

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Saad Dahleb, Blida
USDB
Faculté des sciences
Département de Chimie



Mémoire de Fin d'Etude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

En chimie appliquée

THEME

**Synthèse et Caractérisation des Nanoparticules
à base de Nickel.**

par : BOUMLID Meriem
KHELIFET Siham

Soutenu le 06-10-2020

Devant le jury :

<i>M^{me} A.Bessi</i>	<i>Maitre de conférences</i>	<i>USDBlida1</i>	<i>Présidente</i>
<i>M^{me} A.Kezzim</i>	<i>Maitre de conférences</i>	<i>USDBlida1</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M^{me} N.Yahi</i>	<i>Maitre de conférences</i>	<i>USDBlida1</i>	<i>Rapporteur</i>

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à :

Mes parents à qui je dois énormément, qui ont cru en moi et qui ont tout donné pour que j'arrivais où je suis aujourd'hui. Ils m'ont beaucoup aidé dans ma vie et durant mes études.

Ce travail est le fruit de leur sacrifice, leurs prières et leur bénédiction.

A mes chères sœurs pour leur encouragement.

A ma Binôme Siham

A mes adorables et précieuses amies avec qui j'ai partagés des moments de joie et du bonheur

A tous mes collègues du long parcours universitaire.

Enfin à toutes les personnes qui comptent pour moi, intervenues dans ma vie à moment ou un autre.

Meriem

Dédicace

*Je suis honoré de me présenter le dévouement de mon
humble travail à :*

*Chers parents, en particulier ma mère, je lui souhaite
longévité, bien-être et santé.*

*Mes frères et sœurs pour leurs encouragements, ainsi qu'à
leurs enfants.*

Ma grande famille.

Tous mes amis et camarades de classe.

*Mon superviseur au travail et ma binôme MERIEM
Pour toutes les personnes qui m'ont idée même en un seul
mot.*

*Et surtout à une personne chère qui est entrée dans ma vie
et m'a donné tout le soutien.*

Siham

Remerciements

*Ce travail est Réalisé au laboratoire de chimie en pavillon 5 de l'Université
Saad Dahleb Blida 1*

*On remercie ﷻ le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de
terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide
de l'encadrement de Mme Yahi Nora, Maitre de conférences à L'université SDBlida1, on la
remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa
disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*On voudrait remercier chaleureusement Madame Bessi Assia, Maitre de conférences à
L'université SDBlida1 pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.*

*Je suis très honoré par la présence de Madame Kezzim Amina, Maitre de conférences
à L'université SDBlida1 et je la remercie pour avoir accepté de siéger dans ce jury.*

*Nous exprimons également notre sincères remerciements, respect et appréciation à tous les
professeurs qui nos ont transmis du savoir au cours de notre carrière universitaire.*

*Nous remercions également tous les ingénieurs de l'informatique (5) pour les efforts déployés
pour nous aider à préparer ce travail et aussi les ingénieurs de laboratoires d'analyse*

« LPC MM » (DRX et MEB)

*Merci à tous ceux qui nous ont aidés à nous conseillés et soutenus pour atteindre ce
stade, que ce soit un étudiant, un administrateur ou travailleur au niveau de cette université
(Saad Dahleb Blida 1).*

*Nos chaleureux remerciements vont également à nos amis (es) et collègues de la faculté de
chimie*

Résumé :

L'utilisation des nanoparticules au niveau mondial ne cesse de s'accroître notamment sur le plan médical, environnemental et industriel. L'objectif de ce travail est la synthèse des nanoparticules de type Ni-CeO₂ et Ni-MgO par deux méthodes sol-gel et auto-combustion calcinés à 500°C. Les solides élaborés caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage couplée à EDX (MEB-EDX). Selon les résultats de caractérisation par DRX, la méthode de préparation a peu d'influence sur la taille des particules selon nos conditions de préparation et cela pour le même type de nanoparticules. Des nanoparticules de l'ordre de 4 nm obtenu en Ni-CeO₂ et de 7 nm pour les solides Ni-MgO. L'analyse par MEB montre une Hétérogénéité de nos nanoparticules et une dispersion uniforme des particules de nickel sur le support CeO₂ et MgO. Tandis que l'analyse EDX montre que les préparations de Ni-CeO₂ sol gel et auto-combustion sont plus homogènes que celles de Ni-MgO.

Mots clés :

Nanoparticule, nickel, Ni-CeO₂, Ni-MgO, sol gel, auto-combustion.

Abstart :

The use of nanoparticles worldwide continues to increase, particularly in the medical, environmental and industrial fields. The aim of this work is the synthesis of nanoparticles of Ni-CeO₂ and Ni-MgO type by two methods sol-gel and auto-combustion calcined at 500 ° C. Elaborate solids characterized by X-ray diffraction (XRD) and EDX-coupled scanning electron microscopy (SEM-EDX). According to the XRD characterization results, the preparation method has little influence on the particle size under our preparation conditions for the same type of nanoparticles. Nanoparticles of the order of 4 nm obtained in Ni-CeO₂ and 7 nm for Ni-MgO solids. SEM analysis shows Heterogeneity of our nanoparticles and uniform dispersion of nickel particles on the CeO₂ and MgO support. While EDX analysis shows that the preparations of Ni-CeO₂ sol gel and autocombustion are more homogeneous than those of Ni-MgO.

Keywords:

Nanoparticle, nickel, Ni-CeO₂, Ni-MgO, sol gel, autocombustion.

المخلص :

يتزايد استخدام الجسيمات النانوية في جميع أنحاء العالم ، لا سيما في المجالات الطبية والبيئية والصناعية. الهدف من هذا العمل هو صنع جسيمات نانوية من نوع $Ni-CeO_2$ و $Ni-MgO$ بطريقتين هما صل جيل (محلول هلامي) والاحتراق الذاتي مكلسة عند 500 درجة مئوية. يتم تحديد خصائص هذه المواد الصلبة الناتجة عن طريق حيود الأشعة السينية و المسح المجهرى الإلكتروني مع التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة. وفقا لنتائج تحليل حيود الأشعة السينية فان طريقة التحضير لها تأثير ضئيل على حجم الجسيمات وفقا لظروف التحضير و ذلك لنقس النوع من الجسيمات النانوية. جسيمات نانوية تقدر ب 4 نانومتر تم الحصول عليها ل $Ni-CeO_2$ و 7 نانومتر للمواد الصلبة $Ni-MgO$. يُظهر تحليل SEM عدم تجانس الجسيمات النانوية و انتشار منتظم لجزيئات النيكل على سطح $2CeO$ و MgO . بينما يوضح تحليل EDX أن الجسيمات النانوية $Ni-CeO_2$ المحضرة بطريقة صول جيل (محلول هلامي) و الاحتراق الذاتي أكثر تجانسا من الجسيمات $Ni-MgO$ المحضرة بنفس الطريقة .

الكلمات الدالة :

النانوية ، نيكل، $Ni-CeO_2$ ، $Ni-MgO$ ، محلول هلامي، احتراق ذاتي.

Sommair

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Références bibliographiques</u>	3

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les nanoparticules :	5
I.1.1. Définition des NPs :.....	5
I.1.2. Classification et types des nanoparticules :	5
I.1.3. Forme des NPs :	7
I.2. Méthodes et techniques expérimental de préparation des nanoparticules :	8
I.2.1. La méthode descendante :	9
I.2.1.1. Ablation laser :	9
I.2.1.2. Implantation ionique :.....	10
I.2.2. La méthode ascendante :.....	10
I.2.2.1. Méthode sol-gel :	10
I.2.2.2. Méthode microémulsion :	11
I.2.2.3. Méthode d'auto-combustion :.....	12
I.2.2.4. Méthode Hydrothermal :	13
I.2.2.5. Méthode céramique :.....	13
I.3. Propriétés des nanoparticules :	13
I.3.1. Propriétés optique :	14
I.3.2. Propriétés mécanique :.....	15
I.3.3. Propriétés magnétiques :	15
I.3.4. Propriétés catalytique :.....	16
I.3.4. Propriétés thermique :.....	16
I.4. Application des nanoparticules :	17
I.5. Nanoparticule à base de nickel :	18
I.5.1. Propriétés :	20
I.5.2. Importance des nanoparticules de nickel :.....	20
I.6. Les études sur les nanoparticules à base de nickel :.....	21
I.7. Conclusion :	22
Références bibliographiques :	23

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des nanoparticules

<i>II.1. Les méthodes de préparation des catalyseurs :</i>	<i>30</i>
<i>II.1.1. Le choix de la méthode sol-gel :</i>	<i>30</i>
<i>II.1.2. Le choix de méthode auto-combustion :</i>	<i>30</i>
<i>II.2. Les produits utilisés :</i>	<i>30</i>
<i>II.3. Mode de préparation :</i>	<i>31</i>
<i>II.3.1. Préparation de Ni-CeO₂ et Ni-MgO par sol-gel (SG) :</i>	<i>31</i>
<i>II.3.2. Préparation de Ni-CeO₂ et Ni-MgO par auto combustion (AT) :</i>	<i>33</i>
<i>II.4. Technique de caractérisation :</i>	<i>35</i>
<i>II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :</i>	<i>35</i>
<i>II.4.1.1. Principe de la méthode :</i>	<i>36</i>
<i>II.4.1.2. Appareille utilisé:</i>	<i>37</i>
<i>II.4.2. Microscopie électronique a balayage (MEB) :</i>	<i>38</i>
<i>II.4.2.1. Principe de la méthode :</i>	<i>38</i>
<i>II.4.2.2. Appareille utilisé :</i>	<i>39</i>
<i>II.6. Conclusion :</i>	<i>40</i>
<i>Références bibliographiques :</i>	<i>41</i>

Chapitre III : Résultats et discussions

<i>III. Caractérisation physico-chimique des nanoparticules Ni-CeO₂ et Ni-MgO</i>	<i>43</i>
<i>III.1. Caractérisation physico-chimique des nanomatériaux Ni-CeO₂ :</i>	<i>43</i>
<i>III.1.1. Analyse DRX des nanomatériaux Ni-CeO₂ SG et Ni-CeO₂ AT :</i>	<i>43</i>
<i>III.1.2. Surface spécifique des nanomatériaux Ni-CeO₂ :</i>	<i>47</i>
<i>III.1.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à EDX (dispersion d'électron-X) :</i>	<i>48</i>
<i>III.2. Caractérisation physico-chimique des nanomatériaux Ni-MgO:</i>	<i>51</i>
<i>III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :</i>	<i>51</i>
<i>III.2.2. Surface spécifique des nanomatériaux Ni-MgO :</i>	<i>55</i>
<i>III.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à EDX (dispersion d'électron-X) :</i>	<i>56</i>

III.3. Conclusion :	59
Références bibliographiques :	60
Conclusion générale et perspectives:	62

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	5
Figure I.2: Classification des nanoparticules : Nanoparticule organique.....	6
Figure I.3: Classification des nanoparticules : Nanoparticule inorganique.....	7
Figure I.4: Morphologies typiques de nanoparticules inorganiques solides et mésoporeuses/creuses avec des formes 0D, 1D et 2D et d'autres structures complexes.....	7
Figure I.5: Les méthodes de préparation des NPs classées selon deux approches.....	8
Figure I.6: Les deux principales voies de la préparation des NPs.....	10
Figure I.7: Schéma du principe de l'ablation laser pulsé.....	11
Figure I.8: Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.....	12
Figure I.9: Synthèse des nanoparticules par la méthode de microémulsion.....	15
Figure I.10: Représentation schématisée de l'oscillation du nuage des électrons (plasmon de surface localisé) pour une nanoparticule métallique soumise à un champ électromagnétique.....	16
Figure I.11: structure CeO_2	19
Figure I.12: Structure de MgO . Les grandes sphères correspondent aux ions D' oxygène.....	19

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des nanoparticules

Figure II.1: Etape de préparation des nanoparticules par sol-gel.....	32
Figure II.2: Ni/CeO_2 (a) et Ni/MgO (b) avant et après la calcination.....	32
Figure II.3: Etape de préparation des nanoparticules par Auto-combustion.....	33
Figure II.4: Schéma de préparation des nanoparticules par auto-combustion.....	34
Figure II.5: $Ni-CeO_2$ et $Ni-MgO$ après l'auto-combustion et après la calcination.....	34
Figure II.6: Ni/CeO_2 et Ni/MgO après l'auto-combustion et après la calcination.....	36
Figure II.7: dispositif expérimental de technique de diffraction des rayons X.....	37
Figure II.8: Diffractomètre « 2D PHASER ».....	38
Figure II.9: Principe de fonctionnement du MEB.....	39
Figure II.10: Appareil de MEB « QUANTA 650 ».....	40

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Les diffractogrammes des nanoparticules Ni-CeO₂ X (SG, AT).....	43
Figure III.2 : Les plans réticulaires des pics intenses de l'oxyde de cérium (111), (202), (311).....	44
Figure III.3 : Analyse élémentaire des nanomatériaux Ni-CeO₂ SG (spectre DRX) obtenus par « Match ».....	45
Figure III.4 : Analyse élémentaire des nanomatériaux Ni-CeO₂ AT (spectre DRX) obtenus par « Match ».....	45
Figure III.5 : Micrographie MEB des nanomatériaux :(a, c : Ni-CeO₂ SG ; b.d.: Ni-CeO₂AT)	49
Figure III.6 : Spectre d'analyse EDX des nanomatériaux Ni-CeO₂ SG	50
Figure III.7 : Spectre d'analyse EDX des nanomatériaux Ni-CeO₂ AT.....	50
Figure III.8 : Les diffractogrammes des nanoparticules Ni-MgO X (SG, AT).....	51
Figure III.9: Les plans réticulaires des pics intenses de NiO-MgO (111), (200), (202).....	52
Figure III.10 : Spectre DRX de Ni-MgO (raie principale) calciné à 500°C.....	53
Figure III.11 : Analyse élémentaire des nanomatériaux Ni-MgO SG (spectre DRX) obtenus par « Match ».....	54
Figure III.12 : Analyse élémentaire des nanomatériaux Ni-MgO SG (spectre DRX) obtenus par « Match ».....	54
Figure III.13 : Micrographie MEB des nanomatériaux :(a, c : Ni-MgO SG ; b,d: Ni-MgO AT).....	56
Figure III.14 : Spectre d'analyse EDX des nanomatériaux Ni-MgOSG	57
Figure III.15 : Spectred'analyse EDX des nanomatériaux Ni-MgO AT.....	57

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : La relation entre la taille des particules et le nombre d'atome en surface...14
Tableau I.2: Exemples des nanoparticules et leurs applications.....17
Tableau I.3: Exemple des nanoparticules à base de nickel et leurs applications.....21
Tableau I.4: revue littérature sur les études des nanoparticules à base de nickel.....21

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des nanoparticules

Tableau II.1: Produits utilisés.....31
Tableau II.2: La quantité des échantillons obtenus avant et après la calcination.....33
Tableau II.3: La quantité des échantillons obtenus avant est après la calcination.....35

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1: Pourcentage (%) de surface des phases déterminé par DRX.....44
Tableau III.2: Taille moyenne des cristallites de Ni-CeO ₂ calcinés à 500°C calculée par la relation de Debye-Scherrer.....46
Tableau III.3 : Surface spécifique des nanomatériaux NiO-CeO ₂ calciné à 500°C.....47
Tableau III.4: Composition chimique des éléments de nanomatériau Ni-CeO ₂ X (SG,AT)....51
Tableau III.5: Pourcentage (%) de surface des phases déterminé par DRX.....53
Tableau III.6: Taille moyenne des cristallites NiO-MgO (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer pour les Ni-MgO.55
Tableau III.7 : Surface spécifique des nanomatériaux NiO-MgO calcinés à 500°C.....55
Tableau III.8: Composition chimique des éléments de nanomatériau MgO X (SG,AT).....59

Liste d'abréviations

AT: Auto-combustion

CNT: Nanotube de carbone

CFC: Cubique à faces centrées

DRX: Diffraction des rayons

EDX: Spectroscopie dispersive de Rayons X

MEB: Microscope électronique à balayage

NPs : Nanoparticules

IRM : Imagerie par résonance magnétique

SG : Sol gel

C₂H₅NO₂ : Acide citrique

CO₂ : Dioxyde de carbone

Ce(NO₃)₃.6H₂O : Nitrate de Cérium

CeO₂ : Oxyde de cérium

Mg(NO₃)₂.6H₂O : Nitrate de Magnésium

MgO : Oxyde de magnésium

NiO : Oxyde de nickel

Ni(NO₃)₂.6H₂O : Nitrate de Nickel

C₆₄H₁₂₄O₂₆: TWEEN 80

Ce: Cerium

Ni: Nickel

Mg: Magnésium

a : Paramètre de maille

D : Taille des particules

M : Masse molaire

N : Nombre d'Avogadro

D_c : La valeur critique

S : surface spécifique

tr : Temps de réaction (mn)

θ: Angle de Bragg

Å : Angström

C : Celsius

cm : Centimètre

D : Dimension

h : Heure

g : Gramme

m : Mètre

ml : Millilitre

mn : Minute

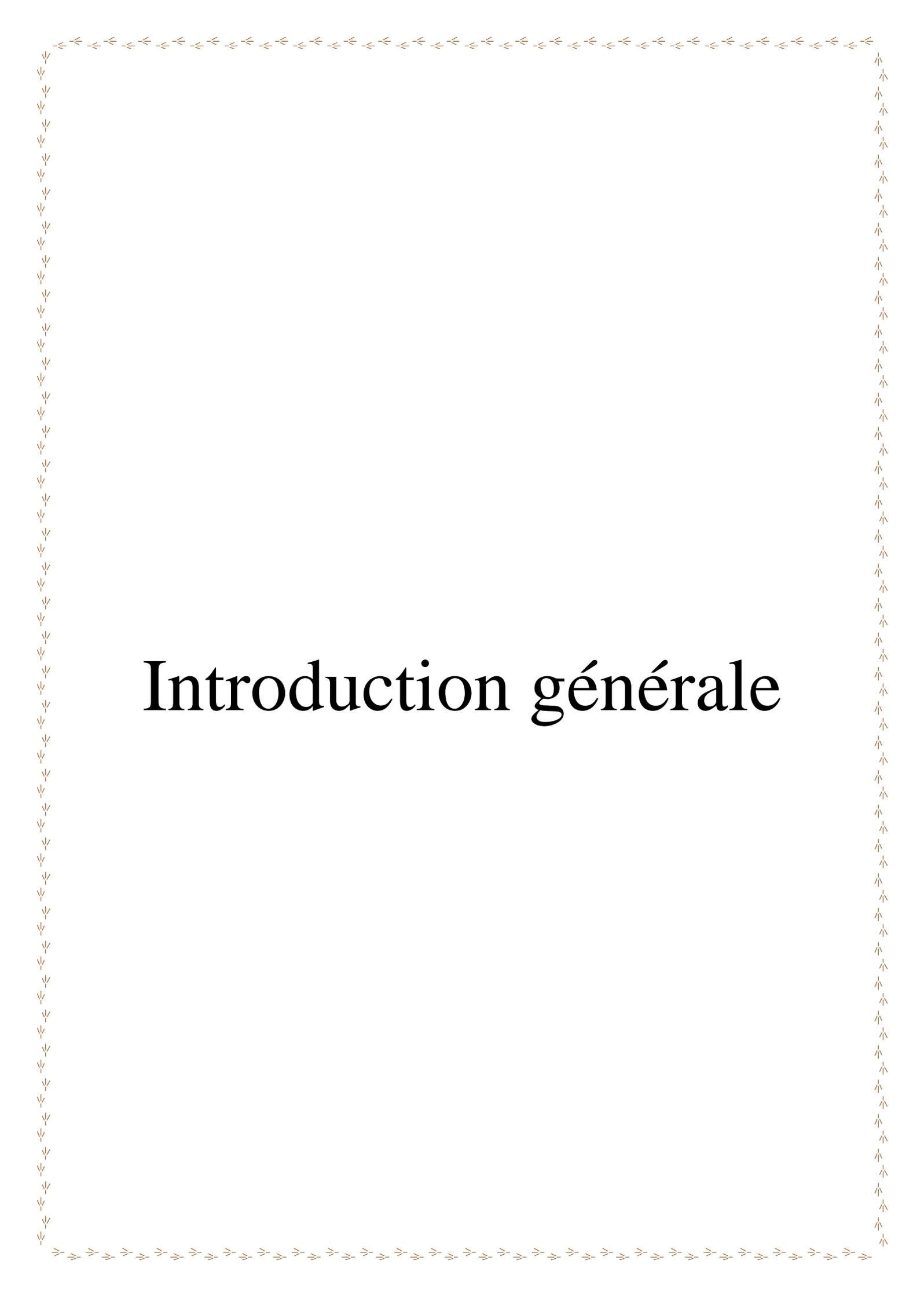
nm : Nanomètre

um : Micromètre

ρ_{exp} : Masse volumique expérimentale.

(°) : Degré

% : Pourcentage

A decorative border composed of small, light-colored arrows pointing outwards, forming a rectangular frame around the page content.

Introduction générale

Introduction générale

La nanotechnologie est une science récente qui permet la mise au point de matériaux, dont au moins une des dimensions varie entre 1 et 100 nanomètres (nm), leur conférant ainsi des propriétés physico-chimiques tout à fait particulières. C'est une discipline qui a eu un énorme impact sur presque tous les procédés industriels, puisqu'elle intervient au niveau où sont définies les propriétés électroniques, chimiques et biologiques de base des matériaux[1]. Récemment, la communauté scientifique s'est beaucoup intéressée à ces espèces nanométriques en raison de leurs propriétés physiques et chimiques situées à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massif[2]. Il a été démontré que lorsqu'une particule métallique, ayant des propriétés de métal massif, est réduite à la taille de quelques dizaines ou même quelques centaines d'atomes, la densité électronique des états dans les bandes de valence et de conductivité diminue[3].

L'utilisation des nanoparticules au niveau mondial ne cesse de s'accroître notamment sur le plan médical, environnemental et industriel. Elles sont utilisées dans des produits cosmétiques et d'hygiène, dentifrices, additifs alimentaires, articles de sport, pneus... De plus, leurs propriétés particulières en font des outils extrêmement intéressants dans plusieurs domaines de la recherche fondamentale et clinique, tels que l'oncologie, l'imagerie médicale, le diagnostics, l'administration de médicaments, la fabrication de biomatériaux, ou encore la vaccination [4].

L'intérêt des matériaux nano structurés, 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[5]. Ainsi, De nombreux travaux de recherches ont été réalisés pour la synthèse de ces matériaux nanostructures, toutefois, le contrôle de la taille et des propriétés physico-chimiques selon des méthodes de synthèse reproductibles qui relié entre l'efficacité et faible coût, restent toujours un défi pour la communauté scientifique[6]. La nanoscience et la technologie ont attiré l'attention sur l'opportunité de développer des catalyseurs qui présentent une sélectivité de 100% pour les produits désirés et éliminer les déchets[7]. Ces dernières années, il existe un intérêt émergent pour synthétiser les NPs (nanoparticules) magnétiques à base de Fe, Co et Ni en raison de leurs propriétés magnétiques supérieures et de leurs utilisations potentielles dans de nombreux domaines, notamment la catalyse et les dispositifs de stockage en mémoire et les capteurs.

Actuellement un intérêt particulier est accordé au développement des nanoparticules de nickel supporté sur l'oxyde de cérium Ni-CeO₂ vu la disponibilité et le faible coût du nickel

Introduction générale

ainsi que la bonne capacité d'oxyde de cérium CeO_2 de stockage et /ou de dégazage de l'oxygène[8]. Ces matériaux testé dans différents domaines de catalyse comme le reformage à sec du méthane [9], l'oxydation partielle de méthane[10,11] vaporeformage du méthane[12]. Une grande importance aussi accordée au développement des nanoparticules de nickel supporté sur l'oxyde de magnésium Ni-MgO. Ces derniers donnent de bon rendement en photocatalyse, comme la dégradation de Bleu de Méthyle et de l'amoxicilline [12,13], et donne aussi de bonnes résultats en reformage sec du méthane[15].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans ce travail à la préparation et la caractérisation des nanoparticules Ni-CeO₂ et Ni-MgO par deux méthodes sol gel et auto-combustion.

Le présent manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le chapitre I, porte les généralités sur les nanoparticules, méthodes de synthèses, propriétés, domaines d'applications et à la fin du chapitre nous présentons les nanoparticules à base de nickel avec différentes études faites par d'autres auteurs.

Le chapitre II, reporte les protocoles de préparation sol gel et auto-combustion adoptés pour la synthèse de nos solides Ni-CeO₂ et Ni-MgO et les techniques de caractérisations physico-chimiques.

Le chapitre III, regroupe les caractérisations physico-chimiques de nos solides et on termine par une conclusion générale.

Introduction générale

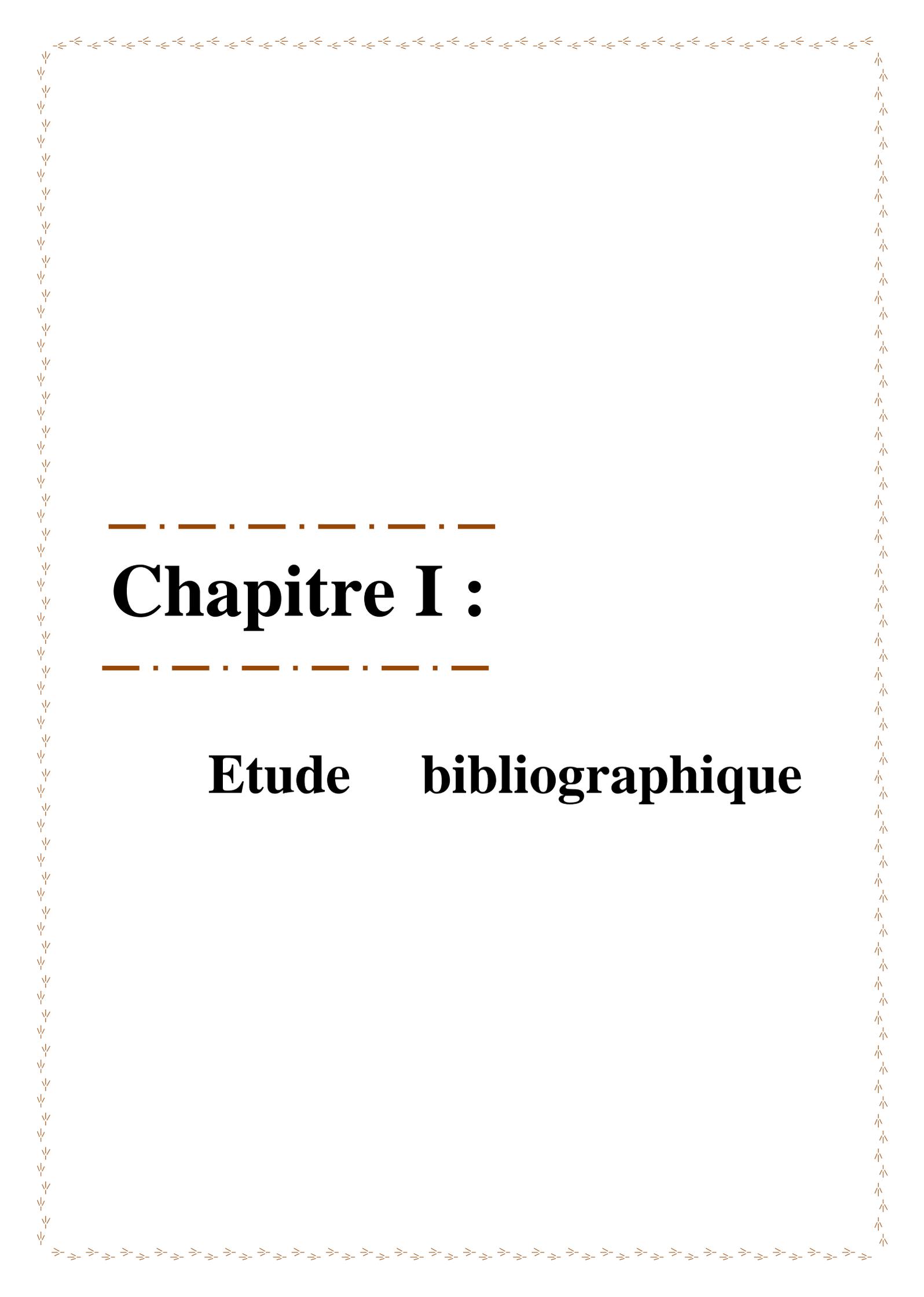
Références bibliographiques

- [1] M. C. Roco, R. S. Williams, et P. Alivisatos, *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade*, 1999.
- [2] J. D. Aiken et R. G. Finke, « A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis », *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 145, n° 1-2, p. 1-44, 1999.
- [3] M. A. El-Sayed, « Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes », *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, n° 4, p. 257-264, 2001.
- [4] M. Guitou, « Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂ », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [5] S. Fatiha, « Préparation sous irradiation et propriétés structurales des nanoalliages Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur Al₂O₃ », Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2017.
- [6] R. W. Siegel, H. E, et M. C. Roco, *Nanostructure Science and Technology A Worldwide Study*, September 1999.
- [7] S. Chandra, A. Kumar, et P. K. Tomar, « Synthesis of Ni nanoparticles and their characterizations », *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 18, n° 5, p. 437-442, 2014.
- [8] Y. Nora, « Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de nickel - réactivité catalytique en reformage sec de méthane », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2019.
- [9] N. Wang, W. Qian, W. Chu, et F. Wei, « Crystal-plane effect of nanoscale CeO₂ on the catalytic performance of Ni/CeO₂ catalysts for methane dry reforming », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 10, p. 3594-3605, 2016.
- [10] G. Pantaleo, V. La Parola, F. Deganello, R. K. Singha, R. Bal, et A. M. Venezia, « Ni/CeO₂ catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 189, p. 233-241, 2016.
- [11] N. Yahi, K. Kouachi, H. Akram, et I. Rodríguez-Ramos, « Catalytic Reforming of Methane Over Ni-La₂O₃ and Ni-CeO₂ Catalysts Prepared by Sol-Gel Method », in *Advances in Renewable Hydrogen and Other Sustainable Energy Carriers*, Springer P., A. Khellaf, Éd. Springer, Singapore, p. 47-54, 2020.
- [12] A. Rakib, « Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique », Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2012.
- [13] R. M. Mohamed, A. Shawky, et I. A. Mkhallid, « Facile synthesis of MgO and Ni-MgO

Introduction générale

nanostructures with enhanced adsorption of methyl blue dye », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 101, p. 50-57, 2017.

- [14] I. V. Matsukevich *et al.*, « Composite materials based on MgO and metallic nanoparticles for catalytic applications », *Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater.*, vol. 49, n° 4, p. 483-490, 2019.
- [15] A. Djaidja , « Production d'hydrogene par reformage du methane en présence de systèmes catalytiques à base de Nickel, Magnesium et Aluminium », Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie « Houari Boumediene », 2006.



Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les nanoparticules :

I.1.1. Définition des NPs :

Nanoparticules et nanomatériaux font aujourd'hui partie de quotidien. Ils sont devenus un nouveau centre d'intérêt pour une large communauté de chercheurs et d'inventeurs. Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, dont la dimension est comprise entre 1 et 100 nanomètre (nm). Un nm est une longueur extrêmement petite correspondant à un milliardième de 1 m. Les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure I.1). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [1,2].

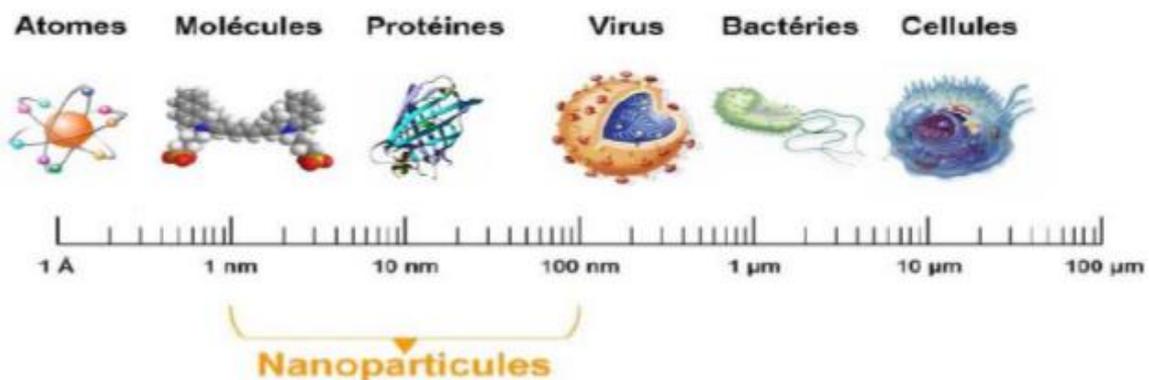


Figure I.1 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [1].

Un **nanomatériau** : est un matériau possédant des propriétés particulières grâce à de sa structure nanométrique[3].

I.1.2. Classification et types des nanoparticules :

- **Selon origine :**

Il existe 4 types de nanoparticules :

- ✓ **Les « naturelles »** (ex : résultant essentiellement des phénomènes nucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère).
- ✓ **Les « sous produits »** (ex : provenant d'une soudure ou de la combustion du diesel).
- ✓ **Les « traditionnelles »** (ex : oxyde de titane, silice, noir de carbone...).
- ✓ **Les « synthétiques »** (ex : les nanotubes, les fullerènes...)[4].

Les hommes sont exposés depuis toujours à des nanoparticules naturelles. Cependant, c'est seulement depuis la révolution industrielle que cette exposition est devenue élevée. Plus récemment, l'essor des nanotechnologies a entraîné la production de plus en plus importante

de nanoparticules manufacturées auxquels les travailleurs peuvent être exposés mais aussi les populations en cas de dissémination dans l'environnement [5]. Une nanoparticule peut être organique ou inorganique.

➤ **Les nanoparticules organiques :**

Dendrimers, micelles, liposomes et ferritine, etc. sont communément connus les nanoparticules organiques ou polymères. Ces nanoparticules sont biodégradables et non toxiques, et certaines particules, comme les micelles et les liposomes, ont un noyau creux, aussi appelé nano-capsules, et sont sensibles aux rayonnements thermiques et électromagnétiques comme la chaleur et la lumière [6]. Ils sont principalement utilisés pour l'administration ciblée de médicaments en raison de leur efficacité et de leur non-toxicité [7].

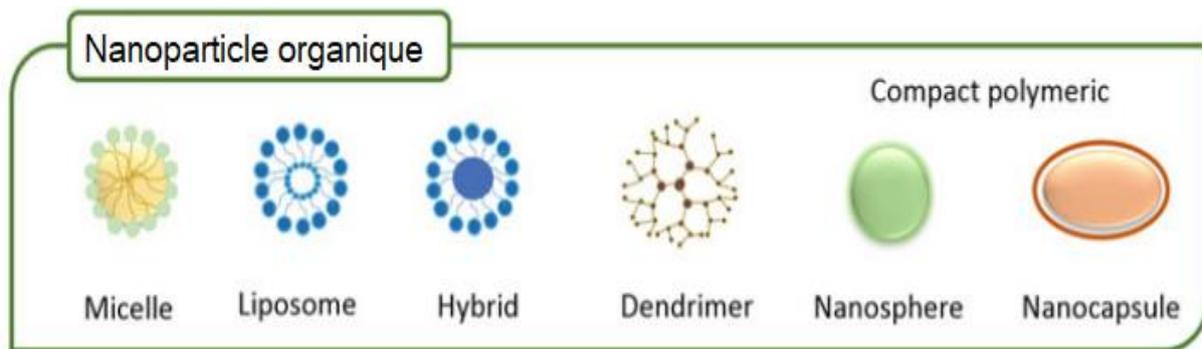


Figure I.2 : Classification des nanoparticules : Nanoparticule organique [8].

➤ **Les nanoparticules inorganiques :**

Les nanoparticules à base de métaux et d'oxydes métalliques sont généralement classées comme nanoparticules inorganiques.

- **Les NPs métalliques :**

Les plus courantes sont : les nanoparticules métalliques d'or qui possèdent des propriétés uniques ou d'argent qui sont caractérisées par des propriétés antimicrobiennes. Le platine, le palladium et le rhodium nanométriques sont utilisés dans les convertisseurs catalytiques ; le fer, le nickel et le cobalt comme catalyseurs notamment pour la synthèse de nanomatériaux carbonés, le fer comme métal dopant et le cuivre en électronique [4].

- **Les NPs d'oxydes métalliques :**

Les oxydes métalliques sont considérés comme l'un des composés naturels les plus stables. Ils sont formés par réaction entre l'oxygène électronégatif et le métal électropositif. Ils ont des surfaces polaires en raison de la présence d'oxygène anionique et sont insolubles dans la plupart des solvants organiques en raison de la forte liaison entre le métal et l'oxygène [8]. Les nanoparticules d'oxyde métallique sont synthétisées principalement en raison de leur

réactivité et de leur efficacité accrues. Les produits couramment synthétisés sont l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), l'oxyde de cérium (CeO_2), l'oxyde de fer (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4), le dioxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO). Ces nanoparticules possèdent des propriétés exceptionnelles par rapport à leurs homologues métalliques[6].

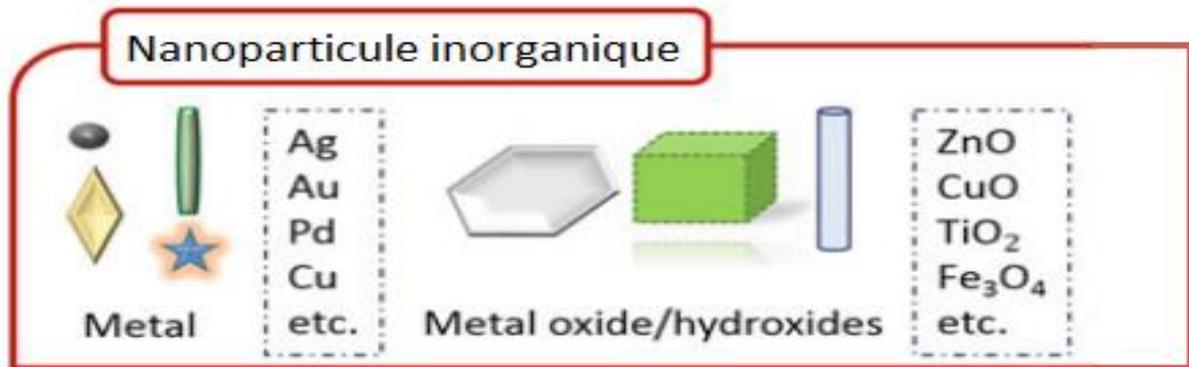


Figure I.3 : Classification des nanoparticules : Nanoparticule inorganique [8].

I.1.3. Forme des NPs :

Les NPs inorganiques obtenus présentent divers formes qui peuvent être classées selon des dimensions: 0D (structure isotrope), 1D, 2D et 3D (structure anisotropique) (Figure I.4) [9]. Les formes typiques solides et mésoporeuses/creuses de NPs inorganiques basées sur la dimensionnalité sont montrées dans la figure I.4.

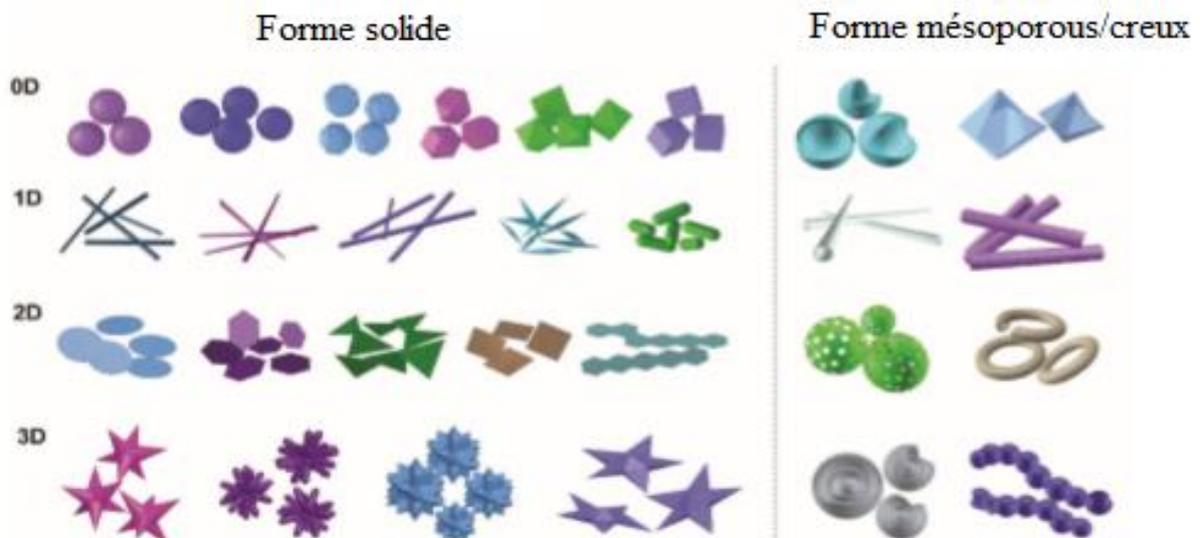


Figure I.4 : Morphologies typiques de nanoparticules inorganiques solides et mésoporeuses/creuses avec des formes 0D, 1D et 2D et d'autres structures complexes 3D [9].

- **NPs de dimension 0D** : comprennent les formes sphériques, pseudo-sphériques, dodécaèdre, tétraèdre, octaèdre, cubique, et les morphologies correspondantes de la structure creuse.
- **NPs de dimension 1D** : les nanotubes, les nano-aiguilles, les nano-tiges ou les nano-fils, les nano-navettes, les nano-capsules et les structures creuses, ect.
- **NPs de dimension 2D** : les disques ronds, les plaques hexagonales / triangulaires/ quadrangulaire, les ceintures, les nano-sphères méso-poreuses-creuses, les anneaux creux, ect.
- **NPs de dimension 3D** : ces NPs ont des morphologies complexes, comprennent les nano-oursins, les nano-fleurs, les nano-étoiles, nano-frames polygonales, grappes creuses, ect.

La forme dépend fortement de la cristallinité du métal. Si l'on forme des colloïdes amorphes, les particules sont généralement sphériques. Des particules mono ou polycristallines adoptent plutôt des formes facettées [9,10].

I.2.Méthodes et techniques expérimental de préparation des nanoparticules :

De nombreuses techniques ont été développées pour fabriquer des nanoparticules (les nanomatériaux), ces techniques sont classées selon deux approches : « top down » et « bottom up » [11] présentées sur la figure I.5.

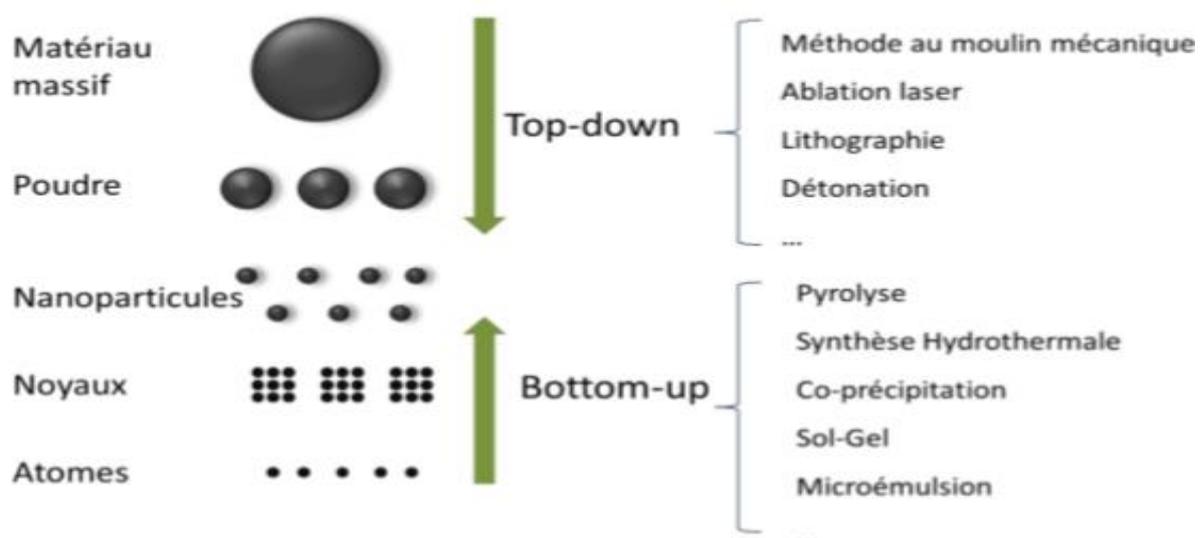


Figure I.5: Les méthodes de préparation des NPs classer selon deux approches [11].

La méthode descendante ou « Top-down», C'est une méthode de décomposition physique dont laquelle une force externe est appliquée à un solide qui lui permet de le décomposé en particules plus petites. Elle peut être subdivisée en broyage sec et humide[12]. L'approche « top down » permet d'obtenir des quantités de matières plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat (dispersion de taille, défauts structuraux, phases hors équilibres)[13].

La méthode ascendante ou « bottom up » ; C'est une méthode d'accumulation chimique qui produit des nanoparticules à partir d'atomes de gaz ou de liquides basés sur des transformations atomiques ou des condensations moléculaires[12]. D'une autre manière, cette méthode produit des NPs à partir de la réduction d'un précurseur moléculaire en des atomes, ensuite les faire condenser et nucléer pour inhiber sa croissance une fois ses caractéristique jugées satisfaisantes [10] . L'approche « bottom up » paraît plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architectures et de contrôle de l'état nanométrique (taille, dispersion de taille, positionnement des molécules) [13].

I.2.1 : La méthode descendante :

I.2.1.1 : Méthode ablation laser :

L'ablation au laser est une technique basé sur l'implication de traitement laser sur des matériaux .Elle est utilisé dans diverse applications : découpe précise, perçage de trous, nettoyage laser des surface, analyse de la composition et dépôt de couches minces. Ce dernier est apparu comme une application évidente, car une plaque/ lame/ plaquette peut facilement être positionnée devant le panache de plasma, agissant comme un collecteur pour le matériau ablaté chaud qui se condense sous la forme d'un film mince. Le matériau irradié par le faisceau laser est appelé «substrat». Ils doivent être placés en plan parallèle dans une chambre de dépôt, qui est sous vide. Un laser de haute intensité placé à l'extérieur de la chambre de dépôt, qui est utilisé comme source d'énergie pour ablater le matériau cible et déposer le film mince. La vaporisation cible est induite par des photons, donc aucune contamination ne se produit pendant le processus de dépôt. Cette technique présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui impose de travailler avec des échantillons de petites dimensions[14].

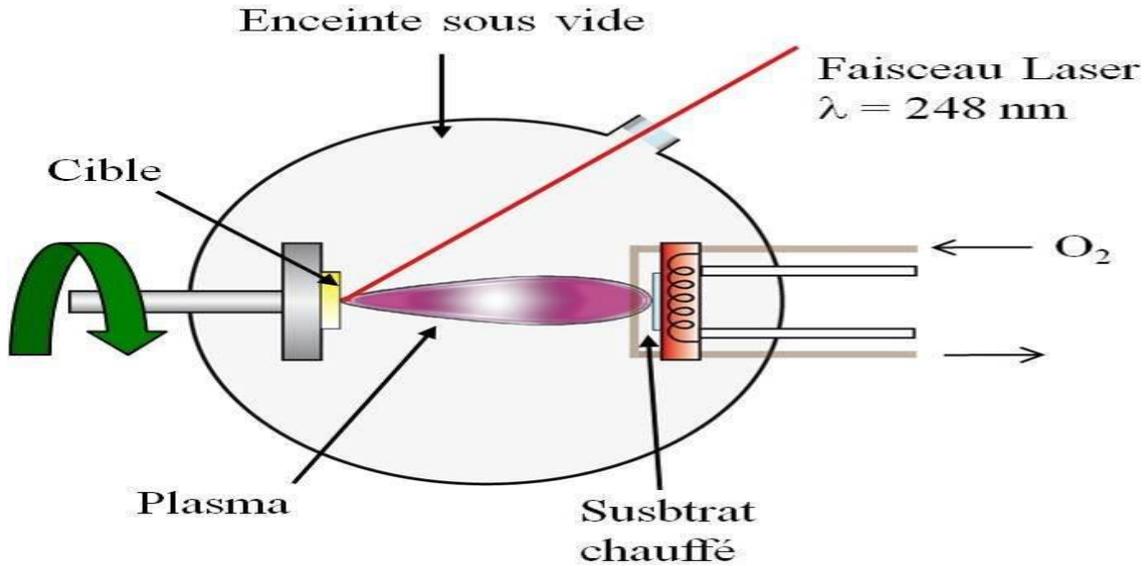


Figure I.6 : Schéma du principe de l'ablation laser pulsé [15].

I.2.1.2 : Méthode implantation ionique :

L'implantation ionique c'est une technique utilisée pour élaborer des nanoparticules piégées dans une matrice. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie. Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre tels que (Si, Co, Ni, Zn) [1].

I.2.2 : La méthode ascendante :

I.2.2.1 : Méthode sol-gel :

Vient de terme « **solution-gélification** ». Le principe de cette méthode chimique consiste à élaborer des matériaux (l'oxyde métallique), pour la synthèse de verre, de céramique à partir de précurseur en solution. Elle permet d'avoir des couches minces composées d'empilements des nanoparticules d'oxydes métalliques. Cette technique permet aussi d'élaborer une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) [16] (Figure I.7).

Ce procédé s'effectue dans des conditions de chimie douce [17], dont elle repose sur l'utilisation d'une succession de réaction d'hydrolyse-condensation à une température proche de l'ambient [18]. Il existe deux voies de synthèse sol-gel:

- **Voie inorganique ou colloïdale**, utilisé pour obtenir des matériaux céramiques à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures en solution aqueuse..). Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- **Voie métallo-organique ou polymérique**, c'est une voie coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques[19].

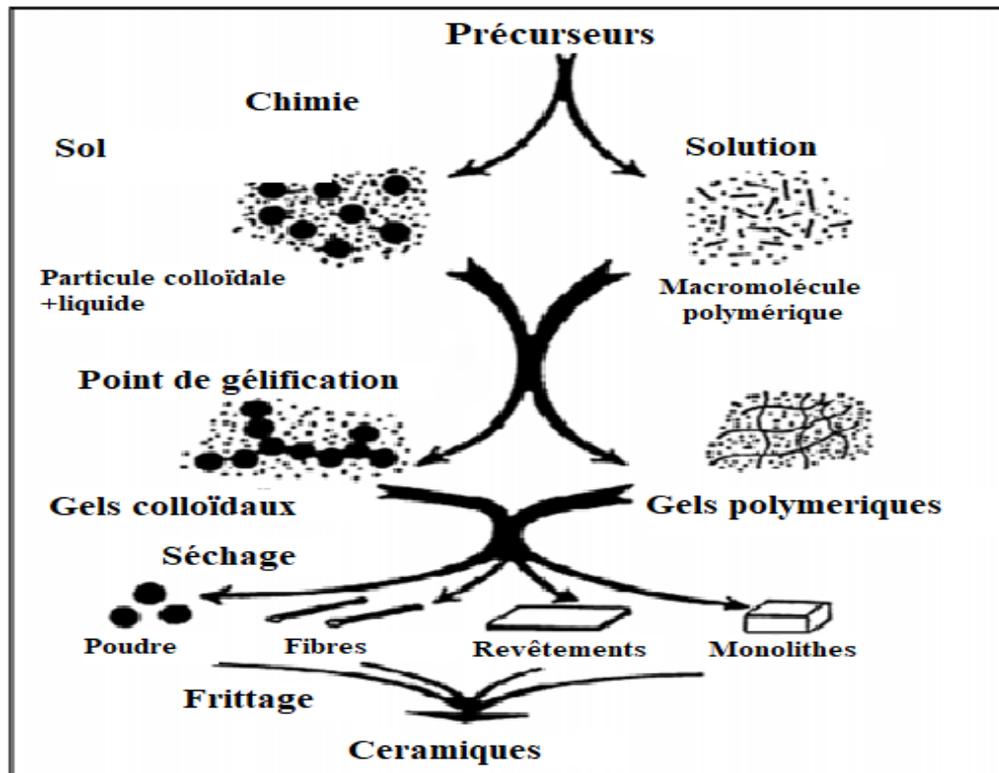


Figure I.7 : Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel [20].

I.2.2.2. Méthode microémulsion :

C'est une technique, qui permet la préparation des particules métalliques ultrafines d'une grandeur nanométrique ($5 \text{ nm} < \text{diamètre de la particule} < 50 \text{ nm}$) [21]. Les microémulsions sont des systèmes composés d'eau, d'huile et de tensioactifs qui forment une solution liquide, optiquement isotrope et thermodynamiquement stable [22].

Le principe de cette méthode est de transformer le sel métallique en précipité inorganique et synthétiser ainsi des catalyseurs sous forme de nanoparticules, elle est effectuée par deux voies :

- Soit par le mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant (ou réducteur).

- Soit par l'ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion contenant le précurseur métallique [21] (Figure I.8).

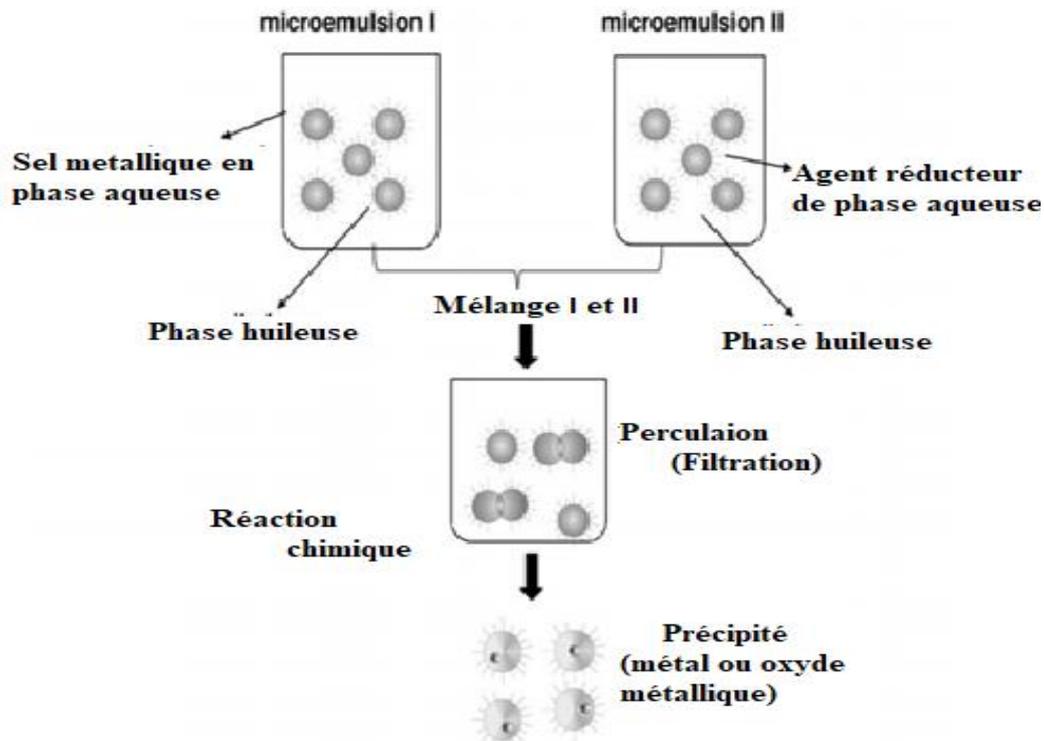


Figure I.8: Synthèse des nanoparticules par la méthode de microémulsion[23].

I.2.2.3 Méthode d'auto-combustion :

Cette méthode est basée sur l'ajout d'un agent combustible aux précurseurs métalliques[24]. D'un autre côté, il s'agit d'un processus en une étape produisant une poudre fine volumineuse et duveteuse qui est basé sur la formation de sol puis gel et la combustion dans une solution chauffée contenant des sels des métaux désirés mélangés avec un combustible approprié. L'obtention d'une poudre fine de haute qualité dépend de l'état de préparation et des paramètres préparatoires tels que la nature du combustible, le rapport nitrate carburant/métal, le pH et la température de recuit. De plus, les propriétés de la pureté de phase, de la taille des particules, de la surface et de l'agglomération de la poudre obtenue sont principalement influencées par la chaleur générée lors de la combustion (enthalpie) et la température de flamme générée lors de la combustion automatique. Tous ces paramètres dépendent de la nature du combustible, pour obtenir les propriétés souhaitées dans le produit final [25].

I.2.2.4. méthode Hydrothermal:

Cette méthode est définie comme toute réaction chimique hétérogène dans un système fermé (autoclave), en présence d'un solvant (aqueux ou non) dans des conditions de haute pression et de température pour dissoudre et recristalliser des matériaux qui sont insolubles dans des conditions ordinaires [26]. Cette technique a remporté de grand succès dans la fabrication des nanomatériaux grâce à ses avantages remarquables tels que, la basse température du processus, la performance des réactions dans des environnements liquides et la faible consommation d'énergie [27].

I.2.2.5. La méthode céramique :

Cette méthode consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [28]. La méthode céramique présente quelques inconvénients :

- Elle est effectuée à des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide ; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien).
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu.

Afin d'éviter ces inconvénients, il est important que les matériaux de départ soient broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs [29].

I.3. Propriétés des nanoparticules :

Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules sont différentes des autres matériaux en vrac, en raison de leur taille nanométrique, ce qui leur confère en tant que nanoparticules des surfaces spécifiques importantes, dont la majorité des atomes qui les constituent se trouve en surface [30]. De même, le nombre d'atomes de surface est inversement proportionnel à la taille des nanoparticules (Tableau I.1) et la réactivité étant souvent liée à des propriétés de surface. Un titre d'exemple : Si un cube d'une longueur latérale de 1 cm est divisé en un cube de 1 mm, le nombre de particules augmente à 10^{12} et si se divise en 10 nm, il s'élève alors à 10^{18} , [2, 32] où la fraction des atomes ou des molécules

qui se trouvent à la surface des particules joue un rôle important dans les réactions catalytiques comme le reformage catalytique [32] et oxydation et réduction catalytique [33].

Tableau I.1 : La relation entre la taille des particules et le nombre d'atome en surface [11].

Taille des particules (nm)	Nombre d'atomes par particule	Le pourcentage du nombre d'atomes en surface des particules (%)
10	$3,0 \cdot 10^4$	20
5	$4,2 \cdot 10^3$	50
4	$4,0 \cdot 10^3$	60
2	$2,5 \cdot 10^2$	80
1	30	99

Les atomes ou molécules de surface sont plus actifs que celles qui se trouvent à l'intérieur des particules solides en raison de la main libre, ce qui conduit à un lien facile pour le contact des matériaux et provoque divers changements dans les propriétés des particules [2]. Ces paramètres de taille et surface confèrent pour les nanoparticules des propriétés particulières.

I.3.1. Propriétés optique :

Les propriétés optiques sont très intéressantes à étudier en raison de leur dimension nanométrique et de la présence de leurs caractères de résonance plasmonique de surface [34]. Ce dernier caractère est le résultat de résonance des électrons avec l'onde incidente électromagnétique appliqué aux nanoparticules métalliques, dont les oscillations collectives des électrons de la bande de conduction entrent en réponse avec l'onde électromagnétique de la lumière incidente provoquent ainsi une forte polarisation de la particule qui permet de créer une onde que l'on nomme plasmon [35].

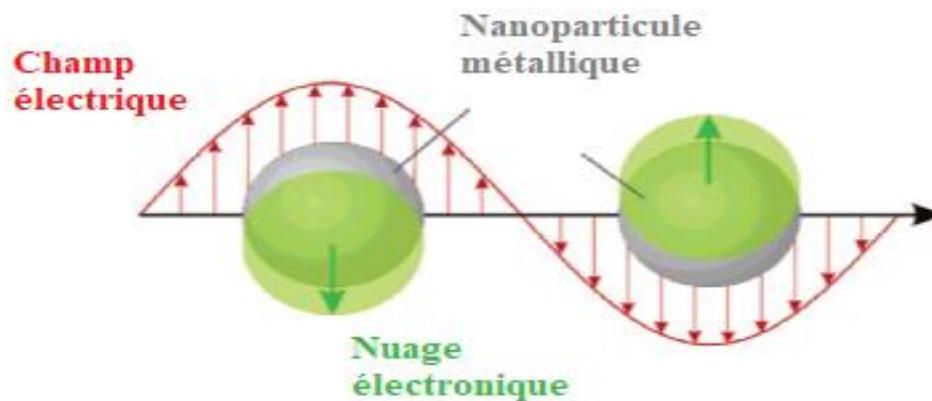


Figure I.9 : Représentation schématique de l'oscillation du nuage des électrons (plasmon de surface localisé) pour une nanoparticule métallique soumise à un champ électromagnétique [36].

Les propriétés optiques des NPs dépendent de la taille des particules [30], lorsque la taille des particules diminue, la position spectrale de la résonance plasmon se déplace vers les basses longueurs d'ondes, ceux-ci est due au changement dans l'écart de bande d'énergie optique [32,34].

I.3.2. Propriétés mécanique :

L'étude des propriétés mécaniques des NPs permettent en chercheurs de développer de nouvelles applications dans de nombreux domaines tel que : la tribologie, la nano fabrication... Différentes paramètres mécaniques sont étudiés pour connaître la nature mécanique exacte des NPs comme : le module élastique, la contrainte, la déformation, l'adhérence, la dureté et le frottement [37].

La probabilité des défauts est faible à l'échelle nanométrique ce qui offre aux nanoparticules une résistance élevée et ils sont caractérisés comme des matériaux très résistants et durs [30].

I.3.3. Propriétés magnétiques :

L'étude des propriétés magnétiques attire beaucoup d'attention chez les chercheurs, du fait de leurs champs d'applications dans des domaines des aimants permanents, la biotechnologie pour l'amélioration de contraste dans l'imagerie par résonance magnétique (IRM), l'électronique de spin ou la lutte contre le cancer par hyperthermie magnétique [36,37]. Les NPs métalliques (Fer, Cobalt, Nickel...) ajoutent une aimantation à saturation élevée aux autres composés magnétiques (oxyde), ce qui leur permet d'envisager des

performances bien meilleurs. La mesure de cette aimantation en fonction de champ appliqué permet de déterminer les propriétés magnétiques des nanomatériaux [38].

Les matériaux ferromagnétiques présentent généralement une structure à l'état massif. Le passage de ces matériaux de l'état massif à l'état nanométrique modifie certaines propriétés magnétiques de matériaux. Lorsque la taille des particules devient inférieure à la valeur critique (D_c), le champ cristallin diminue, provoquant ainsi une augmentation du moment orbital et du couplage spin-orbite. L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline augmente ce qui diminue la délocalisation des électrons [35,40,41] (Figure I.10).

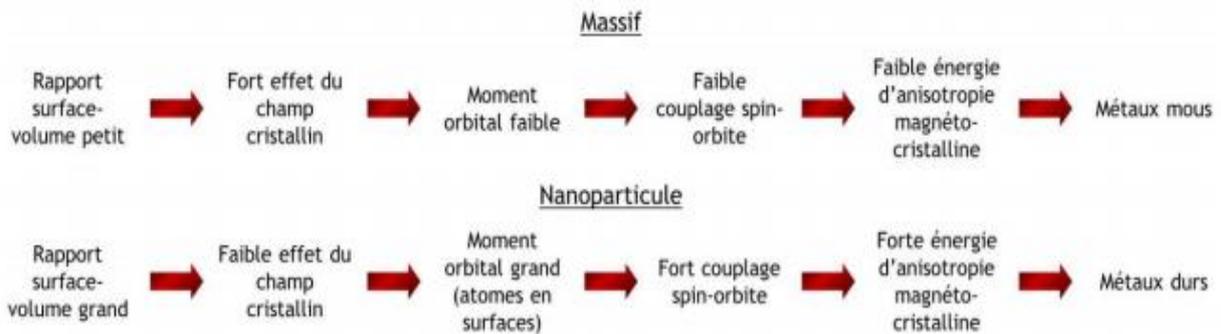


Figure I.10 : effets de taille sur le comportement magnétique d'un métal de transition à l'état massif et à l'échelle nanométrique [41].

I.3.4. Propriétés catalytique :

L'efficacité catalytique des NPs est très élevée par rapport aux matériaux en vrac en raison de leur grande surface spécifique [30]. La taille des nanoparticules influe sur l'activité catalytique car la diminution de la taille des nanoparticules entraîne un rapport surface sur volume important qui présente un avantage prédominant sur les propriétés catalytiques mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement, ce qui rend les matériaux plus réactifs [36].

I.3.4. Propriétés thermique :

Les nanoparticules métalliques ont une conductivité thermique supérieure à celle des fluides sous forme solide. Les nanomatériaux dispersés dans les liquides (eau, huile ...) sont connus sous le nom des nano-fluides. Ces nano-fluides présentent des propriétés notamment une conductivité thermique nettement plus élevée et des coefficients de transfert de chaleur par convection améliorés, qui les rendent potentiellement utiles dans de nombreuses applications du transfert de chaleur, y compris le refroidissement du moteur/la gestion thermique des véhicules, moteurs hybrides et piles à combustible [35,39].

I.4. Application des nanoparticules :

Les nanoparticules ont une grande importance sur le plan médical, environnemental et commercial qui répond en exigence des professionnels de la santé, les industriels et les consommateurs ; elles permettent d'accroître les performances de nombreux produits. D'après le rapport publié en 2008 par le Conseil des académies canadiennes, les performances particulièrement recherchées sont l'absorption des rayons ultra-violets, l'amélioration des qualités textiles, l'effet antimicrobien, l'apport d'une fonction autonettoyante ou antiadhésive de surface, l'augmentation de la dureté ou encore l'apport d'une fonction anti-agglomérante ou fluidifiante [43]. Les nanoparticules sont utilisées dans divers domaines d'activités : électroniques, revêtements, textiles, articles de sports, applications pharmaceutiques, applications agroalimentaires, aéronautique, automobile, chimie, constructions, cosmétiques, optique, etc. Le Tableau I.2 représente quelques types de nanoparticules manufacturées et leurs applications.

Tableau I.2 : Exemples des nanoparticules et leurs applications [44] .

Exemples	Applications
À base de carbone	
Nanotube (NTC) simple ou fonctionnalisé	Automobile, aéronautique, sport, électronique, textiles, plastique...
Fullerènes simple ou fonctionnalisé	Amélioration des propriétés optiques ou électroniques de polymères, applications médicales et pharmaceutiques
Nanoglobules et nanosphères	Vecteurs pour produits pharmaceutiques
Nanoparticules de latex à base de polymère	Microencapsulation (applications cosmétiques, médicales, pharmaceutique...)
À base de métaux	
Nanopoudre d'oxydes métallique	TiO ₂ , ZnO : filtres/absorbants UV dans les crèmes solaire, polymères et textiles
	Fe ₂ O ₂ : Imagerie médicale RMN
	SiO ₂ : abrasifs /CuO : bactéricide
	CeO ₂ : pigments céramiques, catalyse, piles à combustible,...
Nanopoudres de métaux	Au : thérapie, biologie, catalyse ...
	Ag : bactéricide
	Fe : matériaux magnétiques
Aluminosilicates	Zéolites : catalyse, filtration (air/eau)
	Céramiques : photo catalyse, biologie
	Argiles : lubrifiants, amélioration des propriétés thermiques des polymères...

I.5. Nanoparticule à base de nickel :

Il est bien connu que divers métaux nobles tels que le palladium, le platine et les catalyseurs d'or ont été largement utilisés dans les réactions catalytiques en raison de leurs activités catalytiques élevées. Cependant, le coût élevé et la rareté de ces métaux dans la nature limitent leur application. Par conséquent, les catalyseurs métalliques non noble ont fait l'objet d'une plus grande attention en raison de leur abondance et de leur coût réduit, Parmi ces métaux, les nanoparticules de nickel qu'attirent beaucoup d'attention en raison de leur disponibilité, de leur activité catalytique relativement élevée et de leur caractéristique de séparation magnétique [45].

Les NPs à base de nickel dans le domaine de la catalyse se composent d'un métal (Ni) qui est la phase active et d'un support généralement des supports d'oxydes métalliques (CeO_2 , MgO , Al_2O_3 , ZnO ...) [46]. Les interaction du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé et d'augmenter ainsi sa surface active[47]. Les NPs qui nous intéressent dans notre étude : Ni/CeO_2 et Ni/MgO .

L'oxyde de Cérium CeO_2 ; est un oxyde de terre rare[48]. Il possède deux degrés d'oxydation stables : + III et + IV et peut donc former les deux oxydes stœchiométriques CeO_2 (Ce^{4+}) et Ce_2O_3 (Ce^{3+})[49] . A l'état stœchiométrique, l'oxyde de cérium est considéré comme isolant. L'écart de la stœchiométrie lui confère une grande capacité de transport et de stockage de l'oxygène [50], et améliore la propriété catalytique en favorisant la dispersion de composant actif et en augmentant l'interaction métal-support. Il a été constaté que le cérium, utilisé comme support, peut améliorer la dispersion des espèces actives de Ni évidemment et inhiber la formation de carbone en raison de la quantité élevée d'oxygène mobile [51].

Ou outre, il est caractérisé par ses propriétés chimiques extraordinaires (comportement acide-base et oxydation-réduction) stabilité thermique et mobilité de l'oxygène [52].

L'oxyde de Cérium est connue pour ses divers application telles ; l'élimination de l'oxyde de soufre, le traitement des eaux usées, l'amélioration des propriétés catalytiques[50] et comme composant actif ou support dans de nombreuses réactions catalytiques, telles que l'oxydation du CO, les réactions de déplacement eau-gaz, la réduction catalytique NO, l'oxydation partielle catalytique du méthane et le reformage du méthane [51]. La structure (CeO_2) de forme cubique est donnée sur la Figure I.11 [53].

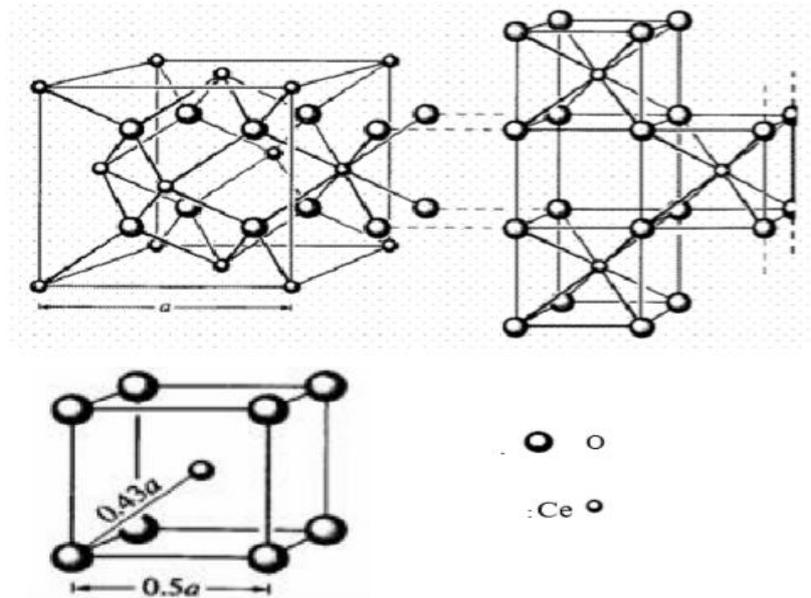


Figure I.11: structure CeO_2 [53].

L'oxyde de magnésium : L'oxyde de magnésium (MgO) est un oxyde largement répandu, caractérisé par des propriétés basiques fortes. Il possède une structure de type NaCl (CFC)[53] représentée à la Figure I.12. Il est utilisé pour diverses applications telles que les catalyseurs [54], les supports pour les métaux [55], les adsorbants de CO_2 [56], agent pour les activités antimicrobiennes [57] et agent pour le traitement des eaux usées [58]. Il a un grand intérêt catalytique comme support basé sur leur taille plus faible de particule. À mesure que la taille des particules diminue, le nombre d'atomes de surface augmente et, par conséquent l'activité augmente [55].

MgO est un support unique pour les catalyseurs de nickel; le nickel peut se diffuser dans le support MgO créant une solution solide NiO-MgO [59].



Figure I.12 : Structure de MgO . Les grandes sphères correspondent aux ions d'oxygène[53].

I.5.1. Propriétés :

Les matériaux métalliques à base d'éléments de transition 3d tels que le cobalt, le nickel et le fer présentent une aimantation à saturation élevés et des champs coercitifs importants [60]. En outre les nanoparticules de nickel (Nano-Ni) ont des caractéristiques spécifiques, telles qu'une réactivité élevée, un magnétisme élevé, une surface spécifique élevée, un point de fusion bas et une température d'auto-inflammation faible [61]. En particulier, leur couche de valence n'est pas saturée, ils possèdent des orbitales d vacantes. Depuis quelques années, certains auteurs ont pu mettre en évidence une certaine corrélation entre l'activité catalytique et le pourcentage de caractère d de la liaison métallique. De plus, on peut remarquer que les métaux les plus actifs sont ceux qui fixent "idéalement" les réactifs à leur surface, autrement dit suffisamment fortement pour qu'ils soient activés mais pas trop pour que le substrat puisse se désorber après réaction[62].

I.5.2. Importance des nanoparticules de nickel :

Les NPs de nickel sont utilisés dans divers applications chimiques y compris l'électronique, le magnétisme [63], les biomédecines [64] et la technologie énergétique[65]. En raison de leurs propriétés écologiques et leurs grandes réactivités, les nanoparticules à base de nickel sont utilisées pour catalyser certaines réactions inorganiques comme la décomposition de l'ammoniac [66] et aussi présente un rôle pour la fabrication des nanotubes de carbone (CNT) [67] . Ils trouvent également des applications environnementales dans le domaine de l'adsorption de colorants dangereux et de polluants inorganiques [68] et jouent ainsi un rôle vital dans le domaine biomédecine, en raison de leurs bonnes activités antibactériennes et anti-inflammatoires [30]. Le Tableau I.3 présente de certaines applications des nanoparticules à base de nickel.

Tableaux I.3 : Exemple des nanoparticules à base de nickel et leurs applications.

Nanoparticules à base nickel	Applications
Ni-CeO ₂	Reformage à sec de méthane [51], Super condensateur magnétique et électrochimique et la fabrication d'électrode [69] ,méthanisation pour la valorisation du dioxyde de carbone [70].
Ni-MgO	Reformage à sec de méthane [71] , fabrication des nanotube de carbone (CNT)[67]
Ni-Al ₂ O ₃	Reformage à vapeur d'éthanol et de phénol [72], Pile combustible[73]
Ni-La ₂ O ₃	Pile combustible [73]

I.6. Les études sur les nanoparticules à base de nickel :

Le Tableau I.4 présente quelques travaux sur les nanoparticules à base de nickel.

Tableau III.4 : revue littérature sur les études des nanoparticules à base de nickel.

Auteurs	Echantillons préparés	Méthodes de préparations	Taille des particules (nm)	Surfaces spécifiques (g/m ²)	Références
Yi-Shen et al	15% Ni-CeO ₂ Calciné à 500°C	Sol gel	21	133	[74]
Run-Ping Ye et al	20% Ni-CeO ₂ Calciné à 300°C	Sol gel	6,4	108,1	[75]
Nora Yahia et al	15% Ni-CeO ₂ Calciné à 700°C	Sol gel	NiO : 11 CeO ₂ : 11	45	[76]
		Auto-combustion	NiO : 11 CeO ₂ : 34	34	

Benedetta De Caprarriis et al	20% Ni-CeO ₂ Calciné à 900°C	Auto-combustion	49	–	[77]
Victor M.Gonzalez-Delacruz et al	26% Ni-CeO ₂ Calciné à 750°C	Auto-combustion	NiO : 12 CeO ₂ :12	25	[78]
Mohamed Jafarbegloo et al	5% Ni-MgO Calciné à 500°C	Sol gel	9,4	161	[79]
Manoj Pudukudy et al	20% Ni-MgO Calciné à 700°C	Sol gel	29,9	24,20	[55]
K.Srilatha et al	30% Ni-MgO Calciné à 700°C	Auto-combustion	48	181,70	[80]

I.7.Conclusion :

L'étude bibliographique nous montre que les nanoparticules sont utilisées dans plusieurs applications dans des divers domaines, en fonction des applications visées elles peuvent être synthétisées par plusieurs méthodes chimiques ou physiques. Chaque méthode de préparation a son propre principe qui la diffère de l'autre. La méthode chimique paraît plus simple et peu coûteuse par rapport à la méthode physique. Nous venons de voir aussi que la taille des particules joue un rôle en propriétés des nanoparticules, car la diminution des tailles entraîne l'augmentation des atomes à la surface ce qui amène à la modification des propriétés particulières des NPs.

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre aux NPs à base de nickel en raison de leurs disponibilités et leurs coûts réduits. Diverses études sont faites pour obtenir des NPs à base de nickel. Ces dernières sont utilisées dans divers domaines d'application, notamment le domaine de la catalyse grâce à leurs activités catalytiques élevées.

Références bibliographiques :

- [1] B. Djamel Eddine, « Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂ », Mémoire de Magister , Université Mentouri-Constantine,2012.
- [2] T. Yokoyama *et al.*, *Basic Properties and Measuring Methods of Nanoparticles, Nanoparticle Technology Handbook*, p. 3-47, 2018.
- [3] D. Wided, « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation. »,Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [4] S. Kendouli, « Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres », Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [5] A. Simon-Deckers, « Biological effects of manufactured nanoparticles : influence of their characteristics », Thèse de doctorat, Agro Paris Tech, 2008.
- [6] A. M. Ealias et M. P. Saravanakumar, « A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 263, 2017.
- [7] M. Jeyaraj, S. Gurunathan, M. Qasim, M. H. Kang, et J. H. Kim, « A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 12,p. 1719, 2019.
- [8] N. Kumar et S. Sinha Ray, *Synthesis and functionalization of nanomaterials*, vol. 277. Springer International Publishing, p. 15-55, 2018.
- [9] Z. Wu, S. Yang, et W. Wu, « Shape control of inorganic nanoparticles from solution », *Nanoscale*, vol. 8, n° 3, p. 1237-1259, 2016.
- [10] A. Desforges, « Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse. », Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004.
- [11] W. LI, « Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées . Application à la magnétite », Thèse de doctorat, Université Polytechnique du Hebei, Chine Elaboration, 2011.
- [12] S. Horikoshi et N. Serpone, *Microwaves Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, p. 1-24, 2013.
- [13] E. Gaffet, *Les nanomatériaux : Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*, ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire), p. 2-248, 2006.
- [14] C. Popescu, G. Dorcioman, et A. C. Popescu, « Laser Ablation Applied for Synthesis of Thin Films: Insights into Laser Deposition Methods », *Appl. Laser Ablation - Thin*

- Film Depos. Nanomater. Synth. Surf. Modif.*, p. 3-32, 2016.
- [15] A. Le Febvrier, « Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences. Matériaux »,Thèse de doctorat, Université Rennes 1, 2012.
- [16] M. Abdelhafid, « Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection »,Thèse de doctorat, Université Freres Mentouri-Constantine, 2015.
- [17] I. Chadli, « Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol gel », Thèse de doctorat ,Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [18] Y. Nora, « Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de nickel - réactivité catalytique en reformage sec de méthane », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2019.
- [19] B.Abdelmadjid, «Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (Type: α -Fe₂O₃) aux propres photocatalytiques »,Mémoire de Magister, Université des frères Mentouri-Constantine1, 2017.
- [20] A. Potdevin-Caumond, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont Ferrand II, 2007.
- [21] H. Mourad, « Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri,Tizi-Ouzou, 2011.
- [22] C. Noirjean, « Microémulsions Solidifiées : Une nouvelle voie pour les conducteurs protoniques ? », Thèse de doctorat , Université Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, 2014.
- [23] M. Eslamian et M. Shekarriz, « Recent Advances in Nanoparticle Preparation by Spray and Microemulsion Methods », *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 2, p. 99-115, 2009.
- [24] M. Bonne, « Optimisation de la synthèse de matériaux poreux de haute surface, composés d'oxydes simples (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) et d'oxydes mixtes (perovskites), pour des applications en catalyse hétérogène », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2010.
- [25] V. R. Bhagwat, A. V. Humbe, S. D. More, et K. M. Jadhav, « Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach », *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 248, n° 2, p.

- 114388, 2019.
- [26] K. Byrappa, M. Yoshimura, et K. B. and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, p. 1-28, 2001.
- [27] J. Li *et al.*, « Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods », *Handb. Nanoparticles*, p. 1-28, 2015.
- [28] A. Meklid, « Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate- Titanate de plomb (PZT). », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [29] A. Malika, « Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} Lay [Zr_x Tiz (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$ », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra Faculté, 2013.
- [30] M. I. Din et A. Rani, « Recent Advances in the Synthesis and Stabilization of Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles: A Green Adeptness », *Int. J. Anal. Chem.*, 2016.
- [31] S. Lanone et J. Boczkowski, « Les sources de nanoparticules Sources of nanoparticles », *Rev. française d'allergologie*, vol. 50, n° 3, p. 211-213, 2010.
- [32] A. Zhang *et al.*, « Study the reaction mechanism of catalytic reforming of acetic acid through the instantaneous gas production », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 39, p. 21279-21289, 2019.
- [33] F. Coccia, L. Tonucci, D. Bosco, M. Bressand, et N. D'Alessandro, « One-pot synthesis of lignin-stabilised platinum and palladium nanoparticles and their catalytic behavior in oxidation and reduction reactions », *Green Chem.*, vol. 14, n° 4, p. 1073-1078, 2012.
- [34] N. Karak, « Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites », *Nanomater. Polym. Nanocomposites Raw Mater. to Appl.*, p. 1-45, 2019.
- [35] S. Fatiha, « Préparation sous irradiation et propriétés structurales des nanoalliages Ni-Ce et Ni-Pt supportés sur Al_2O_3 », Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [36] A. A.- Ledier et To, « Elaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie -, 2012.
- [37] I. Khan, K. Saeed, et I. Khan, « Nanoparticles: Properties, applications and toxicities », *Arab. J. Chem.*, vol. 12, n° 7, p. 908-931, 2019.
- [38] M. Ibrahim, « Etude de la réactivité des acétylacétonates métalliques pour l'enrobage de nanoparticules magnétiques de cobalt », Thèse de doctorat, Université Toulouse

- Sabatier (UT3 Paul Sebatier), 2012.
- [39] S. Mørup, C. Frandsen, et M. F. Hansen, *Magnetic properties of nanoparticles* : " *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology* " vol. 2, p. 1-3, 2010.
- [40] M. A. A. Kerroum, « Synthèse et fonctionnalisation de nano-ferrites pour le traitement par hyperthermie », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg ,Mohammed V de Rabat, 2019.
- [41] F. Kameche, « Assemblage dirigé de nanocristaux métalliques », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [42] W. Cui, Z. Shen, J. Yang, S. Wu, et M. Bai, « Influence of nanoparticle properties on the thermal conductivity of nanofluids by molecular dynamics simulation », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 98, p. 55580-55589, 2014.
- [43] M. Guitou, « Nanoparticules et santé: des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂ », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [44] M. Blessing et J. P. Ghestem, « Aperçu bibliographique des techniques de caractérisation des nanoparticules dans les eaux. », 2012.
- [45] H. Shang, K. Pan, L. Zhang, B. Zhang, et X. Xiang, « Enhanced Activity of Supported Ni Catalysts Promoted by Pt for Rapid Reduction of Aromatic Nitro Compounds », *Nanomaterials*, vol. 6, n° 6, p. 103, 2016.
- [46] Z. Abadi, Y. Palizdar, et R. Brydson, « Chemical Interaction Between MgO Support and Iron Catalyst », *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 16, n° 3, p. 111-134, 2019.
- [47] B. Tapin, « Préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO₂ pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2012.
- [48] X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, et J. Zhang, « Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ nanostructures for carbon dioxide reforming of methane », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 18, p. 10009-10016, 2012.
- [49] L. Truffault, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [50] Z. Chafi, N. Ouafek, E. Boudjennad, N. Keghouche, et C. Minot, « Etude par DFT+U de l'interaction Ni-CeO₂ », *Sci. Technol.*, n° 32, p. 15-20, 2010.
- [51] N. Wang, W. Qian, W. Chu, et F. Wei, « Crystal-plane effect of nanoscale CeO₂ on the catalytic performance of Ni/CeO₂ catalysts for methane dry reforming », *Catal. Sci.*

- Technol.*, vol. 6, n° 10, p. 3594-3605, 2016.
- [52] V. Ramasamy, V. Mohana, et G. Suresh, « Study of Ni:CeO₂ nanoparticles for efficient photodegradation of methylene blue by sun light irradiation », *Indian J. Phys.*, vol. 92, n° 12, p. 1601-1612, 2018.
- [53] O. Nora, « Adsorption du nickel sur les oxydes métalliques », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [54] F. Schmit, « Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2014.
- [55] M. Pudukudy, Z. Yaakob, M. Z. Mazuki, M. S. Takriff, et S. S. Jahaya, « One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO_x free hydrogen and nanocarbon », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 218, p. 298-316, 2017.
- [56] G. Elvira, G. Francisco, S. Víctor, et M. R. Alberto, « MgO-based adsorbents for CO₂ adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO₂ adsorption performance », *J. Environ. Sci*, vol. 57, p. 418-428, 2017.
- [57] D. Claveau, « Activités antimicrobiennes de différentes préparations de ZnO, CaO et MgO et leur potentiel comme agents de conservation dans les jus de fruit. », Mémoire de Magister, Université Laval, Québec, 2009.
- [58] P. Stolzenburg, A. Capdevielle, S. Teychené, et B. Biscans, « Struvite precipitation with MgO as a precursor : Application to wastewater treatment », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 133, n° March, p. 9-15, 2015.
- [59] B. M. Al-Swai, N. B. Osman, et B. Abdullah, « Catalytic performance of Ni/MgO catalyst in methane dry reforming », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1891, p. 1-6, 2017.
- [60] N. Ballot, « Matériaux nanométriques à base de métaux 3d (Fe, Co, Ni) : Nouvelles voies de synthèse et caractérisations », Thèse de doctorat, Université Paris XIII, 2014.
- [61] Y. Mo *et al.*, « Comparative mouse lung injury by nickel nanoparticles with differential surface modification », *J. Nanobiotechnology*, vol. 17, n° 1, p. 1-18, 2019.
- [62] F. Massicot, « Nanoparticules Mono- ou Bimétalliques à Base de Nickel ou de Palladium : de leur Structure à leur Activité Catalytique », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2020.
- [63] T. Hyeon, « Chemical synthesis of magnetic nanoparticles », *Chem. Commun.*, vol. 3, n° 8, p. 927-934, 2003.

- [64] A. Ayesha Mariam *et al.*, « Bio-synthesis of NiO and Ni nanoparticles and their characterization », *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 9, n° 3, p. 1007-1019, 2014.
- [65] R. Karmhag, T. Tesfamichael, E. Wäckelgård, G. A. Niklasson, et M. Nygren, « Oxidation kinetics of nickel particles: Comparison between free particles and particles in an oxide matrix », *Sol. Energy*, vol. 68, n° 4, p. 329-333, 2000.
- [66] S. F. Kurtoğlu *et al.*, « CO_x-free hydrogen production from ammonia decomposition over sepiolite-supported nickel catalysts », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 21, p. 9954-9968, 2018.
- [67] X. Yan et C. jun Liu, « Effect of the catalyst structure on the formation of carbon nanotubes over Ni/MgO catalyst », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 31, p. 50-57, 2013.
- [68] C. J. Pandian, R. Palanivel, et S. Dhananasekaran, « Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption », *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 23, n° 8, p. 1307-1315, 2015.
- [69] R. Murugan *et al.*, « Ni-CeO₂ spherical nanostructures for magnetic and electrochemical supercapacitor applications », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 6, p. 4396-4404, 2017.
- [70] N. Elia, « Valorisation énergétique de CO via la méthanation par voie catalytique », Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Balamand (Tripoli, Liban), 2019.
- [71] Z. Zuo *et al.*, « Dry Reforming of Methane on Single-Site Ni/MgO Catalysts: Importance of Site Confinement », *ACS Catal.*, vol. 8, n° 10, p. 9821-9835, 2018.
- [72] G. Garbarino *et al.*, « A study of Ni/Al₂O₃ and Ni-La/Al₂O₃ catalysts for the steam reforming of ethanol and phenol », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 174-175, p. 21-34, 2015.
- [73] J. Sun, X. P. Qiu, F. Wu, et W. T. Zhu, « H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃ and Ni/La₂O₃ catalysts for fuel-cell application », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, n° 4, p. 437-445, 2005.
- [74] Y. Shen et A. C. Lua, « Sol-gel synthesis of Ni and Ni supported catalysts for hydrogen production by methane decomposition », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 79, p. 42159-42167, 2014.
- [75] R. P. Ye *et al.*, « High-performance of nanostructured Ni/CeO₂ catalyst on CO₂ methanation », *App. Catal. B Environ*, vol. 268, p. 118474, 2019.
- [76] N. Yahia et S. Menad, « Dry reforming of methane over Ni / CeO₂ catalysts prepared by

- three different methods », *Green Process. Synth.*, vol. 4, n° 6, p. 479-486, 2015.
- [77] B. de Caprariis, M. P. Bracciale, P. De Filippis, A. D. Hernandez, A. Petrullo, et M. Scarsella, « Steam reforming of tar model compounds over ni supported on CeO₂ and mayenite », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 95, n° 9, p. 1745-1751, 2017.
- [78] V. M. Gonzalez-Delacruz, F. Ternero, R. Pereñíguez, A. Caballero, et J. P. Holgado, « Study of nanostructured Ni/CeO₂ catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 384, n° 1-2, p. 1-9, 2010.
- [79] M. Jafarbegloo, A. Tarlani, A. W. Mesbah, J. Muzart, et S. Sahebdehfar, « NiO-MgO Solid Solution Prepared by Sol-Gel Method as Precursor for Ni/MgO Methane Dry Reforming Catalyst: Effect of Calcination Temperature on Catalytic Performance », *Catal. Letters*, vol. 146, n° 1, p. 238-248, 2016.
- [80] K. Srilatha, D. Bhagawan, S. S. Kumar, et V. Himabindu, « Thermocatalytic Decomposition of Methane for Sustainable Hydrogen Production using Ni/ZnO and Ni / MgO Catalyst », *J. Nanosci. Nanoeng. Appl.*, vol. 7, n° 3, p. 10-19, 2017.



Chapitre II :

Synthèse et Caractérisation des Nanoparticules Ni-CeO₂ et Ni-MgO

Ce chapitre est consacré en premier lieu aux méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos nanomatériaux, et leur mode opératoire. En deuxième lieu, nous présenterons les techniques physico-chimiques de caractérisation structurales utilisées tel que la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

II.1. Les méthodes de préparation des nanomatériaux :

Deux séries de nanoparticules sont préparés à partir des nitrates de nickel (15% massique) en solution aqueuse, nous avons opté pour la synthèse des deux séries en adoptant deux méthodes de préparation qui sont la méthode sol gel et auto-combustion.

II.1.1 Le choix de la méthode sol-gel :

Nous avons choisi cette méthode en raison de sa meilleure pureté, de sa faible température de traitement et de la possibilité de contrôler la taille et la morphologie des grains[1].

II.1.2 Le choix de méthode auto-combustion :

L'auto-combustion est l'une des méthodes les plus pratique et efficace [2], elle présente plusieurs avantages[3] :

- Meilleur contrôle de la stœchiométrie.
- Taille cristalline des poudres à base d'oxydes est invariablement de l'ordre du nanomètre.
- Possibilité d'obtention d'oxydes multi composants monophasés et de grande surface spécifique.

II.2. Les produits utilisés :

Les données techniques liées à l'ensemble des réactifs sont données dans le Tableau II.1. Les différentes synthèses ont permis l'obtention de 5g de nanomatériaux.

Tableau II.1 : Produits utilisés.

Produits	Formule	Fournisseur	Pureté (%)
Nitrate de Nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	97
Nitrate de Cérium	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99
Nitrate de Magnésium	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	98
Acide citrique	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Panreac	99 - 101
TWEEN 80	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$	Sigma	100

II.3.Mode de préparation :

II.3.1.Préparation de Ni-CeO₂ et Ni-MgO par sol-gel (SG) :

Pour cette préparation, deux solutions aqueuse sont mises en place avant d'être mélangées, l'une contenant le sel précurseur métallique (nickel) et l'autre le précurseur du support cérium (ou magnésium) en quantité désirée.

Le mélange s'effectue à température ambiante sous agitation magnétique. Une solution d'acide citrique est par la suite ajoutée progressivement au mélange est maintenu sous vive agitation pendant 5 heures à 80°C jusqu'à formation d'un gel verdâtre. Ce dernier est séché dans l'étuve à 110°C pendant 24 h, ensuite calcinés à 500°C pendant 2h avec une vitesse de chauffage de 2°C/mn.

La quantité de chaque précurseur est calculée de façon à ce que les solides finaux aient une masse de 5g une teneur massique de 15% en Nickel.

Toutes les étapes de préparation des nanoparticules Ni-MgO et Ni-CeO₂ sol gel sont résumées sur la Figure II.1.

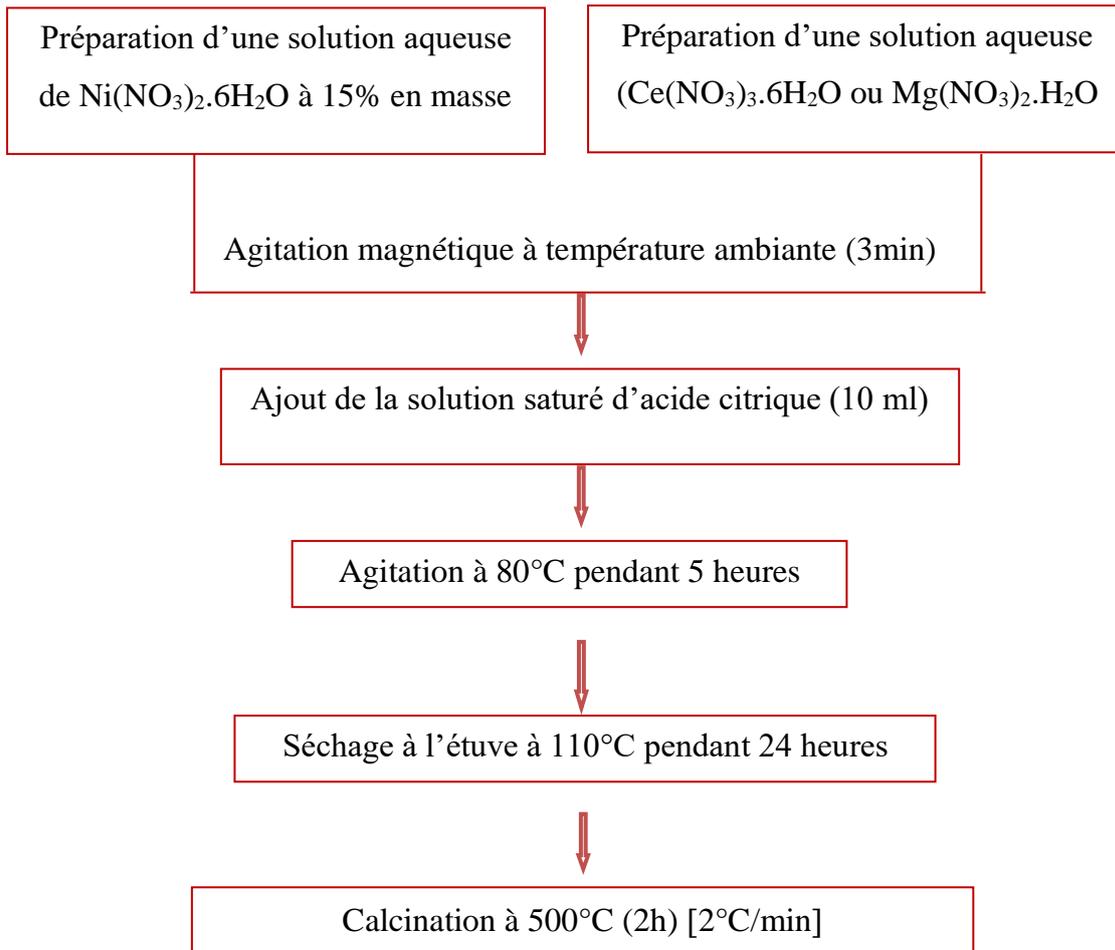


Figure II.1 Etape de préparation des nanoparticules par sol-gel.

La comparaison de nos nanomatériaux avant et après calcination (Figure II.2 et Tableau II.2) montre un changement de couleur des deux nanomatériaux (Figure II.2). D'après le Tableau II.2, la masse des nanoparticules après calcination est très proche de la valeur théorique (5g), ce qui montre les bonnes conditions de préparation.

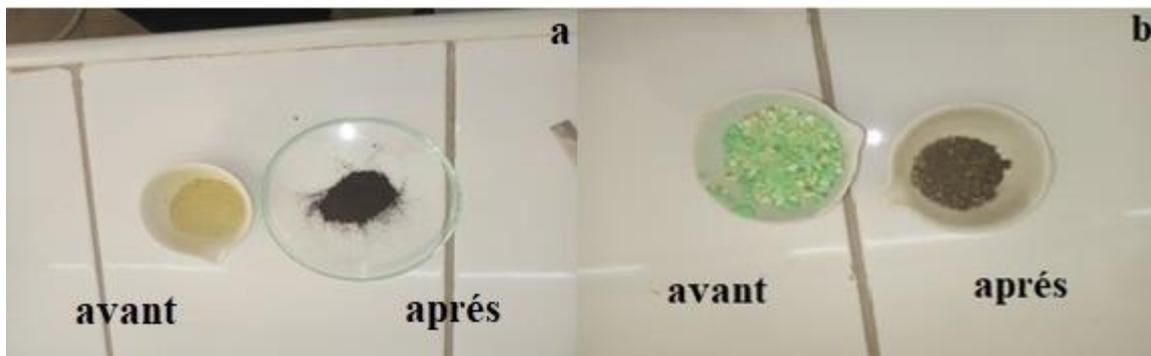


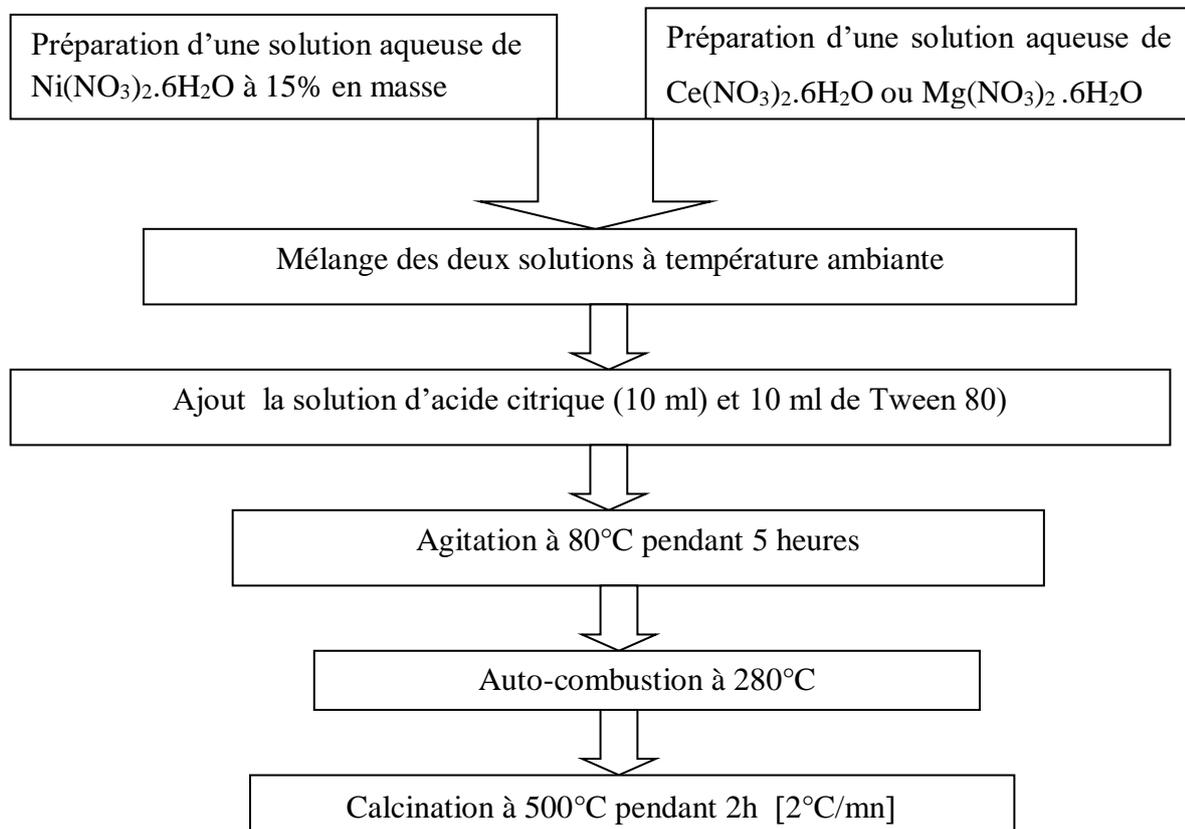
Figure II.2 : Ni-CeO₂ (a) et Ni-MgO (b) avant et après la calcination.

Tableau II.2 : La quantité des échantillons obtenus avant et après la calcination.

Les échantillons	Avant la calcination	Après la Calcination
Ni/CeO ₂	10,4g	5,25g
Ni/MgO	8,9g	4,3g

II.3.2. Préparation de Ni-CeO₂ et Ni-MgO par auto combustion (AT) :

La préparation des particules est basée sur une réaction exothermique entre les nitrates métalliques (comburant) et un combustible organique qui est souvent un surfactant qui permet d'avoir des propriétés explosive [4]. Le protocole opératoire illustré sur la Figure II.3.

**Figure II.3** : Etape de préparation des nanoparticules par Auto-combustion.

- Les précurseurs nitrates de nickel et le support (Mg et Ce) sont dissous respectivement dans 20 ml d'eau distillée.
- Le mélange s'effectue à température ambiante sous une agitation magnétique douce (200 tr/mn).

- 10 ml d'une solution saturée d'acide citrique et 10 ml du surfactant (Tween 80) sont ajoutés progressivement au mélange. Ce dernier est maintenu sous vive agitation (200 tr/mn) pendant 5h.
- Le gel formé est chauffé brusquement jusqu'à 280°C afin d'initier l'auto-ignition de surfactant. Le gel entre alors en ébullition puis s'enflamme spontanément et formation d'une poudre noire comme le montre la Figure II.4 :

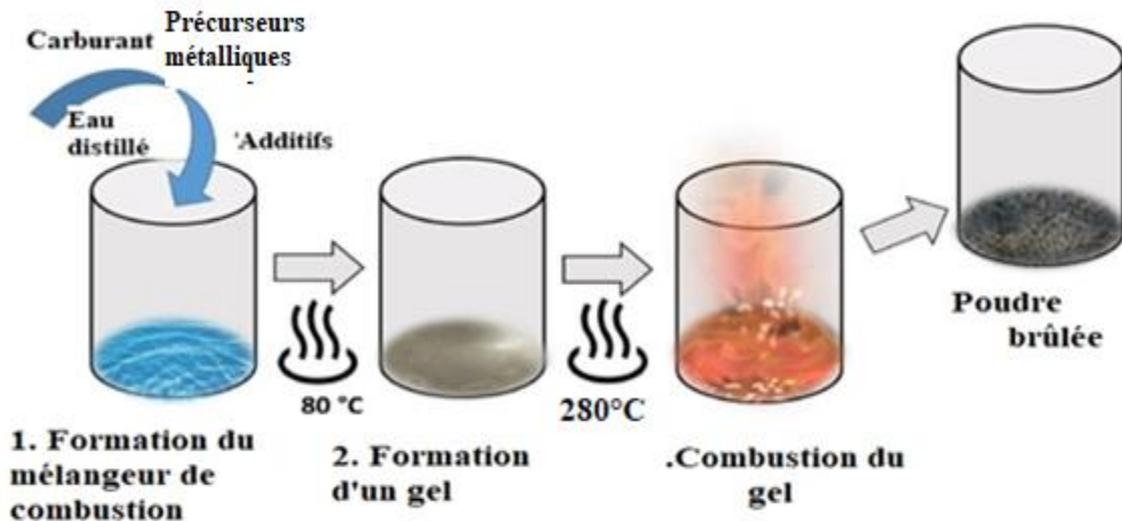


Figure II.4 : Schéma de préparation des nanoparticules par auto-combustion.

Les poudres obtenues pour les deux nanomatériaux Ni-CeO₂ et Ni-MgO calcinées dans les mêmes conditions que ceux préparés par la méthode sol gel. La Figure II.5 montre des images des deux poudres Ni-MgO et Ni-CeO₂ après auto-combustion et après calcination.

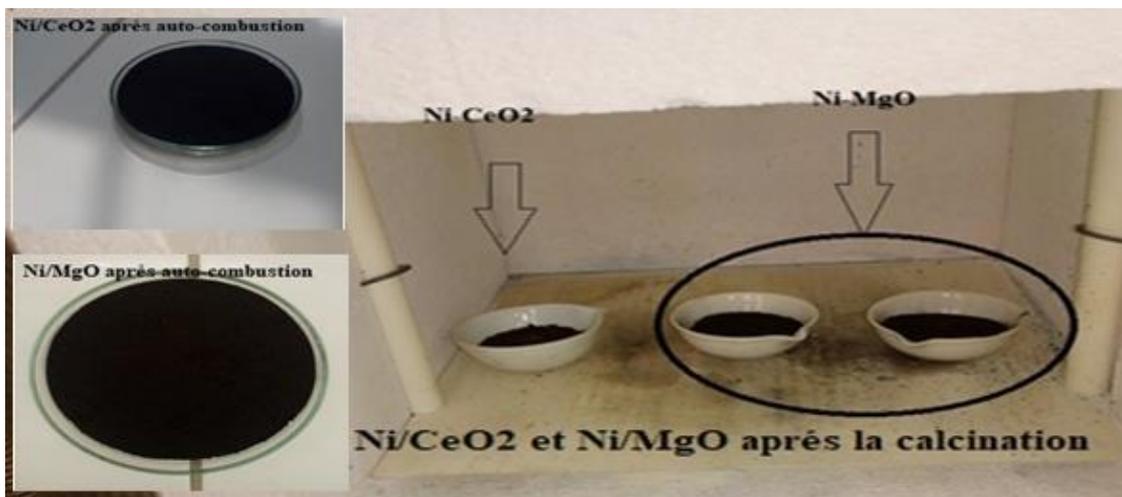


Figure II.5 : Ni-CeO₂ et Ni-MgO après l'auto-combustion et après la calcination.

On a obtenue après auto-combustion une poudre d'une couleur noirâtre pour les deux nanomatériaux, et l'obtention des poudres très fines après la calcination (Figure II.5). D'après le Tableau II.3, les masses des nanomatériaux obtenus après calcination sont inférieurs à 5g ce qui confirme les bonnes conditions de calcination (500°C et temps de calcination 2h).

Tableau II.3 : La quantité des échantillons obtenus avant est après la calcination.

Les échantillons	Avant la calcination	Après la calcination
Ni-CeO ₂	9,2 g	4,01
Ni-MgO	10,6 g	4,87 g

Dans la suite de notre travail, les nanoparticules synthétisées sont codifiées sous la forme : Ni-S X. Avec :

S : le support MgO ou CeO₂.

X : méthode de préparation sol gel (SG) et auto-combustion (AT).

II.4. Technique de caractérisation :

Les solides élaborés caractérisés par deux techniques physico-chimiques qui sont la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

C'est une méthode utilisée pour l'identification de la nature et la structure des produits cristallisés et aussi de déterminé les paramètres de maille et la proportion des phases cristallines présentes dans l'échantillon. Un détecteur ou compteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de 2θ forme le diffractogrammes, qui est caractéristique de chaque structure cristalline [5]. Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches « EVA ».

Le dispositif expérimental (Figure II.6) [6] comporte:

- Une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon.
- Un cercle goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon.
- Un détecteur relié à un amplificateur.

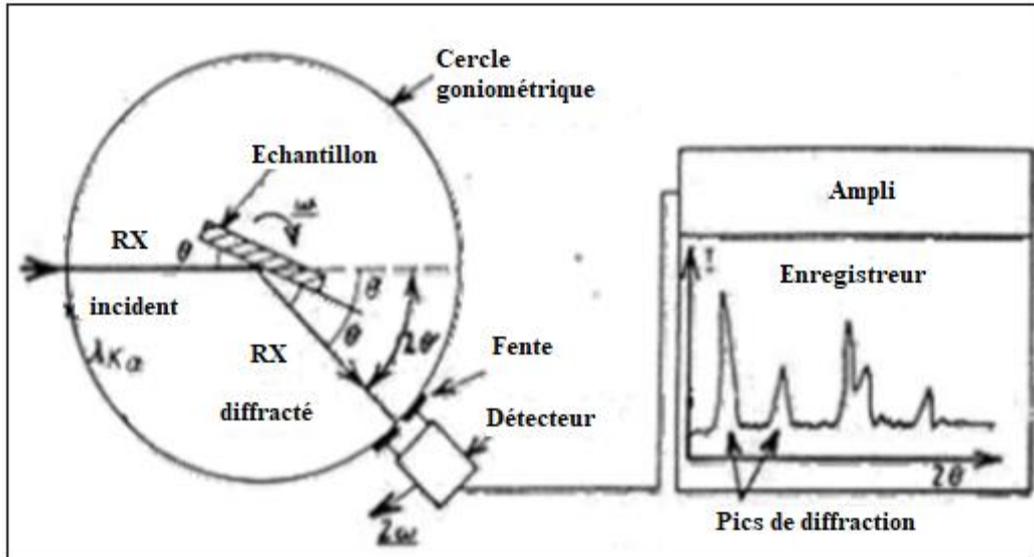


Figure II.6 : Dispositif expérimental de technique de diffraction des rayons X.

II.4.1.1.Principe de la méthode :

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau (Figure II.7). Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire (d_{hkl}) par la formule de Bragg[7] :

$$2d(hkl) \sin \theta = n \lambda$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : Angle de diffraction.

$d(hkl)$: distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices de miler h,k,l .

n : nombre entier.

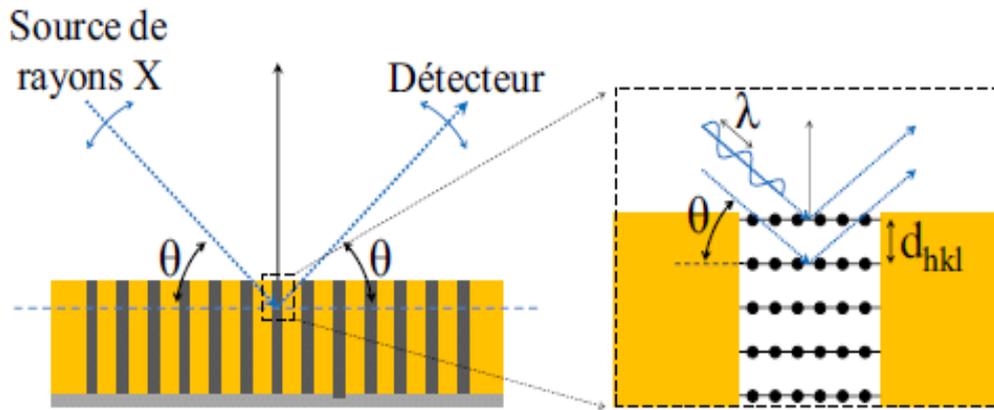


Figure II.7: Schéma de principe de l'analyse par DRX en mode 2θ.[8]

La formule de Debye Scherrer[9] permet de déterminer la taille moyenne des cristallites par la relation suivante :

$$D_{hkl} = (K \cdot \lambda) / \beta \cdot \cos \theta$$

Où :

D_{hkl} : est la taille moyenne des cristallites ([D]=nm).

K : constante ≈ 0.9 .

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : est l'angle de diffraction en radians.

II.4.1.2 .Appareille utilisé :

L'étude de nos nanomatériaux ont été effectuées sur un diffractomètre «D2 PHASER» (Figure II.8). Les rayons X incidents proviennent de l'émission $K\alpha$ d'une anticathode du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.



Figure II.8 : Diffractomètre « D2 PHASER ».

II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon [10].

II.4.2.1. Principe de la méthode :

Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électronique. L'intensité de ce signal électronique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [11]. Un microscope électronique à balayage est constitué d'une source d'électrons, de lentilles électromagnétiques et d'un détecteur d'électrons (Figure II.9). Lorsqu'un faisceau d'électron est incident sur un échantillon 03 phénomène se produit [12,13] :

- Phénomène rétrodiffusion : une partie des électrons sont réfléchit à la surface de l'échantillon (les électrons rétrodiffusés).
- Phénomène d'arrachement : une partie des électrons qui vont pouvoir arracher les électrons de la surface de matériaux (électrons secondaires) pour former de nouveaux électrons.

- Phénomène d'émission : L'émission des rayons X ou d'électrons (effet Auger) par les atomes ionisés.

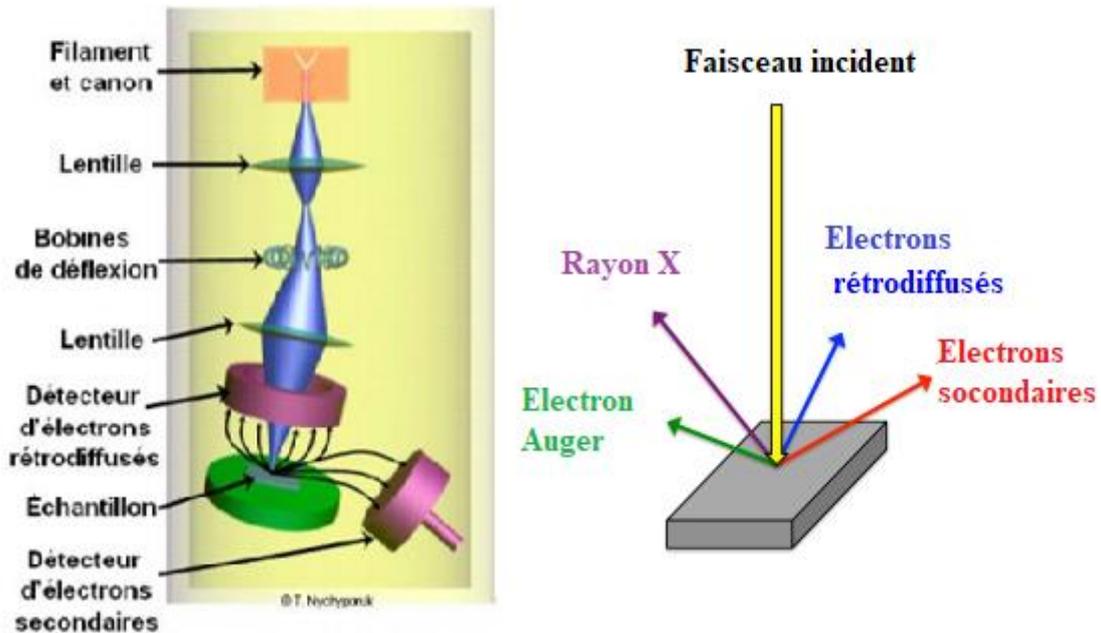


Figure II.9 : Principe de fonctionnement du MEB [11].

II.4.2.2. Appareille utilisé :

Le microscope électronique à balayage utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de marque « QUANTA 650 » (Figure II.10) équipé par un détecteur de rayon X et un dispositif en énergie couplé à EDX. Ce détecteur permet de déterminer la composition chimique présentée dans l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium métallisés avec du carbone.

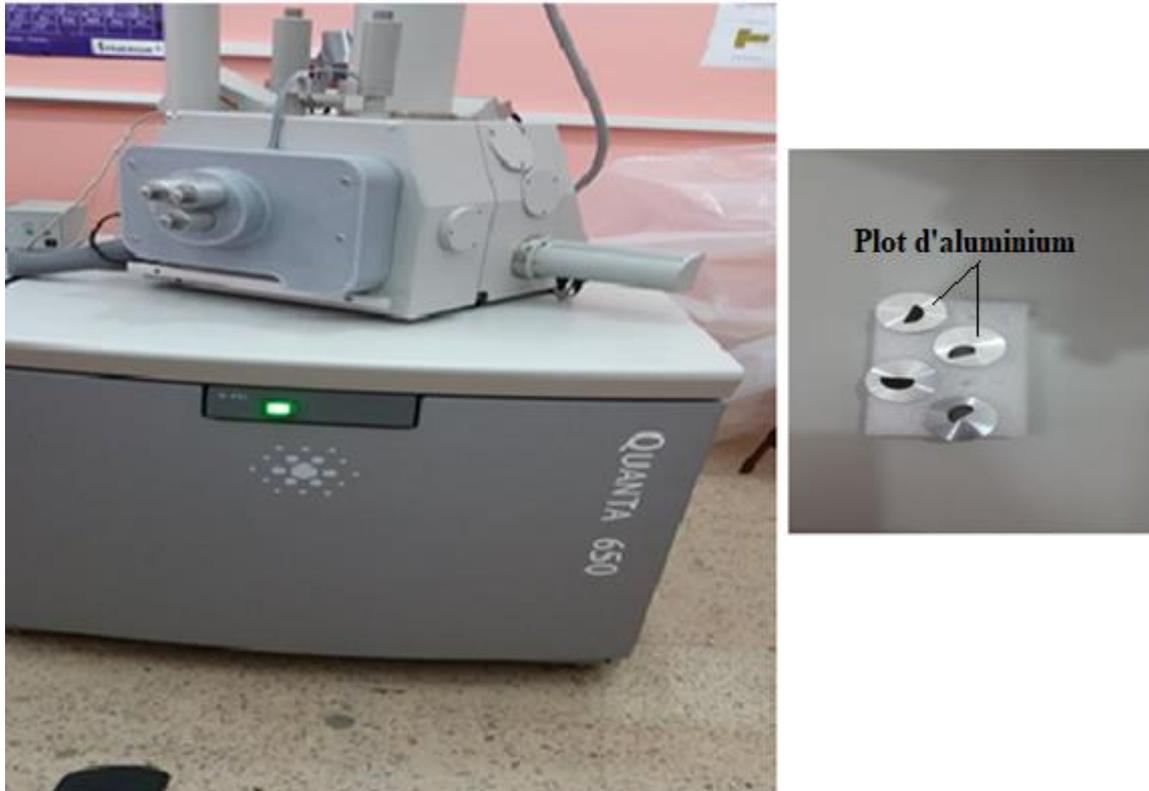


Figure II.10 : Appareille de MEB « QUANTA 650 ».

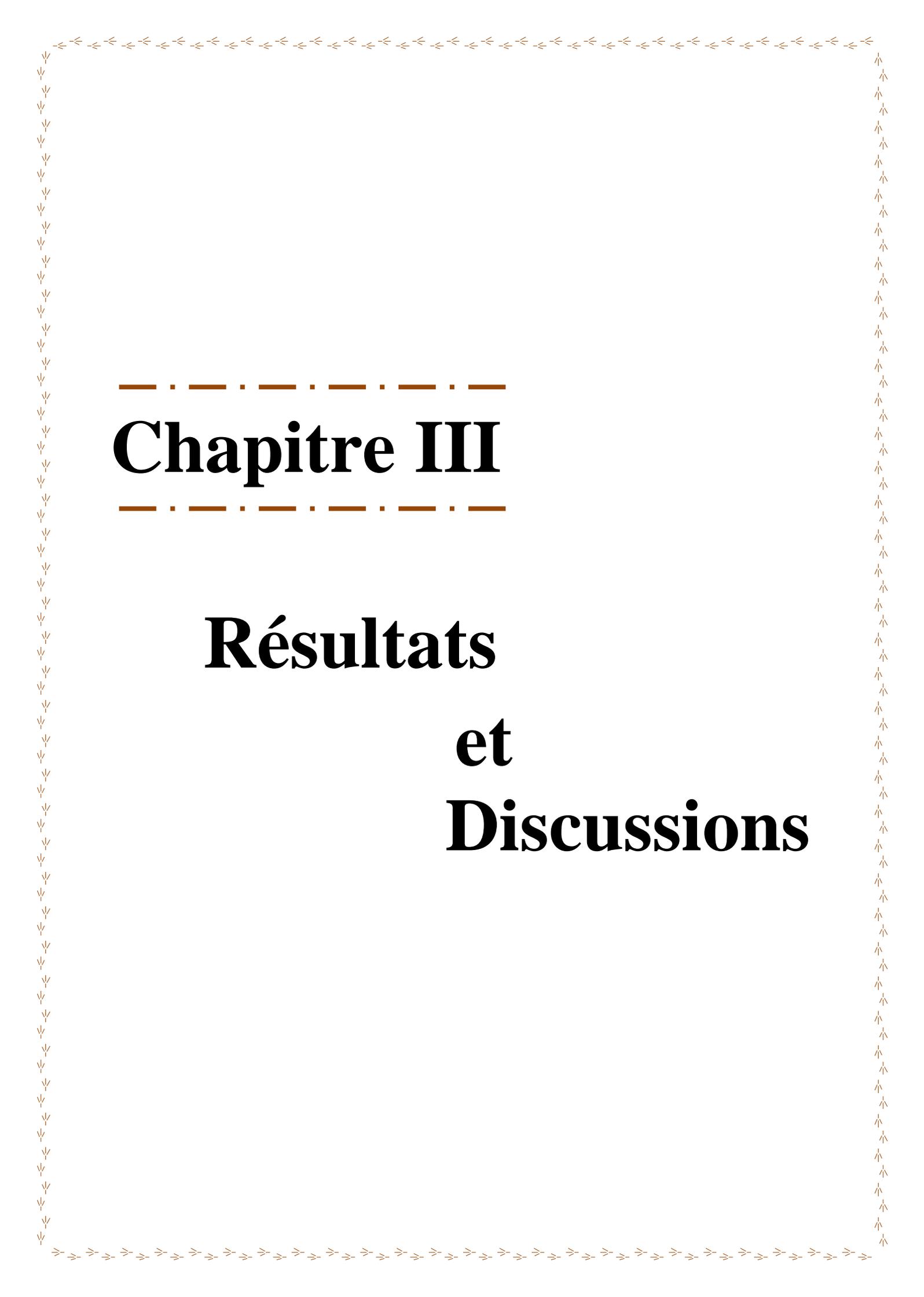
II.6. Conclusion :

On a préparés des nanoparticules Ni-MgO et Ni-CeO₂ par deux méthodes chimiques qui sont sol gel et auto-combustion et cela à une température de calcination de 500°C . Les deux méthodes expérimentales décrites dans ce chapitre nous ont permet d'obtenir après calcination quatre poudre très fines. Afin de confirmer la synthèse des nanoparticules et déterminer les phases formées après calcination, et de déterminer lequel des deux méthodes a donné la plus faible taille des particules, une analyse par Diffraction des Rayon X (DRX) effectuée pour les quatre échantillons. Ces derniers caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à fin de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides morphologie des cristallites à la surface ainsi que la dispersion du nickel sur le support (MgO ou CeO₂).

Références bibliographiques :

- [1] V. Ramasamy, V. Mohana, et G. Suresh, « Study of Ni:CeO₂ nanoparticles for efficient photodegradation of methylene blue by sun light irradiation », *Indian J. Phys.*, vol. 92, n° 12, p. 1601-1612, 2018.
- [2] V. R. Bhagwat, A. V. Humbe, S. D. More, et K. M. Jadhav, « Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach », *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 248, n° 2, p. 114388, 2019.
- [3] Z. Akram, « Elaboration de spinelle MgAl₂O₄ à partir de nanopoudres synthétisées », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, 2019.
- [4] M. Ghobeiti Hassab , S. A.Seyyed Ebrahimi, et R. Dehghan , « Surfactant-Assisted Sol-Gel Auto-Combustion Synthesis of Sr -Hexaferrite Nanopowder Using Different Fuels and Basic Agents », *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 05, p. 744-751, 2012.
- [5] H. Mourad, « Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011.
- [6] A. Guellil, « Effet de l'épaisseur de la couche de corrosion sur la capacité de l'électrode positive de l'accumulateur au plomb », Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf de M'Sila, 2016.
- [7] N. Madoui, « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2017.
- [8] J. Schoenleber, « Electrodeposition et caractérisations de nanofils thermoélectriques Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ dans des matrices mésoporeuses en polycarbonate », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [9] C. G. Kumar, S. Pombala, Y. Poornachandra, et S. V. Agarwal, *Synthesis, characterization, and applications of nanobiomaterials for antimicrobial therapy*. Elsevier Inc, p. 103-152, 2016.
- [10] M. Sahli, « Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. », Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri de Constantine , 2015.
- [11] T. H. Nguyen, « Films minces de copolymères à blocs pour la réalisation de gabarits à porosité contrôlée », Thèse de doctorat, Ecole doctorale energie, materiaux, science de la terre et de l'univers, 2012.

- [12] N. Nabebaccus, « Développement du mode environnemental en microscopie électronique à balayage pour la caractérisation et l'étude de la matière organique dans des roches de schiste », 2016.
- [13] M. Walock, « Nanocomposite coatings based on quaternary metalnitrogen »,Thèse de doctort, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2012.



Chapitre III

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations présentées dans le chapitre précédent. On donnera les résultats obtenus par la caractérisation de nos nanomatériaux Ni-CeO₂ et Ni-MgO préparés par la méthode sol gel et auto-combustion et on compare ces résultats avec ceux de la littérature.

III. Caractérisation physico-chimique des nanoparticules Ni-CeO₂ et Ni-MgO :

III.1. Caractérisation physico-chimique des nanomatériaux Ni-CeO₂ :

III.1.1. Analyse DRX des nanomatériaux Ni-CeO₂ SG et Ni-CeO₂ AT :

Nous avons caractérisé nos nanomatériaux préparés par sol gel et auto-combustion calcinés à 500°C par diffraction des rayons X (DRX), dans le but d'identifier la structure cristalline des phases formés présentés dans chaque échantillon. Cette identification est faite en utilisant le logiciel «Match 3» guidé par une base de données de référence (COD-Inorg REV248644).

Les diffractogrammes du nanomatériau Ni-CeO₂ X (X= SG, AT) calciné à 500°C sont présentés sur la Figure III.1 et Figure III.2.

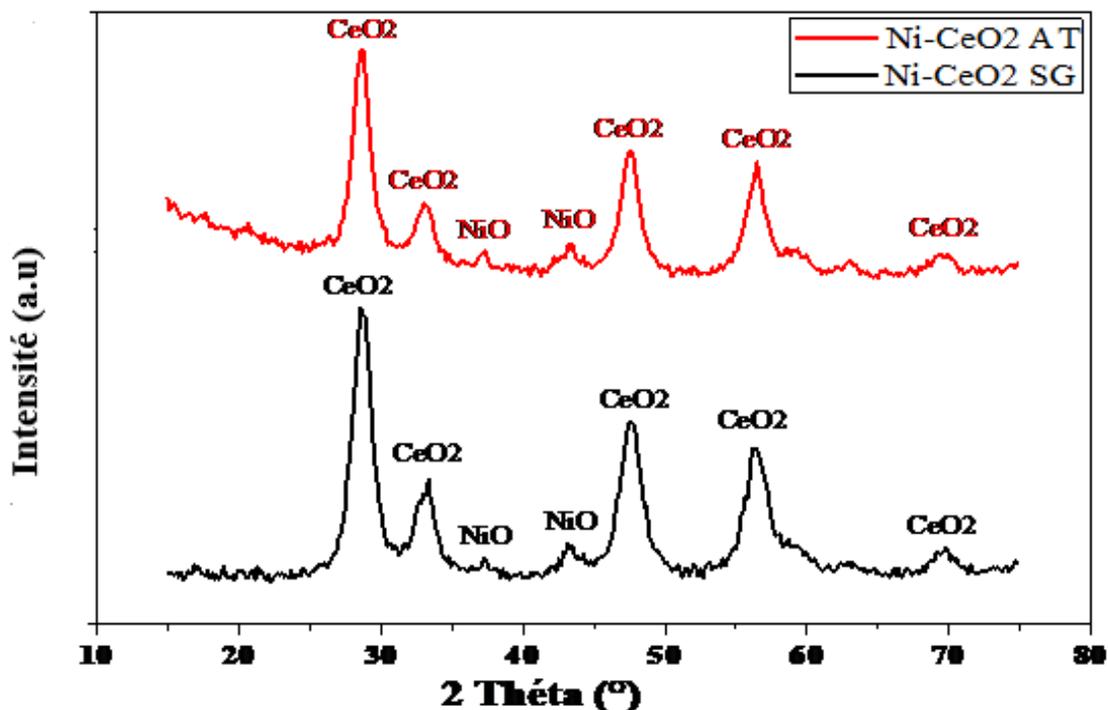


Figure III.1 : Les diffractogrammes des nanoparticules Ni-CeO₂ X (SG, AT).

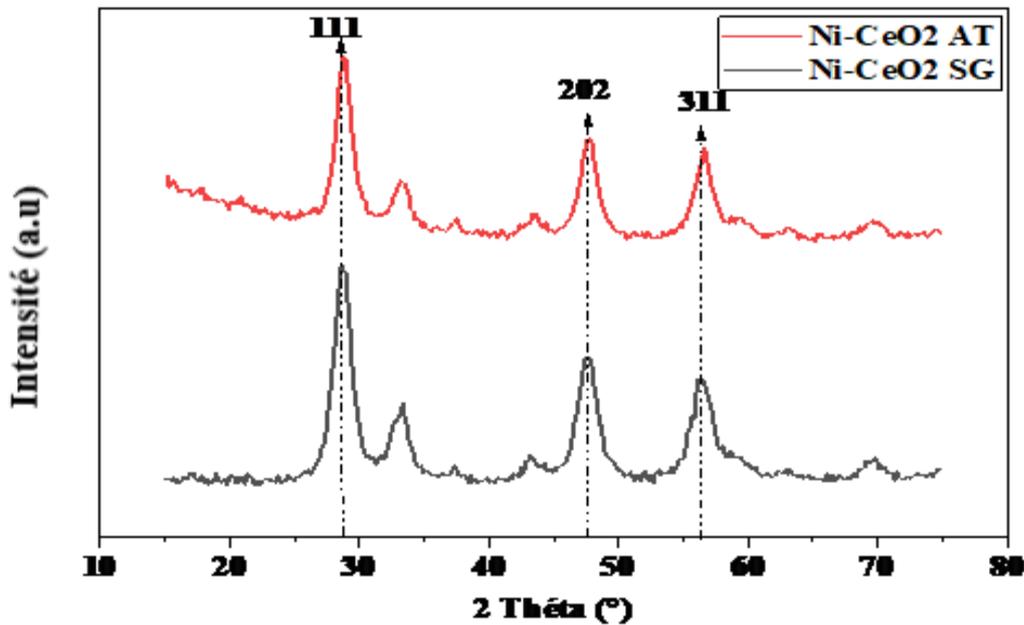


Figure III.2 : Les plans réticulaires des pics intenses de l'oxyde de cérium (111), (202), (311).

Les spectres de diffractions montrent la présence de raies intenses caractéristique du support CeO_2 cristallisé dans une structure cubique ($2\theta = 28,70^\circ ; 33,09^\circ ; 47,60^\circ ; 56,28^\circ ; 69,43^\circ$) correspondent aux plans (111), (200), (202), (311), (400) respectivement [Fm $-3m$, $a = 5,4097 \text{ \AA}$ (96-434-3162)] pour les nanomatériaux préparés par SG et AT. De même, une autre phase NiO a été identifiée d'une structure cubique ($2\theta = 37,31^\circ ; 43,50^\circ$) correspondent aux plans réticulaires (111), (200) respectivement [Fm $-3m$, $a = 4,1684 \text{ \AA}$ (96-101-0094)] pour l'ensemble des échantillons préparés par SG et AT. Le support CeO_2 offre une bonne dispersion de l'oxyde de nickel dans le support, ce qui est confirmé par la faible intensité des pics attribué à l'oxyde de nickel (Figure III.1), ce qui augmente les forces d'interactions entre support CeO_2 et la phase NiO [1].

Les résultats du pourcentage (%) des deux phases NiO et CeO_2 déterminés par le logiciel « Match » sont donnés sur le Tableau III.1, Figure III.3 et la Figure III.4.

Tableau III.1 : Pourcentage (%) des phases déterminé par DRX.

Nanomatériaux	Phases détecté	Pourcentages des phases (%)
Ni-CeO ₂ SG	NiO	14,8
	CeO ₂	85,2
Ni-CeO ₂ AT	NiO	11,8
	CeO ₂	88,2

D'après les résultats donnés sur le Tableau III.1 et Figure III.3 et III.4, le pourcentage de nickel est de 14,8% dans le cas de Ni-CeO₂ SG (Figure III.3) proche de la valeur théorique (15%). Ceci révèle les bonnes conditions de travail. Cependant, un pourcentage en nickel de 11,8% déterminés en cas de Ni- CeO₂ AT (Figure III.4). Cela signifie qu'une partie du nickel a migré dans la matrice de support CeO₂ pour former une solution solide.

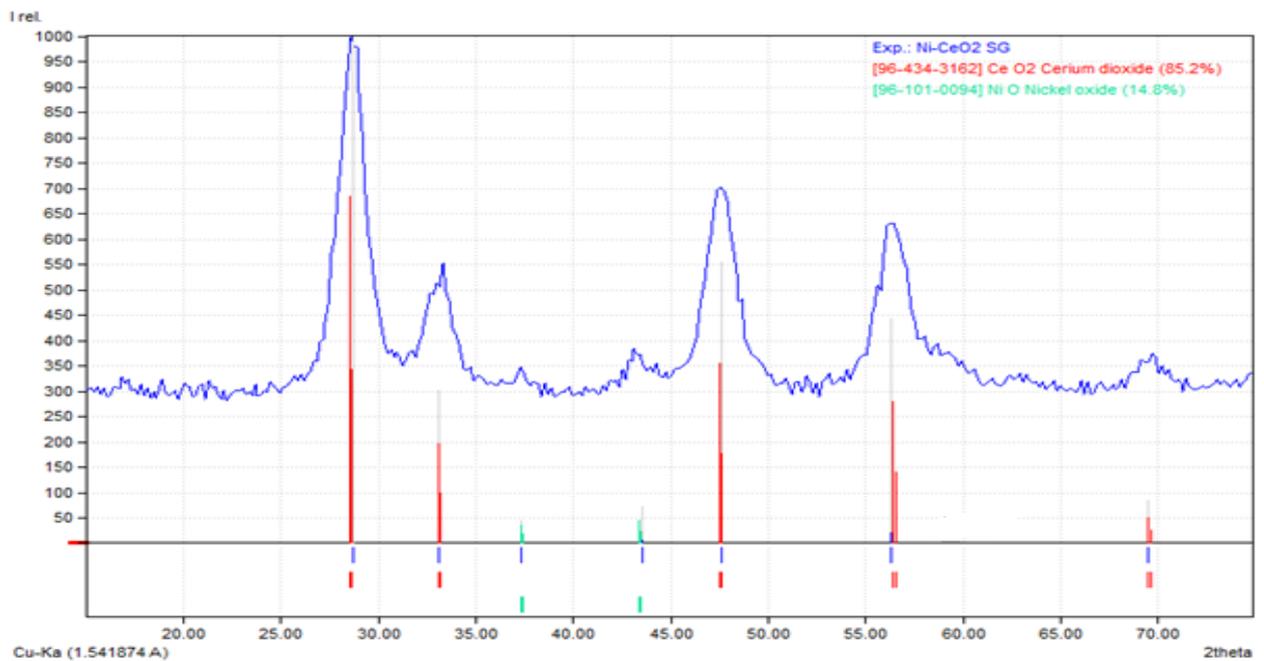


Figure III.3 : Analyse élémentaire des nanomatériaux Ni-CeO₂ SG (spectre DRX) obtenus par « Match ».

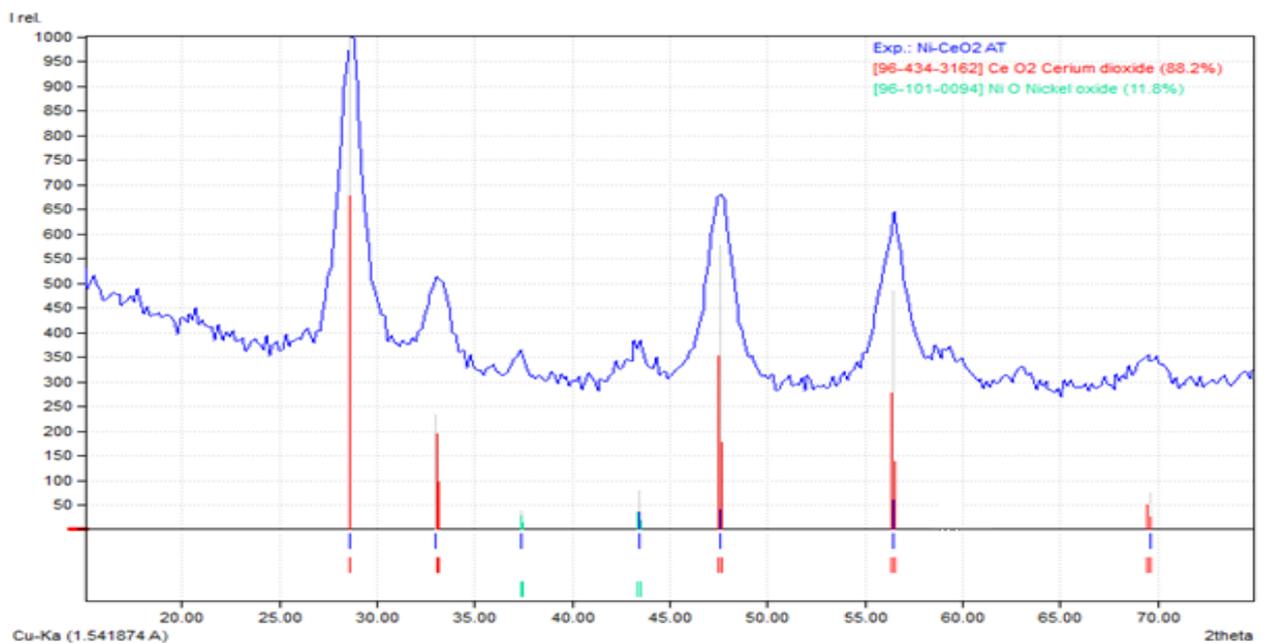


Figure III.4 : Analyse élémentaire des nanomatériaux Ni-CeO₂ AT (spectre DRX) obtenus par « Match ».

La taille moyenne des différents échantillons préparés et calcinés à 500°C, est calculé par la relation de Debye-Scherrer [2]. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.2.

- Nous avons utilisé la relation suivante : [2]

$$D = \frac{(K. \lambda)}{\beta. \cos \theta}$$

Ou :

D : est la taille des grains ([D]=nm).

K : constante ≈ 0.9 .

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

Tableau III.2 : Taille moyenne des cristallites de Ni-CeO₂ calcinés à 500°C calculée par la relation de Debye-Scherrer.

Nanomatériaux	Phases détectés	Structure de la phase	Taille des particules (nm)
Ni-CeO ₂ SG	NiO	Cubique, Fm-3m	3 nm
	CeO ₂	Cubique, Fm-3m	5 nm
Ni-CeO ₂ AT	NiO	Cubique, Fm-3m	3 nm
	CeO ₂	Cubique, Fm-3m	4 nm

Le calcul de la taille moyenne des cristallites montre que les nanoparticules Ni-CeO₂ préparés par SG et AT présentent une faible taille des cristallites (5 nm), différente des résultats obtenue par Yi-Shen et al [3] (21nm) et de Run-ping Ye et al [4] (6,4nm) pour les NPs Ni-CeO₂ préparé par SG. Cependant la taille moyenne des cristallites NiO calculée pour Ni-CeO₂ SG et Ni-CeO₂ AT est de 3 nm et 4 nm respectivement. Cette faible taille des particules de NiO et CeO₂ est peut être due à la faible température de calcination (500°C). La faible taille des particules d'oxyde de nickel NiO et du support CeO₂ entraîne une augmentation de leurs surfaces spécifiques, ce qui rend la surface de ces nanomatériaux plus réactive.[5]. Dans son étude sur les même nanomatériaux préparés par sol gel et auto-combustion, calcinés à 700°C Nora Yahi et al [6] ont retrouvé une taille moyenne des cristallites NiO et CeO₂ de 11 nm pour la méthode sol gel et de 11 nm et 34 nm respectivement pour la méthode auto-combustion. Une autre étude menée par Benedetta de

Caprarriis et al [7] sur les matériaux (20% Ni-CeO₂ préparés par AT ont obtenus une taille des particules (NiO) égale à (49nm) .

III.1.2. Surface spécifique des nanomatériaux Ni-CeO₂ :

La surface spécifique est calculée à partir de la relation[8] :

$$S=6/ (\rho_{\text{exp}} * D)$$

Où : ρ_{exp} : est la masse volumique expérimentale.

D : taille des grains (nm).

La masse volumique théorique est donnée par la formule suivante [8] :

$$\rho \text{ (g/m}^3\text{)} = \frac{8M}{Na^3}$$

Où : M : masse molaire.

N : nombre d'Avogadro.

a : paramètre de maille.

Les surfaces spécifiques (m²/g) des nanoparticules Ni-CeO₂ calciné à 500°C est donné sur le tableau III.3.

Tableau III.3 : Surfaces spécifiques des nanomatériaux Ni-CeO₂ calcinés à 500°C.

Nanomatériaux	Ni-CeO ₂ SG	Ni-CeO ₂ AT
S (m ² /g)	84,5	77,2

D'après les résultats obtenus dans le Tableau III.3, nous constatons que la surface spécifique des NPs préparés par la méthode sol gel est plus grande que celle des NPs préparés par auto-combustion. Ce résultat est similaire avec les travaux présentés par Nora Yahy et al[6] qui énoncent que la surface spécifique varie selon la méthode de préparation comme suit : SG (45m²/g) > AT (34m²/g) . Comparant aux résultats des autres auteurs Run-Ping et al [4], Yi Shen et al [3] qui ont trouvé des surface spécifique plus élevés (101,8 m²/g et 133 m²/g respectivement) que celles de nos résultats (84,5 m²/g) pour l'échantillon Ni-CeO₂ SG.

D'autre part, On a obtenue une surface spécifique plus élevé (77,2 m²/g) pour les NPs préparés par AT, par rapport aux études de Victor M. Gonzalez-Delacruz et al [9] (25 m²/g) pour leurs préparations (26% Ni-CeO₂) par la méthode AT. La grande surface spécifique de CeO₂ offre une bonne dispersion de l'oxyde de nickel dans le support, ce qui est confirmé par la faible intensité des pics attribué à l'oxyde de nickel (Figure III.1), ce qui augmente les forces d'interactions entre support CeO₂ et la phase NiO [1].

III.1.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à EDX (dispersion d'électron-X) :

Les nanomatériaux Ni-CeO₂ calciné à 500°C sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'apprécier la morphologie et l'état de dispersion des particules de nickel à la surface du support.

L'observation directe des clichés MEB, des échantillons préparés par SG et AT (Figure III.5), montre une hétérogénéité de la surface de nos nanomatériaux, ce qui est en accord avec les résultats de DRX confirme l'obtention de deux phases NiO et CeO₂. Une dispersion homogène et uniforme des petites particules à la surface observée sur la Figure III.5.c pour Ni-Ce AT. Ces particules sont clairement observées pour un grossissement d'image de 100 μm (Figure III.5.a), ce qui indique la dispersion de nanomatériaux NiO sur la surface de support (CeO₂) avec une observation d'une faible porosité à leur surface. La morphologie de la surface de Ni-Ce AT (Figure III.5.d) n'est pas claire et présente un aspect spongieux dû au dégagement de gaz au moment de la combustion du gel [10] et on observe une surface poreuse et une dispersion des particules uniforme sur la surface pour un agrandissement de 50 μm (Figure III.5.b).

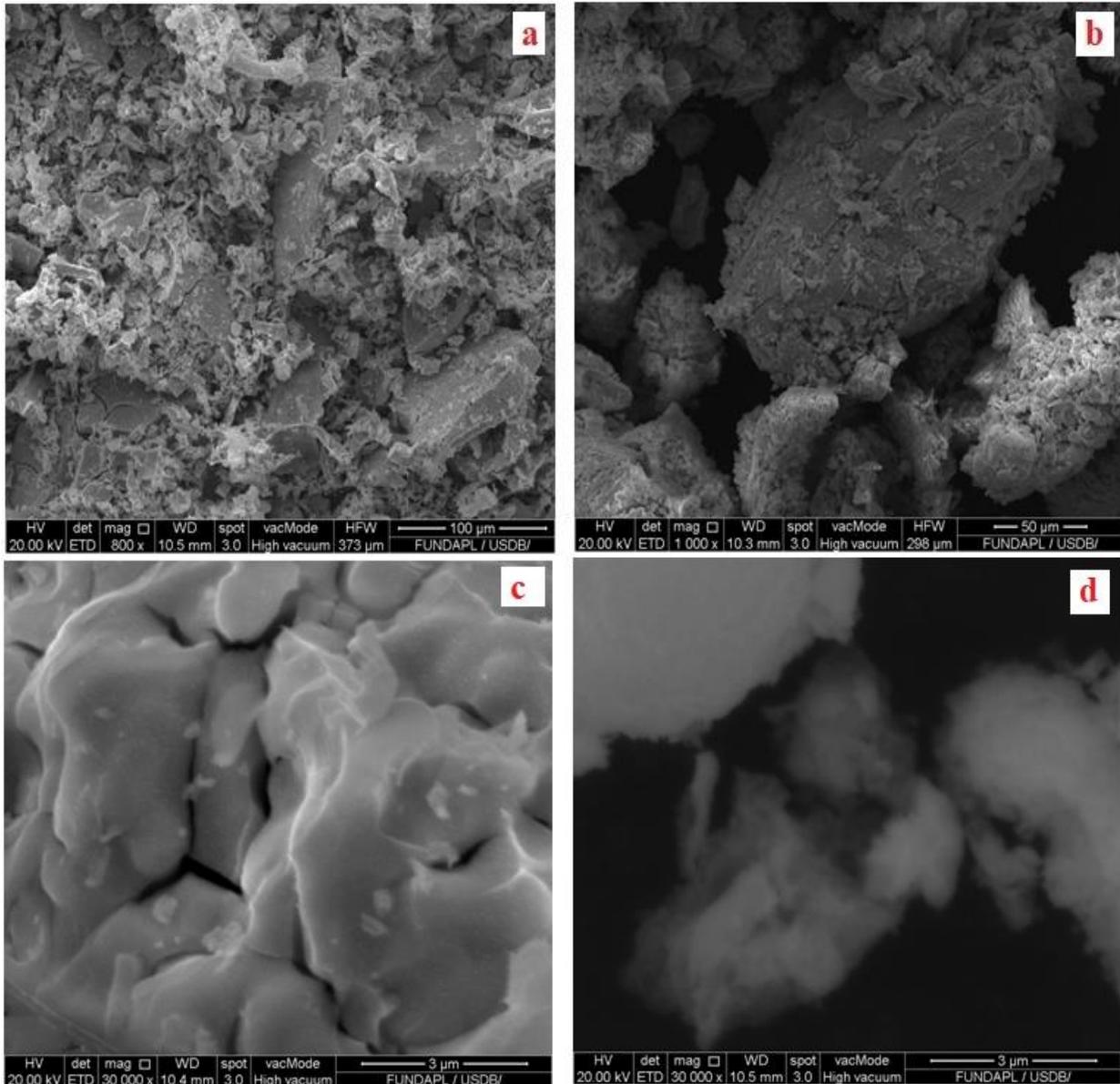


Figure III.5 : Micrographie MEB des nanomatériaux :

(a,c :Ni-CeO₂ SG ; b,d: Ni-CeO₂ AT) .

Afin de vérifier la composition chimique de nos nanomatériaux, un analyseur des rayons X énergie (EDX) est couplé avec le MEB. Il permet de déterminer la nature et l'abondance des différents éléments chimiques [11]. Les résultats obtenus par EDX sont donnés sur la Figure III.6, Figure III.7 et le Tableau III.4.

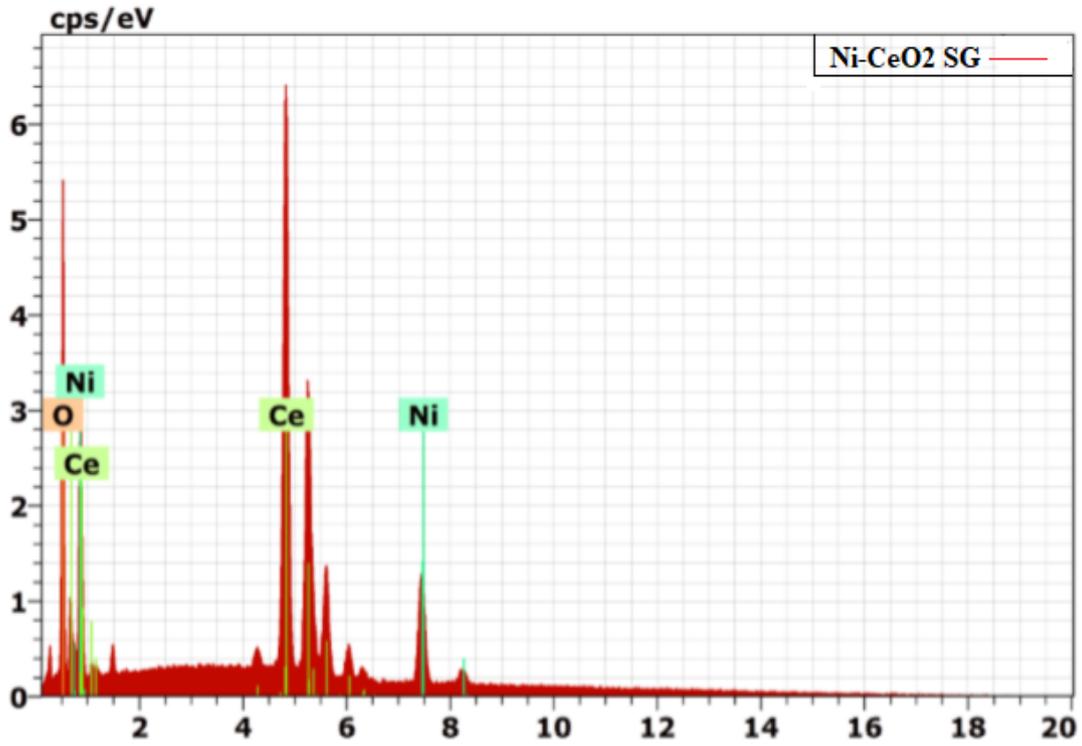


Figure III.6 : Spectre d'analyse EDX des nanomatériaux Ni-CeO₂ SG .

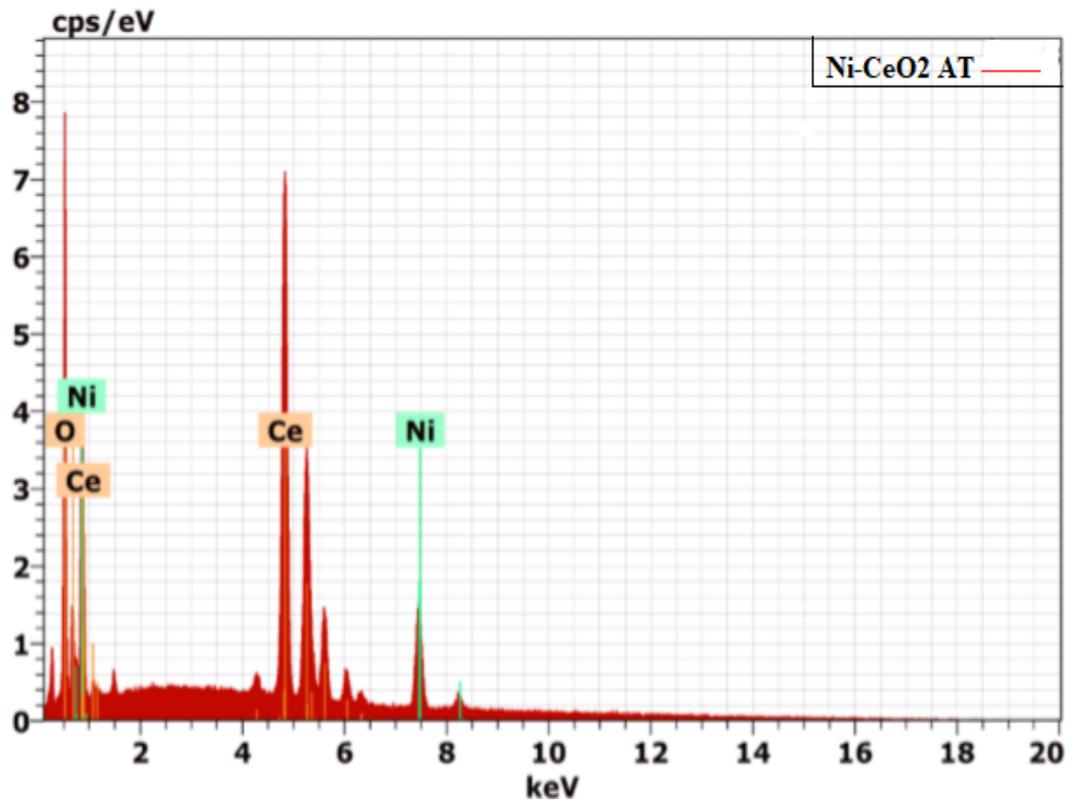


Figure III.7 : Spectre d'analyse EDX des nanomatériaux Ni-CeO₂ AT.

Tableau III.4 : Composition chimique des éléments de nanomatériau Ni-CeO₂ X (SG,AT).

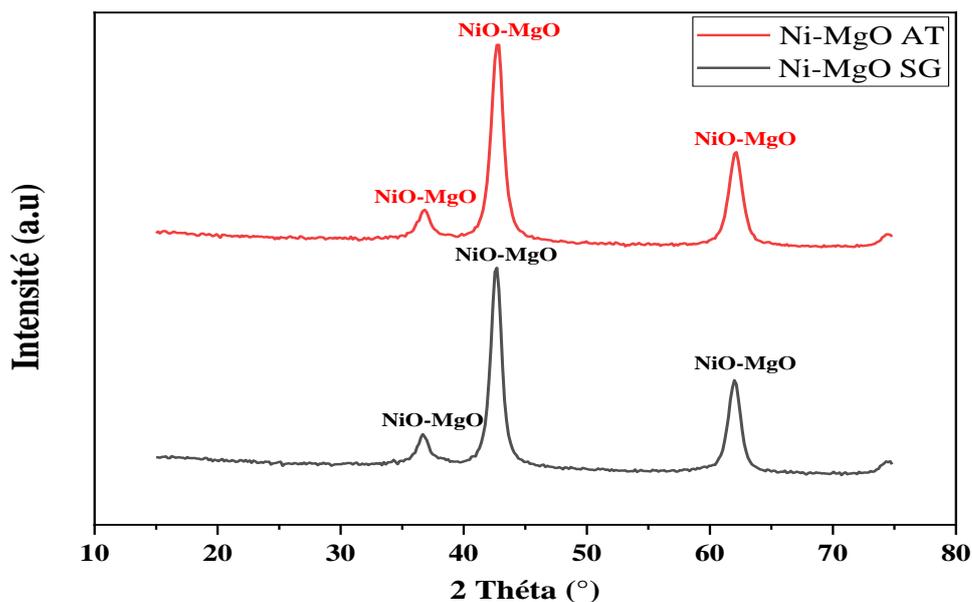
Elément (SG)	% massique	% atomique	Elément (AT)	% massique	% atomique
Oxygène (K)	16,28	57,93	Oxygène (K)	13,30	52,23
Nickel (K)	14,29	13,86	Nickel (K)	14,28	15,29
Cérium (L)	69,43	28,21	Cérium (L)	72,43	32,48
Total	100	100	Total	100	100

Ces résultats montrent l'existence des émissions caractéristiques des éléments Ni, Ce, O, et aucune trace d'impureté n'a été détectée. Le pourcentage massique de nickel (14,29%) est proche du pourcentage théorique (15%) ce qui montre les bonnes conditions de travail et confirme l'homogénéité de notre préparation. Cependant le pourcentage massique de cérium enregistré est 72,43% pour SG et 69,43% pour AT.

III.2. Caractérisation physico-chimique des nanomatériaux Ni-MgO:

III.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Les NPs (Ni-MgO) préparés par la méthode sol gel et auto-combustion calcinés à 500°C sont caractérisés par DRX. Les résultats DRX obtenus sont illustrés sur le Tableau III.5, Figure III.8 et Figure III.9.

**Figure III.8** : Les diffractogrammes des nanoparticules Ni-MgO X (SG, AT).

Les résultats rapportés sur la Figure III.8, indiquent la cristallisation complète de nos produits et la formation de la solution solide NiO-MgO ou MgO. Les pics caractéristiques de la solution solide NiO-MgO pour les deux méthodes de préparation SG et AT se positionnent à ($2\theta = 37,15^\circ ; 43,16^\circ ; 61,98^\circ$) (Figure III.8) et correspondent au plan réticulaire (111), (200) et (202) respectivement (Figure III.9).

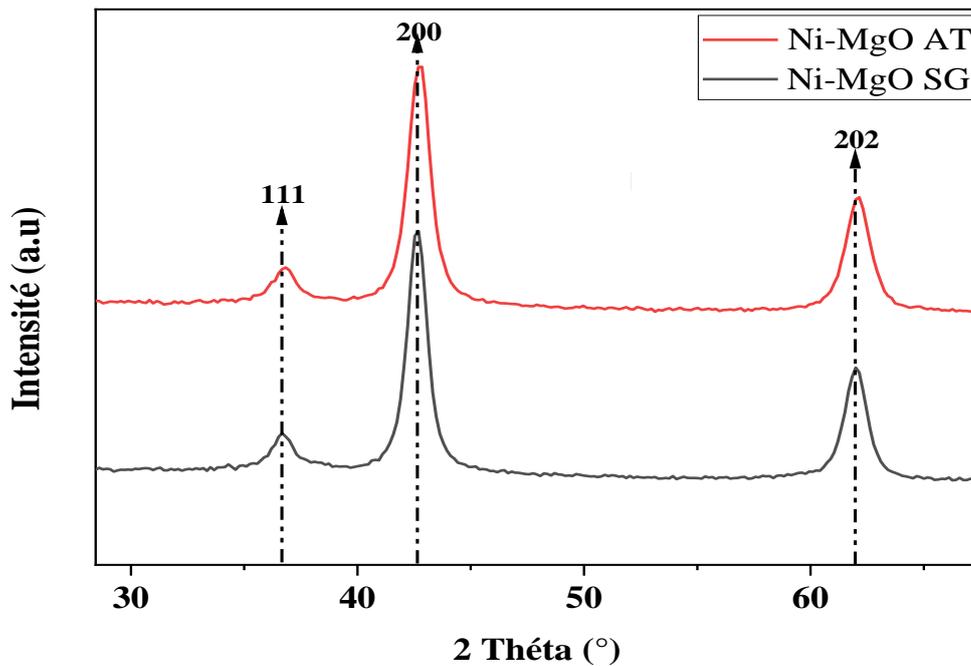


Figure III.9: Les plans réticulaires des pics intenses de NiO-MgO (111), (200), (202).

Les phases NiO et MgO présentent des diffractogrammes similaires, et leurs pics caractéristiques montrent des positions proches. La formation de la phase solide NiO-MgO est confirmée par la détermination de paramètre de maille de MgO (Fm-3, $a = 4,2200 \text{ \AA}$ [96-101-1174]) qui est proche de celui de NiO (Fm-3m, $a = 4,1800 \text{ \AA}$ [96-101-0096]) pour les deux méthodes sol gel et auto-combustion, avec une structure cubique. La formation de la solution solide favorisée par le fait que MgO et NiO ont presque le même paramètre de maille, ce qui conduit à une miscibilité totale puis formation de la solution solide [12]. La Figure III.10 montre que les raies principales caractéristiques de la solution NiO-MgO se situent entre les raies de MgO et de NiO. Ces résultats d'identification sont en accord avec ceux obtenus par Mohammad Jafarbegloo et al [13] dans une étude sur les matériaux (5% Ni-MgO) préparés par la méthode sol gel et aussi en accord avec les résultats de Abdelhamid Djaidja [14] dans son étude sur des matériaux (10% Ni-MgO).

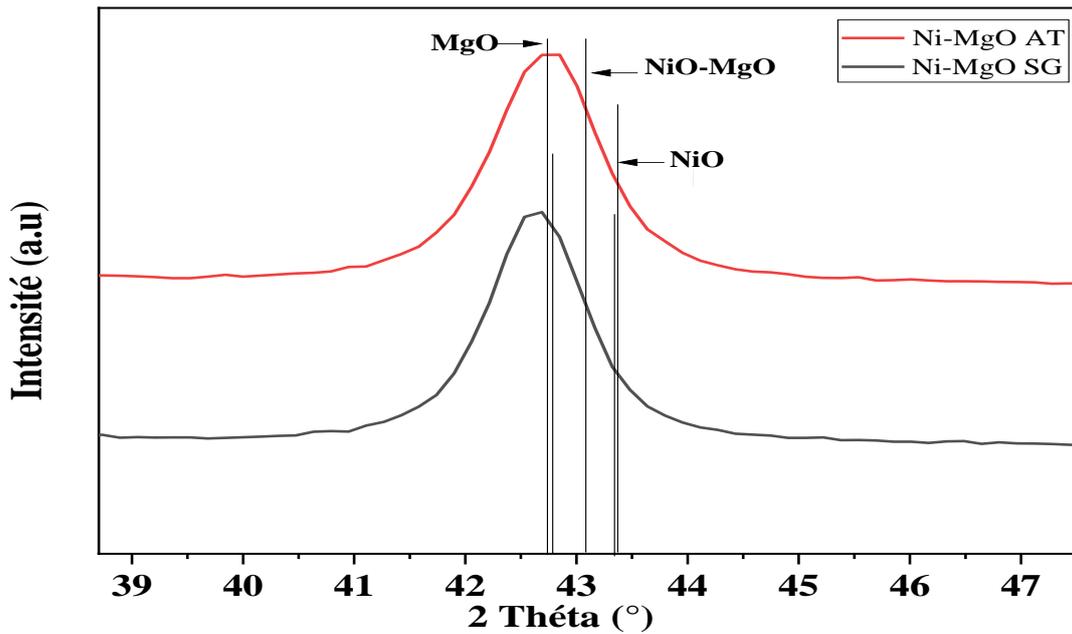


Figure III.10 : Spectre DRX de Ni-MgO (raie principale) calciné à 500°C.

Les résultats du pourcentage (%) des deux phases NiO et MgO déterminés par le logiciel « Match » sont donnés sur le Tableau III.5, Figure III.11 et Figure III.12.

Tableau III.5 : Pourcentage (%) des phases déterminé par DRX.

Nanomatériaux	Phase détecté	Pourcentage (%)
Ni-MgO SG	NiO	11,8
	MgO	88,2
Ni-MgO AT	NiO	11,5
	MgO	88,5

D'après les résultats donnés sur le Tableau III.5, Figure III.11 et Figure III.12, le pourcentage de nickel est de 11,8% pour Ni-MgO SG (Figure III.11) et 11,5 % pour Ni-MgO AT (Figure III.12). Ces valeurs obtenus sont inférieure à la valeurs théorique (15%), et cela peut être expliqué par la migration d'une partie de nickel dans la matrice du support MgO.

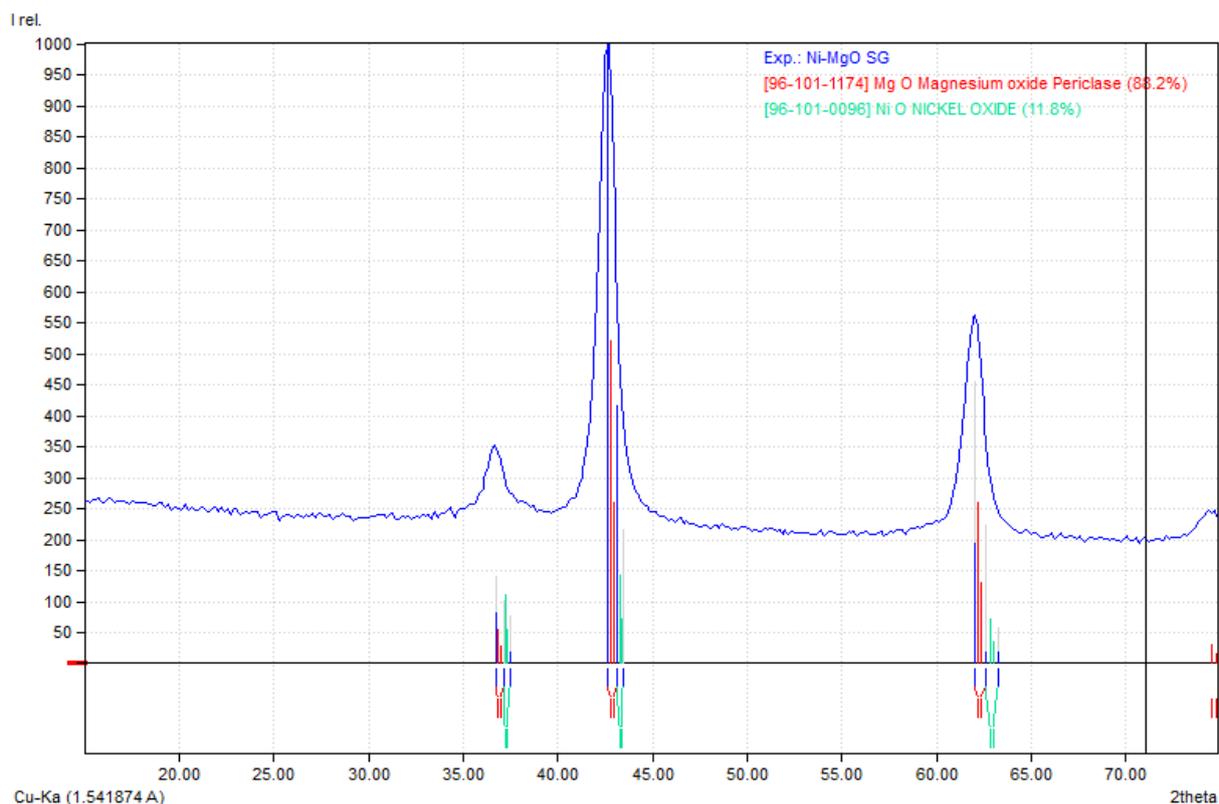


Figure III.11 : Analyse élémentaire des nanomatériaux Ni-MgO SG (spectre DRX) obtenus par « Match ».

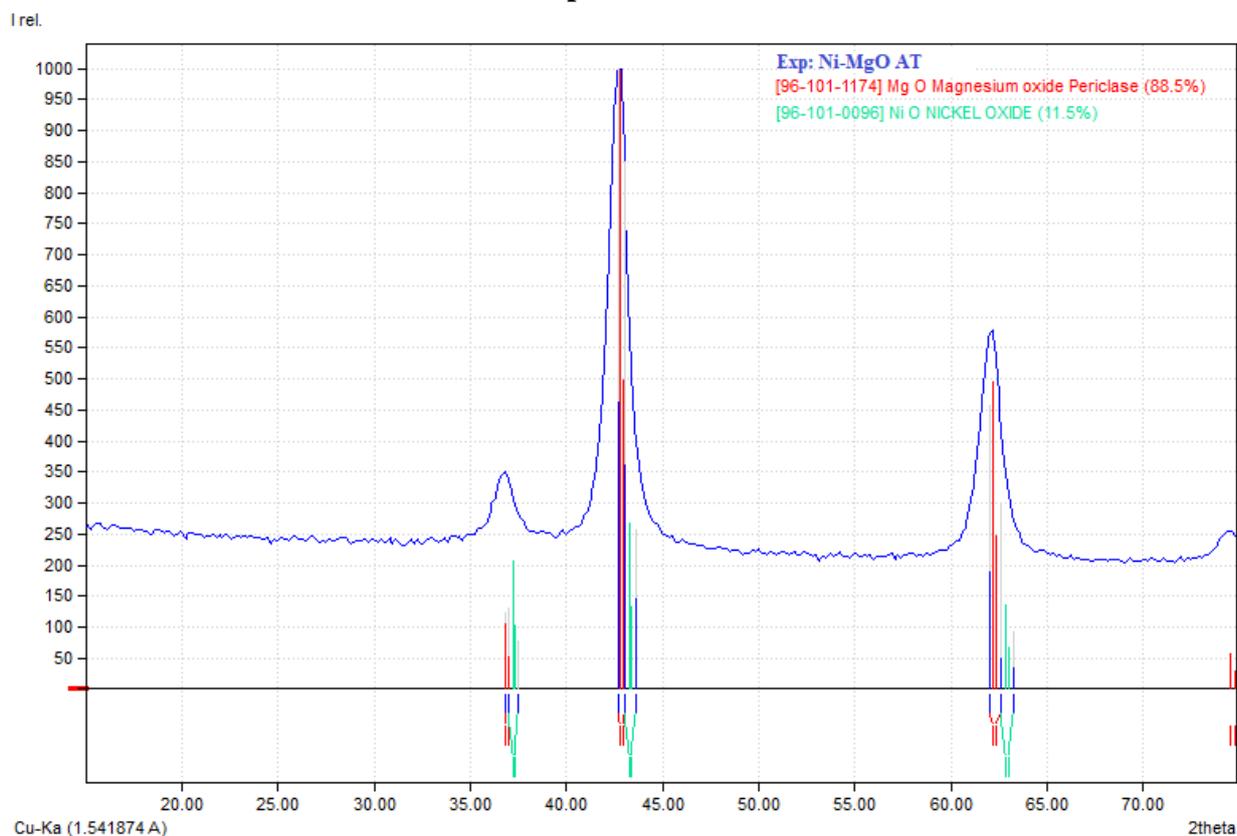


Figure III.12 : Analyse élémentaire des nanomatériaux Ni-MgO SG (spectre DRX) obtenus par « Match ».

La taille moyenne des particules solide NiO-MgO calculée par la relation de Debye-Sherrer est donnée sur le Tableau III.6.

Tableau III.6 : Taille moyenne des cristallites NiO-MgO (nm) calculée par la relation de Debye-Scherrer pour les Ni-MgO.

Nanomatériaux	Phase observé	Taille des particules (nm)
Ni-MgO SG	NiO-MgO	7,1
Ni-MgO AT	NiO-MgO	6,7

Il ressort des valeurs mentionnées dans le Tableau III.6, que la taille moyenne de la phase NiO-MgO préparés par SG et AT est de 7,1 nm et 6,7 nm respectivement. On peut conclure que la taille des cristallites NiO-MgO varie peu avec la méthode de préparation selon nos conditions opératoire. Dans son étude sur des matériaux 20% de Ni-MgO préparés par la méthode sol gel calcinés à 700°C, Manoj Pudukudy et al [15] ont trouvé une taille des particules de NiO-MgO de 29,9 nm. Une autre études de K.Srilatha et al [16], montre une taille moyenne de NiO-MgO de 48 nm pour 30% Ni-MgO préparé par auto-combustion calciné à 700°C. Une autre étude sur les matériaux 15% Ni-MgO préparés par imprégnation, calciné à 900°C a donné une taille moyenne des cristallites NiO-MgO de l'ordre de 44nm[17].

III.2.2. Surface spécifique des nanomatériaux Ni-MgO :

Les surfaces spécifiques (m^2/g) des nanoparticules Ni-MgO calcinés à 500°C sont données sur le Tableau III.7. Nos nanomatériaux préparés par sol gel et auto-combustion présentent des surfaces spécifiques de 42 m^2/g et 44 m^2/g pour Ni-MgO SG et Ni-MgO AT respectivement.

Tableau III.7 : Surfaces spécifiques des nanomatériaux NiO-MgO calcinés à 500°C.

Nanomatériaux	Ni-MgO SG	Ni-MgO AT
S (m^2/g)	42	44

Les résultats obtenus montrent que la surface spécifique pour les nanomatériaux Ni-MgO préparés par auto-combustion (44 m^2/g) est supérieur à celle obtenu par la méthode sol gel (42 m^2/g). Contrairement aux autres travaux Mohammad Jafarbegloo et al [13] ont trouvé une surface spécifique 161 m^2/g pour la préparation de 5% Ni-MgO par la méthode sol gel

calciné à 500°C, et une surface de 181,70 m²/g obtenu par Srilatha et al [16] pour Ni-MgO préparés par auto-combustion calciné à 700°C.

III.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à EDX (dispersion d'électron-X) :

La morphologie de la surface des nanomatériaux Ni-MgO X (SG, AT) calcinés à 500°C a été étudiée à l'aide de l'analyse microscopie électronique à balayage, et les images microscopiques sont présentées sur la Figure III.13 à différents grossissements.

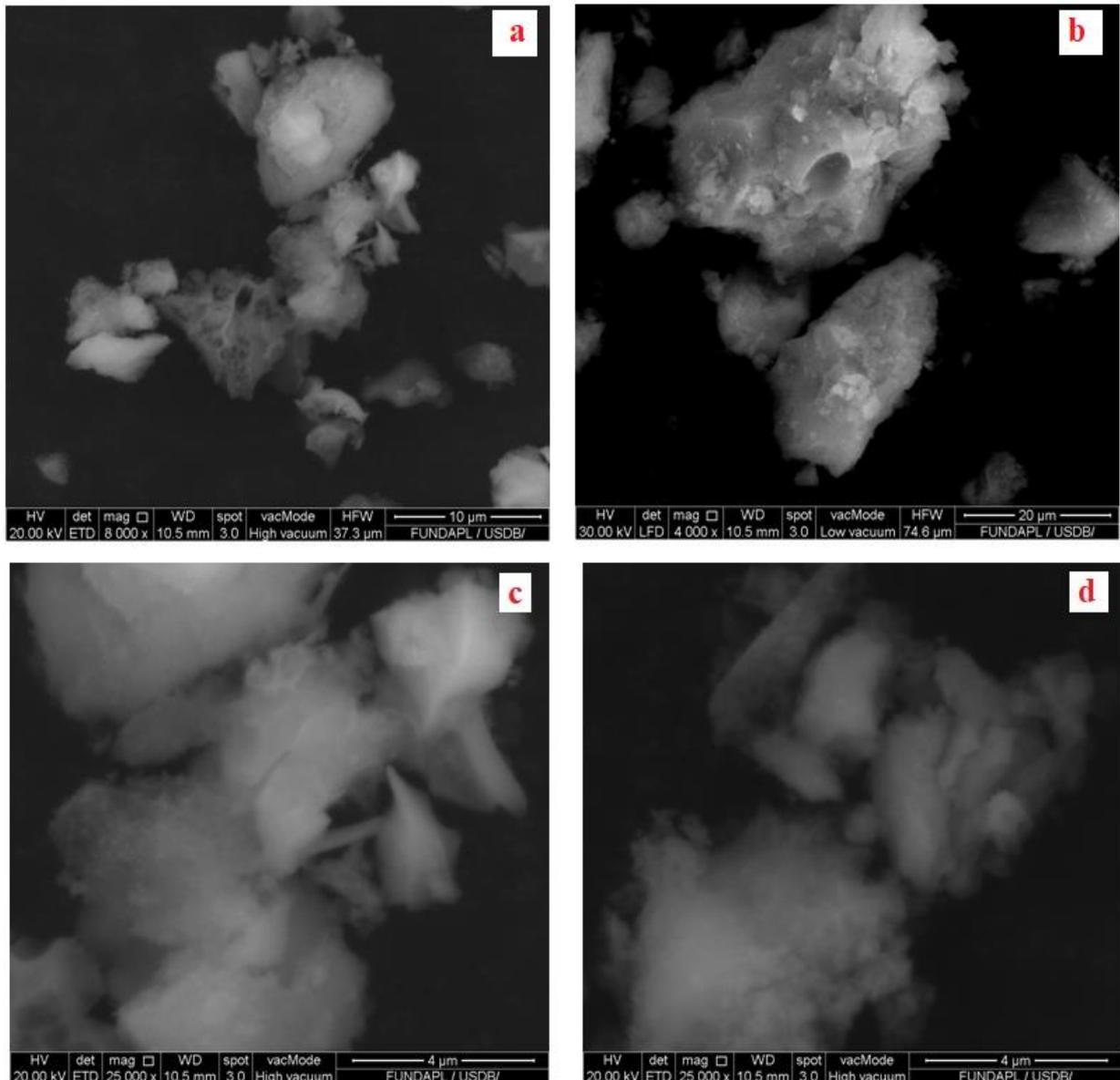


Figure III.13 : Micrographie MEB des nanomatériaux :

(a,c :Ni-MgO SG ; b,d: Ni-MgO AT).

La Figure III.13 montre des particules grandes sous forme de flacon avec une très petite dimension, il s'agit des particules de support MgO. On a observé aussi que la surface des particules est poreuse pour un agrandissement de 10 μm et 20 μm (Figure III.13 a, Figure III.10 b). Pour le même agrandissement (4 μm), l'image ressemble à un nuage, ce qui est expliqué par la miscibilité des deux phases NiO et MgO de caractérisées par le même paramètre de maille et on observe des petites particules disperser de façon uniforme sur la surface de MgO.

Les résultats de MEB couplés à EDX sont présentés sur la Figure III.14, Figure III.15 et le Tableaux III.8.

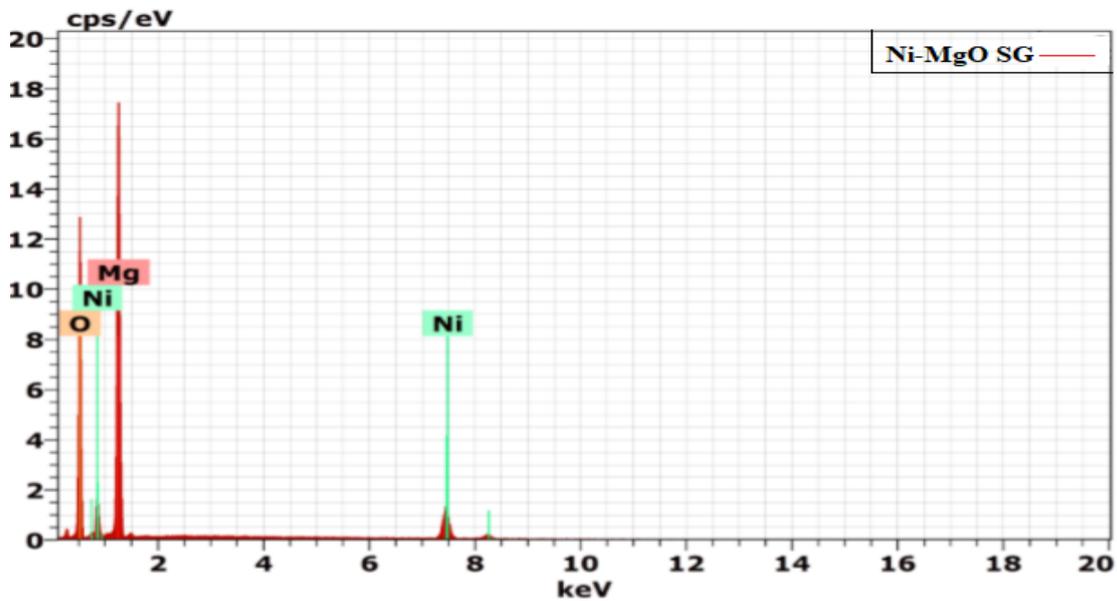


Figure III.14 : Spectre d'analyse EDX des nanomatériaux Ni-MgOSG .

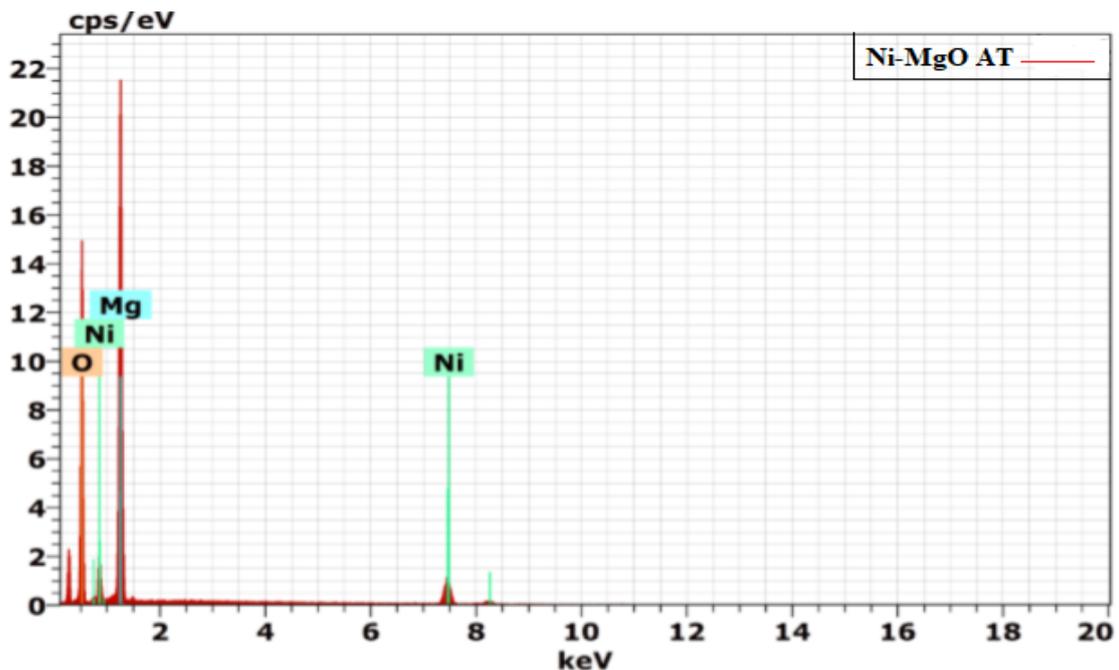


Figure III.15 : Spectre d'analyse EDX des nanomatériaux Ni-MgO AT.

Tableau III.8 : Composition chimique des éléments de nanomatériau MgO X (SG,AT).

Élément (SG)	%massique	% atomique	Élément (AT)	% massique	%atomique
Oxygène (K)	44,77	58,43	Oxygène (K)	46,36	60,11
Nickel (K)	11,69	4,16	Nickel (K)	11,78	4,16
Magnésium(K)	43,55	37,42	Magnésium(K)	41,86	35,73
Total	100	100	Total	100	100

Les spectres présentés sur la Figure III.14 et la Figure III.15 montrent une bonne résolution spectrale indique l'apparition des raies caractéristiques attribués à chaque éléments détecté dans le spectre. On a remarqué que seuls les éléments Mg, O et Ni ont été détecté.

Les résultats quantitatifs donnés en Tableau III.8 montre que le pourcentage massique de nickel est inférieurs à la valeurs théorique (15%) cela indique que la préparation des échantillons Ni-MgO SG et AT n'est pas homogène ou bien une partie de nickel a rentré dans la structure du support MgO pour former la solution solide NiO-MgO. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par analyse DRX (III.4).

III.3. Conclusion :

Les différents résultats obtenus par carcterisation de nos nanomatériaux par Diffraction des Rayon X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont conduit aux principales observations suivantes :

- L'analyse structurale par DRX des nanomatériaux calcinés à 500°C montre que pour les solides Ni-CeO₂ préparés par SG et AT, on observe la présence des phases NiO, CeO₂ de structure cubique, le pourcentage de phase de monoxyde de nickel est de 14.8% en SG et 11.8% en AT. Le calcul de la taille moyenne des cristallites par la relation de Debye Scherer révèle une faible taille moyenne des cristallites NiO et CeO₂, (3nm, 4nm) respectivement pour SG et (3nm, 5nm) pour AT, on peut conclure la méthode de préparation a peu d'influence sur la taille moyenne des cristallites selon nos condition de préparation. Cependant le calcul de la surface spécifique montre que les nanomatériaux préparés par SG ont un surface spécifique plus grande que ceux préparés par AT comme suit : SG (84,5 m²/g) > AT (77,2 m²/g).
- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de nos naomatériaux Ni-MgO calcinés à 500°C montre la formation de la solution solide NiO-MgO. Le pourcentage de la phase NiO

par rapport à MgO est de 11,8% en SG et 11,5 en AT, ces valeurs sont inférieures à ceux de la théorie, ce qui peut être expliqué par une insertion d'une partie de nickel dans le support MgO. Cependant la taille moyenne des cristallites déterminée par DRX est de l'ordre de 7 nm pour les deux méthodes de synthèses. Les résultats de la surface spécifique pour les nanomatériaux préparés par auto-combustion et sol gel sont de 42m²/g et 44m²/g respectivement.

- Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent une hétérogénéité de nos nanomatériaux et une dispersion uniforme des particules de nickel sur les supports CeO₂ ou MgO avec une faible porosité à leur surface.
- Les résultats obtenus par EDX nous confirment la pureté de nos nanomatériaux, cette méthode montre aussi que la préparation sol gel et auto-combustion est plus homogène en Ni-CeO₂ que Ni-MgO, confirmé par le pourcentage de nickel très proche de la valeur théorique (15%).

Références bibliographiques :

- [1] N. Wang, W. Qian, W. Chu, et F. Wei, « Crystal-plane effect of nanoscale CeO₂ on the catalytic performance of Ni/CeO₂ catalysts for methane dry reforming », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 10, p. 3594-3605, 2016.
- [2] C. G. Kumar, S. Pombala, Y. Poornachandra, et S. V. Agarwal, *Synthesis, characterization, and applications of nanobiomaterials for antimicrobial therapy*. Elsevier Inc, p. 103-152, 2016.
- [3] Y. Shen et A. C. Lua, « Sol-gel synthesis of Ni and Ni supported catalysts for hydrogen production by methane decomposition », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 79, p. 42159-42167, 2014.
- [4] R. P. Ye *et al.*, « High-performance of nanostructured Ni/CeO₂ catalyst on CO₂ methanation », *App. Catal.B Environ* , vol. 268, p. 118474 , 2019.
- [5] M. A. Gattoo, S. Naseem, M. Y. Arfat, A. Mahmood Dar, K. Qasim, et S. Zubair, « Physicochemical properties of nanomaterials: Implication in associated toxic manifestations », *Biomed Res. Int.*, vol. 2014, 2014.
- [6] N. Yahy, S. Menad, et I. Rodríguez-Ramos, « Dry reforming of methane over Ni / CeO₂ catalysts prepared by three different methods », *Green Process. Synth.*, vol. 4, n° 6, p. 479-486, 2015.
- [7] B. de Caprariis, M. P. Bracciale, P. De Filippis, A. D. Hernandez, A. Petruzzo, et M. Scarsella, « Steam reforming of tar model compounds over ni supported on CeO₂ and mayenite », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 95, n° 9, p. 1745-1751, 2017.
- [8] K. Amina, « Etude de la photo dégradation de l'Ibuprofène sur de nouveaux oxydes semi-conducteurs », Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2017.
- [9] V. M. Gonzalez-Delacruz, F. Ternero, R. Pereñíguez, A. Caballero, et J. P. Holgado, « Study of nanostructured Ni/CeO₂ catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane », *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 384, n° 1-2, p. 1-9, 2010.
- [10] Y. Nora, « Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de nickel - réactivité catalytique en reformage sec de méthane », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2019.
- [11] I.Kahina, « Reformage sec méthane sur des catalyseurs à base d'hexaaluminates », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2013.

- [12] H. D. Nüssler et O. Kubaschewski, « Thermochemistry of the System MgO-NiO », *Z. Phys Chem*, vol. 121, p. 187, 1980.
- [13] M. Jafarbegloo, A. Tarlani, A. W. Mesbah, J. Muzart, et S. Sahebdehfar, « NiO-MgO Solid Solution Prepared by Sol-Gel Method as Precursor for Ni/MgO Methane Dry Reforming Catalyst: Effect of Calcination Temperature on Catalytic Performance », *Catal. Letters*, vol. 146, n° 1, p. 238-248, 2016.
- [14] A. Djaidja, « Production d'hydrogene par reformage du methane en présence de systèmes catalytiques à base de Nickel, Magnesium et Aluminium », Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie « Houari Boumediene », 2006.
- [15] M. Pudukudy, Z. Yaakob, M. Z. Mazuki, M. S. Takriff, et S. S. Jahaya, « One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO_x free hydrogen and nanocarbon », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 218, p. 298-316, 2017.
- [16] K. Srilatha, D. Bhagawan, S. S. Kumar, et V. Himabindu, « Thermocatalytic Decomposition of Methane for Sustainable Hydrogen Production using Ni/ZnO and Ni / MgO Catalyst », *J. Nanosci. Nanoeng. Appl.*, vol. 7, n° 3, p. 10-19, 2017.
- [17] N. Yahi, « Reformage sec du methane en présence des catalyseurs à base de nickel supportés par MgO et MgO-ZrO₂ », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de tizi ousou, 2008.

I. Conclusion Générale

Deux séries de nanoparticules type Ni-CeO₂ et Ni-MgO à 15% en masse en nickel ont été synthétisés par deux méthodes chimiques qui sont sol gel et auto-combustion. Ces deux méthodes expérimentales nous ont permis d'obtenir après calcination à 500°C quatre poudres très fines, analysées ensuite par deux techniques de caractérisation, diffraction des rayons X (DRX) et microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons utilisé ces techniques de caractérisation, afin d'obtenir des différentes informations sur la nature et la structure des phases formées et de déterminer laquelle des deux méthodes a donné la plus faible taille des particules, et aussi afin de visualiser la texture microscopique des matériaux, la morphologie des cristallites à la surface ainsi que la dispersion du nickel sur le support (MgO ou CeO₂). Les résultats obtenus sont donnés comme suit :

L'analyse de diffraction des rayons X des nanomatériaux Ni-CeO₂ préparés par SG et AT calcinés à 500°C, montre la présence des phases NiO, CeO₂ de structure cubique, le pourcentage de phase CeO₂ est de 14,8% en SG et 11,8% en AT. La taille des particules moyenne de nos nanomatériaux calculés par la relation de Debye Scherrer a révélé une faible taille moyenne des cristallites NiO et CeO₂, (3nm, 4nm) respectivement pour SG et (3nm, 5nm) pour AT. On peut constater que la taille moyenne des cristallites varie peu avec la méthode de préparation selon nos conditions de préparation, ce qui résulte en une faible variation de surface spécifique et légèrement supérieure en SG (84 m²/g) contre (77 m²/g) en AT.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de nos nanomatériaux Ni-MgO calcinés à 500°C montre la formation d'une solution solide NiO-MgO. Le pourcentage de l'oxyde de nickel est de 11,8% pour Ni-MgO SG et 11,5 % pour Ni-MgO AT. Ces valeurs obtenues sont inférieures à la valeur théorique (15%), et cela peut être expliqué par la migration d'une partie de nickel dans la matrice du support MgO. La taille moyenne des cristallites déterminée par DRX est de l'ordre de 7 nm pour les deux méthodes. On peut constater que la taille moyenne des cristallites varie peu avec la méthode de préparation selon nos conditions de préparation, ce qui résulte en une même surface spécifique \approx (43 m²/g).

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent une hétérogénéité de nos nanomatériaux et une dispersion uniforme des particules de nickel sur les supports CeO₂ ou MgO avec une présentation d'une faible porosité à leur surface. L'analyse (EDX) a confirmé la pureté de nos nanomatériaux, cette méthode a montré aussi que la préparation sol gel et Autocombustion est plus homogène en Ni-CeO₂ que Ni-MgO, confirmé par le pourcentage de nickel très proche de la valeur théorique (15%).

I. Perspectives

Des suites seront apportées à cette étude afin de valoriser les systèmes nanométriques préparés par sol gel et autocombustion qui sont comme suit :

- L'étude de ses systèmes nanométrique dans une des réactions catalytique comme reformage sec du méthane et l'oxydation partielle de méthane.
- Testés ces nanomatériaux en photocatalyse.