

EFFET DE L'ÉTAT DE SURFACE DES SYSTÈMES Ni-Ce-ZÉOLITHES X, Ni-Eu-ZÉOLITHES X ET Ni-Cr-ZÉOLITHES X SUR LA RÉDUCTION DU NICKEL

S. DJEMEL *, A. GHORBEL **

* *Institut Préparatoire aux Études d'Ingénieurs de Sfax, BP 805, Sfax, Tunisie*

** *Laboratoire de Chimie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en mars 1997, accepté en avril 1997)

RESUME

Lorsque Ni^{2+} est seulement en présence de Na^+ dans la zéolithe X on obtient par réduction, des particules de nickel métallique de taille très hétérogènes variant entre 60 Å et plus de 100 Å et ceci quelles que soient les conditions de réduction (1,3). L'introduction d'ions promoteurs Ce^{3+} , Eu^{3+} et Cr^{3+} dans les systèmes Ni^{2+} -zéolithes X a amélioré d'une part la réductibilité des ions Ni^{2+} et d'autre part la dispersion métallique du nickel obtenue. Ces ions modifient énormément les propriétés oxydo-réductrices du support zéolithique et par conséquent la réductibilité des ions Ni^{2+} en déplaçant l'équilibre rédox du nickel $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^0$. Par ailleurs, les différents états de valence de ces ions promoteurs (état de valence initiale ou acquis lors de la réduction du nickel) influent sur les propriétés de surface de la zéolithe en créant de fortes interactions électroniques entre le support et les particules métalliques de nickel qui se stabilisent en très petites tailles (entre 7 et 30 Å) à l'intérieur du réseau zéolithique.

ABSTRACT

Surface properties of Ni^{2+} zeolites X are strongly modified in presence of ion Ce^{3+} , Eu^{3+} and Cr^{3+} . In fact, the different states of valence of these ions (initial state and that acquired during reduction of Ni^{2+}) have a great effect on zeolite redox properties. They influence the reduction of Ni^{2+} by displacing the redox equilibrium $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^0$ and the electronic interaction between the support and nickel metallic particles formed causing their stabilization in a highly dispersed state into the zeolite-framework.

I - INTRODUCTION

L'ajout d'ions La^{3+} , difficilement réductibles, au voisinage des ions Ni^{2+} n'a pas amélioré la dispersion métallique du nickel (4). En revanche, l'introduction d'ions Eu^{3+} , Ce^{3+} ou Cr^{3+} a amélioré la réductibilité des ions Ni^{2+} et la dispersion métallique obtenue. Cette amélioration a été reliée, dans le cas des ions Eu^{3+} et Ce^{3+} , à la localisation préférencielle de ces ions dans les différents sites cationiques du support zéolithique (5,6). Dans ce travail nous montrons que les propriétés de surface de la zéolithe ont une grande influence sur la réduction du nickel. En effet l'introduction d'ions promoteurs Eu^{3+} , Ce^{3+} ou Cr^{3+} de même charge que l'ion lanthane et difficilement réductibles à l'état métallique mais susceptibles d'acquérir un état de

valence différent de leur état initial modifie énormément les propriétés oxydo-réductrice du support zéolithique et par conséquent peut déplacer l'équilibre rédox Ni^{2+}/Ni^0 et créer des sites privilégiés de formation de très petites particules de nickel stables et homodispersées.

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les ions sodium des zéolithes Na X de formule structurale $Na_{86} (AlO_2)_{36} (SiO_2)_{106} nH_2O$ avec $n \approx 246$ ont été échangés par les ions nickel, puis europium, cérium ou chrome à partir de solutions 0,02 N des nitrates des cations considérés avec ou sans échange préalable avec les ions ammonium (acidité). Après agitation (24 heures) et filtration, le produit obtenu est séché à 70 °C à l'étuve.

Les échantillons préparés diffèrent, d'une part, par leur acidité initiale (nombre de protons introduits) et d'autre part, par le pourcentage des ions précurseurs Ni^{2+} et des ions promoteurs Eu^{3+} , Ce^{3+} et Cr^{3+} . Le tableau I fournit la nomenclature, la composition chimique des échantillons, le pourcentage en poids des ions présents ainsi que la perte en eau (teneurs exprimées en grammes pour 100 grammes de produit brut).

Tableau I : Caractéristiques des échantillons préparés

Echantillons	Composition	%Na	% Ni	% Eu	% Cr	% Ce	%eau
A ₁	$Ni_{21}Ce_{6,5}Na_{20}H_4 X$	3,80	9,23			5,75	26
A ₂	$Ni_9Ce_5Na_{49}H_4 X$	8,75	4,11			5,78	25,2
A ₃	$Ni_{11}Ce_{17}Na_9H_4 X$	1,21	3,52			13,29	27,7
A ₄	$Ni_8Ce_5Na_{17}H_{38} X$	3,00	3,65			5,90	30,7
B ₁	$Ni_{10}Eu_{10}Na_{20}H_{16} X$	2,02	2,65	7,21			31
B ₂	$Ni_{12}Eu_{10}Na_{33} X$	3,40	3,50	7,45			28
B ₃	$Ni_{11}Eu_{5,5}Na_{29}H_{18} X$	3,50	3,46	4,44			27
C ₁	$Ni_{12,5}Cr_{6,5}Na_{27,5}H_{14} X$	3,72	4,35		2,03		26
C ₂	$Ni_{16}Cr_5Na_{25}H_{14} X$	3,20	5,24		1,38		29
C ₃	$Ni_5Cr_5Na_{55}H_3 X$	7,18	2,12		1,50		25

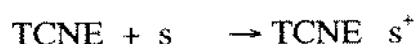
Les traitements thermiques sont réalisés en montée très lente de température (3°C/mn) sous une pression résiduelle d'environ 5.10^{-5} Torr. La réduction des ions

nickel est réalisée sous courant d'hydrogène moléculaire (5 l/h) pendant 18 heures à la température de 350°C atteinte à la vitesse 3°C/mn. Le nickel métallique formé après réduction est caractérisé par une méthode magnétique dite méthode d'extraction axiale (7-8).

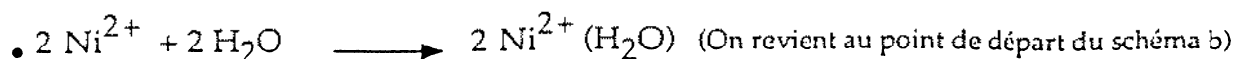
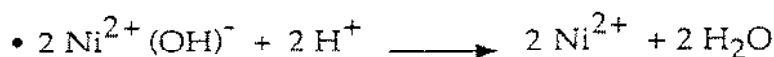
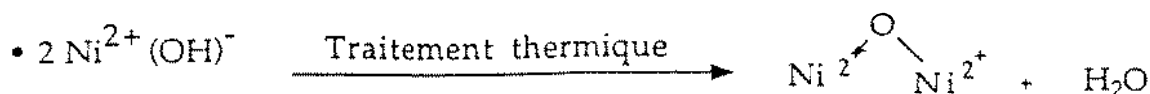
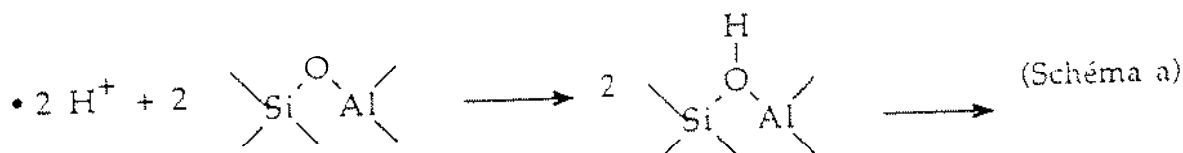
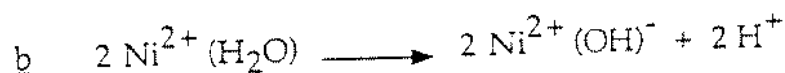
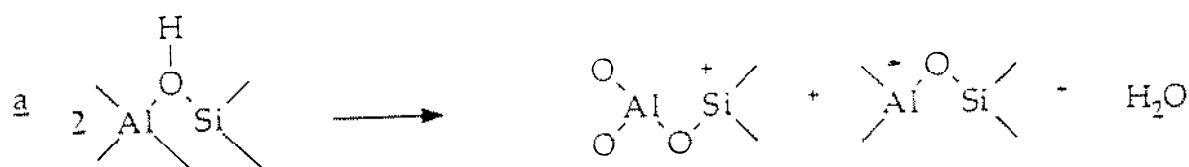
La caractérisation des propriétés oxydo-réductrices des différents échantillons préparés a été effectuée par R.P.E. Les adsorbats utilisés sont le perylène (Per) comme donneur d'électrons et le tétracyanoéthylène (T.C.N.E.) comme accepteur d'électrons. Ces hydrocarbures sont mis en solution benzénique 5.10^{-3} M, le benzène étant soigneusement desséché sur un tamis moléculaire préalablement calciné. L'échantillon, sous forme de pastille de masse 36 mg, préalablement traité est mis en contact avec les solutions d'hydrocarbures se trouvant dans des ampoules facilement cassables.

Les radicaux formés sont analysés par R.P.E. Les surfaces et les courbes dérivées expérimentales obtenues sont étalonnées en nombre de spins en les comparant à un standard (strong pitch).

Le nombre de radicaux positifs ou négatifs dépend, d'une part de la force des sites rédox (s) de la surface zéolithique et, d'autre part du potentiel d'ionisation ou de l'affinité électronique de l'adsorbat (9-10).



Les propriétés oxydo-réductrices du support zéolithique sont attribuées aux centres accepteurs et donneurs d'électrons générés au cours du processus de déshydroxylation intervenant lors des traitements thermiques sous vide. Ces centres sont déterminés selon le schéma proposé par de nombreux auteurs (11 - 13).



Ainsi, la déshydroxylation de deux groupements OH provenant de deux protons introduits initialement entraîne la formation d'un site de Lewis.

La dissociation de deux molécules d'eau par deux ions Ni^{2+} se traduit après déshydroxylation, par la formation d'un site de Lewis (schéma b).

Nous n'avons pas pris en considération la contribution des ions trivalents Ce^{3+} , Cr^{3+} et Eu^{3+} dans la formation de sites de Lewis. Ces ions sont localisés dans les sites les plus internes de la zéolithe comme l'avait montré la diffraction des rayons X (5,6), ce qui les rend difficilement accessibles aux molécules adsorbantes qui sont volumineuses. Cependant selon leur caractère oxydant ou réducteur, ils peuvent modifier le pouvoir donneur ou accepteur d'électrons des centres rédox voisins générés au cours de la déshydroxylation de la zéolithe et de ce fait ils affectent les propriétés oxydo-réductrices du support zéolithique.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

III .1 - PROPRIETES OXYDO-REDUCTRICES DES ECHANTILLONS AVANT LA REDUCTION

L'étude des propriétés oxydo-réductrices des échantillons préalablement désorbés sous vide à 350°C et 500°C a été effectuée à température ambiante. Les résultats sont consignés dans les tableaux (II, III) où nous avons reporté le nombre de spins obtenus par gramme de zéolithe déshydratée pour chaque échantillon étudié.

Tableau II : Propriétés oxydantes des échantillons

Echantillons	Composition	Déshydratés 350°C	Déshydratés 500°C	N'_1
		N_1	N_1	
A ₁	$\text{Ni}_{21}\text{Ce}_{6,5}\text{Na}_{20}\text{H}_4 X$	-	0,60	5,60
A ₃	$\text{Ni}_{11}\text{Ce}_{17}\text{Na}_9\text{H}_4 X$	0,44	0,50	4,30

B ₁	$\text{Ni}_{10}\text{Eu}_{10}\text{Na}_{20}\text{H}_{16} X$	0,47	1,40	5,60
B ₂	$\text{Ni}_{12}\text{Eu}_{10}\text{Na}_{33} X$	0,05	0,18	2,50
B ₃	$\text{Ni}_{11}\text{Eu}_{5,5}\text{Na}_{29}\text{H}_{18} X$	1,90	1,98	6,44

C ₁	$\text{Ni}_{12,5}\text{Cr}_{6,5}\text{Na}_{27,5}\text{H}_{14} X$	0,24	0,52	6,02
C ₂	$\text{Ni}_{16}\text{Cr}_5\text{Na}_{25}\text{H}_{14} X$	0,30	0,70	7,40
C ₃	$\text{Ni}_5\text{Cr}_5\text{Na}_{55}\text{H}_3 X$	0,17	0,18	1,84

N_1 : Nombre de radicaux $\text{Per}^+/\text{g } 10^{17}$

N'_1 : Nombre de site de Lewis /g 10^{30}

Tableau III : Propriétés réductrices des échantillons

Echantillons	Composition	Déshydratés 350°C	Déshydratés 500°C	Ce/Ni
		N ₂	N ₂	
A ₁	Ni ₂₁ Ce _{6,5} Na ₂₀ H ₄ X	4,4	-	0,30
A ₂	Ni ₉ Ce ₅ Na ₄₉ H ₄ X	7	-	0,55
A ₄	Ni ₈ Ce ₅ Na ₁₇ H ₃₈ X	8,5	-	0,62
1/N', 10 ²				
B ₁	Ni ₁₀ Eu ₁₀ Na ₂₀ H ₁₆ X	0,38	0,44	5,00
B ₂	Ni ₁₂ Eu ₁₀ Na ₃₃ X	0,18	0,22	4,54
B ₃	Ni ₁₁ Eu _{5,5} Na ₂₉ H ₁₈ X	0,74	0,80	6,06
C ₁	Ni _{12,5} Cr _{6,5} Na _{27,5} H ₁₄ X	0,20	0,30	5,26
C ₂	Ni ₁₆ Cr ₅ Na ₂₅ H ₁₄ X	0,02	0,05	4,76
C ₃	Ni ₅ Cr ₅ Na ₄₅ H ₃ X	1,15	1,5	9,09

N₂ : Nombre de radicaux TCNE/g 10⁻¹⁷N' : Nombre d'ions Ni²⁺ et d'ions Eu³⁺ ou Cr³⁺

D'une manière générale, les propriétés oxydantes augmentent lorsque la température de désorption sous vide des échantillons croît (Tabl. II). Ce résultat traduit une augmentation progressive des centres de Lewis suite à la déshydroxylation de la surface sous l'effet thermique. Cependant nous constatons un grand écart entre le nombre de radicaux positifs détectés et le nombre relativement plus important de centre de Lewis formés (11, 12 et 13). Cet écart observé peut être dû soit à un empêchement stérique causé par l'encombrement des molécules organiques adsorbantes qui n'arrivent pas à franchir facilement les fenêtres des grandes cavités de 7,5 Å de diamètre ; soit à la formation d'entités non paramagnétiques engendrées par réactions secondaires entre radicaux formés (14).

Les centres de Lewis générés au cours de la déshydroxylation dépendent principalement de la concentration initiale en protons et du pourcentage d'échange Ni²⁺ introduits initialement. Cependant il semble que le nombre de protons introduits initialement joue un rôle plus important dans la création de sites oxydo-réducteurs que le nombre d'ions Ni²⁺ comme le montrent en particulier les résultats obtenus pour les échantillons C₁ et C₂ ou A₁ et A₃ ayant des pourcentages d'échange en Ni²⁺ différents mais contenant le même nombre de protons qui manifestent des propriétés oxydantes voisines. En revanche les échantillons B₂ et B₃ contenant le même nombre d'ions Ni²⁺ mais différents par le nombre de protons manifestent des propriétés oxydantes très différentes. L'échantillon B₃ présente des propriétés oxydantes plus importantes que celles de l'échantillon B₂.

Concernant les propriétés réductrices, les résultats du tableau III font apparaître dans le cas des échantillons échangés à l'euporium ou au chrome que les propriétés réductrices des échantillons augmentent avec la température de déshydratation ce qui correspond à une augmentation du nombre et de la force des sites donneurs d'électrons formés lorsque la température croît. Cependant il semble que les propriétés réductrices des échantillons sont relativement moins affectées par la température que leurs propriétés oxydantes. Or les centres donneurs d'électrons précédemment identifiés aux entités AlO_4^- sont générés parallèlement aux atomes d'aluminium tricoordonnés accepteurs d'électrons (AlO_3^+) (11). Donc en plus de la température dont le principal rôle est la déshydroxylation de la surface zéolithique il existe probablement d'autres facteurs qui déterminent les propriétés réductrices des échantillons et qui sont à l'origine de la différence constatée entre le nombre de radicaux Pe^+ et TCNE $^-$. La présence simultanée de plusieurs cations d'affinité électronique différente peut modifier le pouvoir réducteur des sites donneurs d'électrons (sites basiques AlO_4^-) du support zéolithique.

Ainsi les cations Ni^{2+} , Eu^{3+} ou Cr^{3+} de caractère oxydant entrent en compétition avec les adsorbats TCNE et limitent le pouvoir donneur d'électrons des sites AlO_4^- . De ce fait, le pouvoir réducteur de l'échantillon sera altéré et le nombre de radicaux TCNE $^-$ obtenu sera réduit. Il est à rappeler que ces ions Ni^{2+} , Eu^{3+} ou Cr^{3+} sont susceptibles d'acquérir un état de valence moins élevé. Dans le cas des échantillons échangés au chrome, nous avons montré par XPS qu'une partie des ions chrome Cr^{3+} a été réduite à l'état Cr^{2+} lors du processus de réduction du nickel (Spectre page 10)

Compte tenu de l'effet de ces différents facteurs, il est aisé d'interpréter la variation du pouvoir réducteur des échantillons étudiés selon les séquences suivantes :

$$\begin{aligned} C_3 &> C_1 > C_2 \\ B_3 &> B_1 > B_2 \end{aligned}$$

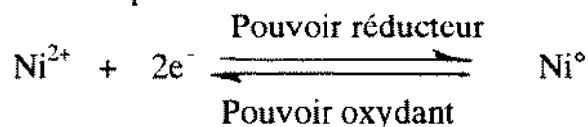
Le nombre de radicaux TCNE- formés dans les différents échantillons dépend ainsi du taux d'échange des ions précurseurs et promoteurs .

En revanche les échantillons contenant le cérium, présentent des propriétés réductrices plus importantes que celles des échantillons échangés au chrome ou à l'euporium. Contrairement aux ions Eu^{3+} et Cr^{3+} , l'ion Ce^{3+} localisé à l'intérieur de la zéolithe (6) et difficilement réductible mais susceptible de gagner la valence +4, renforce le pouvoir donneur d'électrons des sites AlO_4^- se trouvant à son voisinage ce qui se traduit par l'exaltation des propriétés réductrices des échantillons contenant le cerium. Les ions Ni^{2+} de part leur caractère oxydant, se comportent différemment et diminuent le pouvoir réducteur du support. On comprend dès lors que c'est le rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ qui constitue, en plus de l'effet thermique, un facteur important des propriétés réductrices des système Ni-Ce-X. Ces dernières sont d'autant plus importantes que le rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ est élevé comme le montre la séquence observée:

$$A_4 > A_2 > A_1$$

II . 2 - INFLUENCE DES PROPRIETES OXYDO-REDUCTRICES DU SUPPORT SUR LA REDUCTION DU NICKEL

Les propriétés oxydo-réductrices du support influent sur l'avancement de la réduction du nickel selon l'équilibre rédox.



La réduction des ions Ni^{2+} se trouve ainsi défavorisée par un accroissement des propriétés oxydantes du support zéolithique. Ainsi les taux de réduction des échantillons préalablement déshydroxylés à température élevée (500°C) sont faibles comparativement à ceux des échantillons déshydroxylés sous vide à 350°C (Tab. IV). En effet, la désorption à 500°C exalte les propriétés oxydantes du support et modifie peu ses propriétés réductrices.

Tableau IV : Influence des propriétés oxydantes sur l'avancement de la réduction

Echantillons	Pouvoir Nb rePe^+ / D 350°C	Oxydant $\text{g}10^{-17}$ D 350°C	Taux de réduction après désorption 350°C	Taux de réduction après désorption 500°C
A ₁		0,60	0,95	0,45
A ₂	0,44	0,50	0,79	0,45
B ₁	0,47	1,40	0,40	0,36
B ₂	0,05	0,18	0,43	0,43
B ₃	1,90	1,98	0,36	0,32
C ₁	0,24	0,52	0,42	0,38
C ₂	0,30	0,70	0,74	0,45
C ₃	0,17	0,18	0,60	0,40

Les propriétés oxydo-réductrices du support influent de même sur la dispersion métallique du nickel. L'introduction d'un cation promoteur europium, cerium ou chrome modifie la réductibilité du nickel et permet l'obtention d'une phase métallique homodispersée stable avec des particules de Ni° de petites tailles (Tabl. V).

Cet état résulte probablement d'une forte interaction électronique entre le métal et le support (5-15). En effet lorsque les ions Ni^{2+} sont en présence des seuls cations Na^+ dans la zéolithe, la dispersion métallique obtenue est très hétérogène avec des tailles de particules variant entre 60 et plus de 100 Å (1-3) et ceci quelles que soient les conditions de prétraitement avant la réduction des échantillons.

Tableau V : Influence des ajouts sur la dispersion du nickel

Echantillons	Traitement	Diamètre en Å	Taux de réduction
$\text{Ni}_{12}\text{Eu}_{10}\text{Na}_{33} X$	R 350	12	0,30
$\text{Ni}_{10}\text{Eu}_{10}\text{Na}_{20}\text{H}_{16} X$	R 350	12	0,28
$\text{Ni}_8\text{Ce}_5\text{Na}_{17}\text{H}_{38} X$	R 350	7	0,28
$\text{Ni}_9\text{Ce}_5\text{Na}_{49}\text{H}_4 X$	R 350	25 2 % < 15	0,20
$\text{Ni}_5\text{Cr}_5\text{Na}_{55}\text{H}_3 X$	R 350	30 5 % < 150	0,50
$\text{Ni}_{12,5}\text{Cr}_{6,5}\text{Na}_{27,5}\text{H}_{14} X$	R 350	22 5 % < 150	0,35
$\text{Ni}_8 \text{Na}_{64}\text{H}_6 X *$	R 350	60 >150	0,10
$\text{Ni}_{31} \text{Na}_{24} X **$	R 350	80 % 150	0,1

* Echantillon étudié par M.F. GULLEUX et al. (2)

** Echantillon étudié par D. DELAFOSSE et al. (3)

R 350 = Réduction à 350°C.

La stabilisation d'un état métallique hautement dispersé en présence d'ions promoteurs europium, cérium et chrome est reliée probablement à un échange électronique entre ces ions et les particules de nickel métallique déficitaires en électrons (16-18). Cette déficience électronique est expliquée en terme de transfert électronique du métal vers les sites de Lewis formés sur le support. On peut, dès lors, supposer que le Ce^{3+} , par son caractère électrodonneur, favorise ce transfert et conduit ainsi à l'existence de fortes interactions entre le métal et le support.

Ainsi les interactions entre les cristallites métalliques du nickel et les ions promoteurs Ce^{3+} liés au support permettraient la croissance à l'intérieur du réseau zéolitique des particules métalliques de Ni^0 et empêcheraient leur migration à l'extérieur du réseau.

A la différence des ions Ce^{3+} qui présentent un caractère fortement électrodonneur, les ions europium Eu^{3+} et chrome Cr^{3+} présentent un caractère oxydant. Il faut donc admettre qu'au cours de la réduction, ces ions changent de valence et acquièrent un caractère réducteur pour exalter le pouvoir électrodonneur du solide et améliorer par conséquent la dispersion du nickel. Dans ce cadre des études RPE et XPS de quelques échantillons réduits ont été réalisées.

Dans le cas des échantillons Ni-Cr-zéolithe X, l'étude, par résonance paramagnétique électronique, de la formation de complexes de transfert de charges Per^+ et $TCNE^-$ n'a pu aboutir, à aucune conclusion, en raison de la présence, après réduction, d'un fort signal ferromagnétique, masquant les signaux paramagnétiques.

Pour les échantillons Ni-Eu-X, l'adsorption de perylène sur les échantillons réduits ne conduit à l'apparition d'aucun signal Per^+ . Par contre, l'adsorption de TCNE se traduit par une augmentation importante du nombre de radicaux $TCNE^-$ formés, comparée au produits désorbés à 350°C mais non réduits (Tabl. VI).

Tableau VI : Propriétés réductrices des échantillons avant et après réduction

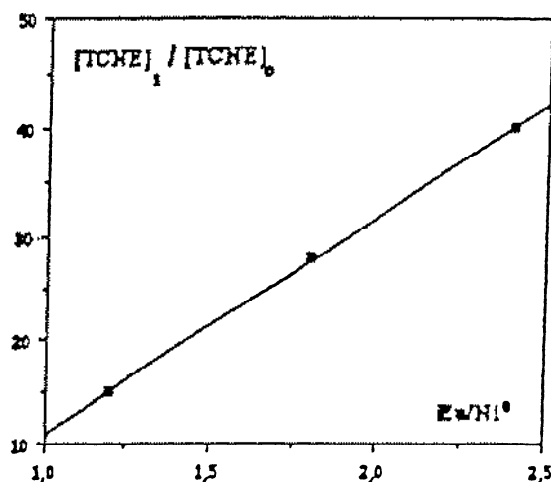
Echantillons	NOMBRE DE RADICAUX $TCNE^- / g 10^{-17}$	
	D 350	D 350 R 350
C_1	0,20	Signal ferromagnétique
C_2	0,02	Signal ferromagnétique
B_1	0,38	13,2
B_2	0,18	5,75
B_3	0,74	11

L'exaltation observée des propriétés réductrices est plus ou moins importante selon les échantillons considérés. Ainsi, on observe la séquence suivante :

$$B_1 > B_2 > B_3$$

Si l'on examine les facteurs pouvant être à l'origine de ces différences, nous constatons que, ni la taille des particules métalliques, identiques dans tous les cas, ni les différences d'acidité des échantillons avant réduction (propriétés oxydantes), ne peuvent être prises en compte. Par contre, il semble exister une corrélation entre la séquence observée précédemment et le rapport Eu/Ni^0 des échantillons, c'est à dire le nombre d'ions europium présents sur le nombre d'atomes de nickel métallique, par maille unitaire (Fig. 1).

Cette augmentation plus ou moins importante des propriétés réductrices qui s'accompagne parallèlement par une forte diminution des propriétés oxydantes des échantillons réduits (absence de signal Per^+), ne peut être attribuée qu'à la présence d'un élément fortement électrodonneur, et vis à vis des sites de Lewis de la zéolithe, accepteurs d'électrons inhibant ainsi l'adsorption de perylène et vis à vis de la molécule de TCNE fortement accepteur d'électron. La relation observée avec le rapport Eu/Ni^0 suggère que les ions Eu^{3+} ont été réduits, durant le traitement de réduction, à l'état d'oxydation 2+, valence connue pour son fort pouvoir électrodonneur.

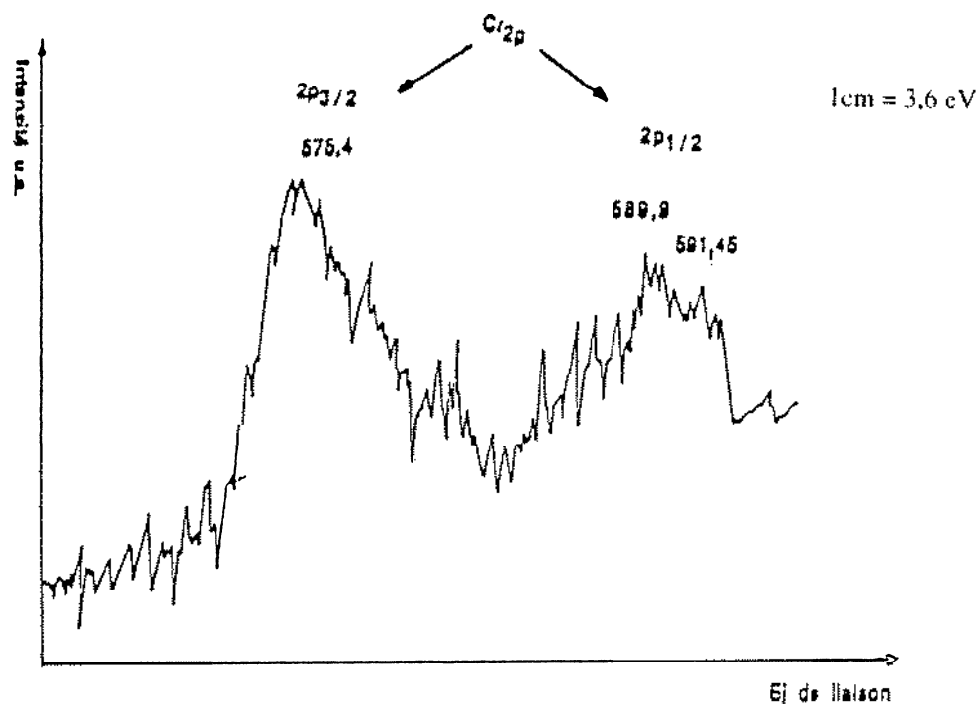


TCNE₀ : concentration radicalaire pour les échantillons désorbés à 350°C.

TCNE₁ : concentration radicalaire pour les échantillons désorbés à 350°C puis réduits à 350°C.

Par ailleurs, DELGASS et Al (18) ont montré par spectroscopie de photoélectrons que des ions Eu³⁺ échangés dans une zéolithe de type Y se réduisaient à l'état d'oxydation +2 par un traitement à l'hydrogène à 450°C, alors qu'un tel traitement ne réduit pas l'oxyde d'euporium Eu₂O₃. Ce résultat laisse supposer que, dans notre système Eu-Ni zéolithe X réduit à 350°C par l'hydrogène, la formation, en cours de réduction de nickel métallique ne pourrait que fortement favoriser la réduction des ions Eu³⁺ à l'état Eu²⁺. La présence d'ions europium à l'état d'oxydation 2+ pourrait expliquer l'obtention d'un état métallique de nickel hautement dispersé dans les charpentes zéolithiques X, suite au renforcement des interactions Ni⁰-centres de Lewis du support.

Dans le cas du chrome, il faut donc admettre qu'au cours de la réduction, les ions Cr³⁺ changent de valence et acquièrent un caractère réducteur. Des études bibliographiques (19) ont montré que le chrome Cr³⁺ dans l'oxyde Cr₂O₃ est réduit à l'état métallique sans formation d'oxyde intermédiaire. Cependant, dans notre échantillon C₃ étudié, le chrome se trouve sous forme d'ions Cr³⁺ échangé dans les sites cationiques de la zéolithe et leur comportement vis à vis du traitement de réduction en présence de nickel métallique pourrait être différent de celui de l'oxyde de chrome. La caractérisation par XPS de l'état de valence du chrome dans l'échantillon C₃ (fig 2) réduit a donné un spectre présentant deux pics dans la région 2p du chrome attribués aux niveaux Cr2p_{3/2} et Cr2p_{1/2}. La raie correspondant à ces deux niveaux est dissymétrique et présente un élargissement du côté des grandes énergies. Dans la région de faible énergie le pic située à 575,4 eV correspond au niveau énergétique 2p_{3/2} du chrome bivalent l'élargissement observé dans cette région correspond vraisemblablement à l'état de valence supérieur (Cr³⁺) (19). Ces résultats laissent supposer qu'une partie des ions chrome (Cr³⁺) introduits dans l'échantillon a été réduite à l'état Cr²⁺ lors du processus de réduction du nickel. Les particules métalliques du nickel formées ne peuvent que favoriser cette réduction des ions Cr³⁺.



Le spectre a été calibré en supposant $A_{1p} = 75$ eV

Conditions d'analyse : MgK α , alimentation 9 KV, pression $5 \cdot 10^{-8}$ mbar

CONCLUSION

L'étude de l'état de surface des échantillons prétraités et réduits nous permet de dégager les conclusions suivantes :

- l'avancement de la réduction des ions nickel dépend des propriétés oxydo-réductrices de la zéolithe. Un support à caractère oxydant (pouvoir réducteur plus important que le pouvoir oxydant) déplace l'équilibre rédox du nickel Ni^{2+}/Ni^0 dans le sens défavorable à la formation du nickel métallique. La présence à proximité des ions nickel, d'ions promoteurs à caractère réducteur améliore considérablement l'avancement de la réduction du nickel ;

- la taille et la dispersion métallique du nickel dépendent manifestement de cette présence d'ions promoteurs à caractère électrodonneur. En effet l'ajout, au voisinage des ions nickel d'ions de fort pouvoir électrodonneur tels que les ion Ce^{3+} , Eu^{3+} et Cr^{3+} (ces deux derniers se trouvant après réduction à l'état d'oxydation 2+) a pour conséquence d'une part le renforcement des interactions électroniques des espèces atomiques au cours de leur formation, avec les sites accepteurs d'électrons du support, favorisant ainsi la croissance des petites particules métalliques à l'intérieur du réseau zéolithique et d'autre part, la protection de ces petites particules formées d'une oxydation probable par les centres oxydants présents dans le support.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.T. Richardson, *J. Catal.* **1971**, *21*, 122.
- [2] M.F. Guilleux, D. Delafosse, G.A. Martin ET J. A. Delmon, *J. Chem., Soc., Trans. I.* **1979**, 75.
- [3] D. Delafosse, *Catalysis by zeolithes Elsevier Scientific Publishing compagny* Amsterdam, **1980**.
- [4] M. Briend - Faure, J. Jean, G. Spector, D. Delafosse et F. Bozon - Verduraz, *J. Chim. Phys.* **1982**, *79*, 489.
- [5] S. Djemel, A. Ghorbel, J. Jeanjean et M.F. Guilleux, *J. Soc. Chim. de Tunisie*, **1993**, *3(8)*, 323.
- [6] S. Djemel, A. Ghorbel, M.F. Guilleux, J. Jeanjean, J.F. Tempere et D. Delafosse, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* **1982**, *78*, 835 .
- [7] P.W. Selwood, *chimisorption and magnetisation, Academie Press. N.Y.* **1975**.
- [8] G.A. Martin, B. Moraweck, A.J. Renouprez, G.Dalmaj-imelik et B.Imelik, *J.chim. phy.* **1972**, *69*,532 .
- [9] D.N. Stamires et J.Turkevich, *J. Amer. Chem., Soc.* **1964**, 757, 86.
- [10] Y. Ben Taarit, C. Naccache, B. Imelik, *J. Chem., Phys.* **1970**, *p. 389*, 67.
- [11] T. Turkevich et Y. Ono, *Adv. in catalysis*, **1969**, *135*, 20, .
- [12] M.F. Guilleux et J.F. Tempere, *C.R. Acad. Sciences*, **1971**, *2105*, 272.
- [13] Kh. M. Minachev, H. Bremer, R.V. Dmitriev, K.H. Steinbert, Ya.I. Isakov et A.N. Detyak, *Izv. Akad. Nauk-SSSR, Ser, Khim*, **1974**, 289, 2.
- [14] D. Stamires et J. Turkevich ; *J. Am. Chem.* **1964**, *Soc.*, 749, 86 .
- [15] S. Djemel, A. Ghorbel et J.F. Tempere, *J. Chim. Phys.* **1993**, *90*, 1167-1180.
- [16] P. Gallezot, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979** ,*20(1)*, 121.
- [17] R. C. Baetzold, *J. Catal.* **1973**, *29*, 130.
- [18] W. N. Delgass, T. R. Hughes et C.S. Fadley, *Catalysis Reviews*, **1971**, *4*. 199.
- [19] A. Chambellan, T. Chevreux et D. Cornet, *J. Chem. Phys.* **1978** *N5*, 75.