

INFLUENCE DES IONS Eu^{3+} ET Ce^{3+} SUR LA LOCALISATION ET LA RÉDUCTIBILITÉ DES IONS Ni^{2+} ÉCHANGÉS DANS LES ZÉOLITHES X ET SUR LA DISPERSION MÉTALLIQUE OBTENUE

S. DJEMEL*, A. GHORBEL**, J. JEANJEAN***, M.F. GUILLEUX***

* *École nationale d'ingénieurs de Sfax (ENIS), PB W, 3038 Sfax, Tunisie.*

** *Laboratoire de chimie des matériaux et catalyse, Département de chimie, Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

*** *Laboratoire de réactivité de surface et structure, Université Pierre-et-Marie-Curie, 75230 Paris Cedex 05, France.*

(Soumis en août 1992, accepté en mai 1993)

RÉSUMÉ

L'ajout d'ions Ce^{3+} ou Eu^{3+} dans les systèmes Ni^{2+} zéolithe faujasite X influe sur la réductibilité des ions Ni^{2+} et conduit à l'obtention d'un état métallique de Ni^0 hautement dispersé. Cette influence semble être reliée d'une part à la localisation des cations en présence dans les différents sites cristallographiques de la zéolithe; d'autre part, aux propriétés oxydo-réductrices de tels systèmes. Ainsi les cations trivalents à fort champ électrostatique se localisent préférentiellement dans des sites cationiques bien déterminés. Il s'en suit une modification de la localisation des ions Ni^{2+} dans des sites plus accessibles à l'agent réducteur, favorisant ainsi leur réduction.

De plus, les propriétés oxydo-réductrices de la zéolithe se trouvent modifiées en présence d'ions cérium ou europium, à caractère électrodonneur. Ces modifications conduisent à l'existence de fortes interactions entre le métal et le support et à la stabilisation d'un état métallique hautement dispersé.

ABSTRACT

The addition of the Ce^{3+} and Eu^{3+} in the nickel zeolite faujasite X systems affects the reducibility of Ni^{2+} ions and leads to a highly dispersed metallic state of Ni^0 . This influence seems to be related on the one hand to the localization of cation present in different crystallographic sites of zeolite and to oxydo-reducing properties of such systems. The preferential localization of the trivalent cations, with high electrostatic fields, in the zeolite have for consequence a location of the Ni^{2+} ions into more accessible sites to the reducing agent, this easing their reduction.

Besides, the oxydo-reducing properties of the zeolite are modified in the presence of cerium-europium ions with an electro-yielding character. Theses modifications lead to, the existence of high interaction between the metal and the support, and the stabilization of a highly-dispersed metallic state.

INTRODUCTION

Les travaux portant sur l'étude des mécanismes de formation et de stabilisation de nickel métallique à l'intérieur de réseaux zéolithiques de type faujasite ont mis en évidence l'importance de la composition du support (acidité, nature d'autres cations introduits, localisation des différents cations) sur la réductibilité du nickel et sur la dispersion métallique obtenue (1-2).

Ainsi il a été montré que la présence d'ions Ce^{3+} difficilement réductibles, au voisinage d'ions Ni^{2+} conduisait, après réduction, à la stabilisation du nickel métallique dans un état très dispersé. L'origine de cet effet stabilisateur a été reliée, d'une part, à l'existence de forts champs électrostatiques associés à l'ion trivalent qui peut influencer sur la localisation initiale du cation réductible Ni^{2+} dans des sites plus ou moins accessibles à l'agent réducteur et, d'autre part, aux propriétés rédox de l'ion Ce^{3+} . En effet, l'introduction d'ions La^{3+} , difficilement réductibles comme les ions Ce^{3+} et de même charge, mais qui n'existent qu'à l'état trivalent, ne conduit pas à l'obtention d'un état métallique de Ni^0 homogène et bien dispersé (3). Aussi, afin de voir si des effets analogues à ceux des ions cérium peuvent être observés avec d'autres ions de terre rare, de potentiels rédox différents, nous avons étudié l'influence des cations Eu^{3+} sur la localisation et la réductibilité d'ions Ni^{2+} échangés sur zéolithe X : ces cations étant difficilement réductibles à l'état métallique, mais susceptibles d'acquérir l'état de valence +2 (4).

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les échantillons $\text{Ni} - \text{Eu}^{3+} - \text{X}$, $\text{Ni} - \text{Ce}^{3+} - \text{X}$ et à titre de comparaison $\text{Ni} - \text{X}$ sont préparés par échange classique d'une zéolithe NaX, de formule structurale $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} n\text{H}_2\text{O}$ avec $n \sim 264$, fournie par Linde Union Carbide, à partir de solutions aqueuses 0,02 N de nitrates des cations correspondants.

La teneur en chaque élément est dosée par analyse chimique. Le tableau I regroupe les formules ainsi que les compositions chimiques des échantillons préparés.

Tableau I : Composition chimique des échantillons

Echantillons	% Ni^{2+}	% Eu^{3+}	% Ce^{3+}	% Na^+	perte en Eau
$\text{Ni}_{12} \text{Eu}_{10} \text{Na}_{33} \text{X}$	3,40	7,45		3,40	28,0
$\text{Ni}_8 \text{Ce}_5 \text{Na}_{17} \text{H}_{38} \text{X}$	3,65		5,90	3,00	30,7
$\text{Ni}_{21} \text{Ce}_6 \text{Na}_{20} \text{H}_4 \text{X}$	9,23		5,75	3,80	26,0
$\text{Ni}_8 \text{Na}_{64} \text{H}_6 \text{X}$	3,54			11,05	27,0

Il est à signaler que le degré élevé de protonation de l'échantillon $\text{Ni}_8\text{Ce}_5\text{Na}_{17}\text{H}_{38}\text{X}$ (acidité élevée) est dû à une procédure d'échange différente de celle retenue. En effet la zéolithe NaX a été préalablement mise en contact avec une solution d'ions ammonium avant l'échange des cations Ni^{2+} et Ce^{3+} .

La détermination des structures cristallines par diffraction des RX permet de localiser quantitativement l'ensemble des cations dans les sites cationiques

présents dans les différentes cavités de la zéolithe (Fig. 1). Rappelons qu'il existe par maille 32 sites S_I' et 32 sites S_{II}' dans les 8 cavités sodalites, 16 sites S_I dans les 16 prismes hexagonaux et 32 sites S_{II} dans les 8 grandes cavités.

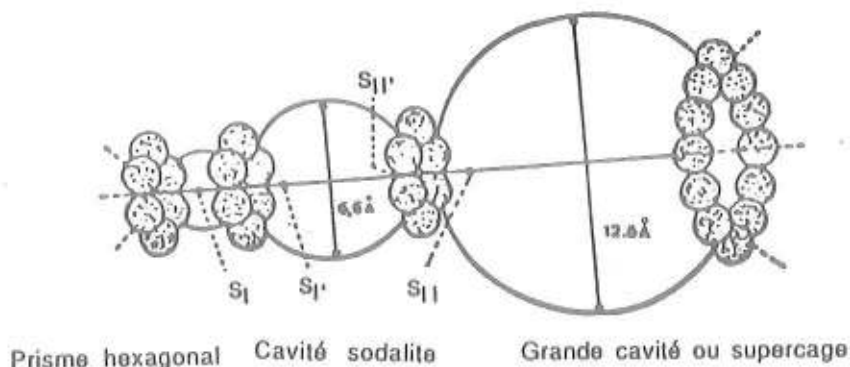


Figure 1 - Coupe selon l'axe ternaire passant par le centre des différentes cavités d'une zéolithe faujasite (position des sites cationiques).

Les études structurales de ces échantillons sont effectuées à partir des diagrammes de poudre. Les spectres de diffraction X sont enregistrés dans une chambre Debye-Scherrer de 114 mm de diamètre de marque C.G.R, munie d'un collimateur définissant un étroit faisceau de rayons X (radiation $CuK\alpha$).

Les échantillons sont préparés dans une cellule de traitement comportant, en dérivation, un capillaire en verre de Lindeman. Après prétraitement thermique ou réduction en dynamique par le dihydrogène moléculaire sous un courant de 5 l/h à la température de 350°C et pendant 18 heures, le produit est transvasé sous vide dans le capillaire qui est ensuite scellé. Les films obtenus sont photométrés au moyen d'un densitomètre optique et les pics enregistrés sont planimétrés.

L'exploitation des diffractogrammes est réalisée en deux étapes :

- l'analyse des directions de diffraction pour déterminer le système cristallin et les paramètres réticulaires.
- l'analyse des intensités diffractées pour déterminer les positions des atomes dans la maille (5,6) (fig.1).

Les programmes de calcul utilisés sont ORLFS (7) pour l'affinement des paramètres cristallographiques et ORFFE (8) pour le calcul des distances et angles interatomiques. La méthode de calcul utilisée pour localiser les cations conduit à la mesure de la densité électronique des sites cationiques occupés.

Théoriquement, nous disposons de quatre facteurs qui nous permettent de déterminer la répartition des cations dans les différents sites, à savoir :

- la composition de l'échantillon déterminée par analyse chimique
- la mesure des distances interatomiques lorsque les cations concernés ont des rayons atomiques différents.
- les règles d'occupation des sites à savoir deux sites adjacents tels que S_I et S_I' ne peuvent être simultanément occupés.

Enfin, l'étude des échantillons après réduction permet de suivre l'évolution de la population des sites selon le degré de réduction ; ainsi les sites dont la population diminue après réduction sont probablement peuplés d'ions Ni^{2+} . Lorsque plusieurs cations occupent un même type de site, nous indiquons la distribution effective des cations dans ce site, calculée à partir de la composition chimique, et non la population cationique (exprimée en équivalent d'un des cations occupant le site) qui correspond à la densité électronique issue de l'analyse structurale.

La caractérisation de la phase métallique des échantillons réduits a été effectuée par une méthode magnétique dite méthode d'extraction axiale. Cette méthode consiste à placer l'échantillon au centre de l'entrefer d'un électroaimant où existe une bobine d'induction reliée à un galvanomètre de grande sensibilité. Sous l'action d'un champ H , l'échantillon acquiert une aimantation M et son extraction rapide hors du champ, induit dans la bobine un courant d'intensité proportionnelle à l'aimantation. Cette dernière est décrite par l'équation de Langevin :

$$\frac{M}{M_s} = \coth \frac{\mu' H}{kT} - \frac{kT}{\mu' H}$$

avec : M_s : aimantation à saturation

μ' : $N\mu$ moment magnétique du grain constitué de N atomes

μ : diamètre magnétique d'un atome de nickel ($0,558 \cdot 10^{-20}$ u.c.m)

T : température

La mesure de la variation de l'aimantation M en fonction du champ appliquée H permet de calculer μ' pour chaque particule donc le nombre N d'atomes métalliques de la particule et par suite le diamètre d d'une telle particule supposée sphérique. La valeur de l'aimantation à saturation M_s , nécessaire pour tout calcul de μ' , est estimé généralement par extrapolation à champ infini de M en fonction de $1/H$, c'est à dire pour $1/H = 0$.

$$d_{\text{\AA}} = 2,73 \sqrt{N} \quad \text{avec } N = \frac{\mu'}{\mu}$$

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I - CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS AVANT RÉDUCTION.

L'étude structurale a porté sur les échantillons désorbés sous vide ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) à 350°C ou 500°C pendant 18 heures (Tableau II). La première observation expérimentale porte sur la cristallinité des échantillons. Même aux températures élevées (500°C), l'échantillon Ni-Eu-X reste bien cristallisé. Par contre, l'échantillon Ni-Ce-X le plus protoné ($Ni_8 Ce_5 Na_{17} H_{38} X$) manifeste une sensible diminution de sa cristallinité.

Tableau II : Caractérisation des échantillons avant réduction

Sites cationiques	Ni ₁₂ Eu ₁₀ Na ₃₃ X		Ni ₈ Ce ₅ Na ₁₇ H ₃₈ X		Ni ₂₁ Ce ₆ Na ₂₄ H ₄ X		Ni ₈ Na ₆₄ H ₆ X*
	D350	D500	D350	D500	D350	D500	D 500
S _I	9,2Ni +1,6Eu	9Ni + 1,7Eu	6Ni +3Ce	5Ni + 4,5Ce	10Ni +1 Ce	6 Ni +4,5Ce	5,3 Ni
S _I '	6,9Eu	6,6Eu	2,5Ce	1Ce	5,5 Ce	8Ni+2Ce	17Na+2,7Ni
S _{II} '	13H ₂ O	6H ₂ O			13H ₂ O +4Ni		
S _{II}	1,8Ni +25Na	2Ni +25Na	2Ni +18Na	2Ni + 18Na	5Ni +18Na	5 Ni +18 Na	30,1Na
a (Å)	24,81	24,75	24,85	24,69	24,74	24,67	24,80

D = Désorption. a = paramètre de maille * (9)

Il y a lieu de remarquer que l'analyse chimique et cristallographique ne sont pas toujours en bonne concordance ; ceci est dû notamment aux incertitudes sur la population des sites faiblement occupés et, dans certain cas, à la présence de cations non situés dans des sites cristallographiques.

L'examen du tableau II permet de dégager les conclusion suivantes :

- pour des températures de déshydratations modérées (350°C), les cations de terre rare Eu³⁺ et Ce³⁺ se localisent préférentiellement dans les sites S_I' où ils trouvent une coordination octaédrique ou tétraédrique assurée par trois oxygènes de la charpente et des molécules d'eau ou groupements OH situés en S_{II}' à l'intérieur des cavités sodalites (10). Il reste que l'analyse cristallographique n'a pu mettre en évidence la présence d'eau pour l'échantillon Ni₈Ce₅Na₁₇H₃₈X probablement en raison de sa faible teneur ;

- pour des déshydratations plus poussées (500°C) et en raison du manque de molécules d'eau résiduelles, les cations trivalents tendent à se localiser dans les sites S_I où ils trouvent toujours une coordination octaédrique qui assure une bonne neutralisation de leurs charges. La persistance de la présence de molécules d'eau dans les sites S_{II}' pour l'échantillon échangé à l'euporium limite la migration des ions Eu³⁺ vers les sites S_I.

- de par l'occupation préférentielle des sites à coordination octaédrique S_I' ou S_I par les ions Ce³⁺ ou Eu³⁺, une proportion non négligeable d'ions Ni²⁺ se trouve localisée dans les grandes cavités c'est-à-dire dans les sites S_{II} qui sont les plus accessibles ; ceci apparaît clairement en comparant les répartitions dans la zéolithe des ions Ni²⁺ en présence et en l'absence d'ions trivalents.

II - CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS APRÈS RÉDUCTION.

Les échantillons sont soumis à une réduction à 350°C après avoir été désorbés sous vide à la même température. La variation de la population globale des ions Ni^{2+} détectée par RX avant et après réduction, permet de déterminer le taux de réduction α_{RX} de l'échantillon. Le taux de réduction peut aussi être obtenu à partir de mesures magnétiques (2) connaissant la valeur de l'aimantation à saturation et la masse totale de nickel échangé : il est alors désigné par α_{Ms} .

Le tableau III met en évidence les modifications de population cationique après le traitement réducteur des échantillons préalablement désorbés ; sont également reportées les valeurs des taux de réduction α_{RX} et α_{Ms} .

Tableau III : Caractérisation des échantillons après réduction

Sites Cationiques	$Ni_{12}Eu_{10}Na_{33}X$		$Ni_8Ce_5Na_{17}H_{38}X$		$Ni_{21}Ce_6Na_{20}H_4X$	
	D350°C	D350°C R350°C	D350°C	D350°C R350°C	D350°C	D350°C R350°C
S_I	1,6Eu+9,2Ni	2Ni+1,7Eu	6Ni+3Ce	3,5Ni	10Ni+1Ce	3 Ni+2Ce
S_I'	6,9Eu	5,3Ni+7Eu	2,5Ce	2,5Ni+5,5Ce	5,5 Ce	4,5Ce
S_{II}'	13H ₂ O	14H ₂ O		17H ₂ O	13H ₂ O+4Ni	14H ₂ O
S_{II}	25Na+1,8Ni	25Na	2Ni+18Na	18Na	5Ni+18Na	2Ni+18Na
α_{RX}		0,33		0,25		0,74
α_{Ms}		0,43		0,20		0,90

D350 = désorption sous vide à 350°C

D350R350 = désorption de l'échantillon sous vide à 350°C puis réduction à 350°C

II.1. Disparition et migration des ions Ni^{2+}

Après réduction, nous observons une diminution de la concentration globale en ions Ni^{2+} , ce qui nous permet d'atteindre le taux de réduction α_{RX} qui est proche de α_{Ms} . La disparition des ions Ni^{2+} intervient principalement au niveau des sites S_I et S_{II} les plus accessibles à l'hydrogène. En fait, on observe une évolution du taux d'occupation des sites par migration des ions Ni^{2+} restants des sites S_I vers les sites S_I' , migration rendue possible par la formation de molécules d'eau au cours du traitement de réduction.

II.2 - Localisation des ions de terre rare.

D'après le tableau III, on note une migration de cations des terres rares des sites S_I vers les sites S_I' pour l'échantillon $Ni_8Ce_5Na_{17}H_{38}X$, l'effet inverse est observé pour l'échantillon $Ni_{21}Ce_6Na_{20}H_4X$ tandis qu'aucune variation ne peut être signalée pour l'échantillon $Ni_{12}Eu_{10}Na_{33}X$. Dans ces conditions, il est fort délicat d'établir au vu des résultats expérimentaux la tendance migratoire des ions de terre rare. Il reste que, quel que soit le mode de traitement adopté, la localisation particulière des ions des terres rares dans les sites internes S_I et S_I' peut induire un effet promoteur sur la réductibilité du nickel et sur la dispersion métallique obtenue.

II.3 - Influence des prétraitements thermiques sur la localisation et la réduction du nickel

Dans le tableau IV sont reportés les résultats obtenus pour l'échantillon $Ni_{12}Eu_{10}Na_{33}X$ ayant subi ou non des prétraitements thermiques avant d'être réduit en dynamique à 350°C.

Il apparaît que les taux de réduction les plus importants sont obtenus pour l'échantillon désorbé avant réduction, alors que sans traitement préalable le taux de réduction est beaucoup plus faible en raison de la présence de molécules d'eau en trop grand nombre : ces molécules d'eau coordonnées aux cations Ni^{2+} étant des inhibiteurs de la réduction.

Les différences observées pour les taux de réduction des produits préalablement traités sous vide à 350°C ou 500°C peuvent être a priori reliées à la différence du degré d'hydratation des échantillons : plus la concentration en eau est faible (500°C) plus la réduction est prononcée.

Tableau IV : Influence des prétraitements thermiques sur la localisation et la réduction du nickel

$Ni_{12} Eu_{10} Na_{33} X$			
	R350°C	D350°C R350°C	D500°C R350°C
S_I	4,2 Ni+1,6Eu	2Ni+1,7Eu	2,3Ni+1,6Eu
S_I'	2,5Ni+6,9Eu	5,3Ni+7 Eu	2Ni+6,9 Eu
S_{II}'	14 H ₂ O	14 H ₂ O	18 H ₂ O
S_{II}	25 Na+2,3Ni	25 Na	27 Na
α_{RX}	0,18	0,33	0,60

II.4 - Etat de dispersion métallique

Le diamètre moyen des tailles de particules obtenues après réduction des divers échantillons étudiés, préalablement désorbés sous vide $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, est reporté dans le tableau V. Nous constatons tout d'abord que le produit

$\text{Ni}_8\text{Na}_{64}\text{H}_6\text{X}$ ne contenant pas d'ions de terre rare est difficilement réductible et conduit à une dispersion métallique très inhomogène avec un diamètre moyen de particules de 60 Å, dont un pourcentage non négligeable de particules supérieures à 150 Å. Ainsi, de par leurs tailles, ces particules métalliques ne peuvent être localisées qu'à l'extérieur du réseau zéolithique. En ce qui concerne les échantillons contenant des ions Eu^{3+} ou Ce^{3+} on obtient, après réduction, des états de dispersions élevés avec des distributions de tailles très étroites. Les particules métalliques formées sont, dans ce cas, situées à l'intérieur du réseau zéolithique probablement dans les grandes cavités. En effet et contrairement à l'échantillon $\text{Ni}_8\text{Na}_{64}\text{H}_6\text{X}$ échangé seulement aux ions nickel, nous n'avons pas observé pour tous les échantillons réduits contenant des ions europium ou cérium des raies attribuables au nickel massif.

Tableau V : Caractérisation par mesures magnétiques des échantillons réduits

Echantillons	Traitement	Taux de réduction (α_{MS})	Diamètre en Å
$\text{Ni}_{12}\text{Eu}_{10}\text{Na}_{33}\text{X}$	D350 R350	0,43	10
$\text{Ni}_8\text{Ce}_5\text{Na}_{17}\text{H}_{38}\text{X}$	D350 R350	0,20	7
$\text{Ni}_{21}\text{Ce}_6\text{Na}_{26}\text{H}_4\text{X}$	D350 R350	0,90	7 et < 30
$\text{Ni}_8\text{Na}_{64}\text{H}_6\text{X}$	D500 R300	0,10	60 et > 150

D350R350 = désorption sous vide à 350°C puis réduction à 350°C

L'influence des ions de terre rare se manifeste donc à la fois dans la réductibilité des ions Ni^{2+} , de par une modification de la localisation des ions précurseurs dans les sites cationiques, mais aussi dans la stabilisation de petits agrégats métalliques à l'intérieur du réseau zéolithique. Or la stabilisation de très petites particules métalliques est reliée, en général, à l'existence de fortes interactions entre les espèces atomiques en cours de formation et le support.

Dans le cas des échantillons contenant des ions Ce^{3+} , cette stabilisation a été reliée au caractère fortement donneur d'électrons de ces ions (2). En effet, les particules métalliques en cours de formation présentent un caractère déficitaire en électrons, qui est expliqué en terme de transfert électronique du métal vers les sites de Lewis du support zéolithique. La présence d'ions à caractère électrodonneur tels que les ions Ce^{3+} a pour effet de renforcer le caractère électrodonneur des très petites particules métalliques vers les sites de Lewis, augmentant ainsi leurs interactions avec le support.

Pour l'échantillon $\text{Ni}_{12}\text{Eu}_{10}\text{Na}_{33}\text{X}$ une étude, en résonance paramagnétique électronique des propriétés oxydo-réductrices de cet échantillon à l'aide de la formation de complexes de transfert de charge, a montré que le traitement de réduction conduisait à une forte exaltation des propriétés

réductrices, comparé à l'échantillon non réduit qui ne peut être attribuée qu'à la présence d'un élément fortement électrodonneur (11). Un échantillon de référence EuNaX ne contenant pas de nickel présente, mais dans une moindre mesure, un comportement similaire, à savoir une forte exaltation de ces propriétés réductrices après le traitement de réduction. Ces résultats ne peuvent être interprétés que par la réduction des ions Eu^{3+} à l'état d'oxydations +2 valence connue pour son fort pouvoir électrodonneur : cette réduction étant favorisée en présence de nickel. Ainsi, la présence d'ions europium à l'état d'oxydation +2, conduit, de même que dans le cas des ions Ce^{3+} , à l'obtention d'un état métallique de nickel hautement dispersé dans la charpente zéolithique. Il est à souligner que lorsque Ni^{2+} est seulement en présence de Na^+ dans les zéolithes faujasites, les particules obtenues sont de tailles très hétérogènes variant de 20 Å à plus de 100 Å et ceci quel que soit le mode de traitement des échantillons (12-13).

CONCLUSION

Les études structurales réalisées sur les échantillons prétraités et réduits nous permettent de dégager les conclusions suivantes :

- la localisation des ions des terres rares Eu^{3+} et Ce^{3+} dans les sites cationiques qui présentent une coordination octaédrique, S_I ou S_I' , est conditionnée par la présence ou l'absence de molécules d'eau et donc par les prétraitements thermiques;

- au cours de la déshydratation, une compétition entre les ions Ni^{2+} et les cations trivalents, particulièrement les ions Ce^{3+} , s'établit pour occuper les sites S_I' . Ce sont les ions de terre rare qui occupent préférentiellement les sites S_I au détriment des ions Ni^{2+} qui se trouvent rejetés hors des prismes hexagonaux;

- quelles que soient la concentration initiale en cation Ni^{2+} et la température de déshydratation (350°C ou 500°C), de par l'occupation préférentielle, par les ions Eu^{3+} ou Ce^{3+} , des sites S_I ou S_I' , une proportion non négligeable d'ions Ni^{2+} se trouve localisée dans les sites S_{II} , favorisant ainsi leur réduction ;

- la présence à proximité des ions précurseurs Ni^{2+} d'ions à caractère électrodonneur tels que les ions cérium ou europium (ces derniers après réduction se trouvant à l'état d'oxydation 2+) a pour effet de renforcer les interactions des espèces atomiques au cours de leur formation, avec les sites accepteurs d'électrons du support, favorisant ainsi la croissance des particules métalliques à l'intérieur du réseau zéolithique.

En conclusion, cette étude cristallographique sur la localisation et la réductibilité d'ions Ni^{2+} échangés dans les zéolithes X, en présence d'ions Eu^{3+}

ou Ce^{3+} , nous a permis d'accéder au degré d'avancement de la réduction et de bien mettre en évidence les relations traitement thermique-localisation, localisation-réductibilité et localisation - dispersion.

BIBLIOGRAPHIE

1. Jeanjean J., Djemel S., Gilleux M.F., Delafosse D. - *J. Phys. Chim.*, 1981, 85, 4145-4147.
2. Djemel S., Gilleux M.F., Jeanjean J., Tempere J.F., Delafosse D. - *J.Chim. Soc., Faraday Trans. I*, 1982, 78, 835-843.
3. Briend-Faure M., Jeanjean J., Spector G., Delafosse D., Bozon - Verduraz F. - *J. Chim. Phys.*, 1982, 79, 489.
4. Delgass W.N., Hughes T.R., Fadley C.S. - *Catalysis Reviews*, 1971, 4, 199.
5. Eubenberger E.R., Schoemaker D.P., Keil J.G. - *J.Phys. Chim.*, 1967, 71, 1812.
6. Olson D.M. - *J. Phys. Chim.*, 1970, 74, 2758.
7. Busin W.R., Martin K.O., Lévy H.A. - Oakridge Labo. National, 1962.
8. Busin W.R., Martin K.O., Lévy H.A. - Oakridge Labo. National, 1964.
9. Briend-Faure M., Jeanjean J., Gilleux M.F., Delafosse D., Djega-Mariadassou G., Bureau Tardy M. - *Acta universitatis Szegediensis*, Hungaria, 1978.
10. Olson D.H., Kokotailo G.T., Chamell J.F. - *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968, 28 (2).
11. Djemel S., Ghorbel A., Premier Colloque franco-maghrébin de catalyse, Tunisie, 1990 (publication sous presse).
12. Richardson J.T. - *J. Catal.*, 1971, 21, 122.
13. Romanowski-Roczniki W. - *Chim. Ann., Soc. Chim. Polon.*, 1971, 45, 727.