

MA-540-110-1

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Étude en vue de l'obtention du Diplôme de Master en

Physico-Chimie des Milieux Dispersés et des Formulations

Par : M^{elle} Chamma Asma

THEME

Préparation et caractérisations de matériaux

Mono et bimétalliques à base de nickel

Soutenu le 16 /11/2015 devant le jury composé de :

Mr R.Aiad	M.A.A	U.S.D.B	Président
Mr M.Kars	M.C.A	U.S.D.B	Examineur
Pr. N.Salhi	Professeur	U.S.D.B	Directeur de Mémoire

Promotion 2015

MA-540-110-1

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Département de Chimie à la Faculté des Sciences à de l'Université Saad Dahlab Blida 1 sous la direction du Professeur N.Salhi.

J'adresse particulièrement mes remerciements les plus sincères à Madame N.Salhi qui a accepté de diriger mes travaux de recherches. Sa grande connaissance dans le domaine, ainsi que son expérience, ont joué un rôle important dans la conception de ce travail. Je la remercie très chaleureusement pour son efficacité, ses encouragements, sa confiance, ses nombreux conseils, ses qualités humaines et surtout pour avoir été toujours disponible.

Je remercie également les membres du jury ; le président Monsieur R.Aiad et l'examineur Monsieur M.Kars qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Y.BAL pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de ma formation.

Tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, trouvent ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A ma sœur et mes frères: rima, mohamed et amer, Je vous souhaite du succès et de chance dans vos études

A mon grand -père, Je vous souhaite santé et bonheur et une longue vie.

A toute la famille

A tous ceux qui m'aiment

A tous mes amis et surtout : zineb

Résumé

Nous avons préparé des systèmes solides bimétalliques à base de nickel modifiés par des additifs métalliques tels que: Mg, Co, Cu, La et Ag afin d'étudier la nature des phases coexistantes pouvant présenter une activité, une sélectivité et une résistance à la désactivation par dépôt de coke supérieures à celles du solide monométallique à base de nickel durant de la réaction de vaporeformage du méthane pour la production d'hydrogène.

Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques physiques telles que: Analyse Thermogravimétrique (TG-TD), Spectroscopie Infrarouge (FTIR), Diffraction des rayons X (DRX), Taille des particules et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

La diffraction des rayons X a mis clairement en évidence la présence seulement de la phase NiO pour le solide monométallique à base de nickel et les phases cristallines: NiO,MgO ; NiO,CoO ; NiO,CuO ; NiO,Cu₂O ; NiO, La₂O₃ et NiO,Ag₂O respectivement pour les solides bimétalliques NiO-MO (M= Mg, Co, Cu, La, et Ag).

L'ajout de Cu, La et Ag respectivement à NiO monométallique semble diminuer la taille des cristallites de NiO. La taille des particules des métaux coactivateurs MgO, CuO, Cu₂O La₂O₃ et Ag₂O sont inférieures à celles de l'oxyde de nickel monométallique NiO à l'exception de l'oxyde de cobalt. La présence de petites particules de MgO, CuO, Cu₂O La₂O₃ et Ag₂O montre que ces dernières seraient bien dispersées à la surface de la solution solide.

Une morphologie homogène constituée de grains de NiO très denses et compacts a été identifiée par MEB pour le matériau monométallique NiO. Une morphologie hétérogène en grains suggérant la formation d'une solution solide NiO-MgO et de NiO-La₂O₃ a été mise en évidence respectivement pour les solides bimétalliques Ni-Mg et Ni-La.

Mots clés: Nickel, Métaux coactivateurs, Oxyde de Mg, Oxyde de Co, Oxyde de Cu, Oxyde de La.

Abstract

Bimetallic materials systems based on nickel modified with metallic additives: Mg, Co, Cu, Ag and La were prepared. The objective of the present work is to study the nature of coexisting phases which may have better activity, selectivity and resistance to deactivation by coke deposition than those of the corresponding monometal catalyst based on nickel during steam reforming reaction of methane for hydrogen production..

These materials were characterized by different physical techniques: Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Particle Size according to Debye empiric formula and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The X-ray diffraction has clearly demonstrated the presence of only NiO phase for the nickel-based monometallic solid, and NiO,MgO; NiO,CoO; NiO,CuO; NiO, Cu₂O; NiO, La₂O₃ and NiO,Ag₂O crystalline phases respectively for bimetallic materials NiO-MO (M = Mg, Co, Cu, La and Ag).

The addition of Cu, Ag or La respectively to monometallic NiO material seems to decrease the crystallite size of NiO. The metal particles size of MgO, CuO, Cu₂O, Ag₂O and La₂O₃ coactivators is lower to NiO monometallic particle size except for CoO. The presence of small particles of MgO, CuO, Cu₂O, Ag₂O and La₂O₃ shows that the latter would be well dispersed on the surface of the solid solution.

A homogeneous morphology of dense and compact NiO grains was identified by SEM analysis with NiO monometallic material. A heterogeneous morphology has been shown with Ni- Mg and Ni-La bimetallic solids respectively, suggesting the formation of a solid solution of NiO-MgO and NiO-La₂O₃.

Keywords: Nickel, coactivators metals, Mg oxide, Co oxide, Cu oxide, La oxide.

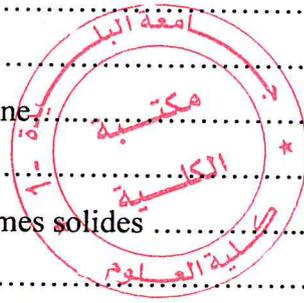
Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Introduction.....	4
II. Production d'hydrogène à partir du méthane.....	4
III. Matériaux solides de vaporeformage du méthane.....	5
IV. Critères de choix de matériaux solides.....	6
V. Paramètres influençant les propriétés des systèmes solides.....	7
V.1 Influence de la nature du métal.....	7
V.2 Effet de l'ajout d'un métal actif (promoteur).....	7
V.3 Effet du précurseur.....	8
VI. Désactivation des catalyseurs à base de nickel.....	8
VI.1 Dépôt de coke.....	8
Références bibliographiques.....	10



Chapitre II

Préparation et caractérisations des matériaux

I. Introduction.....	12
II. Préparation des solides catalytiques.....	12
II.1 Mise en solution d'un sel précurseur.....	12
II.2 Séchage.....	12
II.3 Calcination.....	12
III. Préparation des matériaux.....	13
III. 1 Choix des précurseurs et des solutions.....	13
III. 2 Propriétés physiques des nitrates utilisés.....	13
VI. Description des étapes de préparation.....	15
VI. 1 Préparation du solide NiO.....	15
VI. 2 Préparation des solides NiO-MO (M= Mg, Co, Cu, La, Ag).....	17

V. Caractérisations physiques des matériaux.....	19
V.1 Analyse Thermogravimétrique des gels mono et bimétallique obtenus avant Calcination (TG-TD).....	19
V. 2 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de fourrier (FITR) des solides NiO et Ni - M (M= Co, Cu, La et Ag) calcinés 700°C.....	23
V.3 Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux mono et bimétalliques	26
V. 4 Estimation de la taille des cristallites NiO et MO (M= Mg, Co, Cu, La et Ag).....	28
V. 5 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
Conclusion générale.....	41

Annexes

I. Introduction.....	42
II. Produits utilisés.....	42
III. Principes des méthodes de caractérisations utilisées.....	42
III.1 Analyse thermique (ATG-ATD).....	43
III.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	43
III.3 Diffraction des rayons X.....	44
III.4 La taille des particules.....	45
III.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	46

Introduction Générale

Introduction générale

Les immenses progrès que l'humanité a connus durant les 2 derniers siècles n'auraient jamais eu lieu sans la découverte d'une source d'énergie remarquable. Cette source est celle issue de la combustion des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon). Elle présente 81% de la consommation mondiale d'énergie, loin devant l'énergie nucléaire et les autres formes d'énergie (hydraulique, éolienne, solaire...).

Ainsi, les énergies fossiles ont énormément contribué à l'amélioration de la productivité des industries et du confort des populations. Si bien qu'aujourd'hui, plus aucun pays industrialisé ne peut se passer de pétrole, forme la plus courante des énergies fossiles et très justement appelé l'or noir. Toute l'économie mondiale repose sur l'utilisation du pétrole et tous les procédés industriels utilisent directement ou indirectement cette forme d'énergie. Le pétrole est donc une fantastique matière première omniprésente dans l'industrie. Malheureusement, les ressources pétrolières ne sont pas inépuisables. Le nucléaire et le gaz naturel représentent des alternatives énergétiques intéressantes sur certains points mais ils ne pourraient pas remplacer intégralement le pétrole.

La nécessité de diversification des sources d'énergies, impliquent les réactions d'activation catalytique du gaz naturel (essentiellement le méthane) en gaz de synthèse (mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone) qui sont aujourd'hui des objectifs industriels hautement stratégiques pour produire des carburants alternatifs.

Parmi les sources d'énergie d'avenir, figure l'hydrogène, qui continue à séduire les scientifiques et les industriels. L'utilisation de l'hydrogène comme énergie est plus que jamais étudiée sous tous les angles. Il peut être produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermochimique.

Actuellement, les hydrocarbures avec la prédominance du gaz naturel assurent plus de 90% de la fabrication d'hydrogène. De nombreuses recherches sont menées pour produire de l'hydrogène à partir du méthane selon un procédé industriel appelé : Reformage à la vapeur du méthane [1,2] selon l'équation (1) :



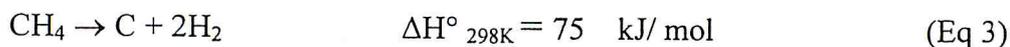
Cette équation est accompagnée par une autre réaction appelée Water Gas Shift faisant réagir H₂O et CO selon l'équation (2) :



Ce procédé trouve son application au complexe d'Arzew.

Cette réaction se fait à haute température et nécessite l'utilisation de matériaux appelés systèmes catalytiques.

Le nickel est le catalyseur le plus utilisé pour son faible coût et sa stabilité dans le temps. Il est souvent déposé sur alumine alpha Al₂O₃, support très réfractaire et résistant aux hautes températures. Toutefois, le seul inconvénient de l'utilisation de ce métal, est le dépôt de carbone appelé « coke » selon une réaction secondaire et indésirable (Eq 3):



S'ensuit une chute brutale de l'activité catalytique ce qui nécessiterait l'arrêt fréquent des installations industrielles.

Une des solutions palliative à ce phénomène, est l'ajout de certains additifs métalliques appelés co-activateurs ou promoteurs tels que : Mg, Fe, Cu, Ce..... L'adjonction de ces composés en très faibles proportions qui ne possèdent eux-mêmes aucune activité propre, conduisent à l'amélioration des propriétés catalytiques, voir même la neutralisation des sites acides ; sièges du dépôt de coke. Ces promoteurs, peuvent être des composés fixés seulement en surface par combinaison chimique, mais le plus souvent l'état sous lequel ils sont liés au catalyseur de base ne pourra être précisé. Beaucoup de recherches se sont focalisées sur l'étude de l'effet des ajouts métalliques sur les catalyseurs à base de nickel basiques NiO/Al₂O₃ dans les réactions de reformage du méthane.

L'objectif de notre travail est de préparer des systèmes solides bimétalliques à base de nickel modifiés par des additifs métalliques tels que: Mg, Co, Cu, Ag et La afin d'étudier la nature des phases coexistantes pouvant présenter une activité, une sélectivité et une résistance à la désactivation par dépôt de coke supérieures à celles du catalyseur mono métallique correspondant à base de nickel lors de la réaction de vaporeformage du méthane pour la production d'hydrogène.

Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique, où il sera question de rappels sur la production d'hydrogène par reformage à la vapeur du méthane sur des oxydes métalliques à base de nickel.

Le second chapitre portera sur la préparation et les caractérisations physiques des systèmes catalytiques.

Chapitre I

Étude Bibliographique

I. Introduction

La valorisation du gaz naturel est aujourd'hui un enjeu politico-économique majeur [3], ses réserves sont immenses et réparties dans un plus grand nombre de pays au même titre que les gisements pétroliers et son usage est en pleine expansion et la plupart des pays favorisent son usage accru partout où il peut se substituer au pétrole [4].

A l'heure actuelle, le gaz naturel est essentiellement utilisé comme source de chauffage et d'électricité [5]. Les perspectives de développement de son utilisation dans l'industrie automobile sont importantes. La figure 1 regroupe les différentes utilisations du gaz naturel [6].

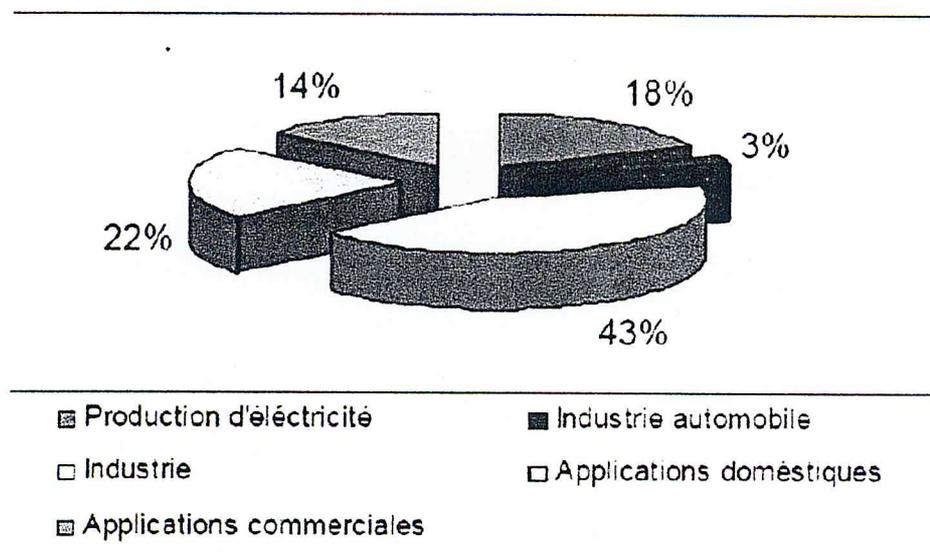
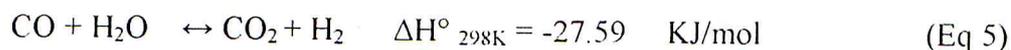
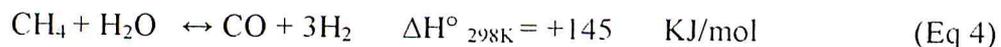


Figure 1 : Différents secteurs d'utilisation du gaz naturel en 2005.

II. Production d'hydrogène à partir du méthane

L'hydrogène H_2 est obtenu principalement à partir du méthane selon le procédé industriel de vaporeformage du méthane qui consiste à faire réagir le méthane avec la vapeur d'eau sous l'action d'un catalyseur. La réaction du méthane avec l'eau, permet d'obtenir le gaz de synthèse selon deux réactions: la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit CO et H_2 (Eq 4), la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre CO et H_2O (Eq 5).



Ces réactions conduisent à un mélange de gaz riche en hydrogène H_2/CO supérieur ou égal à 3.

La figure 2 représente la production d'hydrogène selon le procédé de vaporeformage.

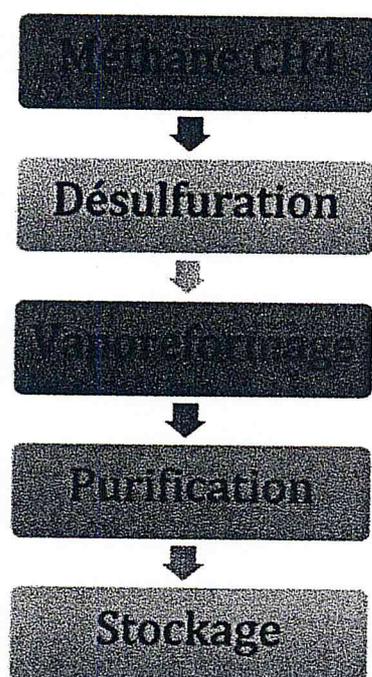


Figure 2 : Etape de production d'hydrogène à partir du méthane

III. Matériaux solides de vaporeformage du méthane

Les matériaux solides utilisés en reformage du méthane sont à base des éléments du groupe VIII_B (Ni, Rh, Pt, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'osmium. Ces métaux sont connus comme étant plus actifs et sélectifs vis-à-vis de la réaction du reformage du méthane à la vapeur d'eau [7,8].

Bien que les métaux nobles présentent une meilleure activité pour la réaction de vaporeformage du méthane, l'utilisation de ces métaux reste limitée à cause de leur coût trop élevé. Le nickel reste par excellence le solide le plus approprié dans les réactions de

reformage du méthane pour son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et son coût relativement plus bas [9].

Toutefois, le problème majeur des solides à base de nickel est le dépôt de coke, qui influence négativement sur les performances de la réaction entraînant une désactivation rapide du système solide.

IV. Critères de choix de matériaux solides

Le choix d'un matériau pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

- *L'activité*

La présence d'un matériau catalytique a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction. L'activité d'un système solide dépend de plusieurs facteurs: sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

- *La sélectivité*

On définit la sélectivité comme étant l'aptitude d'un matériau à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

- *La stabilité*

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de sa mise en œuvre et de sa régénération.

V. Paramètres influençant les propriétés des systèmes solides

V.1 Influence de la nature du métal

L'influence de la nature du métal (phase active du système catalytique) sur la formation de carbone en reformage du méthane a été étudiée par Nurunnabi et coll. [10-11].

Il a été établi que le Ni et le Pd sont des métaux qui conduisent à la formation du coke, alors que les métaux Ir, Pt, Rh et Ru ne présentaient, dans les conditions du test, aucun dépôt notable de carbone.

V.2 Effet de l'ajout d'un métal actif (promoteur)

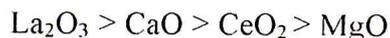
Pour obtenir des propriétés catalytiques satisfaisantes, il pourra être nécessaire de mélanger en proportions variables deux ou plusieurs composés (on a une coactivation). Une augmentation importante de l'activité de certains solides pourra être produite par l'adjonction de composés en très faibles proportions qui ne possèdent eux-mêmes aucune activité propre: ces corps sont appelés promoteurs. Ils peuvent être des composés fixés seulement en surface par combinaison chimique, mais le plus souvent l'état sous lequel ils sont liés au matériau de base ne pourra être précisé.

Beaucoup de recherches se sont focalisées sur l'étude de l'effet des ajouts métalliques sur les catalyseurs basique NiO/Al₂O₃ dans les réactions de reformage du méthane à la vapeur d'eau [12].

En augmentant l'activité catalytique et la sélectivité, le promoteur peut également augmenter la durée de vie du catalyseur. Certains auteurs proposent de diviser les promoteurs en deux classes :

- **Les promoteurs texturaux** : n'agissent pas sur l'activité intrinsèque du catalyseur mais permettent d'obtenir des solides possédant une grande aire spécifique
- **Les promoteurs structuraux** : agissent directement sur l'activité intrinsèque du catalyseur en modifiant sa structure électronique [13].

Wang et coll. [14] ont constaté que l'effet des oxydes métalliques La_2O_3 , CaO , CeO_2 , MgO sur la suppression de la désactivation des solides à base de Ni à 1023°K est dans l'ordre suivant :



L'adjonction de métaux alcalino-terreux et les oxydes de terres rares aux matériaux monométalliques à base de Ni semble être très efficace pour augmenter la résistance au phénomène de dépôt de coke [15-16] ce qui suggère la possibilité d'améliorer leurs performances métalliques.

V.3 Effet du précurseur

Les précurseurs utilisés dans la préparation des catalyseurs jouent un rôle important dans leur comportement catalytique [17].

Généralement, les précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs à base de nickel sont à base de nitrates et de chlorures.

VI. Désactivation des solides à base de nickel

L'un des problèmes les plus importants dans la vie d'un système solide donné est sa perte d'activité et/ou de sélectivité avec le temps. Ce phénomène est plus connu sous le nom de désactivation [18]. La désactivation des solides est un problème majeur dans le processus industriel. Sur le plan économique, la désactivation d'un catalyseur nécessite souvent son remplacement par un autre catalyseur. Généralement, la désactivation des solides de vaporeformage du méthane est assimilée à la diminution de la surface active [19,20]. Cette diminution peut être assimilée la diminution des sites actifs par déposition des espèces carbonées à la surface du matériau solide.

VI.1 Dépôt de coke

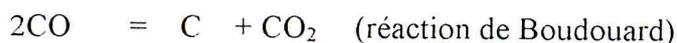
La réaction catalytique de vaporeformage du méthane est souvent accompagnée de réactions secondaires se produisant à la surface du solide menant à la formation des résidus carbonés, désignés sous le nom de coke ou de carbone. Les dépôts de coke peuvent désactiver totalement le catalyseur par recouvrement des sites actifs, ou par blocage des pores.

Les deux principales réactions responsables de l'accumulation de carbone à la surface du solide dans la réaction de vaporeformage du méthane sont :

- Le craquage du méthane (décomposition) [21]



- La dismutation du monoxyde de carbone [22]



La quantité de carbone formé ainsi que sa nature dépendent de plusieurs paramètres notamment la nature du métal.

Profeti et coll. ont montré que les solides à base de nickel dopés avec des faibles teneurs en métaux nobles (Ir, Pt, Rh et Ru) permettaient de limiter la formation de carbone en réaction de reformage. [23].

Par ailleurs, l'addition d'un métal noble, en faible teneur (0,3%), stabilise les sites actifs de Ni empêchant ainsi la formation du coke sur la surface du solide. A l'influence de la nature du métal sur la formation de carbone, s'ajoute l'effet de la taille des particules métalliques. Plus la taille des particules est importante, plus le dépôt de carbone est favorisé.

Actuellement, l'élimination du phénomène de dépôt de coke constitue un challenge et de nombreux travaux visent à innover dans la synthèse de matériaux catalytiques mono ou bimétalliques afin de limiter les problèmes de désactivation par dépôt de carbone.

Références bibliographiques

- [1] International Energy Agency, World energy outlook, Paris (France) (2000).
- [2] J. A. Labinger et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.* 91(1987)2682.
- [3] J. H. Lunsford, *Catal Today*. 63,2-4 (2000) 165.
- [4] *Oil and Gas journal*. Vol. 102, n°47, Worldwide Report, 2004.
- [5] E. Alvarez-Ayuso, H. W. Nugteren, *Wat Res.* 99 (2001) 2534.
- [6] Statistical Review of Worldener, [http://www.bpamoco.com/worldenergy/\(juin2005\)](http://www.bpamoco.com/worldenergy/(juin2005)).
- [7] Trimm D.L., Onsan Z.I., *Catalysis Review*. 43 (2001)31.
- [8] BP, Statistical Review of World Energy 2007.
- [9] P.D.F. Vennon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, *Catal.Lett.* 13(1992)417.
- [10] Nurunnabi M., Mukainakano Y., Kado S., Li B., Kunimori K., Suzuki K., Fujimoto K-I, Tomishige K., *Applied Catalysis A: General*. 299 (2006)145.
- [11] Nurunnabi M., Mukainakano Y., Kado S., Miyao T., Naito S., Okumura K., Kunimori K., Tomishige K., *Applied Catalysis A: General*. 325 (2007)154.
- [12].A. Gel Tero. Ruiz, I. Rodriguez-Rmos et A. Seplveda, *I.Chem.Soc. Comm* 19 (1993) 487
- [13] S.E. Chitour, *Chimie des surfaces-Introduction à la Catalyse*. (1981) 73.
- [14] Y. Wang, L. Yang, Wang, Z. Zhang, G. Ruan et S. Han, *React. Kenet. Catal. Lett.* Vol 68, No. 2, (1999) 183.
- [15] J.R. Rostrup-Nielsen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*;36 (1988) 73.
- [16] J.A. Leacher, J.H. Better, W Hally, W. Niessen, K. Seshan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 111.
- [17] S. Wang, G.Q.Lu, *Appl. Catal. A : Gen.* 169 (1998) 271.
- [18] P.Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today*. 52(1999) 165.
- [19] N. R. Udengaard, J. H. B. Hansen, D. C. Hanson, J. A. Stal, *Oil and Gas*, 90 (1992) 62.

[20] V. A. Tipouriar, A.M. Estathiou, Z. L. Zhang et X. E. Verykios, *Catal. Today*, 21 (1994) 579

[21] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche, M.M. Bettahar , J. Belloni, J.L. Marignier. *Rad Phys.Chem.* 74 (2005) 185-200.

[22] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* 21 (1994) 571-578.

[23] Profeti L.P.R., Ticianelli E.A., Assaf E.M., *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 5049.

Chapitre II
Préparation
et caractérisations
des matériaux

I. Introduction

Nous avons préparé des systèmes solides à base de nickel combiné avec des adjuvants activateurs tels que : Mg, Co, Cu, La et Ag.

II. Préparation des solides catalytiques

La préparation d'un système solide passe généralement par les étapes suivantes :

- Mise en solution d'un sel précurseur
- Séchage
- Calcination

II. 1 Mise en solution d'un sel précurseur

Cette étape consiste à dissoudre le sel précurseur généralement les nitrates dans une solution aqueuse, le mélange obtenu est chauffé à 80°C jusqu'à la formation de gel.

II. 2 Séchage

Le gel est séché à l'étuve thermostatée pendant une nuit à 50°C.

II. 3 Calcination

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage. Elle consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde et éliminer les molécules de nitrates sous forme de vapeurs rousses correspondants l'évaporation de NO_x ainsi que les traces d'eau. La calcination a été effectuée à 700°C pendant 2h avec une vitesse de 5°C/min.

III. Préparation des matériaux

III. 1 choix des précurseurs et des solutions

Pour la préparation de nos matériaux, nous avons utilisé les réactifs suivants :

- Précurseurs métalliques :
 - Nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.
 - Nitrate de magnésium hexa hydraté $\text{Mg}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.
 - Nitrate de cobalt hexa hydraté $\text{Co}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.
 - Nitrate de cuivre hexa hydraté $\text{Cu}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.
 - Nitrate de lanthane hexa hydraté $\text{La}(\text{NiO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$.
 - Nitrate d'argent hexa hydraté $\text{Ag}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$
- Solutions utilisées :
 - Eau distillée

III. 2 Propriétés physiques des nitrates utilisés

Le tableau 1 représente quelques propriétés physiques des différents nitrates de Mg, Co, Cu, Ni, Ag et La utilisés.

Tableau 1 : Propriétés physiques des différents nitrates sels précurseurs utilisés.

Sel précurseur	Propriétés physiques
Nitrate de nickel $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{N}^+ - \text{O}^- \end{array} \right]_2 \left[\text{Ni}^{2+} \right] 6\text{H}_2\text{O}$ 	Couleur : verte Formule brute : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Masse molaire : 182,703 g/mol T° de fusion : 56,7 °C ; T° formation : 350-450°C
Nitrate de magnésium $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{N}^+ - \text{O}^- \end{array} \right]_2 \left[\text{Mg}^{2+} \right] 6\text{H}_2\text{O}$ 	Couleur : blanche neige Formule brute : $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Masse molaire : 148,3148 g/mol T° fusion : 89 °C ; T° formation : 300°C
Nitrate de cobalt $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{N}^+ - \text{O}^- \end{array} \text{Co}^{2+} 6\text{H}_2\text{O}$ 	Couleur : rouge brique Formule brute : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Masse molaire : 191,034 g/mol T° de fusion : 55°C ; T° formation : 300°C
Nitrate de cuivre $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{N}^+ - \text{O}^- \end{array} \right]_2 \left[\text{Cu}^{2+} \right] 6\text{H}_2\text{O}$ 	Couleur : bleu verte Formule brute : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Masse molaire : 295,65g/mol T° fusion : 114,5°C ; T° Formation : 200-400°C
Nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 	Couleur : blanche neige Formule brute : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Masse molaire : 433,01g/mol T° fusion : 40°C ; T° formation : 280-350°C
Nitrate d'argent $\text{Ag}^+ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{N}^+ - \text{O}^- \end{array} \right] 6\text{H}_2\text{O}$ 	Couleur : blanche argent Formule brute : $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Masse molaire : 169,8731g/mol T° fusion : 212 °C , T° formation : 400°C

VI. Description des étapes de préparation

VI. 1 Préparation du solide monométallique NiO

Nous avons dissous 2g de $\text{Ni}(\text{NiO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 10ml d'eau distillée. La solution aqueuse obtenue a été mise sous agitation magnétique jusqu'à dissolution totale du sel. Cette étape est suivie d'une évaporation à sec jusqu'à obtention d'un gel. Pour parfaire le séchage, nous avons placé le gel résultant à l'étuve thermostatée à 50°C pendant une nuit puis calciné à 700°C puis un palier de 2 heures avec une vitesse de 5°C/min. On obtient l'oxyde monométallique NiO. Ce matériau nous servira comme base de travail pour la suite de notre travail dans la série des solides Ni-Métal (Nickel-promoteur). La figure 1 représente le mode opératoire de la synthèse du matériau NiO.

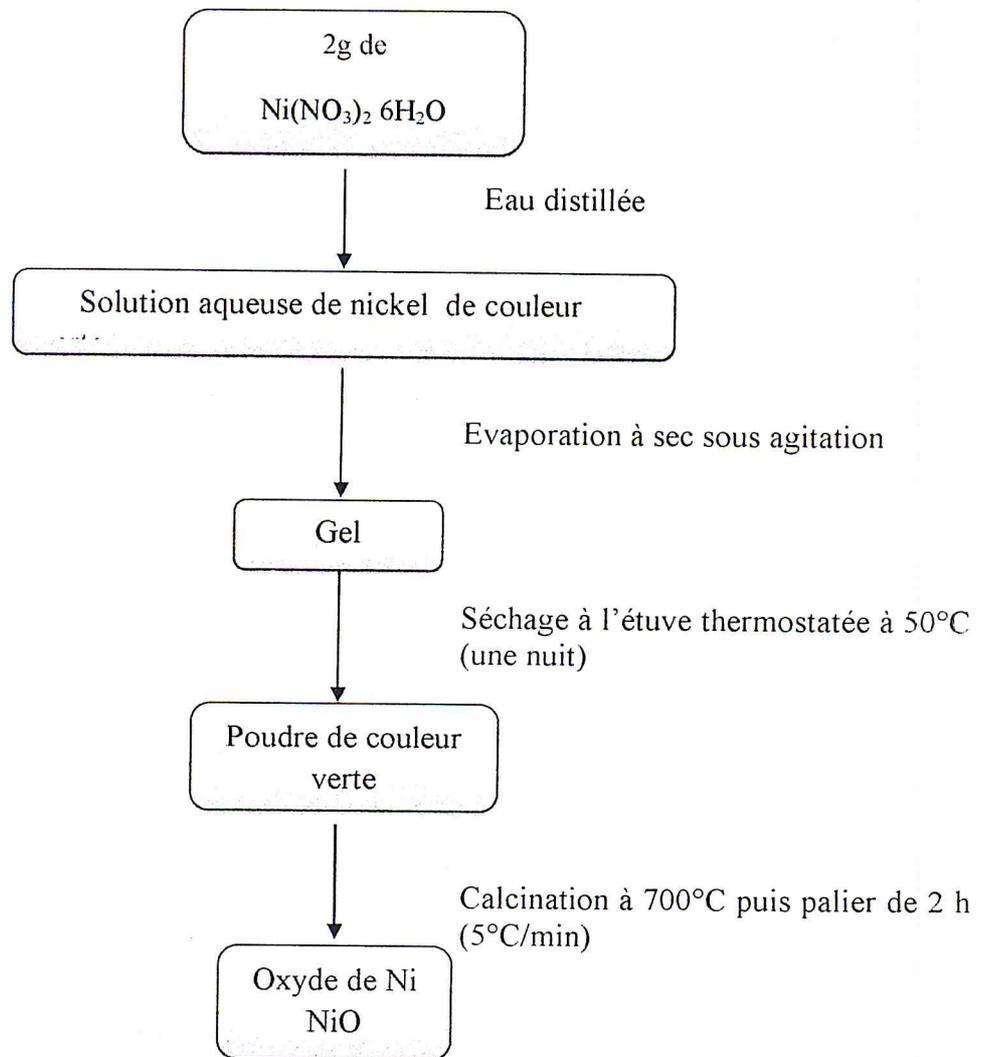


Figure 1: Protocole opératoire de la synthèse du solide NiO

VI. 2 Préparation des solides bimétalliques Ni-M (M= Mg, Co, Cu, La, Ag)

Pour la préparation de nos solides Ni-M, nous avons utilisé le protocole opératoire suivant :

Nous avons préparé séparément deux solutions aqueuses des sels métalliques de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M= Mg, Co, Cu, Ag) ou $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M= La). Les deux solutions ainsi obtenues ont été ensuite mélangées puis mises à évaporation à sec jusqu'à obtention d'un gel. Pour parfaire le séchage, le gel résultant a été placé à l'étuve thermostatée à 50°C pendant une nuit puis calciné à 700°C avec une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ puis un palier de 2 heures. On obtient l'oxyde bimétallique Ni-Mg

A titre d'illustration, nous représentons dans la Figure 2, le mode opératoire de préparation du solide NiO-MgO.

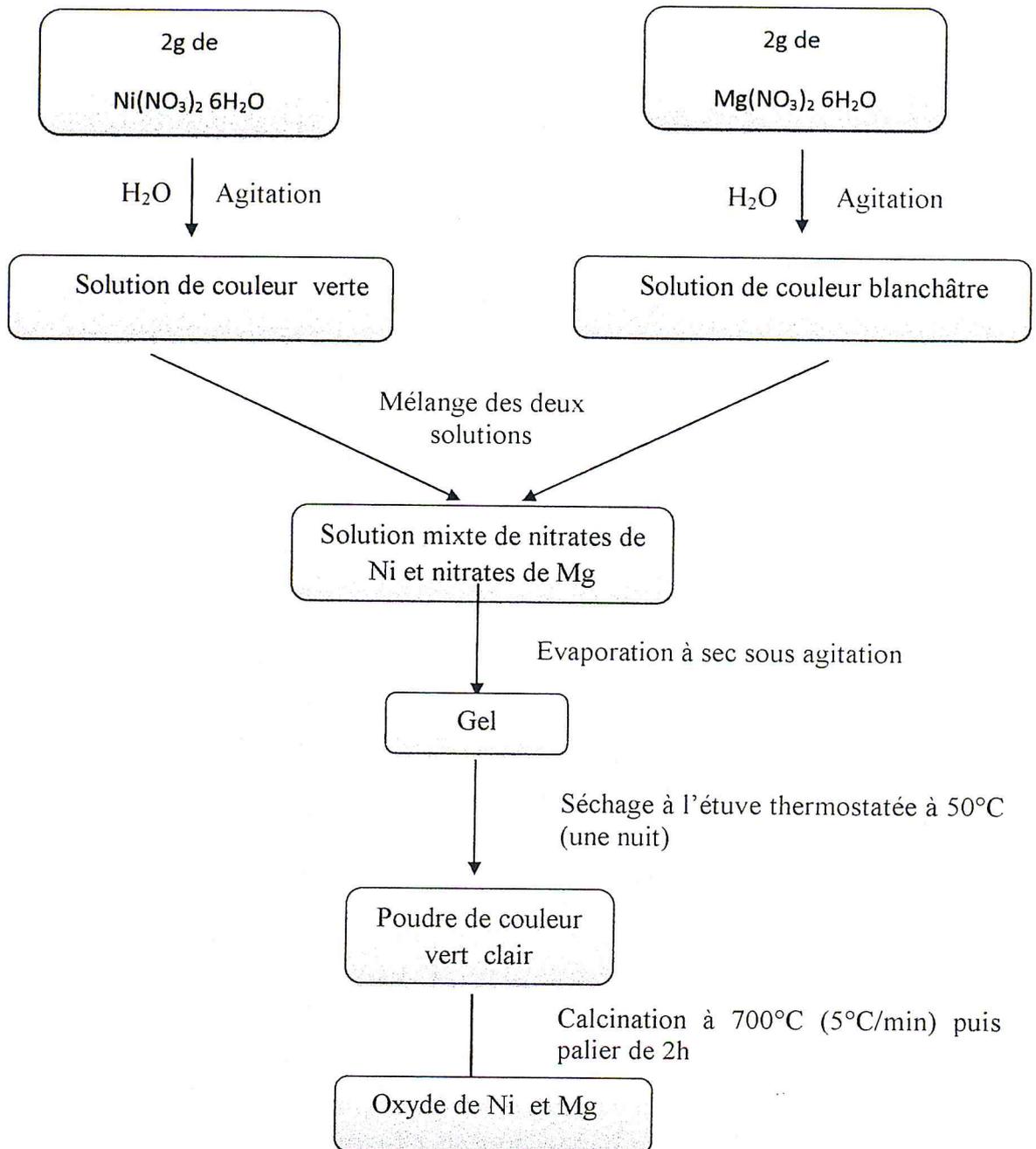


Figure 2: Protocole opératoire de la synthèse du solide Ni-Mg

Pour le reste des solides à base de nickel Ni-M (M= Co, Cu, La et Ag), nous avons utilisé le même protocole opératoire.

V. Caractérisations physiques des matériaux Ni-M

Nous avons caractérisé nos solides par différentes techniques physiques d'analyses telles que :

- 1) Analyse Thermogravimétrique (TG-TD)
- 2) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)
- 3) Diffraction des Rayons X (DRX)
- 4) Taille des particules selon la formule empirique de Debye-Scherrer
- 5) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

VI. 1 Analyse Thermogravimétrique des gels mono et bimétallique obtenus avant calcination (TG-TD)

Une analyse thermogravimétrique (TG-TD) a été effectuée sur les gels obtenus des différents solides obtenus. Cette technique expérimentale permet de mesurer les variations de masse que subit un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température contrôlée.

L'analyse thermogravimétrique (TG-TD) a été réalisée sous flux d'azote avec une vitesse en montée en température de 5°C/min de l'ambiante à 600°C. Les thermogrammes obtenus sont illustrés par les figures 3, 4, 5, 6, 7 et 8.

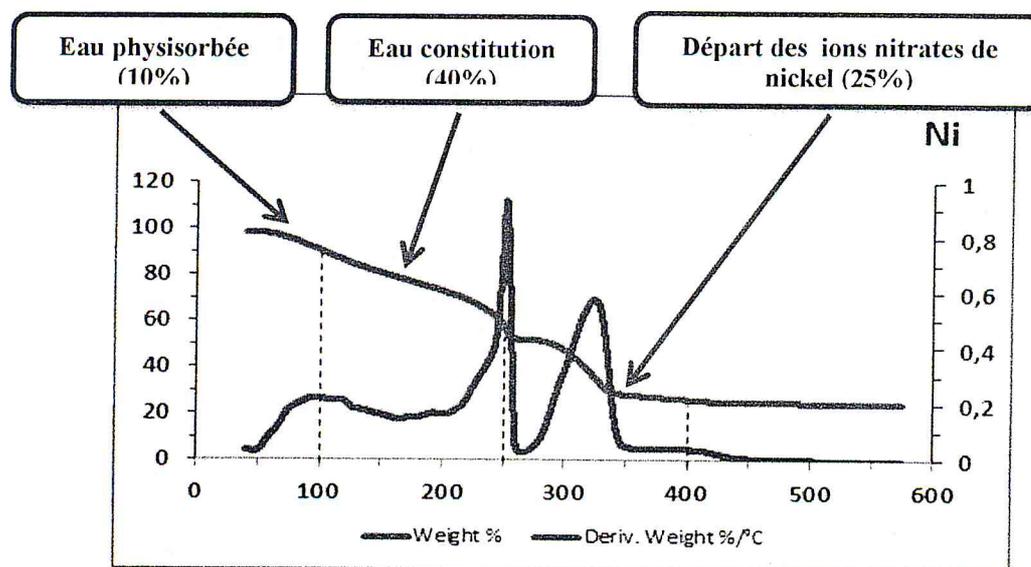


Figure 3 : Courbe ATG du gel de Ni.

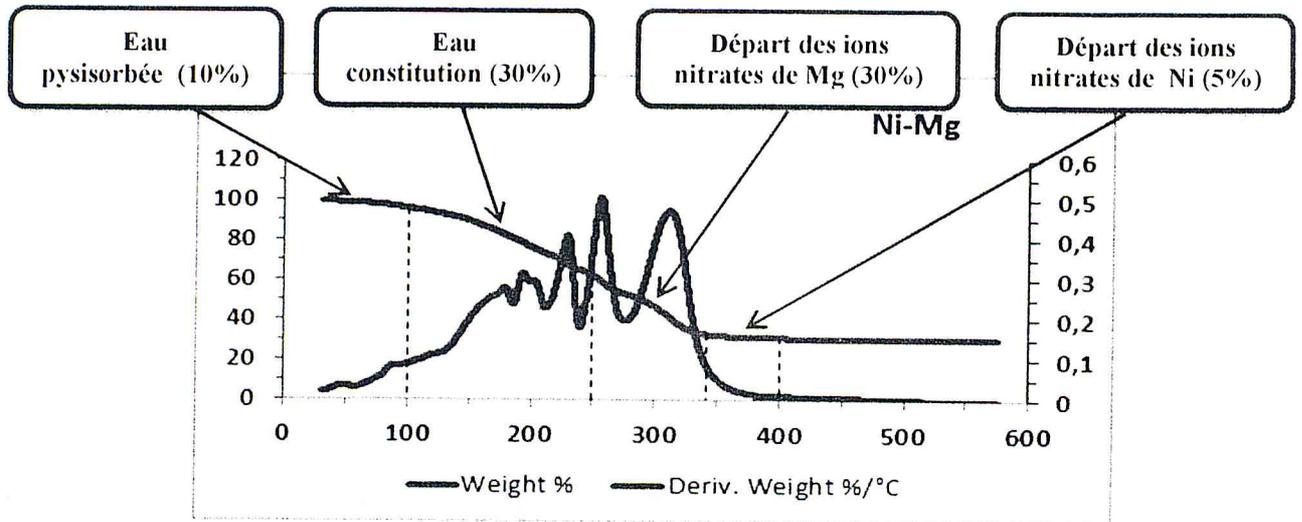


Figure 5 : Courbe ATG du gel Ni-Co

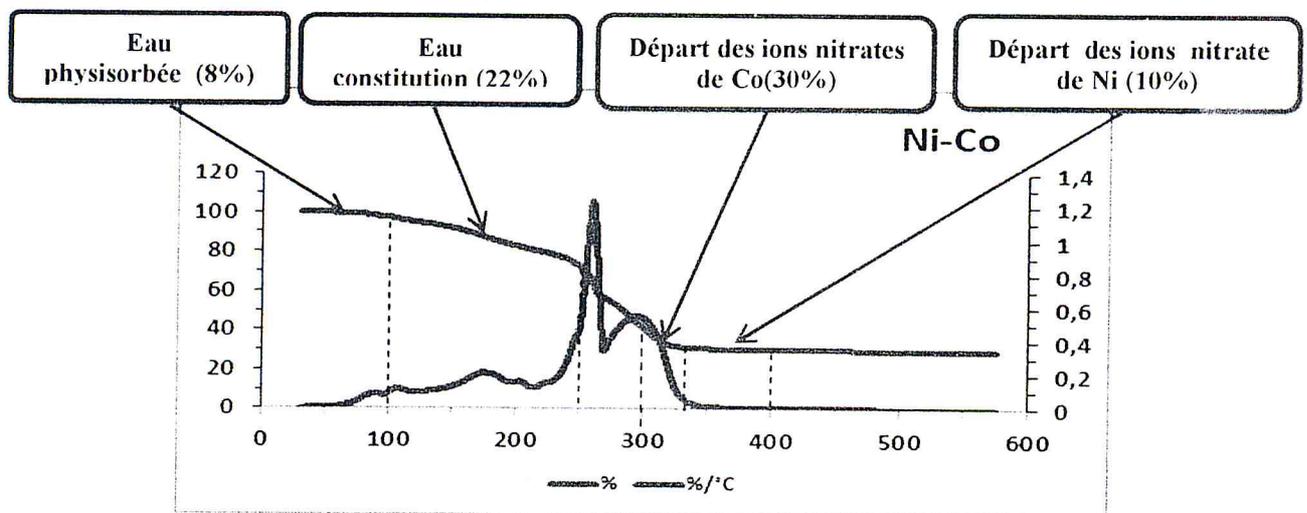


Figure 4 : Courbe ATG du gel Ni-Mg

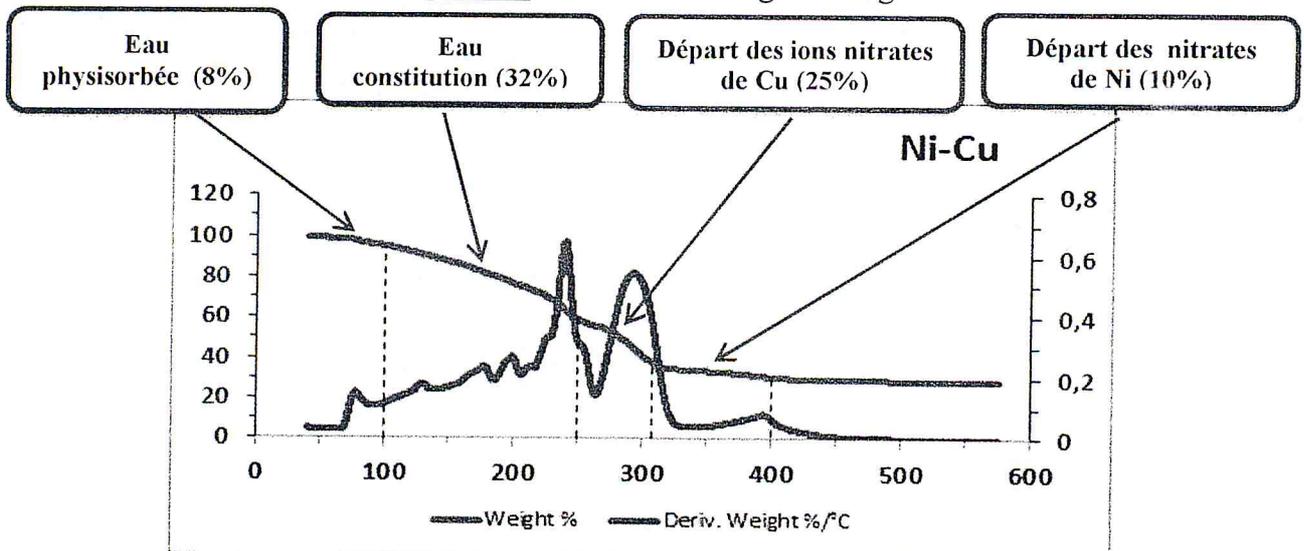


Figure 6 : Courbe ATG du gel Ni-Cu

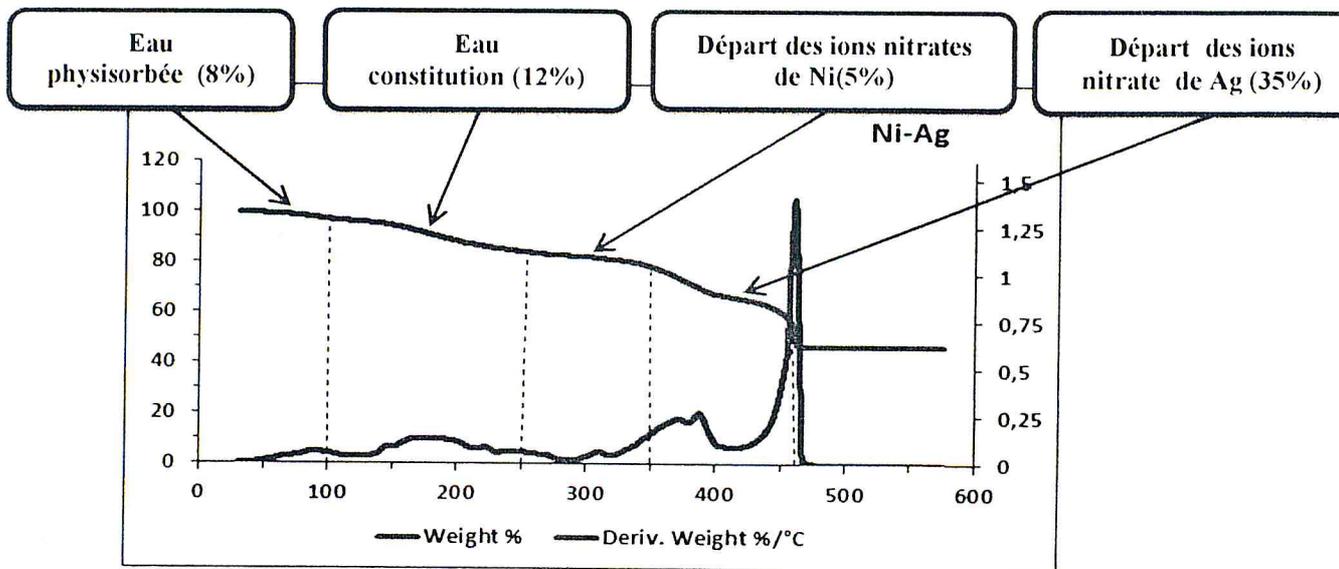


Figure 7: Courbe ATG du gel Ni-Ag

VI. 1.1 ATG du gel Ni

L'analyse thermogravimétrique du gel de nickel monométallique (Figure 3) considéré comme référence de travail présente trois pertes de masse:

- Une première perte de masse progressive de 10%, est enregistrée entre 40 et 100°C Elle correspond à l'élimination de l'eau physisorbée.
- De 100 à 250°C, le départ de l'eau de constitution se fait d'une façon progressive avec une perte de masse de 40%.
- Dans l'intervalle de température 250-400°C, l'analyse thermogravimétrique enregistre une perte de 25% et qui serait liée au départ des ions nitrates de nickel lors de la calcination conduisant ainsi à la formation d'un oxyde.
- La perte de masse devient constante au-delà de 400°C traduisant une décomposition totale du gel de nickel sous forme d'oxyde.

D'une manière générale, les courbes thermogravimétriques obtenues pour l'ensemble des gels bimétalliques Ni-M présentent un profil similaire avec quatre étapes pertes de masse.

VI. 1.2 ATG du gel Ni-Mg

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique obtenus pour le gel bimétallique Ni-Mg sont représentés dans la figure 4.

- De l'ambiante à 100°C, une perte de masse de 10% est enregistrée. Elle correspond à l'élimination de l'eau physisorbée.
- De 100 à 250°C, le départ de l'eau de constitution se fait d'une façon progressive avec une perte de masse de 30%.
- Dans l'intervalle de température 250-330°C, une perte de masse progressive de 30% est enregistrée. Elle serait liée au début du départ des ions nitrates de magnésium.
- Une perte progressive de 5% est enregistrée entre 330 et 400°C liée au départ des ions nitrates de nickel.
- Au-delà de 400°C, la perte de masse devient constante et le palier observé correspond à la décomposition des gels sous forme d'oxydes de magnésium et de nickel.

VI. 1.3 ATG du gel Ni-Co

La courbe de thermogravimétrie obtenue avec le gel mixte Ni-Co est représentée dans la figure 5.

- Une première perte de masse progressive est observée entre 30 et 100°C de 8%. Elle correspond à l'élimination de l'eau physisorbée.
- De 100 à 250°C, le départ de l'eau de constitution se fait d'une façon progressive avec une perte de masse de 22%.
- Dans l'intervalle de température 250-300°C, on remarque une perte de masse progressive de 30% et qui serait attribuée au début de dégradation des ions nitrates de cobalt.
- Une perte de masse brutale de 10% est observée entre 300 et 340°C. Elle correspondrait au départ des ions nitrates de nickel.
- A partir de 400°C, aucune perte de masse n'est observée ; ce résultat indique une décomposition totale des gels sous forme d'oxyde de cobalt et de nickel.

VI. 1.4 ATG du gel Ni-Cu

La courbe de thermogravimétrie obtenue avec le gel bimétallique Ni-Cu est représentée dans la figure 6.

- Une perte de 8% attribuée au départ de l'eau physisorbée est observée entre 40 et 100°C.
- De 100 à 250°C, on remarque le départ de l'eau de constitution qui se fait d'une manière progressive avec une perte de masse de 32%.
- Entre 250 et 310°C, une perte de masse brutale de 25% est observée. Elle serait certainement liée au départ des nitrates de cuivre et le début du départ des nitrates de nickel.
- Entre 310 et 400°C, on note le départ des nitrates de nickel restants d'une façon très progressive avec un pourcentage de 10%.
- La perte de masse devient constante au-delà de 400°C traduisant la formation finale des oxydes de cuivre et de nickel.

VI. 1.5 ATG du gel Ni-Ag

La courbe de thermogravimétrie du gel mixte Ni-Ag obtenue est illustrée par la figure 7.

- L'analyse montre ainsi une première perte de masse progressive entre 30 et 100°C de 8%, et qui correspond à l'élimination de l'eau physisorbée.
- De 100 à 250°C le départ de l'eau de constitution se fait d'une façon progressive avec une perte de masse de 12%.
- Dans l'intervalle de température 250-350°C, une perte de masse progressive puis brutale de 5% est liée au départ des ions nitrate de nickel.
- Une perte brutale de 35% est enregistrée entre 350 et 460°C liée au départ des ions nitrates d'argent.
- Au-delà de 460°C, on note la formation des oxydes de nickel et d'argent.

VI. 2 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FITR) des solides Ni et Ni-M (M= Co, Cu, La et Ag) calcinés à 700°C

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Dans la chimie du solide, cette technique permet d'identifier les groupes structuraux à la surface du solide. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier de type JASCO-FTIR 4100. Les échantillons ont été pastillés avec du KBr anhydre à raison de 0.001 g d'échantillon pour 0.25 g KBr.

Les spectres IR obtenus pour quelques matériaux sont consignés dans les figures suivantes 8, 9 et 10.

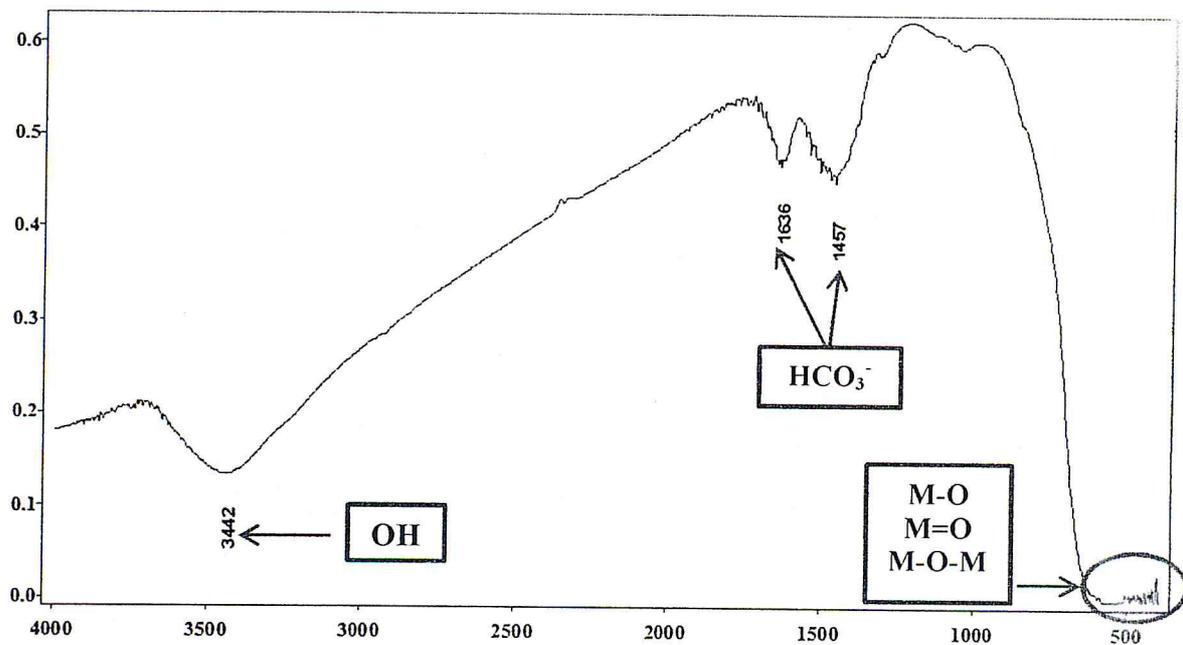
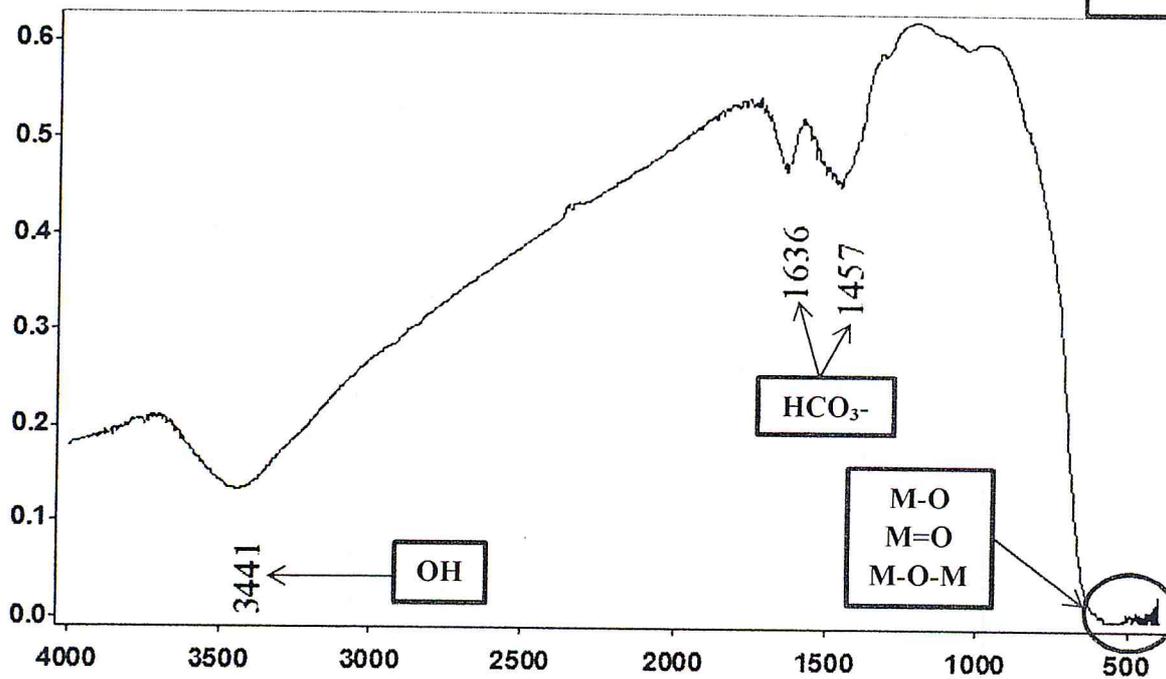
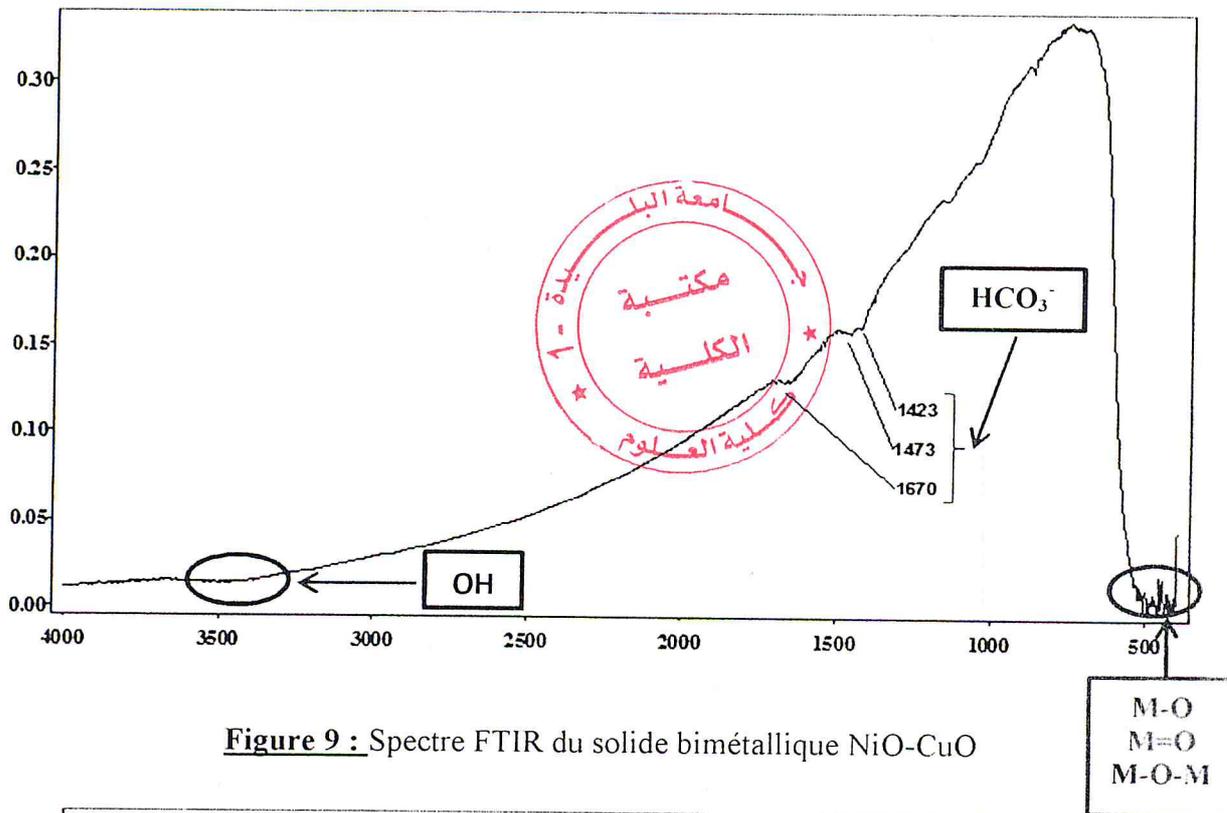


Figure 8 : Spectre FTIR du solide bimétallique NiO-MgO



Comme attendu, des spectres similaires ont été obtenus pour l'ensemble des échantillons.

D'une façon générale, on observe sur l'ensemble des spectres les bandes suivantes:

- Une bande large de vibration apparaît vers $3441-3442\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH) pour les solides bimétalliques Ni-Mg et Ni-Ag. Elle apparaît sous forme d'un petit épaulement dans le cas du solide bimétallique Ni-Cu.
- Des bandes situées aux environ de $1636-1457\text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air.
- Les vibrations aux longueurs d'ondes apparaissant entre 500 et 700 cm^{-1} seraient attribuables aux élongations de liaison M-O, M=O, M-O-M.

Le tableau 2 représente les principales bandes de vibration caractéristiques obtenues avec les matériaux Ni-M (M= Mg, Cu et Ag).

Tableau 2 : principales bandes caractéristiques de l'IR pour Ni-M(M= Mg, Cu et Ag)

Fonction	Bandes d'absorption (cm^{-1})
OH	3441-3442
HCO_3^-	1636-1473
M-O; M=O; M-O-M (M : Mg, Cu, Ag)	500-700

VI. 3 Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux mono et bimétalliques

Afin d'identifier les phases cristallines de nos solides après calcination, nous avons effectué une analyse par DRX. L'appareil utilisé est de type BRUKER DE PHASER D2.

Les diffractogrammes RX obtenus sont représentés sur les figures suivantes :

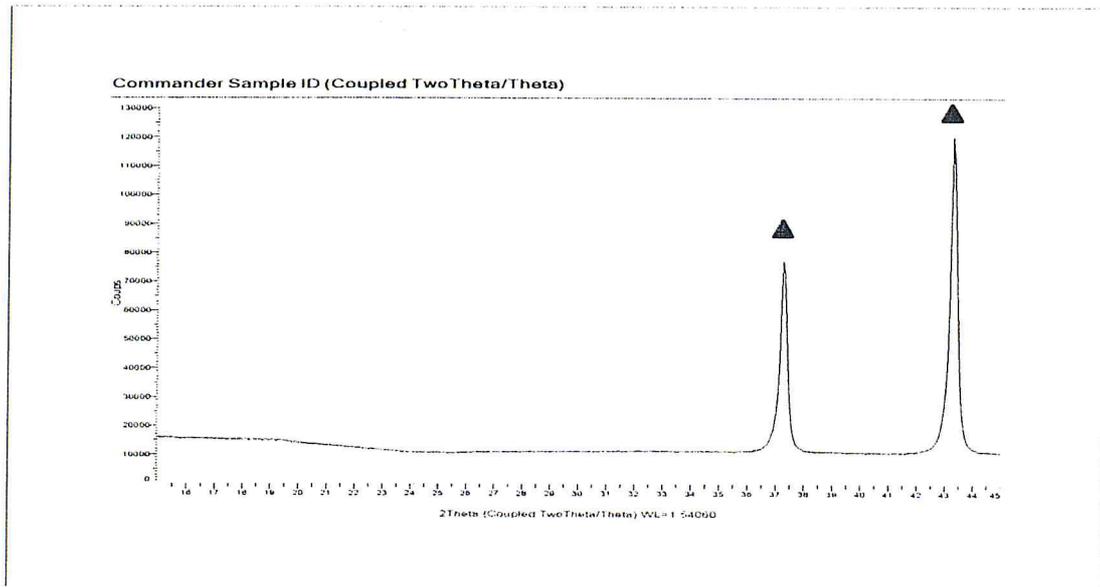


Figure 11 : spectre DRX de NiO

NiO ▲

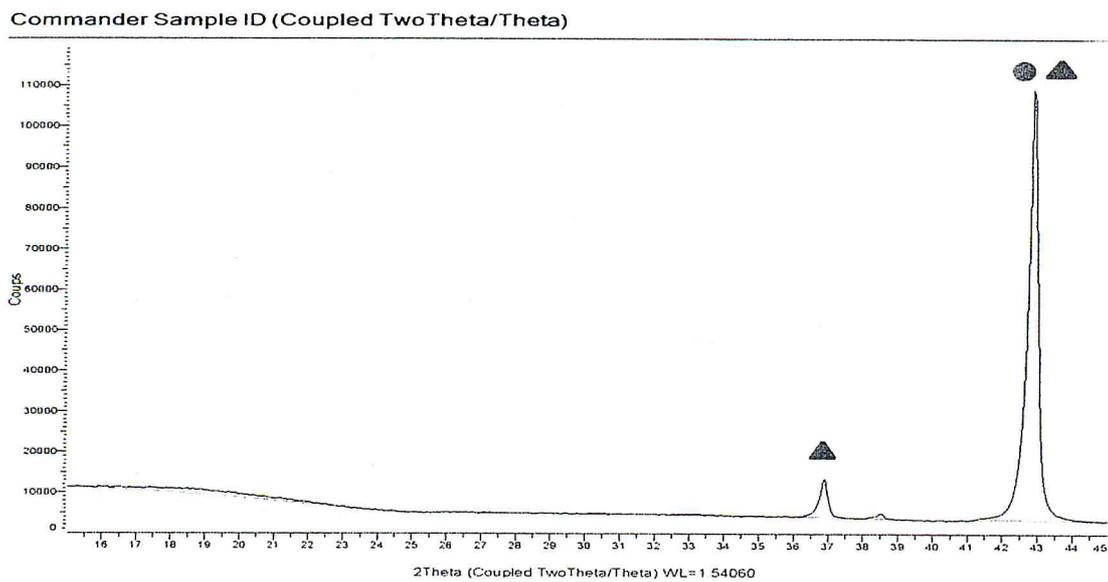


Figure 12 : Spectre DRX de NiO-MgO

MgO ● NiO ▲

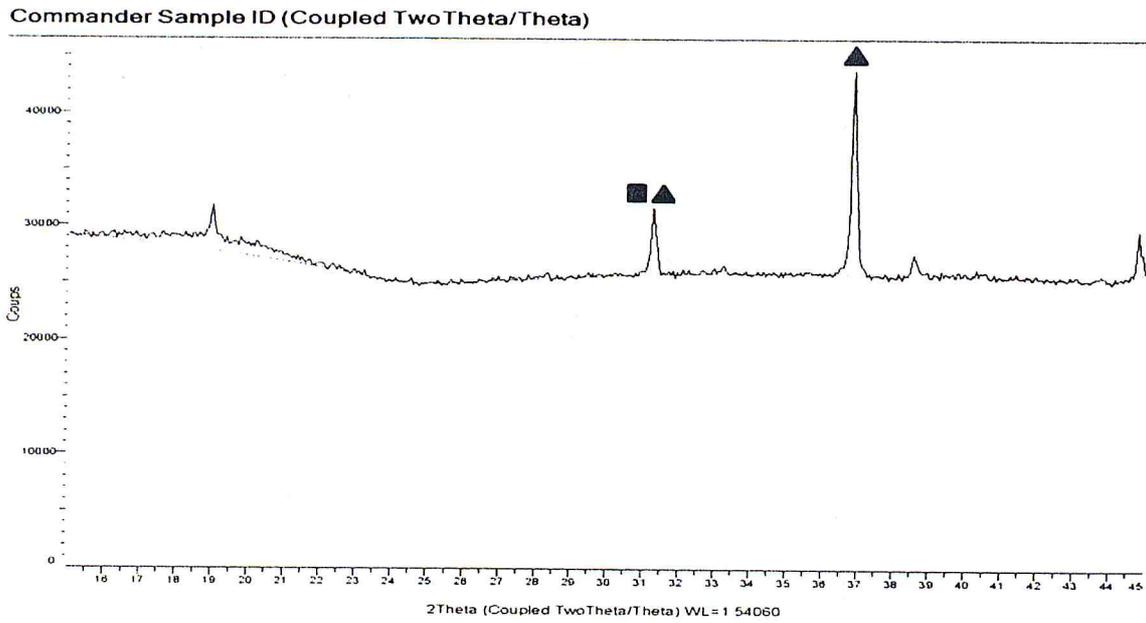


Figure 13 : Spectre DRX de NiO-CoO

CoO  NiO 

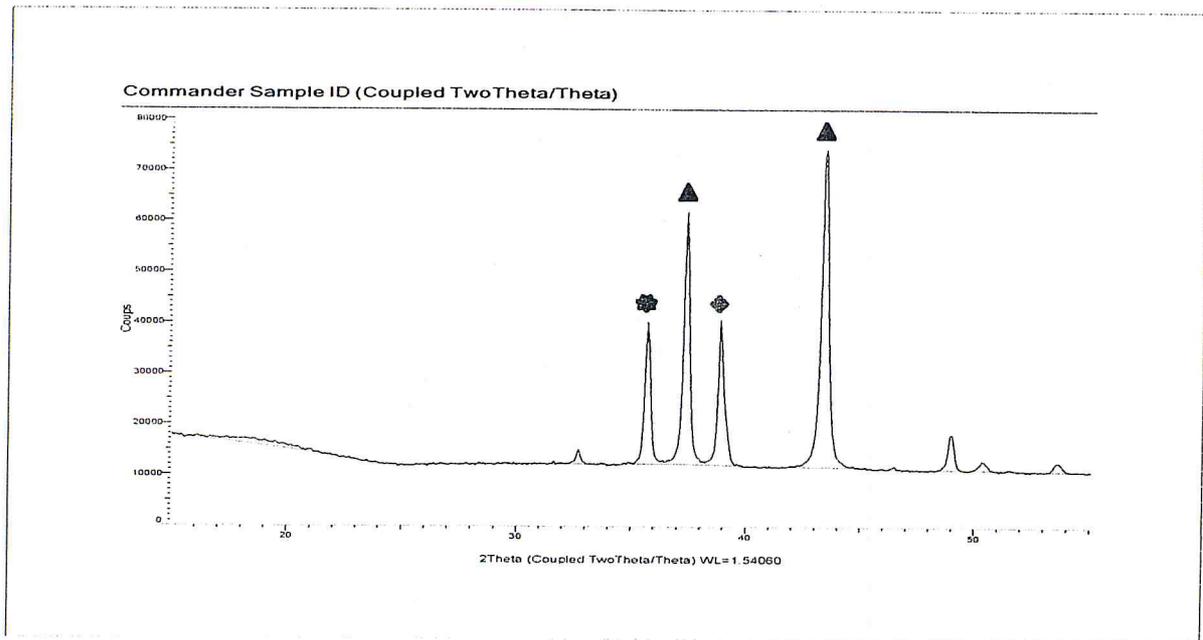


Figure 14 : Spectre DRX de NiO-CuO

CuO  Cu₂O  NiO 

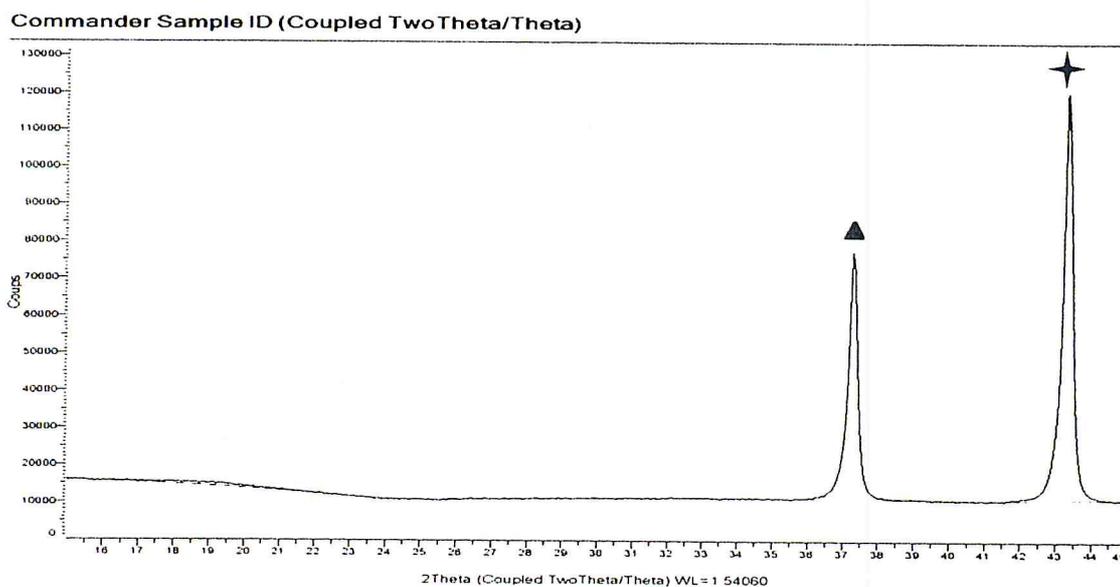


Figure 15 : Spectre DRX de NiO-AgO

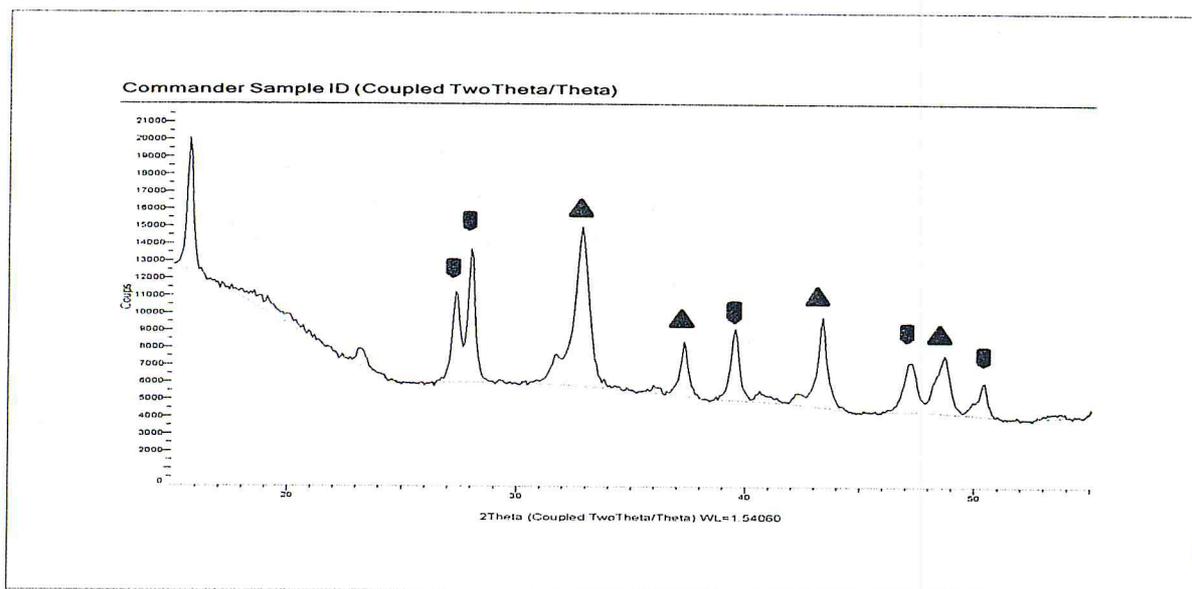
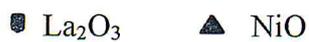


Figure 16 : Spectre DRX de NiO-LaO



Les positions et les intensités des raies de diffractions observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

Les différents diffractogrammes obtenus ont mis en évidence outre la phase NiO présentes dans le solide monométallique à base de nickel, l'existence des phases MgO, CoO, CuO ; Cu₂O et Ag₂O respectivement pour les solides bimétalliques Ni-M (M= Mg, Co, Cu et Ag).

Le tableau 3 représente les phases identifiées dans les différents matériaux mono et bimétalliques Ni-M (M= Mg, Co, Cu, La et Ag).

Tableaux 3 : Phases cristallines identifiées dans les matériaux.

Phases identifiées	Matériau NiO-MO
NiO	2θ= 37°-37.5°- 43°- 43.5°- 44.5°-50.5°
MgO	2θ= 37°- 43°
CoO	2θ= 37°
CuO	2θ= 32.4°-39°
Cu ₂ O	2θ= 35.5°
La ₂ O ₃	2θ= 37.5°-38°- 40°- 47°-50.5°
Ag ₂ O	2θ= 43°

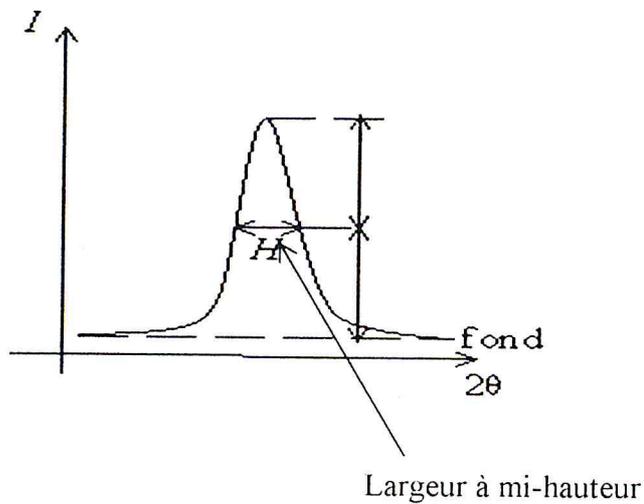
VI. 4 Estimation de la taille des cristallites de Ni-O et M-O (M= Mg, Co, Cu, La et Ag)

La taille du cristallite **D** a été estimée à partir de la largeur du pic (β) le plus intense du spectre DRX, selon la formule empirique de Debye-Scherrer :

$$D = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

θ : correspond à l'angle de diffraction du spectre le plus intense.

β (rad) : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.



λ : longueur d'onde du rayonnement en Å

$$\lambda = 1.54178 \text{Å} : \text{anticathode en cuivre.}$$

Les positions et les intensités raies de diffractions observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

VI. 4. 1 Calcul de la taille du cristallite NiO

D représentent respectivement la taille du cristallite de NiO

$$D = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.2 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.2}{0.55} = 0.32^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \quad \Longrightarrow \quad \beta = 0.36 \times 0.0145 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43.3^\circ \implies \theta = 21.65^\circ$$

$$D = \frac{0.94 \times 1.5418}{5.2 \times 10^{-3} \times \cos 21.65} = 346 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{NiO}} = 346 \text{ \AA} = 34.6 \text{ nm}$$

Le tableau 4 récapitule la taille des particules de NiO.

Tableau 4 : Taille des cristallites de NiO

Cristallites	D (nm)
NiO	34.6

VI. 4.2 Calcul de la taille des cristallites de NiO et MgO du solide NiO-MgO

D1 et D2 représentent respectivement la taille des cristallites de NiO et MgO.

$$D1 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.18 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.18}{0.55} = 0.32^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \implies \beta = 0.32 \times 0.0145 = 4.74 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43^\circ \implies \theta = 21.5^\circ$$

$$D1 = \frac{0.94 \times 1.5418}{4.74 \times 10^{-3} \times \cos 21.5} = 348 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{NiO}} = 348 \text{ \AA} = 34.8 \text{ nm}$$

$$D2 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.21 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.21}{0.55} = 0.38^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \quad \Longrightarrow \quad \beta = 0.38 \times 0.0145 = 5.53 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43^\circ \quad \Longrightarrow \quad \theta = 21.5^\circ$$

$$D_2 = \frac{0.94 \times 1.5418}{45.53 \times 10^{-3} \times \cos 21.5} = 282 \text{ \AA}$$

$D_{\text{MgO}} = 282 \text{ \AA} = 28.2 \text{ nm}$

Le tableau 5 récapitule la taille des particules de NiO et MgO.

Tableau 5 : Taille des cristallites de NiO et MgO

Cristallites	D (nm)
NiO	34.8
MgO	28.2

VI. 4. 3 Calcul de la taille des cristallites de NiO et CoO du solide NiO-CoO

D1 et D2 représentent respectivement la taille des cristallites de NiO et CoO

$$D_1 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.17 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.17}{0.55} = 0.31^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \quad \Longrightarrow \quad \beta = 0.31 \times 0.0145 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43.3^\circ \quad \Longrightarrow \quad \theta = 21.65^\circ$$

$$D_1 = \frac{0.94 \times 1.5418}{4.5 \times 10^{-3} \times \cos 21.65} = 346 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{NiO}} = 346 \text{ \AA} = 34.6 \text{ nm}$$

$$D_2 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \quad \longrightarrow \quad 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \quad \longrightarrow \quad 0.16 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.16}{0.55} = 0.29^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \quad \Longrightarrow \quad \beta = 0.29 \times 0.0145 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43^\circ \quad \Longrightarrow \quad \theta = 21.5^\circ$$

$$d = \frac{0.94 \times 1.5418}{4.2 \times 10^{-3} \times \cos 21.5} = 371 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{CoO}} = 371 \text{ \AA} = 37.1 \text{ nm}$$

Le tableau 6 récapitule la taille des particules de NiO et CoO.

Tableau 6 : Taille des cristallites de NiO et CoO

Cristallites	D (nm)
NiO	34.6
CoO	37.1

VI. 4.4 Calcul de la taille des cristallites de NiO, CuO et Cu₂O du solide NiO-CuO

D1, D2 et D3 représentent respectivement la taille des cristallites de NiO, CuO et Cu₂O.

$$D1 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.18 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.18}{0.55} = 0.32^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \implies \beta = 0.32 \times 0.0145 = 4.74 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43.5^\circ \implies \theta = 21.75^\circ$$

$$D1 = \frac{0.94 \times 1.5418}{4.74 \times 10^{-3} \times \cos 21.75} = 329 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{NiO}} = 329 \text{ \AA} = 32.9 \text{ nm}$$

$$D2 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.21 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.21}{0.55} = 0.38^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \implies \beta = 0.38 \times 0.0145 = 5.51 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43^\circ \implies \theta = 21.5^\circ$$

$$d = \frac{0.94 \times 1.5418}{5.51 \times 10^{-3} \times \cos 21.5} = 282 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{CuO}} = 282 \text{ \AA} = 28.2 \text{ nm}$$

$$D_3 = 0.94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$l^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.19 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.19}{0.55} = 0.34^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \longrightarrow \beta = 0.34 \times 0.0145 = 4.93 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 35.5^\circ \longrightarrow \theta = 17.75^\circ$$

$$D_3 = \frac{0.94 \times 1.5418}{4.93 \times 10^{-3} \times \cos 17.75} = 308 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{Cu}_2\text{O}} = 308 \text{ \AA} = 30.8 \text{ nm}$$

Le tableau 7 récapitule la taille des particules de NiO, CuO et Cu₂O.

Tableau 7 : Taille des cristallites de NiO, CuO et Cu₂O

Cristallites	D (nm)
NiO	31.6
CuO	28.2
Cu ₂ O	30.8

VI. 4.5 Calcul de la taille de NiO-La₂O₃

D1 et D2 représentent respectivement la taille des cristallites de NiO et La₂O₃.

$$D1 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.18 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.18}{0.55} = 0.32^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \implies \beta = 0.32 \times 0.0145 = 4.64 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43.5^\circ \implies \theta = 21.75^\circ$$

$$D1 = \frac{0.94 \times 1.5418}{4.64 \times 10^{-3} \times \cos 21.75} = 336 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{NiO}} = 336 \text{ \AA} = 33.6 \text{ nm}$$

$$D2 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.4 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.4}{0.55} = 0.727^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \implies \beta = 0.0145 \times 0.727 = 0.0105 \text{ rad}$$

$$2\theta = 32.5^\circ \implies \theta = 16.25^\circ$$

$$D_2 = \frac{0.94 \times 1.5418}{0.0105 \times \cos 16.25} = 143 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{La}_2\text{O}_3} = 143 \text{ \AA} = 14.3 \text{ nm}$$

Le tableau 8 récapitule la taille des particules de NiO et La₂O₃.

Tableau 8 : Taille des cristallites de NiO et La₂O₃

Cristallites	D (nm)
NiO	31.2
La ₂ O ₃	14.3

V. 3. 6 Calcul de la taille de NiO-Ag₂O

D1 et D2 représentent respectivement la taille des cristallites de NiO et Ag₂O.

$$D_1 = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.17 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.17}{0.55} = 0.3^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \implies \beta = 0.3 \times 0.0145 = 4.48 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43^\circ \implies \theta = 21.5^\circ$$

$$D_1 = \frac{0.94 \times 1.5418}{4.48 \times 10^{-3} \times \cos 21.5} = 347 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{NiO}} = 347 \text{ \AA} = 34.7 \text{ nm}$$

$$D_2 = 0,94 \lambda / \beta \cos$$

Dans le spectre on a :

$$1^\circ \longrightarrow 0.55 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.28 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{1 \times 0.28}{0.55} = 0.5^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \quad \Longrightarrow \quad \beta = 0.5 \times 0.0145 = 7.25 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43^\circ \quad \Longrightarrow \quad \theta = 21.5^\circ$$

$$D_2 = \frac{0.94 \times 1.5418}{7.25 \times 10^{-3} \times \cos 21.5} = 371 \text{ \AA}$$

$$D_{\text{Ag}_2\text{O}} = 215 \text{ \AA} = 21.5 \text{ nm}$$

Le tableau 9 récapitule la taille des particules de NiO et Ag₂O.

Tableau 9 : Taille des cristallites de NiO et Ag₂O

Cristallites	D (nm)
NiO	29.5
Ag ₂ O	21.5

L'appareil de diffraction des rayons X qui a été utilisé est doté d'un logiciel EVA qui permet d'avoir directement la taille des cristallites sans avoir à effectuer des calculs.

Le tableau 10 regroupe les valeurs de tailles de différentes cristallites de NiO et M-O calculées selon la formule empirique et par l'appareil DRX

Tableau 10 : Taille D des cristallites de NiO et M-O calculées selon la formule empirique et par l'appareil DRX.

Matériau mono ou bimétallique	D/Formule empirique	D/Appareil
Ni	NiO = 34.6nm	NiO = 34.4nm
Ni-Mg	NiO = 34.8nm	NiO = 34.4nm
	MgO = 28.2nm	MgO = 28.6nm
Ni-Co	NiO = 34.6nm	NiO = 34.4nm
	CoO = 37.1nm	CoO = 38.3nm
Ni-Cu	NiO = 32.9nm	NiO = 34.4nm
	CuO = 28.2nm	CuO = 27.8nm
	Cu ₂ O = 30.8nm	Cu ₂ O ////////////////
Ni-La	NiO = 33.6nm	NiO = 34.4nm
	La ₂ O ₃ = 14.3nm	La ₂ O ₃ = 14.6nm
Ni-Ag	NiO = 34.7nm	NiO = 34.4nm
	Ag ₂ O = 21.5nm	Ag ₂ O = 21.8nm

Les tailles des différents cristallites calculées selon la formule empirique sont proches de celles données par le dispositif d'appareillage DRX.

L'ajout de Cu ou La respectivement au solide NiO monométallique semble diminuer la taille des cristallites de NiO. La taille des particules des métaux coactivateurs MgO, CuO, Cu₂O La₂O₃ et Ag₂O sont inférieures à celles de l'oxyde de nickel monométallique NiO à l'exception de l'oxyde de cobalt. La présence de petites particules de MgO, CuO, Cu₂O La₂O₃ et Ag₂O montre que ces dernières seraient bien dispersées à la surface du solide.

VI. 4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Une étude par MEB a été réalisée sur quelques échantillons notamment Ni monométallique et Ni-Mg et Ni-La bimétalliques.

Les analyses ont été effectuées sur un microscope électronique de type JEOL(JSM-6360LV).

Les clichés obtenus sont regroupés dans les figures suivantes :

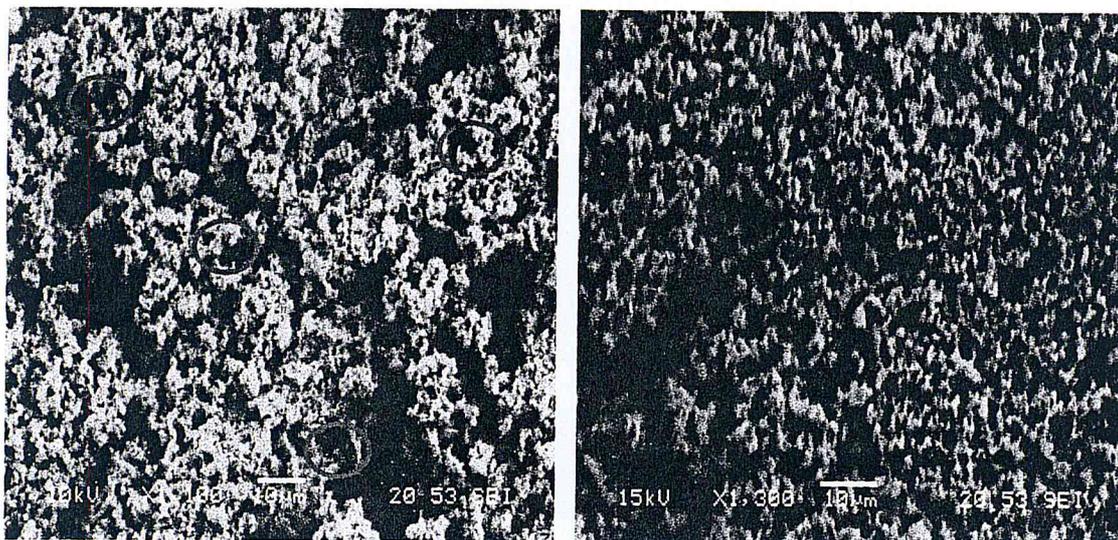


Figure 17 : Micrographies du solide NiO monométallique calciné à 700°C.

Sur ces clichés réalisés sur le solide NiO, nous retrouvons une morphologie homogène constituée de grains de NiO très denses et compacts ressemblant à la « Roche des sables ». De plus, nous remarquons l'apparition de certains trous caractéristiques de l'étape d'évaporation des nitrates de nickel.

La micrographie du solide bimétallique Ni-Mg (Figure 18) montre une morphologie hétérogène en grains suggérant la formation d'une solution solide NiO-MgO

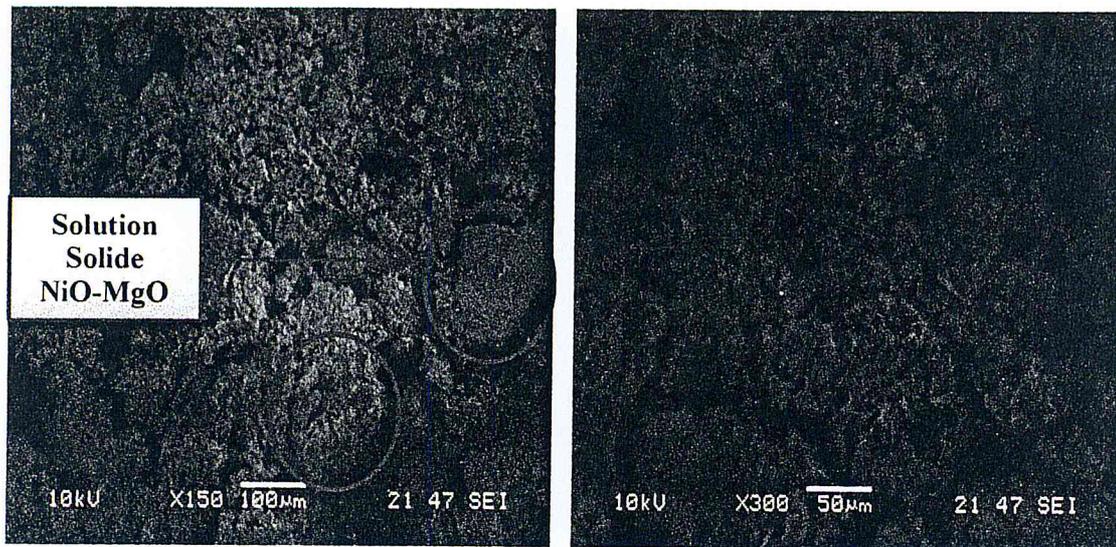


Figure 18 : Micrographies du solide bimétallique NiO-MgO calciné à 700°C.

La figure 19 représente les clichés MEB réalisés sur le solide bimétallique Ni-La

De même, une morphologie hétérogène en grains de NiO-La₂O₃ très denses est observée. Cette morphologie suggérerait l'existence d'une solution solide NiO-La₂O₃.

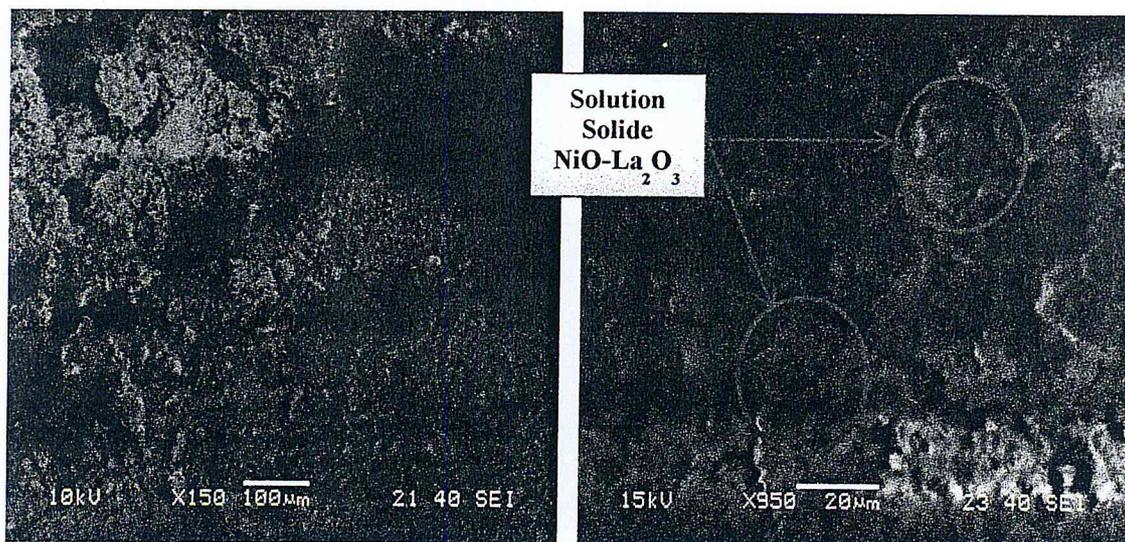


Figure 19 : Micrographie du solide bimétallique NiO- La₂O₃ calciné à 700°C.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Nous avons préparé des systèmes solides bimétalliques à base de nickel modifiés par des additifs métalliques tels que: Mg, Co, Cu, Ag et La afin d'étudier la nature des phases coexistantes pouvant présenter une activité, une sélectivité et une résistance à la désactivation par dépôt de coke supérieures à celles du catalyseur mono métallique correspondant à base de nickel lors de la réaction de vaporeformage du méthane pour la production d'hydrogène.

Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques physiques telles que: Analyse thermogravimétrique (TG-TD), Spectroscopie infrarouge (FTIR), Diffraction des rayons X (DRX), Taille des particules et Microscopie électronique à balayage (MEB).

- L'analyse thermogravimétrique (TG-TD) obtenue a présenté des profils similaires pour l'ensemble des gels préparés avec quatre pertes en masse reliées progressivement aux : départ de l'eau physisorbée, départ l'eau de constitution et la formation des oxydes de nickel monométallique NiO ou bimétallique NiO-M-O.
- L'analyse IR a révélé la présence de bande de vibration caractéristiques aux groupements hydroxyles OH, d'espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- et des bandes d'élongations des liaisons M-O, M=O et M-O-M (M=Ni, Mg, Cu et Ag).
- La diffraction des rayons X a mis clairement en évidence la présence outre la phase NiO pour le solide monométallique à base de nickel, la présence des phases cristallines: NiO, MgO ; NiO, CoO ; NiO, CuO ; NiO, Cu_2O ; NiO, La_2O_3 et NiO, Ag_2O respectivement pour les solides bimétalliques Ni-M (M= Mg, Co, Cu, La, et Ag).
- Les tailles des différents cristallites calculées selon la formule empirique de Debye-Scherrer sont proches de celles données par le dispositif d'appareillage DRX. Par ailleurs, la taille des particules des métaux coactivateurs MgO, CuO, Cu_2O La_2O_3 et Ag_2O sont inférieures à celles de l'oxyde de nickel monométallique NiO à l'exception de l'oxyde de cobalt. La présence de petites particules de MgO, CuO, Cu_2O La_2O_3 et Ag_2O montre que ces dernières sont bien dispersées à la surface du solide.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) a mis en évidence une morphologie hétérogène en grains NiO-MO suggérant ainsi la formation d'une solution solide bimétallique NiO-MO.

Perspectives

Quelques compléments d'analyses sont jugés nécessaires telles que l'XPS pour apprécier les ions présents en surface, la thermoréduction en température programmée (TPR) pour évaluer le taux de dispersion à la surface ainsi que les aires métalliques et la réactivité de ces matériaux dans les réactions d'oxydations des hydrocarbures pour estimer le taux de coke déposé à la surface de ces matériaux.

Annexes

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physiques utilisées pour la caractérisation de nos systèmes métalliques comme : l'Analyse thermogravimétrique (TG-TD), La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Diffraction des rayons X (DRX), La taille des particules et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II. Produits utilisés

Le tableau 1 récapitule l'ensemble des produits utilisés lors de nos préparations.

Tableau 1 : Produits utilisés

Produits	formule
Nitrates de nickel	$\text{Ni}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrates de magnésium	$\text{Mg}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrates de cobalt	$\text{Co}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrates de cuivre	$\text{Cu}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrates de lanthane	$\text{La}(\text{NiO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrates d'argent	$\text{Ag}(\text{NiO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$

III. Principes des techniques de caractérisations utilisées

Pour l'analyse de nos matériaux, plusieurs techniques ont été utilisées :

- Analyse Thermogravimétrique (ATG,ATD).
- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).
- Diffraction des Rayons X (DRX).
- Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

III.1 Analyse Thermogravimétrique (ATG-ATD)

Principe de la méthode

Grâce à cette analyse, on peut déterminer l'évolution thermique d'un composé ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors d'un traitement donné.

Cette technique permet donc de donner une idée sur la stabilité thermique d'échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), permet de déterminer les variations de masse de l'échantillon en fonction du temps pour une vitesse constante d'augmentation de la température. On saura ainsi que, à chaque perte de masse, une réaction chimique au sein de l'échantillon qui a lieu. L'analyse thermique différentielle (ATD), apparue en 1887, à la suite des travaux de H. Le Chatelier, consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence, soumise à la même loi d'échauffement. Cette technique d'analyse permet de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement.

III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle en catalyse consiste en la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption de ces espèces à la surface du catalyseur.

Principe de la technique

La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire.

C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

III.3 Diffraction des Rayons X

Principe de la méthode

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) est la plus connue des méthodes cristallographiques. Elle permet la détermination et l'étude des phases minérales micro et poly-Cristallines des matériaux. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour objectif de déterminer les phases formées ainsi que le degré de cristallinité du matériau au cours des différents traitements.

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement : 8047 eV ; Longueur d'onde ($K\alpha 1$) : 1.5405 Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situées avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle 2θ si la loi de Bragg est satisfaite.

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

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

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence de rayon X (angle de Bragg).

n : ordre de la diffraction.

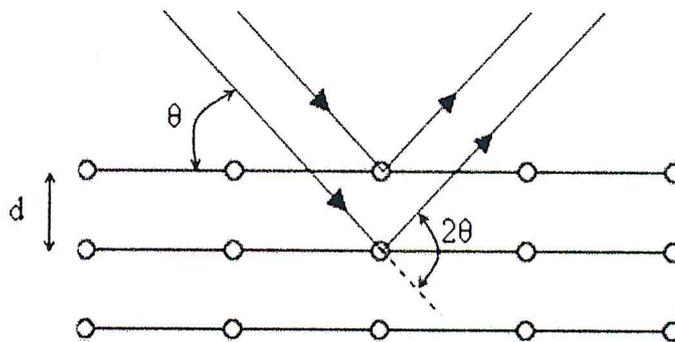


Figure 1 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

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 diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline. Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

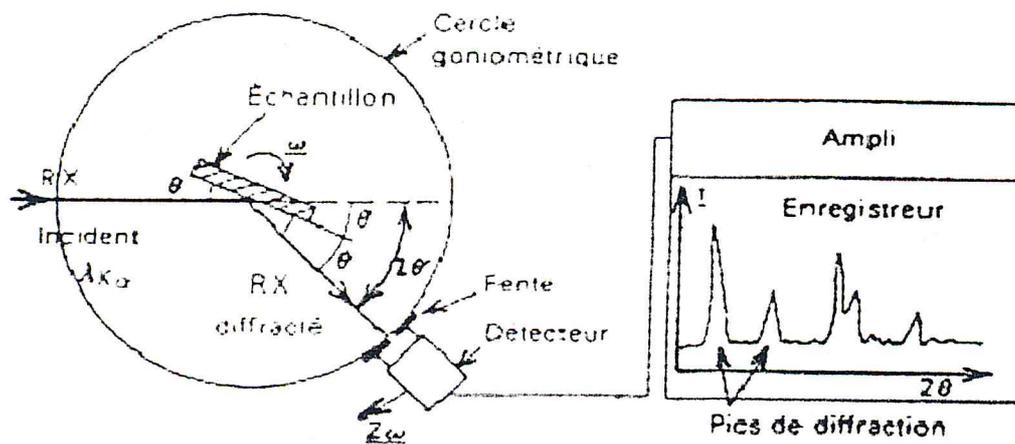


Figure 2 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

L'étude cristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre D8- ADVANCE. La variation de θ se fait par la variation de la position de l'échantillon. L'onde monochromatique provient d'une anticathode de Cu ($\lambda = 1.54\text{\AA}$). Un logiciel spécialisé et efficace permet le traitement des diffractogrammes.

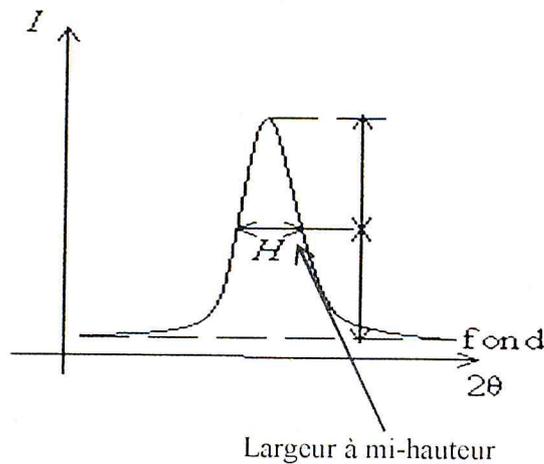
III.4 La taille des particules

La taille du cristallite d a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (β) le plus intense du spectre DRX, par la loi empirique de Bragg.

$$d = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

θ : correspond à l'angle de diffraction du spectre le plus intense.

β (rad) : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.



λ : longueur d'onde du rayonnement en Å

$\lambda = 1.54178 \text{Å}$: anticathode en cuivre.

Les positions et les intensités des raies de diffractions observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).



III.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue une technique d'analyse qui peut nous fournir rapidement des informations sur la morphologie, la taille des cristaux et la composition chimique d'un objet solide.

Principe de la méthode

En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons incident de quelques dizaines de kilovolts balaye la surface de l'échantillon qui réémet tout un spectre de particules et de rayonnement: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. La détection (synchronisée avec le balayage du faisceau primaire) de ces différentes particules ou rayonnement permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon et les informations apportées par cette image dépendent de l'émission détectée.