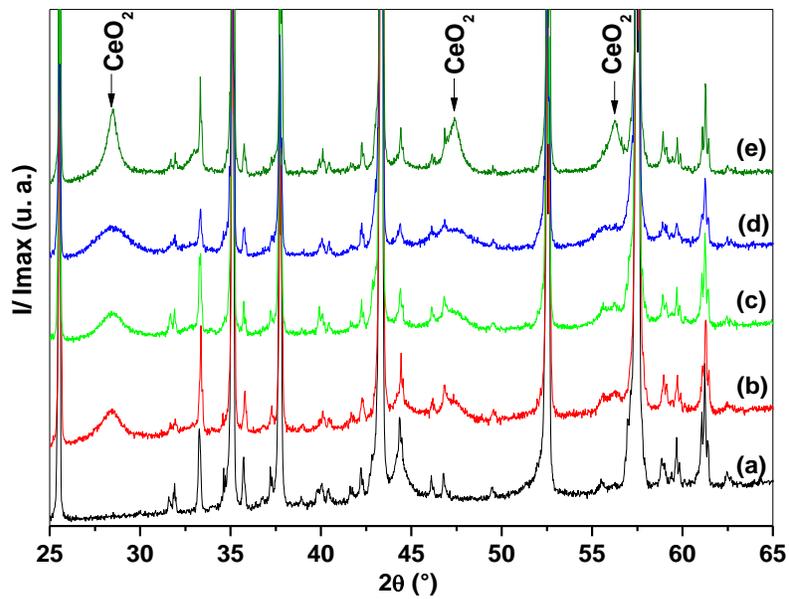


Figure III. 18: Diffractogrammes RX des échantillons 5% Ni- X% Ce/ Al₂O₃ après réduction sous H₂, avec X= a) 0%, b) 3%, c) 5%, d) 7%, e) 10%.

L'évolution du pic situé à $2\theta = 28.41^\circ$ relatif à la raie (111) de la cérine avec la charge en cérium est présenté sur la figure III. 19. L'intensité du pic augmente avec la charge en cérium et un élargissement important est observé pour 7% Ce. Cet élargissement est expliqué par une diminution importante de la taille des particules. La taille approximative calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer pour la raie (111), est estimée à 10 nm (tableau III. 2).

Pour des concentrations plus faible en cérium (0,5 %), le résultat DRX est similaire à celui du monométallique Ni/Al₂O₃.

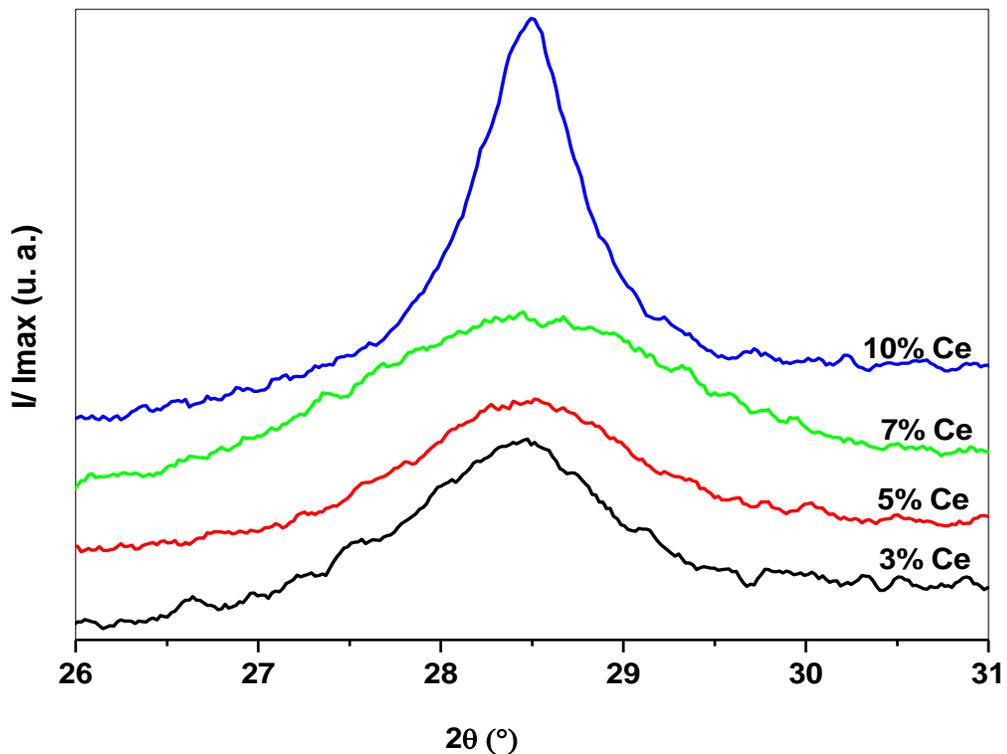


Figure III. 19 : DRX du pic (111) de la phase CeO₂ en fonction de la charge en Ce.

III. 2. c. Après réduction radiolytique

La diffraction RX des échantillons 5% Ni/Al₂O₃ et 5% Ni-0,5% Ce/Al₂O₃ irradiés est présentée sur la figure III. 20. En plus de la phase de l'alumine, le diffractogramme révèle les pics du nickel métallique dans les deux échantillons et les pics caractéristiques d'une nouvelle phase intermétallique Ce₂Ni₇ (JCPDS N° 03- 065- 2076) pour l'échantillon bimétallique Ni-Ce/Al₂O₃. La phase intermétallique obtenue Ce₂Ni₇ est de structure hexagonale, dont les pics

sont situés à $2\theta = 33.26, 35.83, 41.66, 42.23$ et 46.22° correspondants aux raies (107), (110), (200), (116) et (205) respectivement.

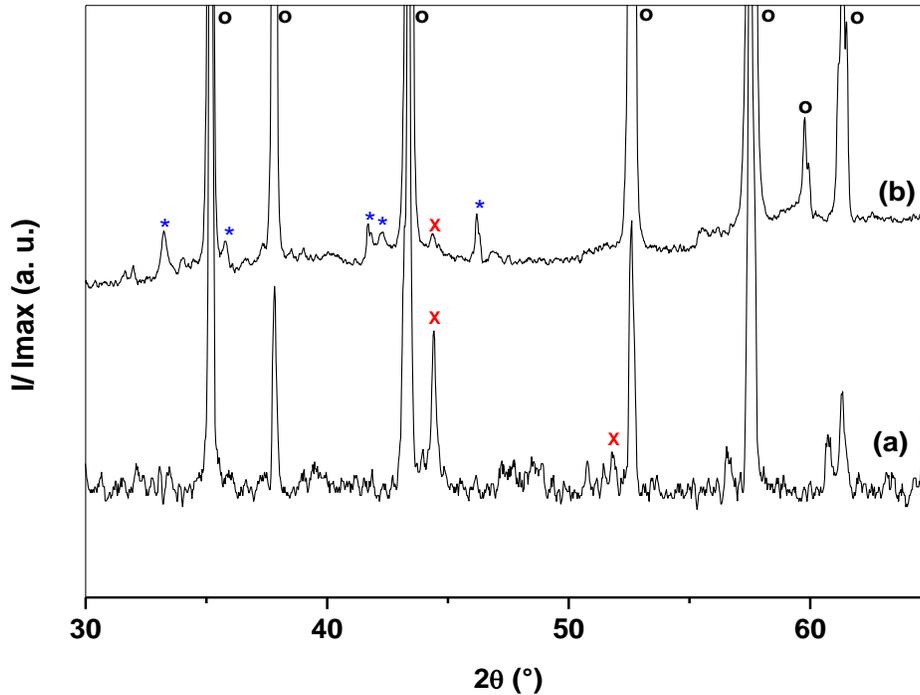


Figure III. 20 : Spectre DRX des échantillons a) 5% Ni/Al₂O₃, b) 5% Ni- 0.5% Ce/Al₂O₃ irradiés; **o** Al₂O₃, **x** Ni⁰, ***** Ce₂Ni₇.

Dans des catalyseurs Ni- Ce/ Al₂O₃, préparés par co-imprégnation ou par imprégnations consécutives, Les ions Ni²⁺ incorporés dans le réseau Ce entraînent la formation de solution solide Ni-CeO₂ [107]. En outre, le paramètre de maille de Ce dans le catalyseur préparé par co-imprégnation est plus faible que celui du catalyseur préparé par des imprégnations consécutives. Ceci implique que la co- imprégnation favorise la formation de la solution solide Ni-CeO₂ par rapport à l'imprégnation séquentielle [107]. Shan et al. [108] ont démontré que la formation de solution solide NiO_x-CeO₂ est attribuée à l'incorporation de l'ion Ni²⁺ dans le réseau de CeO₂ en tenant compte du fait que le rayon de Ni²⁺ (0,072 nm) est inférieure à celui de l'ion Ce⁴⁺ (0,101 nm).

Dans des catalyseurs Ni/CeO₂-Al₂O₃, les pics de diffraction de la phase CeO₂ sont déplacés vers des angles 2θ plus élevées. Ceci a été attribué à la contraction du réseau due à l'augmentation du rayon de Ce⁴⁺ [109].

Echantillons Ni-Ce/Al ₂ O ₃	DRX		MET		
	Phases	d (Å) (hkl)	Phases	d (Å)	Φ (nm)
réduction H ₂	CeO ₂	3.12 (111)	CeO ₂	1.73	8
	NiO-Al ₂ O ₃	2.70 (200)	Ni	2.40	2.5 (entouré par NiO)
		1.21 (420)	NiO		8 (entouré par CeO ₂)
		2.38 (005)			
		2.64 (222)			
		2.77 (202)			
Irradiation γ	Ni	2.03 (111)	Ni	2.01	3.5
		1.76 (200)			
	Ce ₂ Ni ₇	2.71 (107)	NiO	2.03	3.5
		2.49 (110)	Ni-Ce alloys	2.39 2.42 2.05 2.07 2.38 2.40	
		2.15 (200)			
		2.12 (116)			
		1.97 (205)			

Tableau III. 2 : Les résultats DRX et MET des phases observées et taille des particules dans les échantillons radiolytiques ou réduits sous H₂Ni-Ce/Al₂O₃.

III. 3. Etude microscopique MET

III. 3. a. Après réduction sous hydrogène

Les images MET de l'échantillon 5% Ni- 5% Ce/ Al₂O₃ réduit sous H₂ sont présentées sur la figure III. 21. Des clusters et des particules isolées déposées sur une plaque d'alumine sont observés (fig. III. 21a et 21b). La transformée de Fourier donne les distances correspondantes à l'alumine; 3.49, 2.45 et 2.12 Å et l'EDX (fig. III. 21d) confirme la présence de l'alumine, la cériine et le nickel.

La figure III. 21c présente des agrégats accrochés sur alumine. Ils correspondent à la phase CeO₂ précédemment observée par MEB et identifiée par DRX. Les résultats de la FFT confirment la structure de la cériine en donnant leur d_{hkl} correspondants; 3.12, 2.70 et 1.91 Å; tandis que le EDX a détecté aussi un signal faible de Ni.

En haute résolution, la coexistence des nanoparticules de Ni et CeO_2 est observée sur la figure III. 22a (grossissement de la figure III. 21c). La figure III. 22b révèle également la présence de nanoparticules de Ni et NiO de diamètre variant entre 2 et 7 nm.

La figure III. 22c comporte une couronne de petites particules de NiO entourant le Ni. Une structure coreshell est illustrée avec Ni comme noyau et NiO la coquille. Le spectre EDX (fig. III. 22e) et FFT confirment la structure en donnant leurs d_{hkl} correspondants environ 1,73 pour Ni et 2,4 pour NiO. La taille des nanoparticules de nickel dans ce cas est d'environ 2,5 nm, ce qui explique son oxydation dans l'air. L'oxydation superficielle des nanoparticules de Ni^0 a comme conséquence la formation de NiO.

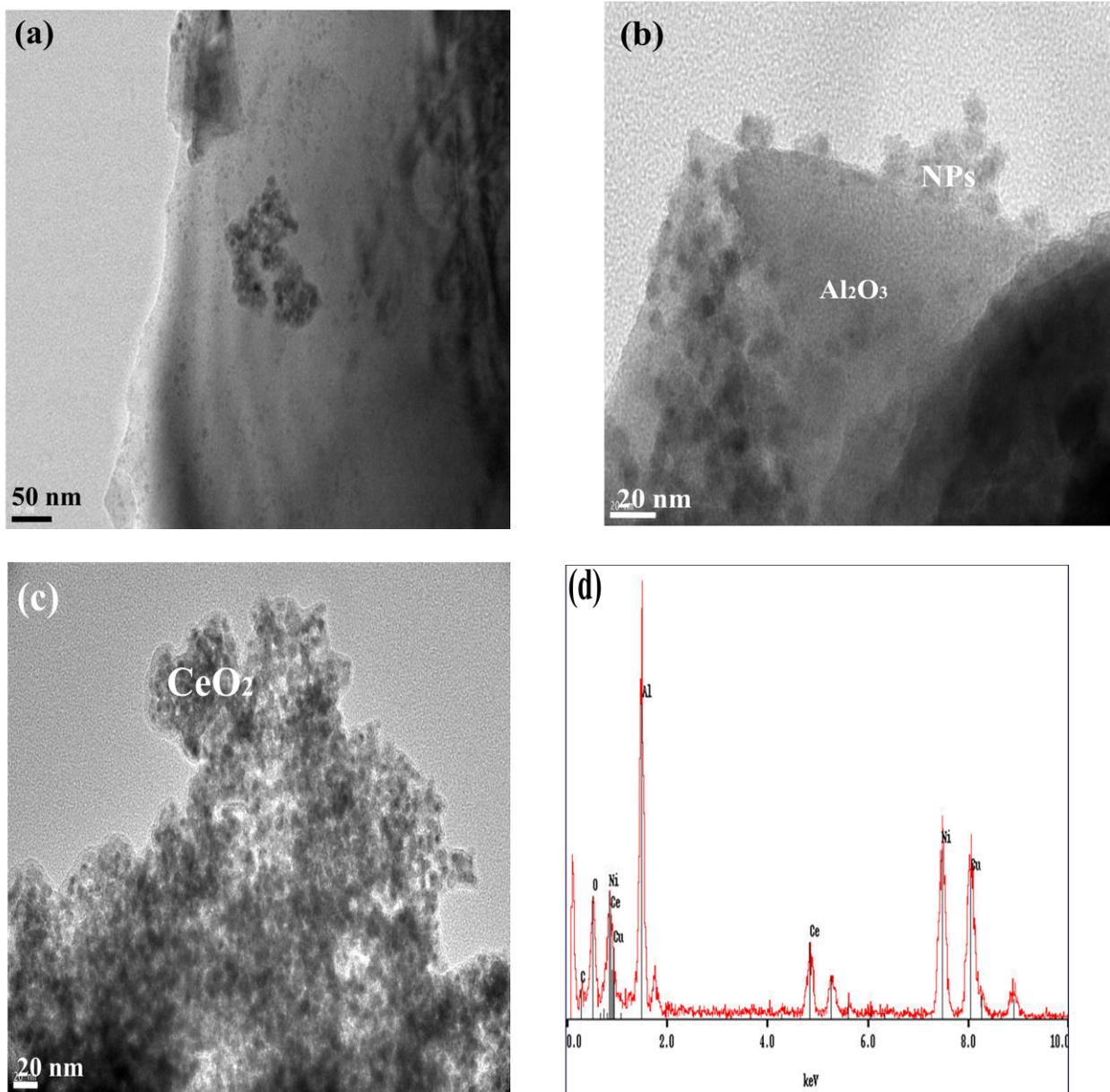


Figure III. 21: Images MET des nanoparticules 5%Ni- 5% Ce/ Al_2O_3 réduit sous H_2 .

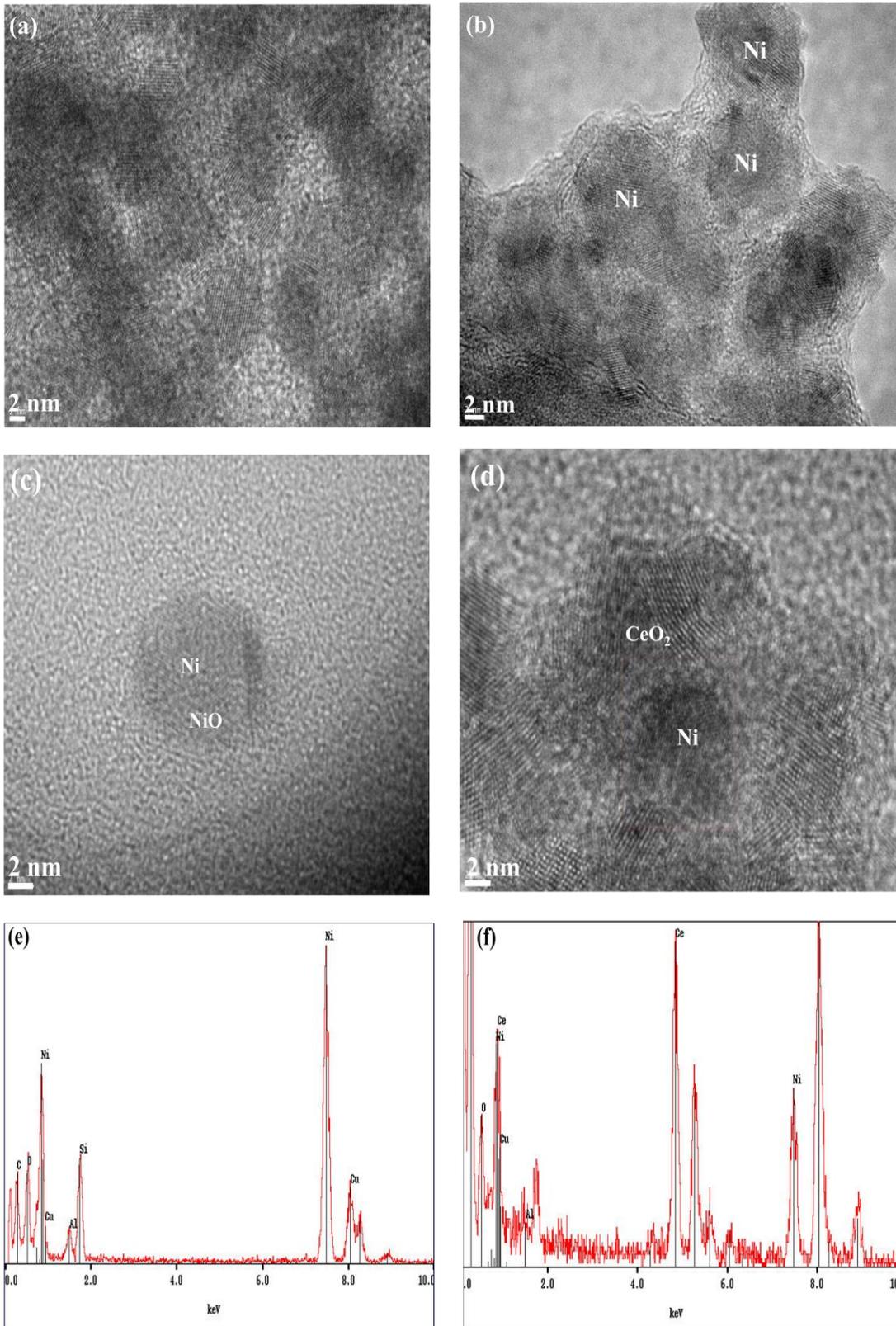


Figure III. 22: Clichés en Microscopie Haute Résolution de l'échantillon 5% Ni- 5% Ce/Al₂O₃ réduit sous H₂.

Des nanoparticules de nickel sont entourées par des nanoparticules d'oxyde de cérium (fig. III. 22d). La composition est confirmée par EDX (fig. III. 22f). Dans ce cas, la taille de nanoparticules de nickel est plus grande que celle de la structure core-shell, il est d'environ 8 nm.

III. 3. b. Après réduction radiolytique

Les images TEM du catalyseur radiolytique Ni- 0.5% Ce/ Al₂O₃ présente deux formes de nickel (fig. III. 23a), des particules dispersées sur l'alumine et un voile froissé avec des agrégats de nanoparticules de Ni à la périphérie. La taille des nanoparticules en agrégats (fig. III. 23b) est d'environ 3 nm. Les figures III. 23c et d illustrent le voile du nickel avec des grappes de nanoparticules, le voile est sous forme de filament. Cette forme a été observée uniquement dans les échantillons radiolytiques.

En haute résolution, les nanoparticules de nickel et d'oxyde de nickel avec une taille d'environ 3,5 nm sont observées (fig. III. 24a et b) à la surface du grain de alumine. La FFT donne les distances correspondantes à Ni et NiO, 2.03 et 2.42 respectivement. L'oxyde de nickel est obtenu par réoxydation de fines nanoparticules de nickel. Le spectre EDX (fig. III. 24c) confirme la composition des nanoparticules de Ni et NiO, tandis que le spectre sur la figure III. 24d illustre la présence du cérium mais la FFT n'a pas détectée le signal du cérium

III. 4. Etude de la réduction en température programmée RTP

Les profils RTP des échantillons monométalliques Ni/Al₂O₃ et Ce/Al₂O₃ sont représentés sur la figure III. 25. La forme des courbes de réduction montre différents types de phases réductibles. Les profils présentent des pics de réduction dans un intervalle de température allant de 190 à 540°C. Pour le nickel, il est connu que les pics à basse température sont attribués à la réduction des particules de l'oxyde de nickel tandis que les pics à haute température sont attribués à la réduction des phases d'interaction support métal.

Dans le cas de Ce/Al₂O₃, un seul pic situé à 540°C est repéré. Il est attribué à la conversion de CeO₂ en Ce₂O₃. La réduction se produit à la surface où l'oxygène dans un site de coordination tétraédrique, fixé sur un ion Ce⁴⁺.

La figure III. 26 présentes les profils RTP des échantillons Ni- x% Ce/Al₂O₃. Le pic de réduction de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ situé à 540°C subsiste avec une intensité plus faible, alors qu'on observe un déplacement vers les températures plus basses par rapport à Ni/Al₂O₃.

Pour l'échantillon bimétallique Ni- 3% Ce/ Al₂O₃, deux pics situés à 400 et 560 °C sont observés. Comme dans le cas de Ni/ Al₂O₃, le premier correspond à la réduction des ions de nickel et le second est attribué à la réduction à la fois de NiO fortement lié à l'alumine et de

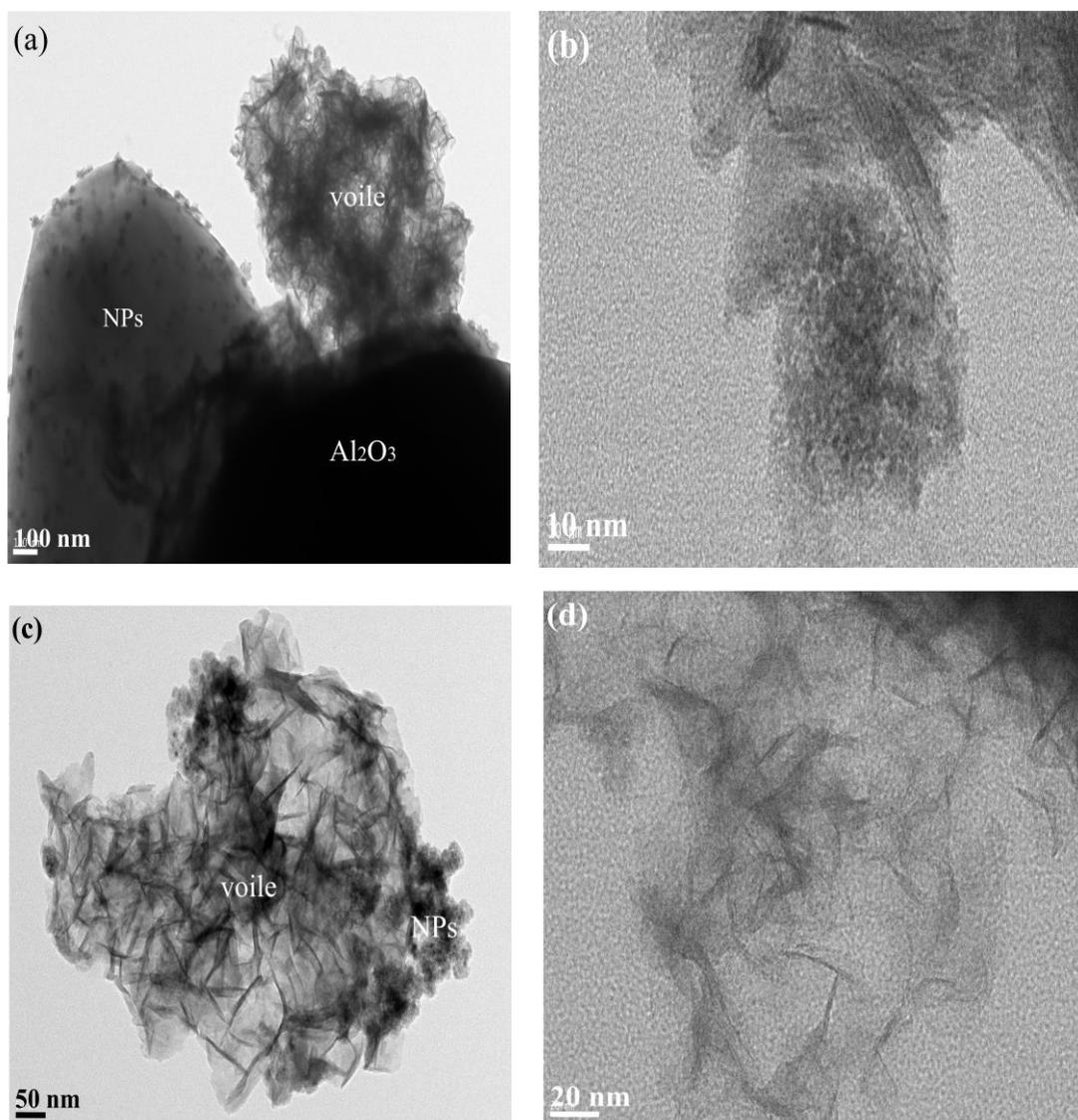


Figure III. 23: Images MET des nanoparticules 5% Ni- 0.5% Ce/Al₂O₃ réduit sous γ .

CeO₂. Un déplacement des pics de réduction vers les basses températures est observé dans les échantillons de charge 5 et 7% en cérium. Ceci indique une réduction plus facile en présence du cérium des catalyseurs Ni- 5% Ce/ Al₂O₃ et Ni- 7% Ce/ Al₂O₃ par rapport à Ni/ Al₂O₃. Le pic situé entre 200 et 300 °C est attribué à la réduction de fine nanocristalline de CeO₂ et des espèces de NiO [110, 111]. La réduction de NiO en présence de Cérium est produite à une température plus basse.

D'autres part, le profil RTP de l'échantillon à 10% de cérium est similaire à celui du catalyseur Ni- 3% Ce/ Al₂O₃.

La présence de Ce conduit à l'augmentation de la réductibilité du nickel dans les catalyseurs d'oxydes mixte [112]. Le taux de réduction du nickel supporté dépend non seulement de la

nature chimique des espèces de nickel, mais aussi de la vitesse de nucléation du nickel métallique [113].

Lorsque le nickel est déposé sur un support mixte CeO_2 - ZrO_2 , de plus grande surface, le pic de réduction de NiO est déplacé vers une température plus basse et le nickel est mieux dispersé [112]. Une interaction électronique se produit entre CeO_2 et Ni [114], car le Ce est riche en électrons- d et Ni a des orbitales-d vacantes. Les orbitales d vacantes des atomes de Ni peuvent accepter des électrons- d de Ce , résultant en l'augmentation de la densité des électrons- d de l'atome de Ni .

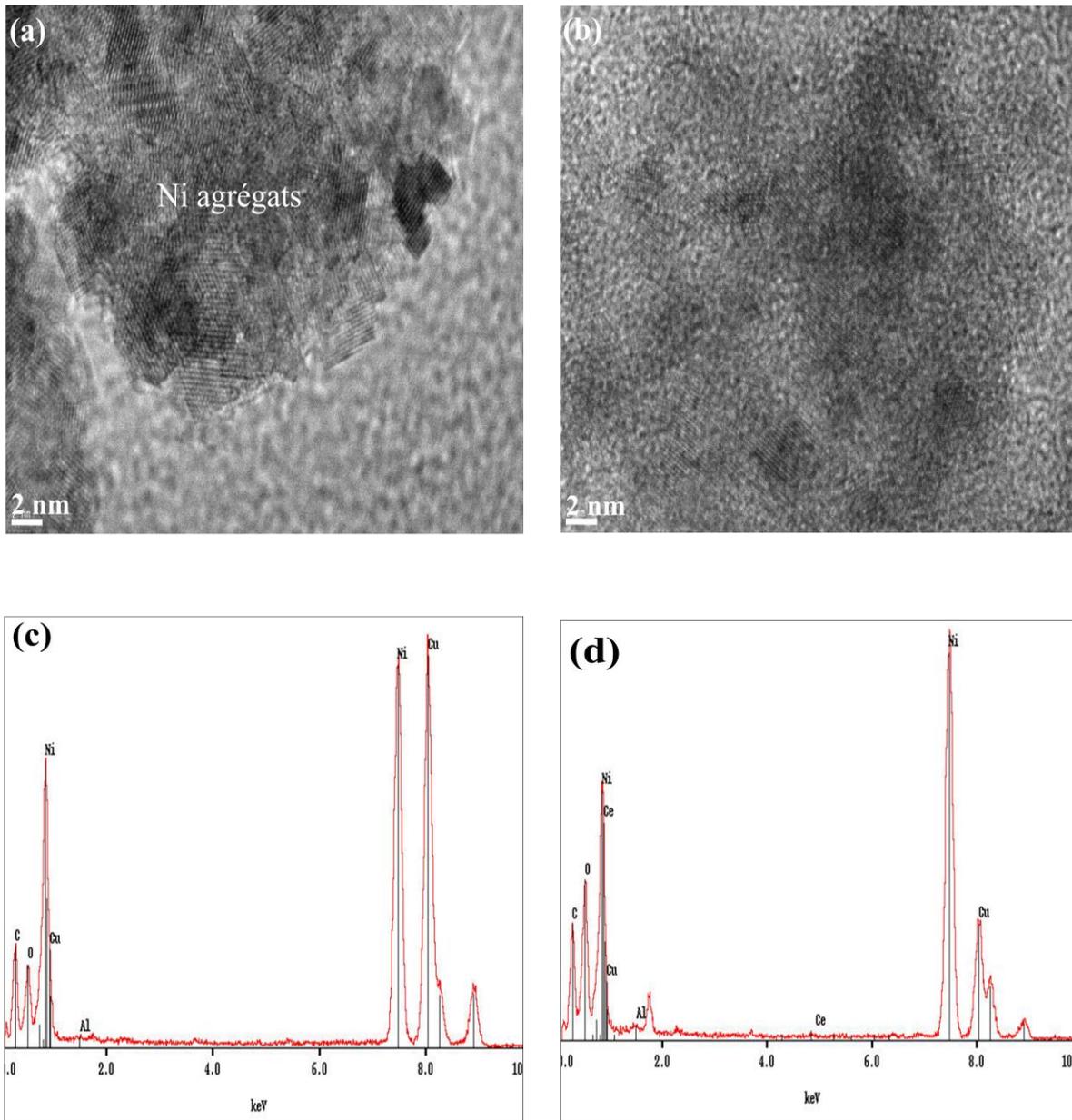


Figure III. 24: Clichés en Microscopie Haute Résolution de l'échantillon 5% Ni- 0.5% Ce/ Al_2O_3 radiolytique.

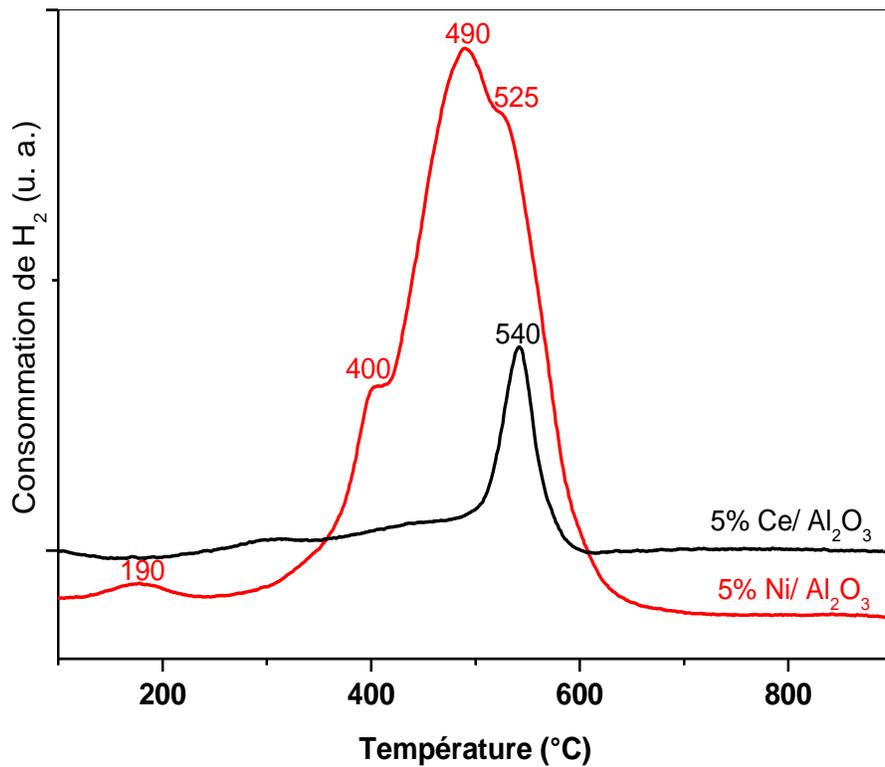


Figure III. 25: Profil de réduction en température programmée sous H_2 des catalyseurs frais $5\% Ni/ Al_2O_3$ et $5\% Ce/ Al_2O_3$.

Dans les catalyseurs Ni/ CeO_2 - Al_2O_3 , l'addition du Ce inhibe la forte interaction Ni et Al_2O_3 et favorise la formation des espèces NiO qui existait en forte interaction avec CeO_2 [109]. La réduction de NiO dans les catalyseurs Ni/ CeO_2 - Al_2O_3 est à une température inférieure à celle de NiO pur et Ni/ Al_2O_3 . Cela signifie que la présence de CeO_2 rend la réductibilité des espèces NiO dispersés sur le support CeO_2 - Al_2O_3 plus facile. Ceci est en accord avec les résultats de Natesakhawat et al. [115] qui ont observé que l'addition du cérium augmente la réductibilité des espèces du nickel dans les catalyseurs Ni- Ce/ Al_2O_3 . Wang et al. [116] ont également montré que l'addition de CeO_2 dans le catalyseur Ni/ Al_2O_3 améliore la dispersion des particules fines du Ni métallique.

Enfin, il faut noter qu'il n'y a pas un accord général dans la littérature en ce qui concerne la forme des profils de RTP des matériaux similaires et/ ou l'attribution de leurs caractéristiques.

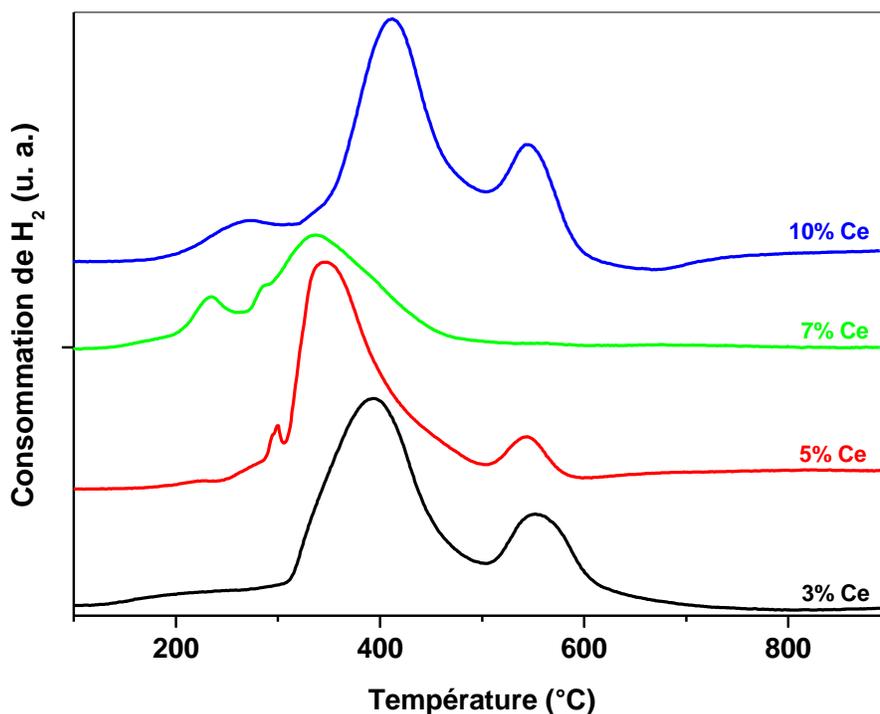


Figure III. 26: Profil de réduction en température programmée sous H_2 des catalyseurs frais 5% Ni- x% Ce/ Al_2O_3 .

III. 5. Test catalytique

Les résultats de l'activité catalytique, dans la réaction de l'hydrogénation de benzène, pour Ni-0.5% Ce/ Al_2O_3 sont présentés sur la figure III. 27 en fonction de la température dans la gamme croissante et décroissante 70-240 ° C.

Nous remarquons que le catalyseur Ni- 0.5% Ce/ Al_2O_3 réduit sous rayonnement est beaucoup plus actif pendant la phase décroissante de la température (le taux de conversion étant d'environ 87% à 200 °C) que pendant la croissance en température (le taux de conversion atteint 100% de 180 à 150 °C). La fréquence de rotation (TOF) est de 13 et 33 Bz $Ni_{at}^{-1} s^{-1}$ à 100 et 180 ° C, respectivement.

III. 6. Conclusion

En conclusion, l'addition de Ce au Ni améliore l'activité des catalyseurs irradiés dans la réaction de l'hydrogénation de benzène. La conversion complète du benzène en cyclohexane est

atteinte à des températures basses. Ceci est attribué à la phase intermétallique Ce_2Ni_7 présente dans ces catalyseurs.

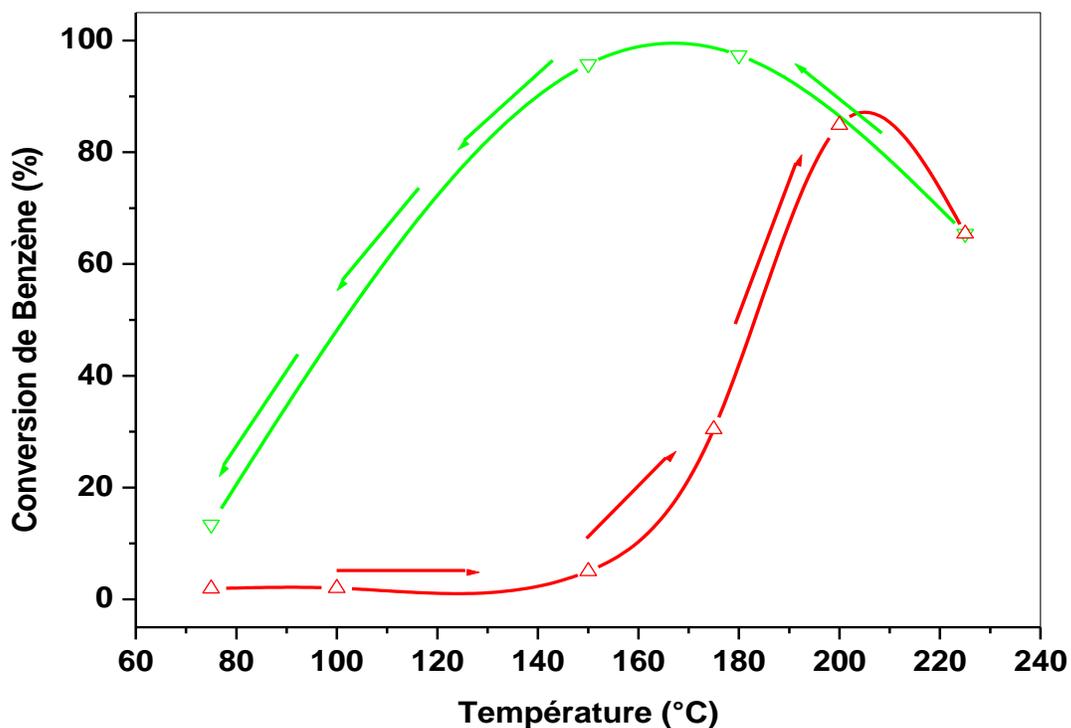


Figure III. 27: conversion de benzène en cyclohexane du catalyseur Ni- Ce/ Al_2O_3 irradié
b) à température croissante de 75 à 225°C b) à température décroissante de 225 à 75°C
(flux du réactant = $50cm^3 min^{-1}$, $m_{cat}= 50 mg$).

IV. ETUDE COMPARATIVE DES NANOALLIAGES Ni-Pt ET Ni-Ce SUPPORTES SUR Al_2O_3

Dans cette partie, nous exposons une étude comparative des nanoalliages de Ni-Pt et Ni-Ce supportés sur Al_2O_3 . La comparaison des propriétés physicochimiques des deux types d'échantillons vis-à-vis du précurseur métalliques ainsi que la méthode de réduction.

IV.1. INTRODUCTION

Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés physico-chimiques inhabituelles qui résultent de la grande proportion d'atomes de surface par rapport au métal à l'état massif. Généralement, les particules métalliques sont obtenues par réduction de sels métalliques sous flux d'hydrogène. Cependant le contrôle de la taille et de la structure de ces particules est difficile. Au cours des deux dernières décennies, plusieurs méthodes de réduction ont été développées et largement étudiées. L'une d'entre elles est la réduction radiolytique en milieux aqueux. Cette méthode est très utile pour la préparation de nanoparticules de nickel de taille très fine.

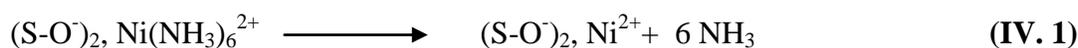
Parallèlement à l'effet de la méthode de préparation, d'autres paramètres peuvent également influencé la taille des particules tels que le type du précurseur métallique (sel de nickel), la nature du support, et l'addition d'un promoteur qui constitue le deuxième précurseur métallique (cérium ou platine).

Ceci constitue le chapitre suivant qui est une étude comparative des deux types d'alliages de nanoparticules étudiées dans le chapitre III en fonction de la méthode de réduction et aussi en fonction de la nature du deuxième précurseur métallique ajouté au nickel et leurs effets sur les propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique.

IV.2. Etape d'imprégnation

Le même protocole d'adsorption des ions précurseurs sous forme de complexes hexamines $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ par l'oxyde Al_2O_3 a été suivi pour les échantillons bimétalliques (Ch. II).

L'étude de la cinétique d'imprégnation nous a permis de conclure que la fixation du précurseur métallique se fait essentiellement par échange ionique entre un ion sur un groupement de surface du support et un ion complexe de nickel.



Dans le cas des échantillons Ni-Pt les précurseurs nickel et platine sont préparés selon la méthode d'imprégnation séquentielle. Le complexe $Pt(NH_3)_2Cl_2$ est rajouté au formiate de nickel dans une solution imprégnée déjà par le support Al_2O_3 .

Pour les échantillons Ni-Ce supporté sur l'alumine, les précurseurs métalliques formiate de nickel et l'ammonium de cérium ($H_8N_8CeO_{18}$) ont été introduits en même temps dans une solution contenant le support. La méthode utilisée est une co-imprégnation

Les spectres d'absorption optique, montre l'atténuation des pics caractéristiques du complexe hexamine mettant en évidence l'augmentation de la quantité du nickel déposé sur le support. Cependant, dans le cas de Ni-Ce au cours des préparations, un précipité de couleur jaune pale est obtenu en mélangeant la solution de sel de cérium à l'hydroxyde d'ammonium. Ceci se manifeste par un pic qui persiste après 24h d'imprégnation.. Celui-ci est attribué à la formation de la phase d'hydroxyde de cérium

Les réactions de complexation du cérium sont:



IV.3. Etape de la réduction

Nous avons effectué une comparaison des deux modes de réductions des échantillons puisque, deux méthodes différentes ont été utilisées; la réduction par radiolyse à température ambiante (Ch. II), soit classiquement par l'hydrogène à 500 °C pendant 45 min.

La méthode radiolytique consiste à réduire par irradiation les complexes de nickel imprégnés sur le support à partir d'une solution aqueuse. Les ions métalliques sont réduits par les espèces radiolytiques issues de la radiolyse du solvant, principalement par l'électron solvaté ou par les radicaux formés lors de la capture de OH^\bullet par le formiate ou le 2-propanol. Par suite de la réduction des ions, le support devient moins basique et son pH diminue. Il y a création de nouveaux sites actifs à la surface.

IV. 4. Structure

La technique de caractérisation par DRX est l'une des techniques les plus utilisées dans l'identification des phases. Cependant, elle présente la difficulté d'identifier certaines phases qui sont présentes en faible quantité. Les spectres DRX des différents échantillons Ni/ Al_2O_3 , Ni-Ce/ Al_2O_3 et Ni- Pt/ Al_2O_3 après imprégnation et après réduction sous hydrogène, mettent en

évidence la présence des phases d'interaction aluminates $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$, $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ et $\text{NiAl}_{32}\text{O}_{49}$, connues pour être favorables à une bonne dispersion du précurseur métallique sur le support oxyde. En plus et pour l'échantillon Ni- Ce/ Al_2O_3 , la phase CeO_2 a été observé après réduction sous hydrogène. La réduction sous flux d'hydrogène se fait à haute température ce qui favorise l'oxydation du cérium. Ceci est en concordance avec les résultats obtenus lors de l'imprégnation de l'échantillon.

La phase métallique Ni^0 a été détectée après irradiation dans tous les échantillons. Toutefois, et après irradiation, nous avons également mis en évidence la présence des phases intermétalliques NiPt et Ni_3Pt et du platine métallique dans le cas de Ni- Pt/ Al_2O_3 et la phase Ce_2Ni_7 dans le cas de Ni- Ce/ Al_2O_3 . Les phases intermétalliques obtenues seulement dans les échantillons radiolytiques démontrent l'efficacité de la radiolyse comme méthode de réduction.

IV.5. Morphologie

La microscopie électronique en transmission couplée à la FFT permis non seulement à donner la morphologie de l'échantillons mais aussi à définir certaines phases en faible quantité ou à faible signal.

Pour l'échantillon Ni- Pt/ Al_2O_3 réduit sous flux d'hydrogène, la FFT confirme la présence du nickel et du platine métallique. Ces phases ne sont pas identifiées par diffraction X probablement leurs pics de diffraction confondus avec les phases d'interaction aluminates. Pour l'échantillon Ni- Pt/ Al_2O_3 radiolytique, une concordance entre les résultats obtenus par DRX. Les phases identifiées sont; le nickel métallique, le platine métallique et les alliages Ni- Pt.

Les résultats concernant l'échantillon Ni- Ce/ Al_2O_3 réduit par traitement thermique sous hydrogène, permettent d'identifiés la cérine, le nickel métallique et l'oxyde de nickel. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par DRX sauf pour le NiO, sa présence est due à l'oxydation des fine particules du nickel (2.5 nm). De même pour l'échantillon Ni- Ce/ Al_2O_3 radiolytique, où les phases identifiées sont le nickel métallique, l'oxyde de nickel et les alliages Ni- Ce. L'oxydation du nickel dans cet échantillon radiolytique est due à sa taille fine (3.5 nm).

De plus et pour la morphologie des échantillons, deux formes de nickel ont été observées mais uniquement pour les échantillons radiolytiques (fig. IV. 1), des particules dispersées sur et un voile froissé, sous forme de filament.

IV.6. Activité catalytique dans l'hydrogénation du Benzène

L'activité catalytique est déterminée par la taille (ou la dispersion) des particules métalliques qui dépend de la méthode de préparation, la teneur en métal, la nature du support et de la présence d'un deuxième précurseur métallique. Tous ces facteurs agissent sur les catalyseurs préparés dans la réaction d'hydrogénation de benzène. Rappelons que cette réaction est favorisée sur des supports acides sur lesquels la molécule de benzène est activée et réagit avec des atomes d'hydrogène selon l'effet d'écoulement d'hydrogène [21-22]. Dans ce travail l'oxyde d'aluminium utilisé comme support est un oxyde amphotère, il peut agir comme acide ou comme base.

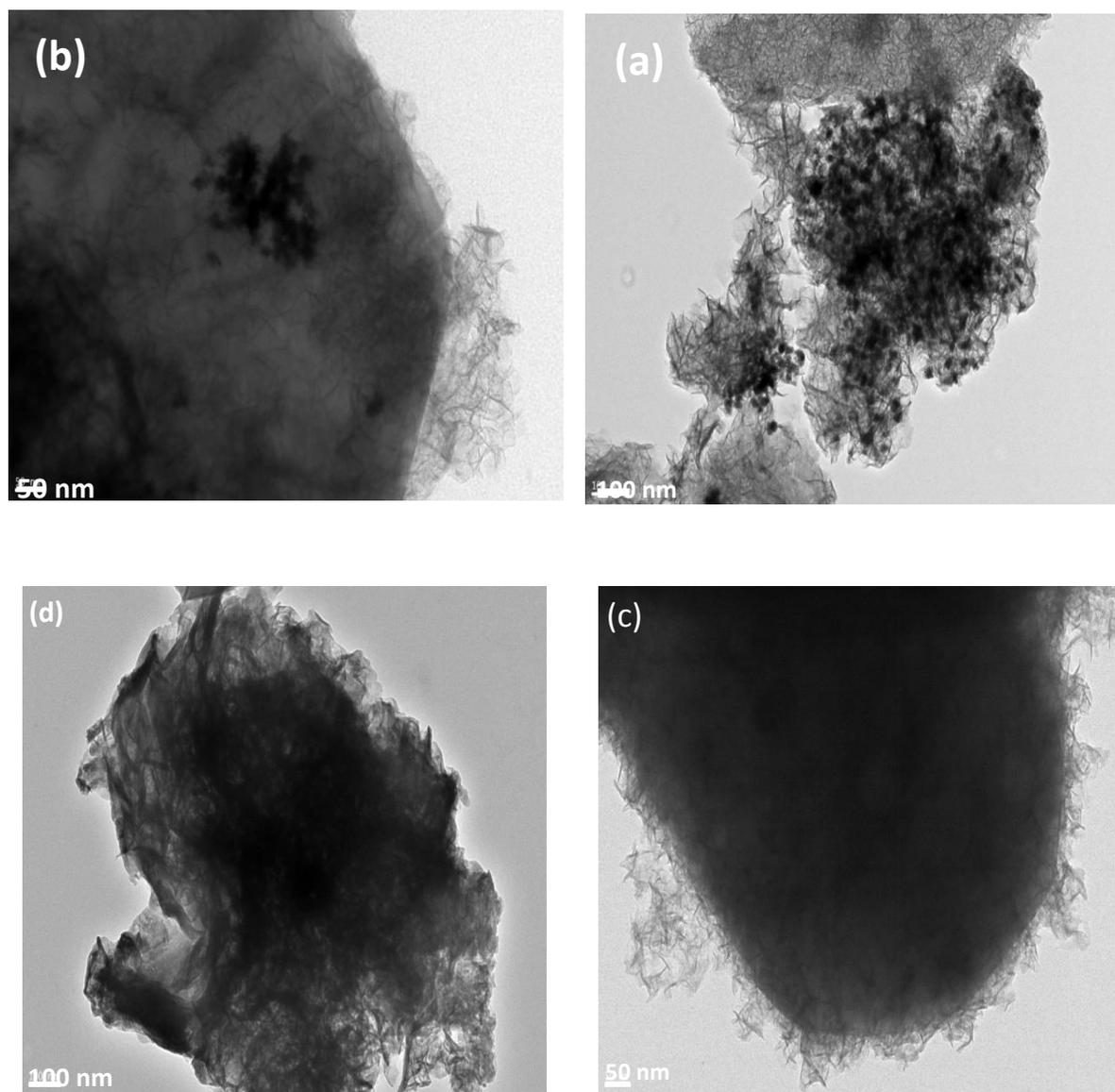


Figure IV. 1: Images MET des nanoparticules a) et b) 5% Ni- 0.5% Ce/Al₂O₃ radiolytique, b) et c) 5% Ni- 0.5% Pt/Al₂O₃ radiolytique.

La figure IV. 2 montre les courbes de conversion de benzène en cyclohexane des catalyseurs Ni- Ce/ Al₂O₃ et Ni- Pt/ Al₂O₃ irradiés, à température croissante de 75 à 225°C et à température décroissante de 225 à 75°C. Nous remarquons que le platine est plus actif que le cérium en température croissante ou décroissante. Nous observons également, que dans le cas des échantillons Ni- Ce l'activité augmente à partir de 160°C ceci est attribué à la présence de l'hydrogène dans la réaction qui contribue à la réduction des ions de nickel. Après la réduction des ions de nickel non réduits ou oxydé l'activité présente un palier en température décroissante.

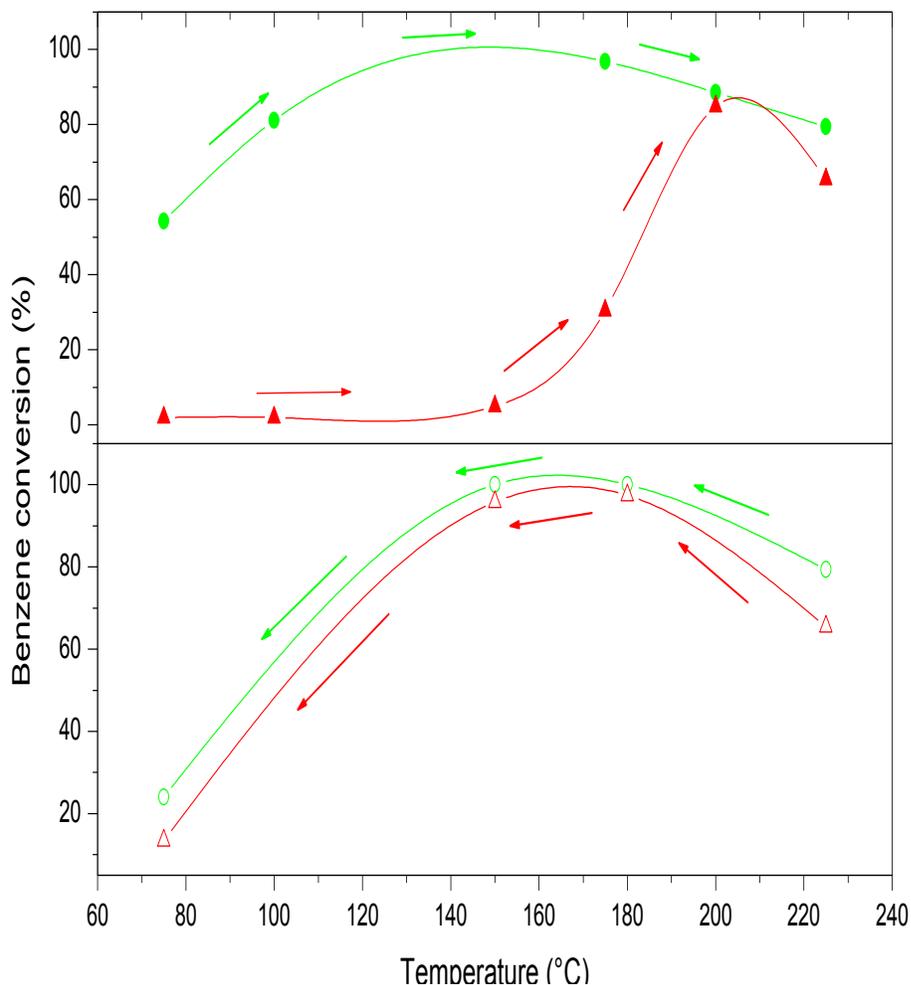


Figure IV. 2: conversion de benzène en cyclohexane du catalyseur Ni- Ce/ Al₂O₃ (▲)et Ni- Pt/ Al₂O₃ (●)irradié a) à température croissante de 75 à 225°C b) à température décroissante de 225 à 75°C. (flux du réactant = 50cm³ min⁻¹, m_{cat}= 50 mg).

La comparaison des résultats obtenus avec des études antérieures montre que l'efficacité des catalyseurs Ni- Ce/ Al₂O₃ et Ni-Pt/Al₂O₃ est nettement supérieure par rapport aux monométalliques Ni/ Al₂O₃ radiolytiques (tableau IV. 1). Dans le même système, les catalyseurs radiolytiques sont plus performants que les catalyseurs réduits par traitement thermique sous H₂. Ceci est attribué à la présence des phases intermétalliques et la haute dispersion du métal dans les catalyseurs radiolytiques.

Cependant, les catalyseurs radiolytiques Ni/ CeO₂ [105] et Ni/ Al₂O₃ [106] montre des propriétés différentes en raison de la nature différente des interactions métal-oxyde.

Echantillon		Ni/Al ₂ O ₃ [106]	Ni/CeO ₂ [105]	Ni/ TiO ₂ [116]	Ni- Ce/Al ₂ O ₃	Ni- Pt/Al ₂ O ₃
Température (°C)		100 140	100 140	100 140	100 180	100 140
TOF (Bz Ni _{at} ⁻¹ S ⁻¹)	réduction H ₂	0 1,6	11 26	4 16	- -	- -
	irradiation γ	6 21	16 33,5	- -	13 33	26 33

Tableau IV. 1: Comparaison des résultats du TOF des catalyseurs radiolytiques ou réduits sous H₂ à différente températures.

L'oxyde de cérium représente un rôle promoteur dans l'hydrogénation du benzène due à la formation de composés intermétalliques Ni-Ce. La décomposition de l'hydrogène adsorbé par le support sur la surface pendant la réaction d'hydrogénation du benzène est aussi un facteur de l'apparition des phases NiCe et Ni₂Ce.

Des catalyseurs en Ni supportés sur divers oxydes mixtes (Ce, La, Zr et Al) ont été étudiés dans la réaction de CO₂ reformage de méthane [112]. Les lanthanides ont marqué une participation active dans la réaction avec une haute activité catalytique et une bonne stabilité.

IV.7. Conclusion

Les résultats montrent que la méthode de réduction a un rôle important sur la nature des phases formées. La radiolyse permet la formation de phases bimétalliques (Ni-Ce et Ni-Pt), tandis que la réduction sous H₂ entraîne une ségrégation de Ce sous forme de cérine dans le cas de Ni-Ce / Al₂O₃. Lorsque les catalyseurs radiolytiques sont testés dans l'hydrogénation du benzène, Ni-Pt / Al₂O₃ montre une meilleure activité que Ni-Ce / Al₂O₃.

Conclusion et perspective

Le présent document est une étude comparative entre les nanoparticules bimétalliques Ni-Ce/Al₂O₃ et Ni-Pt/Al₂O₃ réduits selon deux processus, traitement thermique à 500°C sous H₂ et la réduction radiolytique à température ambiante.

Nous avons préparé des nanoparticules mono et bimétalliques à base de nickel supportés sur oxyde d'aluminium. Deux types d'échantillons ont été réalisés: 5% Ni- X% Ce/ Al₂O₃ (X= 0, 0.5, 3, 5, 7 et 10) et 5% Ni-X'%Pt/ Al₂O₃ (X'= 0.1, 0.5 et 1). X, X' étant les charge en poids du cérium et du platine respectivement. Pour cela nous avons choisi la méthode de co-imprégnation des précurseurs métalliques par le support suivi d'une réduction. Les méthodes de réductions choisies sont: réduction à l'hydrogène et réduction radiolytique.

Les expériences de réduction à l'hydrogène ont été réalisées sur des poudres pré calcinées(500 °C/ 90 min) sous H₂ à 500°C pendant 45min. Cependant, la réduction par voie radiolytique a été réalisée à température ambiante, sur les solutions obtenues après imprégnation, sous un rayonnement ionisant d'une source de cobalt 60.

L'étude structurale par DRX des échantillons mono et bimétalliques après imprégnation révèle la coexistence de la phase α -Al₂O₃ et les phases d'interactions NiO-Al₂O₃. Après traitement sous H₂, les échantillons Ni/Al₂O₃ et Ni- Pt/Al₂O₃ ne montrent aucun changement dans la structure. Tandis que Ni-Ce/Al₂O₃ révèlent en plus des phases déjà obtenues après imprégnation, la formation de la phase CeO₂ dont la taille approximative des nanoparticules calculées par l'équation de Debye-Scherrer est estimée à 10 nm.

La diffraction RX montre la disparition totale des phases d'interactions trouvées dans les échantillons imprégnés ainsi que les échantillons réduits sous H₂ et la présence du nickel métallique dans tous les échantillons irradiés. La formation des phases intermétalliques est aussi caractéristique des deux types d'échantillons irradiés. La phase hexagonale Ce₂Ni₇ dans Ni-Ce et l'apparition du platine et les phases NiPt et Ni₃Pt dans les Ni-Pt radiolytiques.

L'étude par MET montre des résultats concordants avec ceux de la DRX. Les observations MET des bimétalliques Ni- Pt/Al₂O₃ réduits sous H₂ présente une fine dispersion de nanoparticules de nickel (10 nm) et du platine métallique sur la surface de l'alumine. Les observations faites sur Ni- Ce/ Al₂O₃ montrent la présence des nanoparticules de Ni, NiO et CeO₂ (8 nm). Deux types de nanoparticules de Ni (2,5 et 8 nm de taille) sont observés, entourés par NiO et CeO₂ respectivement. La taille très fine du nickel explique son oxydation à l'air.

Les résultats MET des échantillons irradiés montrent, en plus de la présence du platine et des nanoalliages Ni-Pt et Ni- Ce, deux formes de nickel, des particules dispersées et un voile de filaments. La taille de toutes les nanoparticules apparente dans les alliages radiolytiques est d'environ 3.5 nm. La radiolyse a donc un effet sur la morphologie du nicket et la taille des autres nanoparticules.

L'étude de la réductibilité des métaux et les interactions métal- métal et métal- support par la RTP montre en générale différents types de phases réductibles. D'après les profils, le nickel est présent dans les échantillons sous forme de particules libres ainsi que sous forme de NiO en interaction forte avec le support.

La présence du platine et du cérium dans les nanoalliages provoque un déplacement des pics de réduction vers des températures plus basses par rapport à Ni/ Al₂O₃, ce qui indique une réduction plus facile des nanoparticules bimétalliques par rapport au monométalliques.

La performance catalytique des nanoparticules radiolytiques a été testée dans la réaction d'hydrogénation de benzène dans la gamme de température croissante et décroissante.

L'activité de Ni- Pt/ Al₂O₃ et Ni- Ce/ Al₂O₃ radiolytiques est légèrement plus élevée dans la gamme de température décroissante que dans la gamme de température croissante.

Les valeurs de la fréquence de rotation (TOF) calculées des catalyseurs Ni- Pt et Ni- Ce révèlent que l'efficacité des catalyseurs bimétalliques est nettement supérieure à celle des catalyseurs monométalliques.

Cependant, On constate des résultats obtenus que l'addition de Ce ou Pt au Nickel améliore nettement l'activité des catalyseurs irradiés dans la réaction de l'hydrogénation du benzène à des températures basses.

L'ensemble de ces travaux laisse entrevoir quelques perspectives notamment le test catalytique en hydrogénation de benzène pour les échantillons Ni-Pt et Ni- Ce réduits sous H₂. Ça nous permettra une comparaison complète avec les radiolytiques.

Cependant, d'autres perspectives se profilent, qui consiste à allier d'autres matériaux tels que le cobalt, l'or, le rhodium...

Enfin, il serait intéressant d'étudier le pouvoir de ces nanoparticules d'avoir des applications en magnétisme et en optique.

- [01] R. W. Siegel, *Nanostruct. mater.*, 3, 1(1993).
- [02] K. Nihara, *The certinial memorial issue* 99, 974(1991).
- [03] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.: Basic concepts and microstructure. Acta mater.*, 48, 1(2000).
- [04] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, 1179 (1998).
- [05] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today*, 4, 143 (2009).
- [06] E. Ma, *Progress in Mater. Sci.*, 50, 413 (2005).
- [07] M. Lahmami, C. Bréchnignac, p. Houdy, *Les nanosciences*, Ed Belin, 2006.
- [08] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti et C. Mottet, *J. chem. Phys.*, 116, 3856 (2002).
- [09] E. Roduner; *Chem. Soc. Rev.*, 35, 583 (2006).
- [10] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 106, 7729 (2002).
- [11] D. R. Rolison, *Science*, 299, 1698 (2003).
- [12] K. Baba, Y. Ohkuma, T. Yonezawa and M. Miyagi, *Appl. Opt.*, 40, 2796 (2001).
- [13] J. Yang and P. Griffiths, *Anal. Bioanal. Chem.*, 388, 109 (2007).
- [14] B. D. Busbee, S. O. Obare and C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, 15, 414 (2003).
- [15] T. K. Sau and C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 8648 (2004).
- [16] N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, 105, 4065 (2001).
- [17] K. Esumi, M. Wakabayashi and K. Torigoe, *Col. Surf. A*, 109, 55 (1996).
- [18] A. S. Korchev, M. J. Bozack, B. L. Slaten and G. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 10 (2004).
- [19] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem.Com.*, 801 (1994).
- [20] Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui and Y. Tang, *Chem. Mat.*, 12, 1622 (2000).
- [21] S.-H. Wu, D.-H. Chen, *J. Coll. Inter. Sci.* 259, 282 (2003).
- [22] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Chem of Mater*, 8, 1161 (1996).
- [23] A. Henglein, B. G. Ershov, M. Malow, *J. Phys. Chem.*, 99 (38), 14129 (1995).
- [24] M. Lukaszewski, A. Czerwinski, *Thin Solid Films*, 518 (14), 3680 (2010).
- [25] R. Richards and H. Bönemann, *Synthetic Approaches to Metallic Nanomaterials*, Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [26] A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (2), 47 (2004).
- [27] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, and M. W. Grinstaff, *Nature*, 353, 414 (1991).
- [28] F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (48), 14316(2002).
- [29] T. Redjala, G. Apostolecu, P. Beaunier, M. Mostafavi, A. Etcheberry, D. Uzio, C. Thomazeau, H. Remita, *New J. Chem.*, 32 (8), 1403 (2008).
- [30] M. Lo Jacono, M. Schiavello, A. Cimino, *J. Phys. Chem.* 75, 1044 (1971).
- [31] G. V. Buxton, *Phys.Chem.*, 17, 513 (1988).
- [32] J. Belloni, M. Mostafavi, in: C.D. Jonah, M. Rao (Eds.), *Studies in Physical and Theoretical Chemistry 87. Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends*, Elsevier, 411 (2001).

- [33] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.-O. Delcourt, J. Bradley, B. Chaudret, *New J. Chem.*, 22, 1239 (1998).
- [34] M.Z. Lin, Thèse de doctorat, Univ. ParisXI, Centre d'Orsay (1996).
- [35] G. Mie, *Ann. Phys.*, 25, 377 (1908).
- [36] S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., (2013).
- [37] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz et S. Schultz, *J. Chem. Phys.*, 116, 6755 (2002).
- [38] K. L. Kelley, E. Coronado, L. L. Zhao et G. C. Schatz, *J. Chem. Phys. B*, 107, 668 (2003).
- [39] S. Eustis and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 209 (2006).
- [40] J. A. Creighton and D. G. Eadon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87, 3881 (1991).
- [41] Luis M. Liz-Marzán, *materials today*, 26 (2004).
- [42] X. Lu, M. Rycenga, S.E. Skrabalak, B.Wiley and Y. Xia., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 60, 167 (2009).
- [43] D.- L. Schodek, P. Ferreira, M. Ashby, 'Nanomaterials, Nanotechnology and Designs' Elsevier: Oxford (2009).
- [44] U. Jeong, X. W. teng, Y. Wang, H. Yang, Y. N. Xia, *adv. Mater.*, 19 (1), 33 (2007).
- [45] Y. Sun, J. Sun, M. Liu and Q. Chen, *Nanotechnology* 18, 505704 (2007).
- [46] A.N. Goldstein. eds. *Handbook of nanophase material*, CRC Press, (1997).
- [47] L. Lu, M. L. Sui and K. Lu, *Adv. Eng. Mater.*, 3 (9), 663 (2001).
- [48] Z. Tang, D. Geng and G. Lu, *J. Coll. Int. Sci.*, 287, 159 (2005).
- [49] O. Fruchart, A. Thiaville, *C. R. Phys.*, 6, 921 (2005).
- [50] Q. Wang, Q. Sun, J.Z. Yu, Y. Hashi, Y. Kawazoe, *Phys. Lett. A*, 264, 394 (2000).
- [51] J. F. Le Page, "Catalyse de Contact", Ed. Technip (1978).
- [52] D.C. Sherrington, P. Hodge, *Polymer supported reactions in organic synthesis*, Eds Wiley, Chichester (1980)
- [53] P. Forzati, L. Lietti, *Catal. Today*, 52, 165 (1999).
- [54] P. Chou, M. A. Venice, *J. Catal.*, 107, 140 (1987).
- [55] K. J. Yoon, M. A. Venice, *J. Catal.*, 82, 457 (1983).
- [56] R. Molina, G. Poncelot, *J. Catal.*, 199, 162 (2001).
- [57] A. G. Ali, L. I. Ali, S. M. Aboul Fotouh, A. K. Aboul Gheit, *Appl. Catal. A: en.*, 170, 285 (1998).
- [58] G. A. Martin, J. A. Dalmon, *J. Catal.*, 75, 233 (1982).
- [59] R. Wojcieszak, S. Monteverdi, J. Ghanbaja M. M. Bettahar, *J. Coll. Inter. Sci.*, 317, 166 (2008).
- [60] B. Pawelec, P. Castano, J. M. Arandes, J. Bilbao, S. Thomas, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, 317, 20 (2007).
- [61] Y. Mukaikano, K. Yoshida, S. Kado, K. Okumura, K. Kunimori K. Tomishige, *Chem. Eng. Sci.*, 63, 4891 (2008).
- [62] M.-K. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochim. Acta*, 45, 4211 (2000).
- [63] J. F. Drillet, A. Ea, J. Friedemann, R. Kotz, B. Schnyder, V. M. Schmidt, *Electrochim. Acta*, 47, 1983 (2002).

- [64] I. Eswararamoorthi, A. G. Bhavani, N. Linggapan, *Appl. Catal. A: Gen.*, 253, 469 (2003).
- [65] X. Han, R. Zhou, B. Yue, X. Zheng, *Catal. Lett.*, 109, 157 (2006).
- [66] J.-L. Marignier, J. Belloni, *J. Chim. Phys.* 85, 21 (1988).
- [67] S. Chettibi, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2006).
- [68] C. Féarl- martin, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2010).
- [69] J. P. Brunelle, *Appl. Chim.*, 50, 1211 (1978).
- [70] J. K. Thomas, *Chem. Rev.*, 93, 301 (1993).
- [71] D. Meisel, Liz- Marzan, L., and Kamat. P., Eds. Kluwers Publishers, (2003).
- [72] G.V. Buxton, Q.G. Mulazzani, A.B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 24, 1055 (1995).
- [73] M.F. Hecquet, J.C. Rowe, G.N. Simonffelt, J. Sutton, *Int J. Radiat. Phys. Chem.*, 1, 529 (1969).
- [74] J. Belloni, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt, M. Minana, US Pat. 4,629,709 (1986). and CI Pat. 4,745,094 (1987).
- [75] C. ESNOUF, *Caractérisation microstructurale des matériaux: Analyse par les rayonnements X et électronique*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 596(2011).
- [76] N. Menguy, *Cours de microscopie électronique en transmission*, Université pierre et marie curie, France.
- [77] S. Gota, M. Gautier, L. Douillard, N. Thromat, J.P. Duraud, P. Le Fèvre, , *Surf. Sci.*, 323, 63 (1995).
- [78] D. Lu, D.I. Florescu, D.S. Lee, V. Merai, J.C. Ramer, A. Parekh, E.A. Armour, *J. Cryst. Growth*, 272, 353 (2004).
- [79] Y. Kee, R. Hyun-Seog, J. Un Ho Jung, Y. Wang Lai, *Catal Lett*, 130, 217 (2009).
- [80] J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam, *Phys. Rev. B*, 45, 13647 (1992).
- [81] J. Toofan, P.R. Watson, *Surf. Sci.*, 401, 162 (1998).
- [82] M. S. Moreno, M. Weyland, P. A. Midgley, J. F. Bengoa, M. V. Cagnoli, N. G. Gallegos, A. M. Alvarez, S. G. Marchetti, *Micron*, 37 (2006) 52.
- [83] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied Catalysis A : General*, 109, 167 (1994).
- [84] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latrèche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier, *Rad. Phys. Chem.*, 74, 185 (2005).
- [85] M. García-Diéguez, E. Finocchio, M. Ángeles Larrubia, L. J. Alemany, G. Busca, *J. Catal.*, 274, 11 (2010).
- [86] Y. Benguedouar, N. Keghouche, J. Belloni, *Mater. Sci. Eng. B*, 177, 27 (2012).
- [87] J. Hu and J. A. Schwarz, *Appl. Catal.*, 51, 223 (1989).
- [88] J.W. E. Coenen, "Studies in Surface Science and Catalysis", 3, 89 (1979), Elsevier, Amsterdam.
- [89] C. D. Bartholomew, R. B. Pannell, *J. Catal.*, 65, 390 (1980).
- [90] J. Zielinski, *J. Catal.*, 76, 157 (1982).
- [91] J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, *Appl. Catal. A*, 106, 73(1993).
- [92] R. Molina and G. Poncelet, *J. catal.*, 173, 257 (1998).
- [93] J. Nishikawa, T. Miyazawa, K. Nakamura, M. Asadullah, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Com.*, 9, 195 (2008).

- [94] T. Miyazawa, T. Kimura, J. Nishikawa, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Today*, 115, 254 (2006).
- [95] K. Tomishige, T. Kimura, J. Nishikawa, T. Miyazawa, K. Kunimori, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1074.
- [96] A. Tanksale, J.N. Beltramini, J.A. Dumesic, G.Q. Lu, *J. Catal.*, 258, 366 (2008).
- [97] P. Salagre, J.L.G. Fierro, F. Medina, J.E. Sueiras, *J. Mol. Catal. A*, 106, 125 (1996).
- [98] P. Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G.A. Martin, J.A. Dalmon, *Appl. Catal.*, 19, 287 (1985).
- [99] L. Chiuping, C. Yu-Wen, *Thermochim. Acta*, 256, 457 (1995).
- [100] C. H. Bartholomew, R B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard, *Ind. Eng. Chem. Progress. Dev.*, 20, 296 (1981).
- [101] I. Chen, D.W. Shiue, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 429 (1988).
- [102] Y. Shu, L. E. Murillo, J. P. Bosco, W. Huang, A. I. Frenkel, J. G. Chen, *Appl. Catal. A: General*, 339, 169 (2008).
- [103] M. Garcia-Diéguez, E. Finocchio, M. Ángeles Larrubia, L. J. Alemany, G. Busca, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 11–20.
- [104] M. Garcia-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Aleman, *J. Catal.*, 270, 136 (2010).
- [105] S. Chettibi, R. Wojcieszak, E. H. Boudjennad, J. Belloni, M. M. Bettahar, N. Keghouche, *Catal. Today*, 113, 157 (2006).
- [106] S. Chettibi, Y. Benguedouar, N. Keghouche, *Phys. Procedia*, 2, 707 (2009).
- [107] K. Y. Koo, H. S. Roh, U. H. Jung, W. L. Yoon, *Catal. Today*, 185, 126 (2012).
- [108] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, 246, 1 (2003).
- [109] X. Cai, X. Dong, W. Lin, *J. Nat. Gas Chem.*, 17, 98 (2008).
- [110] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, Ch. Papadopoulou, *Appl. Catal. A: General*, 377, 16 (2010).
- [111] Y. Jiao, J. Zhang, Y. Du, D. Sun, J. Wang, Y. Chen, *Inter. J. Hydro. Ener.*, 1, 10 (2015).
- [112] C. Li, Y. Chen, *Thermochimica Acta*, 256, 457 (1995).
- [113] Y. L. Yang, W. Z. Li, H. Y. Xu, *Kinet. Catal. Lett.*, 77, 155 (2002).
- [114] S. Natesakhawat, O. Oktar, U. S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A*, 241, 133 (2005).
- [115] Wang, G. Q. Lu, *Energy Fuels*, 10, 896 (1996).
- [116] S. Chettibi, N. Keghouche, Y. Benguedouar, M. M. Bettahar, J. Belloni, *Cat. Lett.*, 143, 1166 (2013) .

Preparation under irradiation and structural properties of Ni-Ce and Ni-Pt nanoalloys supported on Al₂O₃

Abstract:

The aim of this study is to prepare and characterize Ni-Ce and Ni-Pt bimetallic nanoalloys supported on α -Al₂O₃, and compare their activity on benzene hydrogenation.

Ni-Ce and Ni-Pt bimetallic nanoalloys supported on α -Al₂O₃ are synthesized using the co-impregnation method, and then reduced each via two ways: heat treatment under H₂ and by radiolysis.

The structural study of Ni-Ce nanoalloys, shows the formation of ceria (8 nm) in the samples prepared by H₂ reduction process. In the Ni-Ce radiolytic case, XRD showed the presence of nanoparticles of Ni and Ce₂Ni₇. The high nickel dispersion also results in the formation of NiO, only observed by TEM.

The radiolytic nanoalloys Ni-Pt/Al₂O₃ show the presence of Ni, Pt nanoparticles and NiPt, Ni₃Pt bimetallics whose size is 3.5 nm.

The radiolytic samples are tested as catalysts in benzene hydrogenation reaction; they have both a high conversion rate. However, the catalyst Ni-Pt/Al₂O₃ is more efficient than Ni-Ce/Al₂O₃.

Keywords: Nickel, cerium, platinum, radiolysis, bimetallic catalyst, benzene hydrogenation.

تحضير عن طريق الاشعاع و خصائص بنيوية لنانوسباتك Ni-Ce و Ni-Pt مثبت على $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

ملخص:

تهدف هاته الدراسة لتحضير نانوجسيمات ثنائية المعدن Ni-Ce و Ni-Pt مثبتة على أكسيد الألمنيوم α ، دراسة خصائصها البنيوية و مقارنة نشاطها في تفاعل هدرجة البنزين.

تم تحضير نانوسباتك Ni-Ce و Ni-Pt المثبة على أكسيد الألمنيوم بطريقة التثبيت المزدوج و تم ارجاع كل عينة بطريقتين مختلفتين معالجة حرارية بالهيدروجين وبواسطة الإشعاع γ عند درجة حرارة الغرفة.

تبين الدراسة البنيوية للنانوجسيمات Ni-Ce المرجعة بطريقة المعالجة الحرارية، تكون أكسيد السريوم CeO_2 (8 nm). أما بالنسبة للعينات المحضرة بطريقة الإشعاع، فقد بينت الأشعة السينية تكون نانوجسيمات النيكل Ni و المركب Ce_2Ni_7 . فيحين لوحظ تكون أكسيد النيكل (NiO) بواسطة مجهر الانحلال الإلكتروني فقط.

أما بالنسبة للعينات Ni-Pt المحضرة بطريقة الإشعاع، فقد تم الحصول على نانوجسيمات أحادية المعدن Ni و Pt و نانوجسيمات ثنائية المعدن NiPt و Ni_3Pt يقدر حجمها ب 3,5 نانومتر.

تم اختبار العينات المرجعة بطريقة الإشعاع في تفاعل هدرجة البنزين، حيث لوحظ ارتفاع معدل التحويل في كلتا العينتين. غير أن عينات Ni-Pt/ Al_2O_3 أكثر فعالية من Ni-Ce/ Al_2O_3 .

الكلمات الدليلية: النيكل، السريوم، البلاتين، التحليل الإشعاعي، محفز ثنائي المعدن، هدرجة البنزين.

Résumé:

L'objectif de cette étude est la préparation et la caractérisation de nanoparticules bimétalliques Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur α -Al₂O₃. Ces matériaux sont testés comme catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation du benzène.

Les nanoalliages Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur α -Al₂O₃ sont synthétisés en utilisant la méthode de co-imprégnation des précurseurs métalliques par le support. Ils sont ensuite réduits, chacun selon deux voies: soit par traitement thermique sous H₂, soit par radiolyse sous rayonnement gamma.

Pour les échantillons Ni-Ce/Al₂O₃, l'étude structurale par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence la formation de la phase CeO₂ de taille nanométrique (8 nm) dans le cas où le procédé de réduction est le traitement thermique sous H₂. Dans le second protocole de réduction sous rayonnement ionisant γ , la DRX a révélé la présence des phases Ni et Ce₂Ni₇. Une forte dispersion de nickel résulte également de la formation de NiO, observée uniquement par MET.

Les échantillons Ni-Pt/Al₂O₃ radiolytiques montrent la présence des nanoparticules monométalliques Ni, Pt et des nanoparticules bimétalliques NiPt et Ni₃Pt, de taille de l'ordre de 3,5 nm.

Les échantillons réduits sous rayonnement sont testés dans l'hydrogénation du benzène. Ils présentent tous les deux des taux de conversion élevés. Cependant, Ni-Pt/Al₂O₃ est plus efficace que Ni-Ce/Al₂O₃.

Mots-clés : nickel, cérium, platine, radiolyse, catalyseur bimétallique, hydrogénation de benzène.
