

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté : Mathématique, Informatique et Sciences de la Matière

Département : Sciences de la Matière

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : chimie

Présentée par

GHERIB HOURIA

Intitulée

*Préparation, Caractérisation et Activité Catalytique de
Nanoparticules de Rhodium*

Soutenue le : 31-10 -2022

Devant le Jury composé de :

Mr. SALEM	CHAGUETMI	Pr. Univ. de Guelma	Président
Mr. ABDELGHANI	BOUDJAHM	Pr. Univ. de Guelma	Rapporteur
Mme. SIHEM	BOUFAS	Pr. Univ. de Skikda	Examinatrice
Mme. AMEL	DJEDOUANI	Pr. ENS. de Constantine	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 / 2022

Dédicaces

Je dédie cette thèse...

A la mémoire de mon cher père qui a beaucoup espéré et souhaité ma réussite, Il est hélas décédé du coronavirus !

J'implore Allah que tous mes efforts consentis dans ce travail soient aux récompenses de l'âme de mon père.

Qu'Allah lui accorde sa vaste miséricorde et le considère parmi les martyrs.

A ma chère maman, qu'Allah lui accorde la bonne santé et une vie longue et heureuse.

A mon mari Ahmed, symbole de patience et de fidélité.

A mes frères et sœurs.

A ceux qui me sont chers.

Remerciements

Les travaux de ma thèse de doctorat ont été réalisés au laboratoire « synthèse organique et réactivité, S.O.R » à l'université de Lorraine, Nancy- France.

*Je voudrais tout d'abord exprimer toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements envers Monsieur **Yves Fort**, le directeur du laboratoire, pour m'avoir accordé l'accès à son laboratoire, pour m'avoir fourni les produits chimiques dont j'avais besoin et pour m'avoir permis de réaliser la partie expérimentale, synthèse- caractérisation-test catalytique, dans des conditions optimales.*

Je désire aussi remercier chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse.

*Je remercie vivement Monsieur **Chaguetmi Salem**, professeur à l'université de Guelma, de m'avoir honoré en acceptant de présider le jury de ma soutenance de thèse de Doctorat.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Djedouani Amel**, professeur à l'école normale supérieure - ENS- de Constantine, et à Madame **Boufas Sihem**, professeur à l'université de Skikda, d'avoir accepté d'examiner les travaux de cette thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur **Abdelghani Boudjahem**, professeur à l'université de Guelma, pour m'avoir fait confiance et pour avoir accepté de diriger l'ensemble des mes travaux de thèse.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur **Mohamed Mouloud Bettahar**, professeur émérite à l'université de Lorraine -France, pour m'avoir accordé de son temps durant mon stage. Un grand merci, Monsieur **Bettahar**, pour votre encouragement, vos conseils et orientations.*

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **Pascal**, ingénieur au laboratoire S.O.R, de son aide pour la conception du montage d'hydrogénation.*

*Le meilleur moyen d'avoir une bonne idée
est
d'en avoir beaucoup*

Linus Pauling

Chimiste, Physicien, Scientifique (1901 - 1994)

« RESUME »

ملخص

في هذه المخطوطة، يتم وصف تحضير توصيف، وتقييم الأداء التحفيزي للجسيمات النانوية أحادية المعدن للروديوم. كان الروديوم موضوع هذه الدراسة لقلّة التعرف على أهميته في الحفز مقارنة بالمعادن الأخرى، وهذا بسبب ندرته وارتفاع سعره.

قمنا بتحضير جسيمات الروديوم النانوية المدعمة بالسليكا وغير المدعمة بطريقة الارجاع الكيميائية وذلك باستخدام هيدرات الهيد رازين كعامل ارجاع في الوسط المائي.

المحفزات التي حضرت تم توصيفها باستعمال مجموعة من التقنيات و تتمثل في : ED,EDX ,HRTEM ,MET,DRX.

معاينة الاداء التحفيزي للمحفزات المحضرة اختبرت في تفاعل هدرجة الستيرين. اجري هذا التفاعل في ظروف معتدلة للغاية (25 درجة مئوية، 1 ضغط جوي، 600 دورة في الدقيقة) و أظهرت النتائج المحصل عليها أن نشاط المحفزات يتأثر تأثيرا بالغا بدرجة حرارة الهدرجة، كتلة المحفز، حجم و شكل الجسيمات النانوية المعدنية. لقد تبين ان هذين الأخيرين يتأثران بعدة عوامل ادرجت في تحضير جسيمات الروديوم النانوية و تتمثل في: بروتوكول تفاعل ارجاع ايونات الروديوم، وجود الدعم (السليكا)، بالإضافة إلى وجود عامل الاستقرار للجسيمات (pvp).

أثبتت النتائج ان المحفز المدعوم بالسليكا والمحضر عن طريق تفاعل الارجاع المبرمج بدرجة الحرارة أنه الأكثر كفاءة في الهدرجة الانتقائية للستيرين إلى إيثيل بنزين .

للإشارة فان دعم السليكا (15 م²/غ) كان له تأثيرا ملحوظا في تسريع تفاعل اختزال أيونات الروديوم والحد من نمو الجسيمات النانوية المتكونة.

لا تقتصر أصالة هذا العمل على استخدام طريقة غير تقليدية في تحضير المحفزات أحادية المعدن ودراسة معظم العوامل المؤثرة على نشاطها التحفيزي فحسب، بل تكمن أيضاً في استخدام دعامة للجسيمات النانوية بمساحة سطح محددة ضئيلة وغير محسنة بينما عادة ما يتم اختيار دعامة ذات مساحة سطح محددة كبيرة من اجل ضمان توزيع أفضل للجسيمات النانوية المحفزة للتفاعل .

تثبت الدراسة الحالية أهمية الجسيمات النانوية للروديوم في تفاعل الهدرجة الحفزي، وكذلك كفاءة الطريقة الكيميائية المتبعة في تحضيرها.

النتائج التي تم الحصول عليها تمنح وجهات نظر مثيرة للاهتمام، مما يفتح الطريق أمام اعمال بحث جديدة في ميدان الحفز شبه غير المتجانس.

الكلمات المفتاحية: الحفز شبه غير المتجانس، جزيئات الروديوم النانوية، الهيد رازين، السليكا، هدرجة الستيرين

Résumé

Dans ce manuscrit de thèse, la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances catalytiques de nanoparticules de rhodium sont décrites. Le rhodium a fait l'objet de cette étude en raison de son intérêt très peu reconnu en catalyse relativement aux autres métaux, et cela du fait de sa rareté et de son prix élevé.

Les nanoparticules de rhodium supportées sur silice, et en suspensions colloïdales ont été préparées par la méthode de réduction chimique en utilisant de l'hydrate d'hydrazine en tant qu'agent réducteur en milieu aqueux. Les catalyseurs ainsi obtenus ont été caractérisés par un ensemble de techniques d'analyse structurale à savoir : DRX, MET, HRTEM, EDX et ED.

Les performances des catalyseurs en question ont été démontrées dans l'hydrogénation catalytique du styrène. Cette réaction s'est déroulée dans des conditions extrêmement douces (25°C, 1 atm, 600 tr/min). Les résultats obtenus ont mis en évidence que l'activité catalytique a été fortement influencée par la température d'hydrogénation, la masse de catalyseur, la taille et la morphologie des nanoparticules métalliques. Ces deux dernières se sont révélées à leur tour déterminées par plusieurs paramètres mis en jeu dans la préparation de nanoparticules de rhodium tels que : le protocole de réduction des ions rhodium (II), la présence du support de faible surface spécifique ainsi que la présence de l'agent stabilisant (pvp).

Le catalyseur supporté sur silice chempur de faible surface spécifique (15 m²/g) et préparé par réduction en température programmée s'est avéré être le plus performant dans l'hydrogénation sélective du styrène en éthylbenzène. Le support a eu pour effet d'accélérer la réduction des ions métalliques et de limiter la croissance des nanoparticules formées.

L'originalité de ce travail est non seulement l'utilisation d'une méthode non classique de préparation de catalyseurs monométalliques, mais réside également dans l'utilisation de support de faible surface spécifique alors qu'un support de grande surface spécifique est généralement adopté pour une meilleure dispersion de la phase active.

Par ailleurs, la présente étude démontre l'intérêt que présentent les nanoparticules de rhodium dans l'hydrogénation catalytique du styrène, et prouve l'efficacité de la méthode chimique adoptée pour leur préparation.

Les résultats obtenus nous laissent entrevoir des perspectives intéressantes, ouvrant ainsi la voie à de nouveaux travaux de recherche en catalyse semi-hétérogène.

Mots clés : Catalyse semi-hétérogène, Nanoparticules de rhodium, hydrazine, silice, hydrogénation du styrène.

Abstract

In this manuscript, the synthesis, characterization and evaluation of the catalytic performances of rhodium nanoparticles are described. Rhodium was the subject of this study because of its little recognized interest in catalysis compared to other metals, this is due to its rarity and its high price.

The rhodium nanoparticles supported on silica, and in colloidal suspensions were prepared by chemical reduction method using hydrazine hydrate as reducing agent in aqueous medium. The obtained catalysts were characterized by a set of structural analysis techniques, namely: DRX, TEM, HRTEM, EDX and ED.

The catalytic performances have been demonstrated in the catalytic hydrogenation of styrene. This reaction was made under extremely mild conditions (25° C, 1 atm, 600 rpm). The obtained results showed that the catalytic activity was strongly affected by the hydrogenation temperature, the mass of catalyst, the size and the morphology of the rhodium nanoparticles. Moreover, it was found that the size and the morphology were in turn determined by several parameters that were involved in the preparation of rhodium nanoparticles such as : the reduction protocol used for the rhodium ions, the presence of the low specific surface area support and the presence of the stabilizing agent (pvp).

Furthermore, the results reveal that the catalyst prepared by temperature programmed reduction appears to be the most catalytically active in the selective hydrogenation of styrene to ethylbenzene.

The low specific surface silica support (15 m²/g) had the effect to accelerat the reduction of metal ions and to limit the nanoparticles growth.

Thus, the originality of this work is not only the use of a non-classical method for the preparation of monometallic catalysts, but also lies in the use of a support with a low specific surface area, whereas a support with a large specific surface area is usually adopted in order to increase the dispersion of the metallic active phase.

The present study proves the interest of rhodium nanoparticles in catalytic hydrogenation of styrene as well as the efficiency of the chemical method used for their preparation.

The obtained results will provide interesting perspectives opening the way to new research works in semi-heterogeneous catalysis.

Keywords: semi-heterogeneous catalysis, rhodium nanoparticles, hydrazine, silica, styrene hydrogenation.

« *SOMMAIRE* »

SOMMAIRE

Résumé	
Introduction Générale.....	01

CHAPITRE I **« ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE »**

I.1. Introduction	04
I.2. La catalyse : ancienne discipline résolument tournée vers l'avenir.....	05
I.2.1. Définition	05
I.2.2. Mécanisme d'action de catalyseur	06
I.2.3. Propriétés de catalyseur	07
I.2.3.1. L'activité	07
I.2.3.2. La sélectivité	08
I.2.3.3. La Stabilité	08
I.2.4. Types de catalyse	08
I.2.4.1. La biocatalyse	09
I.2.4.2. La catalyse homogène.....	09
I.2.4.3. La catalyse hétérogène	09
I.2.5. Tendances de recherche vers une catalyse meilleure.....	11
I.2.5.1. Catalyse semi-hétérogène à base de complexes organo- métalliques.....	12
I.2.5.2. Catalyse semi-hétérogène à base de nanoparticules métalliques.....	12
I.2.5.2.1. Voies de synthèse de nanoparticules métalliques	13
A. Approche Top-down.....	13
B. Approche Bottom-up.....	14
B.1. Le procédé sol-gel	14
B.2. La coprécipitation	14
B.3. La microémulsion	15
B.4. La réduction chimique	15
I.2.5.2.2. Nanocatalyseurs à base de colloïde métallique stabilisé par agent de surface ..	16
A. Définition d'un colloïde métallique	16
B. Stabilité d'un colloïde métallique.....	16

B.1. Stabilisation électrostatique	17
B.2. La théorie DLVO	17
B.3. Stabilisation stérique.....	18
B.4 Stabilisation électro-stérique	19
I.2.5.2.3. Nanocatalyseurs à base de nanoparticules métalliques supportées.....	20
A. Adsorption de nanoparticules métalliques préformées	20
B. Adsorption de nanoparticules métalliques préparées in situ	20
I.2.6. Effet de support en catalyse	21
I.3. L'hydrogénation catalytique	21
I.3.1. Définition et Intérêt.....	21
I.3.2. Mécanisme d'hydrogénation du styrène	22
I.4. Position de l'étude	24
Références bibliographiques	25

CHAPITRE II

« ETUDE EXPERIMENTALE »

II.1. Introduction	31
II.2. Produits commerciaux utilisés.....	32
II.2.1. La silice Chempur.....	32
II.2.2. La silice pyrogénée	32
II.3. Préparation des nanoparticules de rhodium supportées sur silice Chempur	33
II.3.1. L'imprégnation	33
II.3.2. Evaporation /Séchage	33
II.3.3. Réduction chimique par l'hydrate d'hydrazine	33
II.3.3.1. Réduction en température programmée.....	33
II.3.3.2. Réduction en isotherme	34
II.4. Préparation de nanoparticules de rhodium supportées sur silice pyrogénée	35
II.5. Préparation de nanoparticules de rhodium non-supportées	36
II.6. Techniques de caractérisation des catalyseurs préparés	38
II.6.1. La diffraction des rayons X (DRX)	38
II.6.2. La Microscopie électronique en transmission (MET)	40
II.6.2.1. La Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	41
II.6.2.2. La diffraction des électrons (ED)	42

II.6.2.3. Préparation de l'échantillon pour une analyse en MET	43
II.7. Test catalytique.....	44
II.7.1. Appareillage du test catalytique	44
II.7.2. Protocole et conditions d'hydrogénation.....	44
II.7.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	46
II.7.3.1. Principe de l'analyse par GC-MS	46
Références bibliographiques	48

CHAPITRE III

« *RESULTATS ET DISCUSSIONS* »

III.1. Introduction	51
III.2. Etude de la synthèse de nanoparticules de rhodium.....	52
III.2.1. Etude mécanistique de la réduction des ions rhodium (II).....	52
III.2.1.1. Réduction des ions rhodium (II) en la présence de l'agent stabilisant (pvp)	52
III.2.1.2. Réduction des ions rhodium (II) en la présence de support	53
III.2.1.2.1. Effet de la silice chempur SiO ₂ (C)	53
III.2.1.2.2. Effet de la silice pyrogénée SiO ₂ (G)	53
III.2.1.3. Réduction des ions rhodium (II) sous l'effet de la teneur en rhodium.....	54
III.2.1.4. Réduction des ions rhodium (II) sous l'effet du protocole de synthèse (PI, PII) ..	54
III.2.2. Etude structurale.....	55
III.2.2.1. Analyse par DRX	55
III.2.2.1.1. Catalyseurs supportés sur silice chempur.....	55
III.2.2.1.2. Catalyseurs supportés sur silice pyrogénée	57
III.2.2.1.3. Détermination de la taille des cristallites de rhodium.....	57
III.2.2.1.4. Catalyseurs non-supportés.....	59
III.2.2.2. Analyse par MET-EDX	60
III.2.2.2.1. Catalyseurs supportés	60
III.2.2.2.2. Catalyseurs non-supportés en l'absence d'agent stabilisant	62
III.2.2.2.3. Catalyseurs non-supportés en la présence d'agent stabilisant (pvp)	63
III.2.2.3. Analyse par ED des catalyseurs non-supportés préparés avec pvp.....	67
III.3. Conclusions	69
Références bibliographiques	71

CHAPITRE IV

« TESTS CATALYTIQUES »

IV.1. Introduction.....	74
IV.2. Evaluation de l'activité catalytique sous l'effet des paramètres mis en jeu.....	76
IV.2.1. Effet du protocole de synthèse.....	76
IV.2.2. Effet de la masse de catalyseur.....	78
IV.2.3. Effet du support.....	80
IV.2.4. Effet de l'agent stabilisant (PVP).....	81
IV.2.5. Effet de la température d'hydrogénation.....	82
IV.3. Discussion de la cinétique d'hydrogénation du styrène.....	84
IV.3.1. Autour des profils de conversion.....	84
IV.3.2. Autour de l'énergie d'activation.....	85
IV.4. Conclusion.....	87
Références bibliographiques.....	89
Conclusion générale.....	91
Perspectives.....	94

ANNEXES

Annexe I : Propriétés physico-chimiques des produits commerciaux utilisés.....	95
Annexe II : Spectres GC du test catalytique.....	96
Annexe III : Spectres MS du test catalytique.....	97

LISTE DES FIGURES

« CHAPITRE I »

Figure (I.1) : Cycle catalytique pour une transformation chimique.....	05
Figure (I.2) : Action de catalyseur sur une réaction thermodynamiquement favorable.....	06
Figure (I.3) : Etapes d'un cycle catalytique pour un catalyseur hétérogène poreux.....	11
Figure (I.4) : Approches principales pour la synthèse de nanoparticules métalliques.....	13
Figure (I.5) : Stabilisation électrostatique de nanoparticules métalliques	17
Figure (I.6) : Profil de l'énergie d'interaction totale entre deux particules en fonction de la distance de séparation. V_T est l'énergie totale d'interaction. V_A , V_R sont les énergies d'attraction de Van der Waals et de répulsion électrostatique	18
Figure (I.7) : Stabilisation stérique de nanoparticules métalliques	19
Figure (I.8) : répulsion électro-stérique générée par l'adsorption de polymère ionique à la surface de nanoparticules.	19
Figure (I.9) : Cycle catalytique pour l'hydrogénation du styrène	23

« CHAPITRE II »

Figure (II.1) : Représentation schématique de la production de la silice pyrogénée	32
Figure (II.2) : Etapes principales d'élaboration des catalyseurs (a) solution du précurseur de rhodium, étape d'imprégnation pour les catalyseurs supportés. (b) étape de réduction des ions rhodium (II) et formation du complexe métallique d'hydrazine. (c) étape finale de la réduction et formation de la suspension du rhodium réduit.....	34
Figure (II.3) : Etape finale de la réduction, en température programmée, des ions rhodium (II) supportés sur silice pyrogénée ($S_{BET} = 200\text{m}^2/\text{g}$).....	35
Figure (II.4) : (a) Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayon x (b) Principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin.....	40
Figure (II.5) : (a) Microscope CM200- Institut Jean Lamour- université de Lorraine, France. (b) Schéma illustrant les principaux dispositifs d'un Microscope Electronique en Transmission.....	41
Figure (II.6) : Principe de l'analyse par EDX.....	42
Figure (II.7) : Représentation schématique de l'analyse par la diffraction des électrons.....	43
Figure (II.8) : Appareillage conçu pour l'hydrogénation catalytique du styrène.....	45

Figure (II.9) : Représentation schématique de l'analyse (GC-MS) utilisée pour le produit du test catalytique (hydrogénation catalytique du styrène).....	47
---	----

« CHAPITRE III »

Figure (III.1) : Spectres DRX enregistrés sur l'ensemble de catalyseurs supportés, préparés sur silice Chempur (15 m ² /g). * : pic relatif s à la phase rhodium réduit, ° : pics relatifs au support.....	56
Figure (III.2) : Spectres DRX enregistrés sur les catalyseurs supportés sur silice Pyrogénée (200 m ² /g).....	57
Figure (III.3) : a - calcul de la taille des cristallites de rhodium, effectué sur la famille de plans (111) du catalyseur supporté 3Rh _s -PI, préparé par réduction en température programmée. b - calcul de la taille des cristallites de rhodium, effectué sur la famille de plans (111) du catalyseur supporté 5Rh _s -PI, préparé par réduction en température programmée.....	58
Figure (III.4) : a - Spectre DRX relatif au catalyseur non-supporté usRh-PI5, préparé par réduction en température programmée. b - calcul de la taille des cristallites de rhodium effectué sur la famille de plans (111).....	59
Figure (III.5) : a – Micrographie MET du catalyseur supporté 1Rh _s -PI, préparé par réduction en température programmée. b – Histogramme relatif à la distribution en taille des nanoparticules de rhodium supportées pour le catalyseur 1Rh _s -PI. c - Spectre d'analyse EDX relatif au système 1Rh _s -PI.....	60
Figure (III.6) : a – Micrographie MET du catalyseur 3Rh _s -PI, préparé par réduction en température programmée. b – Histogramme relatif à la distribution en taille des nanoparticules de rhodium supportées pour le catalyseur 3Rh _s -PI. c - Spectre d'analyse EDX relatif au catalyseur 3Rh _s -PI.....	61
Figure (III.7) : a – Micrographie MET du catalyseur supporté 1Rh _s -PII, préparé par réduction en isotherme. b – Histogramme relatif à la distribution en taille des nanoparticules de rhodium supportées pour le catalyseur 1Rh _s -PII. c - Spectre d'analyse EDX relatif au catalyseur 1Rh _s -PII.....	61
Figure (III.8) : a – Micrographie MET du catalyseur non supporté usRh-PI préparé, sans pvp, par réduction en température programmée. b – Histogramme représentant la distribution en taille des nanoparticules de rhodium pour le catalyseur usRh-PI. c - Spectre d'analyse EDX relatif au catalyseur usRh-PI.....	63
Figure (III.9) : a – Micrographie MET du catalyseur non supporté usRh-PI(pvp) préparé, avec pvp, par réduction en température programmée. b – Histogramme relatif à la distribution en taille des nanoparticules de rhodium pour le catalyseur usRh-PI(pvp). c – Micrographie MET démontrant les deux morphologies de la phase rhodium obtenues pour le catalyseur usRh-PI(pvp).....	64

Figure (III.10) : a – Micrographie MET du catalyseur non supporté usRh-PII(pvp) préparé, avec pvp, par réduction en isotherme. b – Cliché HRTEM relatif au catalyseur usRh-PII(pvp).....	66
Figure (III.11) : a – Micrographie MET démontrant la phase Rh obtenue en forme de voile pour le catalyseur usRh-PI(pvp) préparé, avec pvp, par réduction en température programmée. b – Cliché HRTEM de la phase Rh obtenue en forme de voile.....	66
Figure (III.12) : a - Cliché ED relatif au catalyseur non-supporté usRh-PI(pvp). b- Cliché ED relatif au catalyseur non supporté usRh-PII(pvp).....	68

« CHAPITRE IV »

Figure (IV.1) : Effet du protocole de synthèse (PI, PII) sur la conversion du styrène en utilisant les catalyseurs supportés (1Rhs-PI, 1Rhs-PII). PI : protocole de réduction des ions rhodium (II) en température programmée. PII : protocole de réduction des ions rhodium (II) en isotherme.....	77
Figure (IV.2) : Effet du protocole de synthèse (PI, PII) sur la progression de l'hydrogénation du styrène en utilisant les catalyseurs non-supportés préparés avec pvp (usRh-PI(pvp), usRh-pII(pvp)).....	78
Figure (IV.3) : Effet de la masse du catalyseur supporté 1Rhs-PI sur la progression de l'hydrogénation du styrène.....	79
Figure (IV.4) : Effet du support (silice chempur $S_{BET} = 15m^2/g$) sur la progression de la réaction test. 1Rhs-PI : catalyseur supporté préparé par réduction en température programmée. usRh-PI : catalyseur non-supporté préparé, sans pvp, par réduction en température programmée.....	80
Figure (IV.5) : Effet de l'agent stabilisant (pvp) sur la progression de la réaction test. usRh-PI : catalyseur non-supporté préparé, sans pvp, par réduction en température programmée. usRh-PI (pvp) : catalyseur non-supporté préparé, avec pvp, par réduction en température programmée.....	82
Figure (IV.6) : Progression de la réaction test sur le catalyseur supporté 1Rhs-PII à différentes températures d'hydrogénation. 1Rhs-PII : catalyseur supporté préparé par réduction en isotherme.....	83
Figure (IV.7) : Courbe d'Arrhenius pour l'hydrogénation du styrène sur le catalyseur supporté 1Rhs-PII, préparé par réduction en isotherme.....	86

LISTE DES TABLEAUX

« CHAPITRE II »

Tableau (II. A) : Réduction chimique de Rhodium (II) par N_2H_4 pour l'ensemble de catalyseurs préparés.....	37
---	----

« CHAPITRE III »

Tableau (III. A) : Effet de support, de l'agent stabilisant (pvp), de la teneur en Rh, et de la méthode de synthèse de nanoparticules de rhodium sur leur taille et leur morphologie.....	58
--	----

Tableau (III. B) : Identification par analyse ED de la famille de plans (hkl) diffractés pour les catalyseurs non- supportés préparés avec pvp.....	67
--	----

« CHAPITRE IV »

Tableau (IV.A) : Corrélation entre taille des particules Rh et leur activité catalytique sous l'effet du protocole de synthèse (PI, PII).....	77
--	----

Tableau (IV.B) : Activité catalytique du catalyseur supporté 1Rhs-PI par effet de sa masse dans l'hydrogénation du styrène. 1Rhs-PI : catalyseur supporté préparé par réduction en température programmée (1%Rh).....	79
---	----

Tableau(IV.C) : Effet de la température d'hydrogénation du styrène sur l'activité du catalyseur supporté 1Rhs-PII, préparé par réduction en isotherme.....	84
---	----

« INTRODUCTION GENERALE »

Faire plus petit de la matière pourrait être plus simple, plus rapide, et moins cher à exploiter.

Faire de trop plus petit de la matière pourrait être de travailler avec des objets dont la taille est à l'échelle nanométrique, c'est ainsi l'univers des atomes et des molécules.

Les nouvelles disciplines qui s'intéressent à manipuler ces infiniment petits sont "Les Nanosciences et Les Nanotechnologies", elles occupent des domaines de recherche et d'application en rapide et en pleine expansion.

Les Nanosciences regroupent l'ensemble de recherches ayant pour objectif la synthèse et l'étude de nano-objets dont les dimensions externes sont à l'échelle nanométrique. Ces nano-objets qui sont caractérisés par une taille comprise entre 1 et 100 nm, se présentent sous des formes variées telles que de particules, de fils, de tubes, de plaquettes...etc. Par effet de taille, les nano-objets sont doués de propriétés spectaculaires que celles-ci soient physiques, chimiques, catalytique, magnétique, optiques...etc.

Les Nanotechnologies constituent un champ de recherche et de développement multidisciplinaire, elles regroupent l'ensemble de techniques et de procédés basés sur les concepts issus des nanosciences pour l'intégration de nano-objets à de très nombreuses applications.

L'un des domaines d'application les plus anciens et les plus importants de la nanotechnologie est la nanocatalyse. Elle consiste en des nanoparticules métalliques comme sites catalytiquement actifs.

La nanocatalyse vient, enfin, combiner les caractéristiques avantageuses des systèmes catalytiques conventionnels homogènes et hétérogènes. Ses principaux objectifs sont l'aptitude de catalyser les réactions avec une sélectivité proche de 100%, une activité extrêmement élevée (caractéristiques attribuées à la catalyse homogène classique), et par ailleurs, une séparation améliorée des produits finis ainsi qu'une récupération facile de nanocatalyseurs (caractéristiques associées à la catalyse hétérogène classique). Ce type de catalyse est connu par la catalyse « semi-hétérogène » du fait qu'elle se situe à la frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène tout en nécessitant des approches de synthèse particulières. Les nanoparticules métalliques notamment à base de métaux nobles sont connus pour être d'excellents catalyseurs par effet de leur nature chimique et de leur surface active conférée par leur taille nanométrique. Cette surface accessible aux réactifs est d'autant importante que le rapport (surface/volume) est élevé. Un exemple bien connu de l'effet de taille de nanoparticules métalliques est l'or qui a longtemps été considéré un métal catalytiquement inactif alors qu'à l'échelle nanométrique, ses nanoparticules sont actives^[1].

Cela revient en fait à la proportion d'atomes de surface accessibles aux réactifs, et qui est effectivement déterminée par la taille et la morphologie de nanoparticules. Une multitude de travaux rapportés sur les nanoparticules, montrent la dépendance étroite des propriétés catalytiques de ces nanoparticules de leur taille et de leur forme [2-4].

Les facteurs déterminant les propriétés catalytiques de nanoparticules métalliques sont ainsi leur taille et les caractéristiques de leur surface qui sont toutes les deux interdépendants^[5], et qui dépendent étroitement d'un ensemble de paramètres tels que : la stratégie de préparation de nanoparticules et les conditions opératoires mises en œuvre lors de cette préparation. Une synergie établie entre ces paramètres et des propriétés catalytiques contrôlées de nanoparticules métalliques préparées, pour une application donnée, demeure un enjeu primordial pour la conception de nanocatalyseurs plus performants. C'est dans cet axe de recherche que s'insère notre travail de thèse qui vise à développer de nanocatalyseurs performants pour les réactions d'hydrogénation catalytique. Les systèmes catalytiques envisagés sont à base de nanoparticules de rhodium supportées et en suspension colloïdale.

Dans la présente étude, nous avons exploré l'effet de plusieurs paramètres sur la taille et la morphologie de nanoparticules de rhodium à savoir :

- Le protocole de synthèse.
- L'effet de support.
- L'effet de l'agent stabilisant.
- La charge en métal.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Il débute par une étude bibliographique en chapitre I, focalisée principalement sur : le principe et les différents types de la catalyse, les propriétés principales d'un catalyseur, les méthodes les plus connues pour la synthèse de catalyseurs semi-hétérogènes et il se termine en fin par une discussion du cycle catalytique pour l'hydrogénation sélective du styrène en éthylbenzène.

Le second chapitre consiste en les méthodes de préparation des systèmes catalytiques envisagés ainsi que les techniques mises en œuvre pour leur caractérisation. Ces techniques sont :

- La Diffraction des Rayons X (DRX).
- La Microscopie Electronique en transmission (MET) et à haute résolution (HRTEM).
- La Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'énergie (EDX).
- La Diffraction des Electrons (ED).

Le troisième chapitre comporte la discussion de l'ensemble des résultats obtenus. Il regroupe les résultats issus de la préparation des systèmes catalytiques en question et de l'effet des paramètres sus-indiqués ainsi que les résultats de caractérisation des systèmes catalytiques étudiés.

Le quatrième chapitre est dédié aux tests catalytiques des catalyseurs préparés.

L'hydrogénation catalytique du styrène est la réaction modèle choisie pour évaluer l'activité des particules de rhodium sous l'effet de leur taille et de leur morphologie.

Le présent manuscrit sera clôturé par une conclusion générale regroupant l'ensemble des résultats récoltés dans cette étude. Quelques perspectives méritant l'attention et l'intérêt d'être étudiées seront également présentées.

[1] : M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, 115(1989) 301–309.

[2] : T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.*, 178(1998) 566–575.

[3] : R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *J. Nano. Lett.*, 4(2004) 1343-1348.

[4] : K. An, G.A. Somorjai, *J. Chem. Cat Chem.*, 4(2012) 1512 – 1524.

[5] : C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *J. Chem. Rev.*, 105(2005) 1025-1102.

CHAPITRE I « ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE »

I.1. Introduction

L'enjeu en catalyse réside dans la synthèse de catalyseurs à la fois actifs, sélectifs et stables dans le temps. Le problème majeur rencontré était toujours les inconvénients attribués aussi bien aux catalyseurs homogènes (séparation délicate de catalyseurs moléculaires de leur milieu réactionnel) qu'aux catalyseurs hétérogènes (faible sélectivité vis-à-vis des catalyseurs homogènes). Pour pallier de tels inconvénients, les recherches ont été mobilisées vers l'obtention d'une nouvelle génération de catalyseurs qui fait l'intermédiaire entre les deux types sus-cités. Il s'agit de catalyseurs semi-hétérogènes.

Dans un premier temps, une grande attention a été portée sur les catalyseurs hybrides qui consistent en l'immobilisation de catalyseur moléculaire homogène (phase active) par une autre phase insoluble dans le milieu réactionnel.

Au cours des dix dernières années, les catalyseurs à base de nanoparticules métalliques ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la catalyse semi-hétérogène. Leur réactivité particulière a ouvert la voie à leur énorme étude et exploitation.

Au début, les contraintes économiques ont stimulé l'attention sur des systèmes catalytiques à faible coût (nanocatalyseurs à base de métaux non onéreux) alors que l'engouement pour les propriétés excellentes des métaux nobles mobilise de nos jours la recherche vers le développement de nanocatalyseurs à base de métaux nobles.

Ce chapitre présente une étude bibliographique portant essentiellement sur : la définition et les différents types de la catalyse, les propriétés demandées des catalyseurs, et les nouvelles stratégies les plus connues pour leur élaboration.

I.2. La catalyse : ancienne discipline résolument tournée vers l'avenir

I.2.1. Définition

La catalyse est un phénomène qui consiste à accélérer et à faciliter le déroulement d'une réaction chimique à l'aide d'une substance dite « le catalyseur ». Cet élément solide ou liquide, qui se présente en très faible quantité dans le mélange réactionnel et sans être consommé, sert à augmenter la vitesse d'une transformation chimique en lui créant un nouveau chemin réactionnel plus propice à la rencontre des réactifs. Il s'agit en général d'un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires issues d'une interaction spécifique entre le catalyseur et les composants de la réaction^[1-4]. Tel que le montre la figure (I.1), Le cycle consiste en:

- La liaison des réactifs au catalyseur pour former une espèce intermédiaire instable. C'est l'adsorption des réactifs à la surface de catalyseur.
- La transformation de l'espèce intermédiaire formée en une autre espèce produite au niveau du catalyseur. Cette étape comporte l'activation des réactifs
- Le produit formé se sépare du catalyseur en le laissant normalement dans son état d'origine, c'est l'étape de désorption du produit et de régénération du catalyseur.

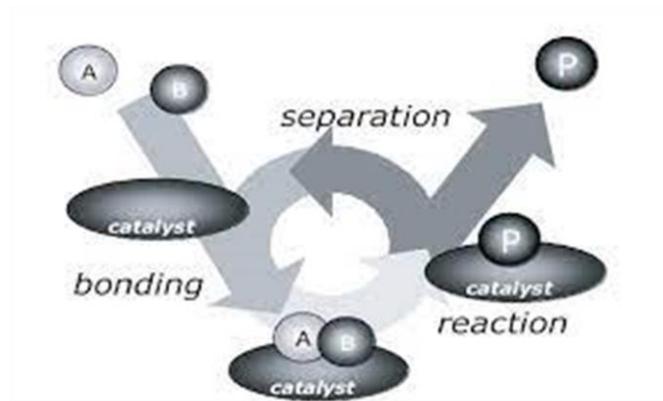


Figure (I.1) : Cycle catalytique pour une transformation chimique^[5]

I.2.2. Mécanisme d'action de catalyseur

Comme nous l'avons signalé, un catalyseur a pour effet de modifier le parcours d'une réaction chimique en lui offrant un état de transition différent pour lequel l'énergie d'activation est plus faible (Figure I.2). L'effet d'un catalyseur est purement cinétique, il accélère la vitesse d'un processus réactionnel thermodynamiquement possible sans affecter le sens de son évolution ou son état d'équilibre^[4,6].

L'expression classique de la constante de vitesse pour une transformation chimique est donnée par l'équation d'Arrhenius^[7] telle que :

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (I.1)$$

A, R, T sont le facteur pré-exponentiel, la constante des gaz parfait et la température de réaction respectivement.

E_a étant l'énergie d'activation, elle mesure la hauteur de la barrière de potentiel nécessaire à la transformation des réactifs (figure I.2). Donc en présence de catalyseur, la barrière de potentiel (E_a) diminue ce qui augmentera la constante de vitesse (k) de la transformation chimique.

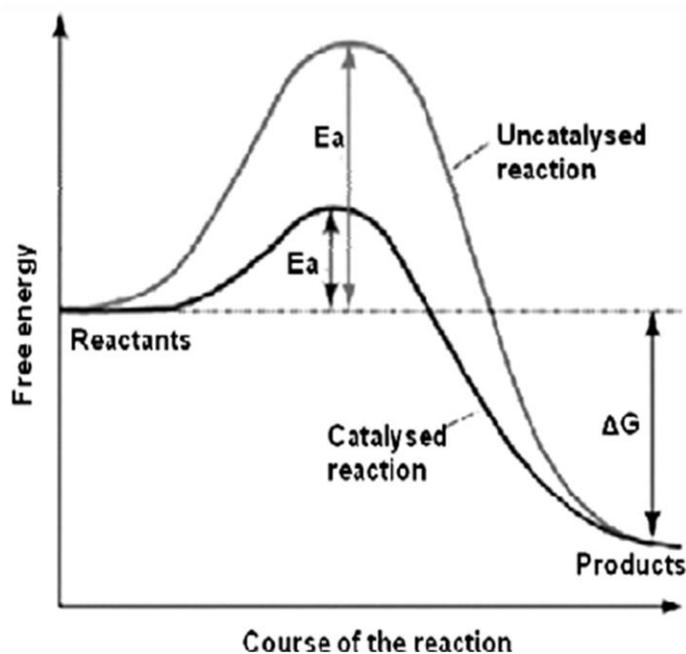


Figure (I.2) : Action de catalyseur sur une réaction thermodynamiquement favorable^[6]

I.2.3. Propriétés de catalyseur

L'importance que revêt tout catalyseur réside en ses propriétés qui lui sont demandées au cours des processus réactionnels telles que :

I.2.3.1. L'activité

C'est l'aptitude de catalyseur à accélérer une réaction chimique désirée.

- A l'échelle cinétique, cette grandeur est exprimée par la vitesse de réaction rapportée à l'unité de masse de catalyseur (vitesse spécifique) ou à l'unité de surface de catalyseur accessible aux réactifs (vitesse intrinsèque) telle que :

$$A_{(mol.g^{-1}.temps^{-1})} = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{m_{cat} . t} \quad (I.2)$$

ou

$$A_{(mol.m^{-2}.g . temps^{-1})} = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{S_{BET} . t} \quad (I.3)$$

C'est le nombre de moles de réactif converties par site catalytique ou par unité de masse de catalyseur et par unité de temps^[2].

L'activité est souvent quantifiée par la vitesse de réaction, rapportée à l'unité de masse de catalyseur.

- A l'échelle industrielle, cette grandeur est généralement déterminée en termes de fréquence de rotation (TOF) ou de nombre de rotation (TON). C'est le nombre de cycles catalytiques parcourus par unité de temps, rapporté au nombre de sites actifs ou à l'espèce active^[2,8-10] telle que :

$$TOF_{(temps^{-1})} = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{n_{cat} . t_{réaction}} = \frac{TON}{t_{réaction}} \quad (I.4)$$

$(n_{R,in} - n_{R,out})$ étant le nombre de moles de substrat converti.

n_{cat} étant le nombre de moles de catalyseur.

Le TOF est essentielle pour comparer et optimiser l'activité des catalyseurs. Cependant, en catalyse hétérogène, sa détermination est jugée difficile du fait de la difficulté de déterminer précisément le nombre de sites actifs disponibles à la surface du catalyseur.

I.2.3.2. La sélectivité

La sélectivité d'une réaction chimique est une propriété importante de catalyseur du fait qu'en sa présence une des réactions sera favorisée au détriment des autres (un catalyseur est spécifique d'un type de réaction et ne peut pas être efficace pour toutes les réactions chimiques).

La sélectivité dépend de la nature et de la distribution géométrique des sites actifs à la surface catalytique ^[10]. Elle est déterminée par le rapport de la quantité de produit recherché à la quantité transformée d'un réactif telle que :

$$S_p = \frac{\frac{n_p}{\gamma_p}}{\frac{n_{A0} - n_A}{\gamma_A}} = \frac{n_p \cdot \gamma_A}{(n_{A0} - n_A) \gamma_p} \quad (I.5)$$

n_{A0} , n_A étant le nombre de moles de réactif A au temps initial et au temps t.

n_p est le nombre de moles de produit désiré p.

γ_i est le coefficient stœchiométriques de l'espèce i.

I.2.3.3. La Stabilité

C'est la capacité de catalyseur à rester intact, à l'échelle thermo-mécano-chimique, après le plus grand nombre possible de cycles catalytiques. En pratique, le catalyseur a une durée de vie limitée, son action s'affaiblit au cours du temps et peut s'interrompre complètement après plusieurs cycles catalytiques. La désactivation de catalyseur n'est pas intrinsèquement liée au mécanisme de la catalyse, mais à des altérations provenant principalement :

*De l'effet thermique en induisant les phénomènes de coalescence et de frittage.

*De l'empoisonnement des sites actifs en la présence de composés étrangers ou par dépôt de suies.

Le choix d'un catalyseur pour une réaction chimique donnée consiste donc à trouver un compromis entre les trois propriétés principales : l'activité, la sélectivité et la stabilité.

I.2.4. Types de catalyse

La catalyse, en augmentant substantiellement la vitesse des transformations chimiques des réactifs vers les produits désirés, constitue une technologie clé pour atteindre les objectifs recherchés dans un large éventail de secteurs et demeure ainsi d'un impact essentiel au développement durable de notre société.

Selon la nature du catalyseur, la catalyse est souvent distinguée en trois catégories principales à savoir :

I.2.4.1. La biocatalyse

Il s'agit d'une enzyme qui agit en tant que catalyseur, l'enzyme s'implique dans une réaction biochimique pour accélérer sa vitesse et se retrouve intacte à la fin de celle-ci^[11, 12].

I.2.4.2. La catalyse homogène

La catalyse homogène est un type de catalyse pour lequel les constituants d'un milieu réactionnel y compris le catalyseur sont réunis en une seule phase, le plus souvent la phase liquide.

Du fait que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, cela lui permet d'être en bonne interaction avec les réactifs (tous les sites catalytiques sont accessibles car le catalyseur est généralement un complexe métallique dissous) ce qui constitue ainsi un avantage concurrentiel de la catalyse homogène^[13]. Les intérêts majeurs de la catalyse homogène (cycles catalytiques rapides, sélectivité élevée et conditions de réaction plus douces^[14]) l'installent au cœur d'un grand nombre de procédés industriels tels que la synthèse organique^[15], la chimie des polymères^[16], la chimie pharmaceutique^[17]...etc. Cependant, le catalyseur homogène se trouve souvent irrécupérable à la fin du cycle catalytique. La séparation implique des conditions opératoires pouvant le détruire, et le produit de réaction peut également être contaminé ce qui constitue un inconvénient majeur pour ce type de catalyse^[13, 18].

I.2.4.3. La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène se distingue de la catalyse homogène par les différentes phases présentes dans le milieu réactionnel. Elle met en présence un catalyseur solide (principalement des oxydes ou des métaux) et des réactifs à l'état gazeux ou liquide. Ce type de catalyse est d'une importance vitale pour le monde industriel tel que plus de 80% de procédés font recours à la catalyse hétérogène. Elle trouve également de nouvelles applications dans des domaines émergents tels que la chimie verte et la nanotechnologie^[19].

Étant donné que la catalyse hétérogène implique un catalyseur solide qui diffère de la phase des réactifs (liquide ou gaz), le cycle catalytique correspondant consiste en un ensemble de phénomènes se déroulant au niveau de la surface du catalyseur solide, d'où le nom de catalyse de surface ou de contact.

La performance de tel catalyseur est assurée ainsi par une surface pouvant répondre aux exigences des processus réactionnels désirés. Pour cette raison, un catalyseur hétérogène doit présenter généralement une surface spécifique importante (plusieurs centaines de m^2/g) que ce soit pour un catalyseur massique ou un catalyseur supporté pour lequel la phase active est dispersée sur un solide poreux qui lui servira de support.

Comme le montre la figure (I. 3), le processus catalytique à la surface d'un catalyseur hétérogène implique une succession d'étapes^[19] à savoir:

- Diffusion des réactifs présents dans le milieu réactionnel vers la surface du catalyseur, c'est l'étape (1) qui consiste en la diffusion externe autour du catalyseur.
- Diffusion des réactifs dans les pores du catalyseur, c'est l'étape (2) qui consiste en la diffusion à l'intérieur du catalyseur.
- Adsorption des réactifs aux centres actifs de la surface catalytique, cette étape (3) porte les molécules au niveau énergétique de complexe activé intermédiaire.
- Réaction chimique entre les espèces adsorbées, représentée par l'étape (4).
- Désorption des produits de réaction en leur état stable à partir des sites actifs, représentée par l'étape (5).
- Diffusion interne des produits formés dans les pores jusqu'à la frontière du catalyseur, c'est l'étape (6).
- Diffusion externe des produits à travers la couche fluide qui entoure le catalyseur, c'est l'étape finale (7).

Le cycle catalytique hétérogène est donc une combinaison de processus de surface (adsorption-désorption-transformation chimique) qui peuvent être influencés par la composition et la structure de la surface catalytique ainsi que par les processus de diffusion moléculaire (diffusion des molécules de réactifs vers la surface du catalyseur et des produits de la surface catalytique vers la phase fluide). En plus des effets de transfert de masse, des effets de transfert de chaleur peuvent également se produire en catalyse hétérogène pour des réactions fortement exothermiques ou endothermiques. Chaque processus mis en jeu peut ainsi contribuer à la cinétique de la réaction catalytique^[6, 19].

La catalyse hétérogène est alors intrinsèquement complexe, la compréhension et le contrôle des phénomènes intervenant au cours du cycle catalytique sont parmi les exigences les plus cruciales pour une conception et application réussies de catalyseurs solides.

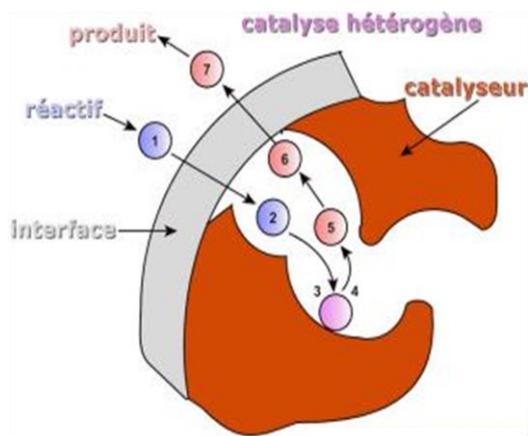


Figure (I.3) : étapes d'un cycle catalytique pour un catalyseur hétérogène poreux^[20]

I.2.5. Tendances de recherche vers une catalyse meilleure

Arriver à établir des systèmes catalytiques de plus en plus performants étant un défi permanent en catalyse que ce soit sur le plan académique ou industriel.

Les deux types de catalyse « homogène-hétérogène » bien que majoritairement demandés et chacun d'eux offre un certain nombre d'avantages importants, présente également des inconvénients significatifs^[13, 18].

Afin de surmonter de tels problèmes, beaucoup de progrès ont été réalisés dans le domaine de la catalyse. La question s'est posée sur la possibilité de combiner entre les avantages de la catalyse homogène (activité et sélectivité élevées ainsi qu'une disponibilité totale de l'espèce active) et la catalyse hétérogène (longue durée de vie de catalyseurs hétérogènes et la simplicité de leur séparation des milieux réactionnels ainsi que leur grande tolérance à des conditions opératoires extrêmes). C'est en d'autres termes, l'hétérogénéisation de catalyseurs homogènes.

Cette stratégie qui est d'un intérêt considérable a induit beaucoup d'attentions pour la synthèse d'une grande variété de catalyseurs moléculaires hétérogénéisés, connus par catalyseurs semi-hétérogènes. Pratiquement, il n'existe pas de désignation précise pour de tels catalyseurs. Ils sont connus par les catalyseurs : « hybrides », « homogènes hétérogénéisés », « organométalliques supportés ou ancrés »,...etc. C'est en raison des diverses techniques utilisées pour leurs conception^[18].

I.2.5.1. Catalyse semi-hétérogène à base de complexes organo- métalliques

Ce type de catalyse, qui s'installe entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène, consiste à faire ancrer la phase active, généralement un complexe organo- métallique, dans une autre phase qui doit être hétérogène par rapport au milieu réactionnel^[18]. Cette catalyse offre la possibilité d'améliorer la réactivité des catalyseurs conçus par modification de leurs ligands. De nombreuses stratégies ont été établies pour la conception de tel système catalytique, les plus courantes sont :

- La mise en jeu de deux phases non miscibles constituant un système liquide biphasique, le catalyseur dans ce cas doit être solubilisé dans la phase aqueuse ou un solvant non miscible avec la phase contenant les réactifs et les produits. La réaction catalytique se déroule à l'interface des deux phases et la récupération du catalyseur se fait par séparation de phases. Ce procédé a fait l'objet de recherches sur les plans académique^[21, 22] et industriel^[21]. Il présente l'avantage que les sites actifs sont majoritairement disponibles dans le milieu réactionnel^[13]. Cependant, cette technique s'est avérée inapte pour certains cas lorsque la solubilité des réactifs est relativement faible^[22]. Par ailleurs, il a été rapporté que l'ultrafiltration lors du recyclage du catalyseur est parfois accompagnée d'une perte de son activité catalytique^[23].
- Le catalyseur homogène peut être ancré dans un support solide tel qu'un oxyde inorganique ou un polymère^[13, 22]. L'ancrage est effectué suivant l'interaction entre le solide et les ligands du catalyseur^[21, 24].

Une limitation majeure pour de tel catalyseur est que des liaisons fortes, entre le catalyseur et le support, devraient être assurées pour éviter le phénomène de lixiviation pouvant intervenir lors de processus catalytiques^[21, 22] alors que cela peut affecter la réactivité du catalyseur^[7, 25, 26]. Ce problème a ouvert la voie vers la conception de nouveaux catalyseurs.

I.2.5.2. Catalyse semi-hétérogène à base de nanoparticules métalliques

Ce type de catalyse représente également la frontière entre <catalyse homogène- catalyse hétérogène>, elle utilise les nanoparticules métalliques comme centres actifs.

Les nanoparticules métalliques se situent à la limite entre le complexe moléculaire et l'état massif de métal. Leur taille peut être comprises entre 1 et 100 nm^[27, 28] ce qui leur permet d'avoir des propriétés, électriques-optiques-catalytiques...etc., particulières qui diffèrent de celles du même matériaux à l'état massif^[29, 30]. Leurs propriétés catalytiques sont usuellement attribuées à la grande proportion d'atomes présents à la surface par rapport au nombre d'atomes de cœur constituant la

particule métallique^[31]. Elles sont ainsi connues pour être d'excellents catalyseurs grâce à leur surface active conférée par leur petite taille.

I.2.5.2.1. Voies de synthèse de nanoparticules métalliques

Les différentes techniques établies pour la synthèse de nanoparticules métalliques peuvent être classées en deux approches principales^[32]. Elles sont connues par Top-down et Bottom-up, c'est tel que le montre la figure (I.4).

A. Approche Top-down :

C'est une méthode physique de décomposition (voie descendante) par laquelle une force externe est appliquée à la matière en vrac, solide à l'échelle macroscopique, qui conduit à sa décomposition en particules plus petites portées à l'échelle du nanomètre. La décomposition de la matière en vrac peut être faite par plusieurs techniques telles que : de méthodes mécaniques^[33], de méthodes thermiques^[34] et de méthodes irradiantes à haute énergie^[33, 35]...etc.

Il a été rapporté que les méthodes de synthèse de type « top down » offrent une production à grande échelle et ne nécessitent pas de purification chimique. Cependant, ces méthodes sont toujours recherchées pour être améliorées en raison de leurs inconvénients dûes au fait que les nanoparticules s'obtiennent avec des structures de surfaces imperfectionnées ainsi qu'avec des distributions de taille et de forme importantes^[36]. Cela constitue une limitation majeure pour de telles méthodes.

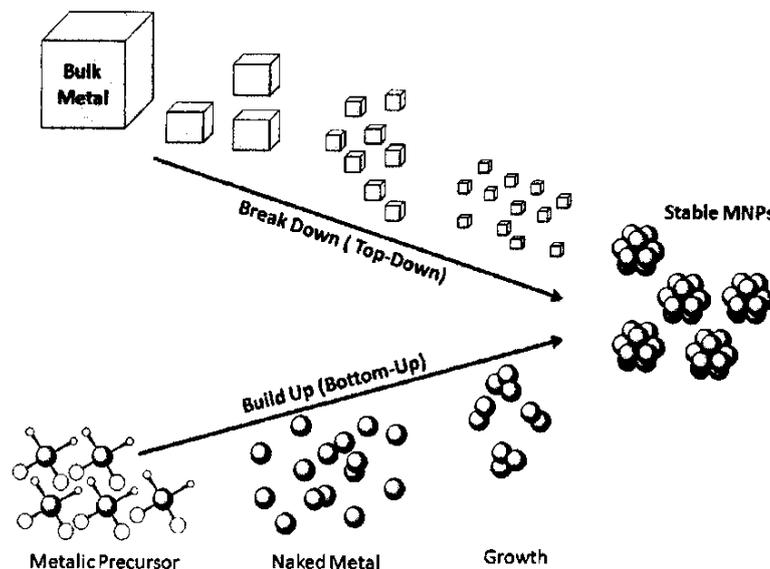


Figure (I. 4) : Approches principales pour la synthèse de nanoparticules métalliques ^[32]

B. Approche Bottom-up

L'approche Bottom-up (voie ascendante) est une méthode d'accumulation qui consiste à produire des nanoparticules à partir d'un assemblage d'atome par atome, de molécule par molécule et de cluster par cluster^[37, 38]. Par cette approche, il s'agit donc d'une première étape de nucléation d'atomes qui s'agrègent ensuite en solution ou en phase gazeuse pour former des nanoparticules de taille, de forme et de structure normalement contrôlées. La méthode ascendante s'est avérée être plus commode à la préparation de nanoparticules métalliques^[36, 38], et une multitude de techniques pour leur synthèse ont été développées suivant cette approche telles que les plus courantes sont :

B.1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse destinée à élaborer divers objets nanostructurés, notamment les nanoparticules d'oxydes métalliques^[39]. Le principe est la préparation d'un sol homogène à partir d'un précurseur moléculaire, généralement un alcoxyde métallique. Ce dernier se dissout dans de l'eau ou de l'alcool et par chauffage et agitation, le procédé implique deux réactions principales : l'hydrolyse ou l'alcoolyse du précurseur et la polycondensation du produit obtenu^[40]. Le gel ainsi préparé, après élimination du solvant, subit un séchage pour être ensuite calciné. Cette méthode présente l'avantage d'avoir des nanoparticules avec une distribution de taille étroite. Cependant, le mode de séchage doit être fait soigneusement du fait qu'il affecte généralement la texture des nanoparticules (formation de fissures), et cela constitue l'un des problèmes de ce procédé^[41, 42].

B.2. La coprécipitation

La coprécipitation est une approche facile et pratique pour préparer les nanoparticules, particulièrement à base d'oxydes métalliques. Cette méthode consiste à préparer une solution d'ions métalliques, précurseurs métalliques qui peuvent facilement être dissous dans de l'eau ou dans un solvant approprié, et qui précipitent lorsqu'ils sont en contact avec une solution additionnée contenant un agent précipitant. Cela donne naissance à un précipité d'oxydes métalliques^[43]. Le précipité sera ensuite filtré, lavé, puis séché et calciné. L'obtention d'une poudre moins agglomérée peut être contrôlée grâce à l'utilisation d'un agent stabilisant ou par ajuster plusieurs paramètres impliqués dans la synthèse tels que la concentration des sels utilisés, la température et le pH du milieu^[44].

Cette méthode présente l'avantage qu'elle offre des matériaux multi-composants avec un rendement élevé de production. Cependant, elle n'est pas fiable lorsque les réactifs ont des taux de précipitation différents^[45].

B.3. La microémulsion

Une microémulsion est définie comme une dispersion colloïdale thermodynamiquement stable de deux phases liquides initialement immiscibles, stabilisée par un tensioactif avec parfois un Co-tensioactif^[46, 47]. La coexistence des deux phases en une seule phase est assurée par la présence de surfactant à l'interface des deux phases en question, il s'agit généralement de l'eau et d'une phase organique telle que de l'huile. L'une des phases contient le précurseur métallique et l'autre contient l'agent réducteur. La microémulsion est constituée de micelles qui, sous l'effet d'agitation, entrent en collision les unes avec les autres ce qui donne lieu au mécanisme de la synthèse des nanoparticules métalliques^[48].

Le procédé de microémulsion est connu parmi les méthodes les plus efficaces pour préparer des nanoparticules métalliques stables dans des conditions opératoires douces par simple équipement. Cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le choix des agents de surface (tensioactif et co-tensioactif) qui s'utilisent normalement en quantités importantes pour assurer la stabilité des micelles^[47].

B.4. La réduction chimique

La synthèse de nanoparticules métalliques par la réduction chimique est l'une des méthodes les plus répandues pour préparer les colloïdes métalliques. C'est en raison de sa manipulation pratique qui se déroule dans des conditions douces ainsi que de la simplicité de l'équipement utilisé. Cette méthode commence par dissoudre un sel métallique (précurseur de réaction) dans un solvant approprié, les ions métalliques qui en résultent seront ensuite réduits à l'aide d'un agent réducteur. Il s'agit d'une réaction chimique de réduction d'ions métalliques et qui donne naissance à une étape de nucléation des noyaux de métal zérovalent^[49, 50]. Les atomes ainsi formés diffusent en solution et rencontrent d'autres atomes pour se combiner entre eux en formant de petits clusters ce qui représente l'étape de croissance.

Le défi pour cette méthode est de pouvoir limiter la croissance excessive des nanoparticules métalliques formées. Pour ce faire, deux moyens sont pris en considération^[51] :

- la mise en jeu d'un agent de surface (surfactant) permettant de stabiliser la taille des nanoparticules métalliques en inhibant leur croissance.

- l'usage d'un support pouvant empêcher l'agrégation des nanoparticules et les maintenir en bonne dispersion.

La méthode de synthèse par réduction chimique permet en générale d'aboutir à deux catégories de catalyseurs à base de nanoparticules métalliques : soit sous forme de colloïde métallique stabilisé par agent de surface, soit sous forme de nanoparticules métalliques supportées.

I.2.5.2.2. Nanocatalyseurs à base de colloïde métallique stabilisé par agent de surface

A. Définition d'un colloïde métallique

Un colloïde, ou solution colloïdale, est un milieu liquide contenant en suspension des particules de taille comprise entre 1 nm et 1 µm. Cette gamme de taille peut varier en fonction de la masse volumique du matériau constituant la phase dispersée (particules en suspension) et peut être étendue jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres pour certains matériaux légers^[52].

Un colloïde métallique est ainsi un système constitué de particules métalliques finement dispersées dans un milieu liquide (solution organique ou aqueuse ou un mélange de solvants), leur taille est comprise entre 1 et 100 nm. Ces systèmes semi-hétérogènes à base de nanoparticules métalliques présentent un grand potentiel d'application en catalyse. Cependant, ils doivent posséder une stabilité suffisante pour être fonctionnels à longue durée.

B. Stabilité d'un colloïde métallique

L'un des aspects les plus importants dans la synthèse d'un colloïde métallique est le contrôle de sa stabilité. La stabilisation des nanoparticules métalliques dans un milieu de dispersion est fonction de l'équilibre entre les différentes forces agissantes. Il s'agit principalement des forces interparticulaires connues par les forces attractives de Van Der Waals^[53]. Ces forces induisent les nanoparticules à s'agréger et/ou à s'agglomérer ce qui leur fait perdre ainsi leurs propriétés recherchées. Afin de s'opposer à cet effet, il est nécessaire de générer des interactions répulsives dans le milieu de dispersion et cela par la mise en œuvre d'agent stabilisant (agent de surface) dont le rôle est de maintenir la stabilité du milieu colloïdal.

Cependant, le stabilisant qui va servir à limiter la croissance de nanoparticules métalliques peut également influencer leur morphologie et leurs propriétés catalytiques^{[[54, 55]}. L'enjeu est donc de pouvoir corrélérer entre le choix de l'agent stabilisant, les conditions de synthèse et les propriétés souhaitées de nanoparticules métalliques. A ce propos, plusieurs modes de stabilisation peuvent être établis tels que :

B.1 Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique est basée sur le phénomène de répulsion des charges de même signe, c'est tel que le montre la figure (I.5). Donc pour générer des interactions répulsives dans un système colloïdal, il suffit de localiser aux surfaces des nanoparticules un tensioactif ionique. Cet agent de surface, une fois s'adsorber aux surfaces des nanoparticules va créer avec les contre-ions du milieu une double couche électrique autour de chaque nanoparticule. Cela entraîne une répulsion électrostatique susceptible d'empêcher les nanoparticules de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de Van Der Waals sont dominantes^[52].

La somme des énergies relatives aux interactions attractives de van der Waals et répulsives électrostatiques est connue sous le nom « potentiel d'interaction ou potentiel DLVO ». Ce potentiel engendré dans un système colloïdal est décrit par la théorie DLVO^[56].

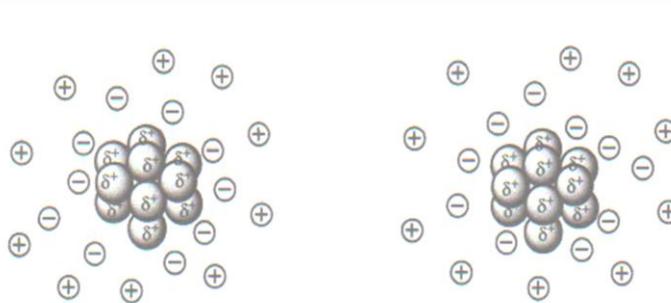


Figure (I.5) : Stabilisation électrostatique de nanoparticules métalliques^[52]

B.2 La théorie DLVO

La théorie DLVO (porte les noms de Derjaguin-Landau-Verweij-Overbeek) décrit le comportement d'interaction des particules chargées dans un milieu de dispersion. Elle est fondée sur deux forces pouvant influencer cette interaction : les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. Cette théorie quantifie l'énergie totale d'interaction (potentiel DLVO) résultant de ces deux forces et établit une relation entre la distance inter-particulaires et l'effet de chaque force en question^[56]. La figure (I.6) explique la tendance des particules en suspension à s'agglomérer ou à se séparer en combinant les deux courbes d'énergie : la courbe de répulsion électrostatique (V_R) et celle d'attraction de Van der Waals (V_A).

Le profil d'énergie fait apparaître qu'à des distances inter-particulaires importantes, les forces d'attraction et de répulsion n'ont pas d'effet sur la stabilité des particules dispersées (zone A).

Lorsque les particules se trouvent à des distances un peu proches, les forces d'attraction commencent à intervenir plus rapidement que celles de répulsion et le profil d'énergie passe par un minimum peu profond (minimum secondaire) correspondant à une agglomération fragile de particules (zone B).

A des distances médianes, le profil d'énergie passe par un maximum au niveau duquel l'effet de la répulsion électrostatique est dominant et la suspension se trouve dans un état plus stable (zone C). Cela se produit jusqu'à ce qu'une distance critique entre les particules soit atteinte tel que les forces d'attraction dominent celles de répulsion, ce qui entraîne des agrégations fortes et irréversibles entre les particules. Le profil d'énergie est représenté dans ce cas par un minimum primaire profond (zone D).

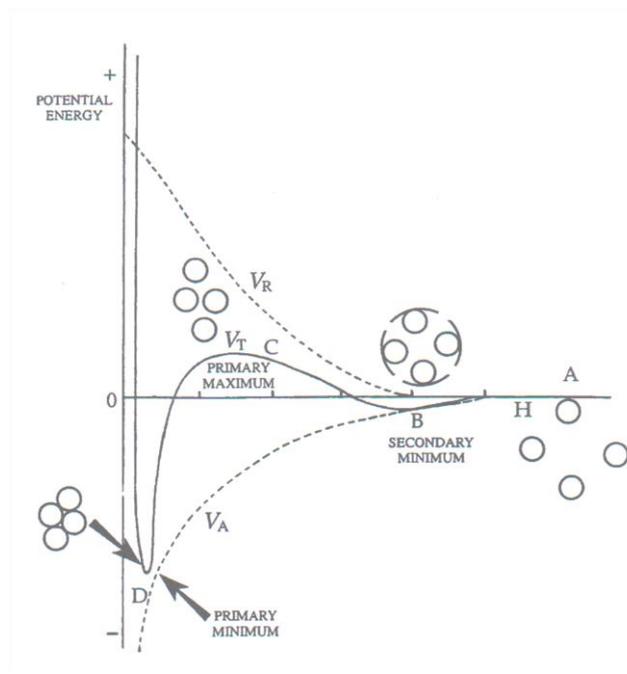


Figure (I.6) : Profil de l'énergie d'interaction totale entre deux particules en fonction de la distance de séparation^[56]. V_T est l'énergie totale d'interaction. V_A , V_R sont les énergies d'attraction de Van der Waals et de répulsion électrostatique.

B.3 Stabilisation stérique

Un autre moyen de maintenir la stabilité de nanoparticules métalliques en suspensions colloïdales consiste à faire positionner aux surfaces de nanoparticules un polymère produisant un phénomène de stabilisation stérique. Ce type de stabilisation peut être affecté par certains paramètres tels que la température du milieu, la taille de la chaîne et la solubilité du polymère utilisé^[57]. La figure (I.7) est une représentation schématique d'une stabilisation stérique.

La stabilisation stérique de nanoparticules métalliques peut également être faite par leur encapsulation dans des dendrimères ou par leur coordination avec des ligands^[58-61]. L'affinité de coordination (ligand-surface de nanoparticule) peut aller d'une simple interaction (type Van Der Waals) à une interaction induite par liaisons chimiques fortes métal-ligand^[62].

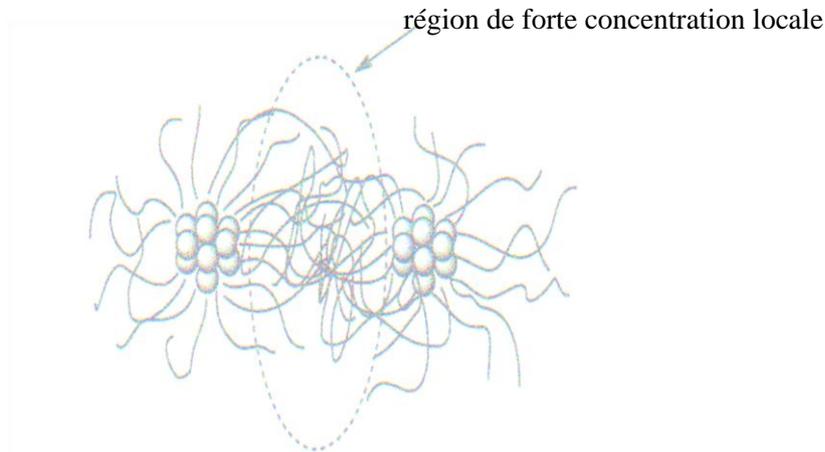


Figure (I. 7) : Stabilisation stérique de nanoparticules métalliques^[52].

B.4 Stabilisation électro-stérique

On parle de stabilisation électro-stérique lorsque l'agent stabilisant utilisé est porteur de charges en pouvant assurer simultanément la stabilisation de nanoparticules par voies stérique et électrostatique (figure I.8). C'est tel que le cas des poly-électrolytes^[63] qui présentent ces deux effets conjugués.

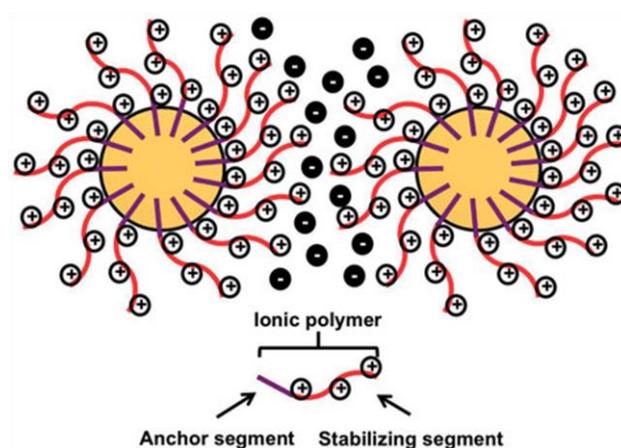


Figure (I.8) : répulsion électro-stérique générée par l'adsorption de polymère ionique à la surface de nanoparticules^[63].

I.2.5.2.3. Nanocatalyseurs à base de nanoparticules métalliques supportées

De tels catalyseurs se présentent sous la forme d'un solide finement divisé (support) renfermant de nanoparticules métalliques (phase active). Le rôle principal du support est de stabiliser les nanoparticules métalliques en limitant le phénomène de leur croissance et en empêchant ainsi leur agrégation.

La stabilisation de nanoparticules sur support se fait généralement selon qu'elles sont préformées ou préparées in situ.

A. Adsorption de nanoparticules métalliques préformées

L'adsorption de nanoparticules métalliques préformées sur support est majoritairement utilisée du fait qu'elle est facile à mettre en œuvre et qu'elle a l'avantage de pouvoir contrôler d'avance la taille des nanoparticules indépendamment du support. Cette approche consiste à imprégner le support par un colloïde métallique pour subir ensuite des étapes de centrifugation ou de filtration, de lavage et de séchage dans des conditions douces^[52]. A ce propos, le choix du support doit être judicieux pour assurer une bonne adsorption de nanoparticules métalliques.

Une limitation majeure de cette stratégie revient au fait que la présence de l'agent stabilisant peut influencer l'adsorption des nanoparticules métalliques, il peut également empoisonner les sites actifs de la surface catalytique en entraînant des limitations diffusionnelles ce qui affaiblirait les performances catalytiques^[64, 65]. Dans de nombreux cas, un traitement thermique est jugé nécessaire pour éliminer l'agent stabilisant et activer le métal mais cela n'est pas en fait encouragé à cause de l'effet de frittage qui peut intervenir et affecter la taille et même la morphologie des nanoparticules supportées en modifiant en l'occurrence leurs propriétés catalytiques^[66].

B. Adsorption de nanoparticules métalliques préparées in situ

Le procédé in situ consiste en la méthode de réduction chimique au cours de laquelle les nanoparticules métalliques sont préparées et fixées simultanément sur un support. Une étape cruciale est l'imprégnation du support par la solution du précurseur métallique qui doit être assurée par un temps d'imprégnation largement suffisant. Cela est aussi conditionné par le choix du solvant qui doit convenir au précurseur métallique et au support.

Les étapes ultérieures du procédé (réduction et séchage) doivent être bien contrôlées par le choix de l'agent réducteur, du temps et de la température de réduction ainsi que du mode de séchage.

L'immobilisation des nanoparticules métalliques sur support est d'un effet plus ou moins important selon la nature de l'interaction support-phase métallique^[67, 68].

I.2.6. Effet de support en catalyse

La réactivité d'un catalyseur supporté est étroitement liée au nombre de sites actifs de sa surface et à leurs propriétés physico-chimiques. La réactivité est en fait liée à la surface active accessible aux réactifs. Il convient ainsi d'augmenter cette surface en utilisant des supports de grande surface spécifique. Les supports utilisés sont généralement des matériaux structurés tels que la silice (SiO_2) et l'alumine (Al_2O_3), ils peuvent aussi être amorphes (des polymères) ou carbonés (charbon actif, graphène).

Un support peut être inerte dont le rôle principal est de maintenir la stabilité de la phase active et d'augmenter sa dispersion pour l'acte catalytique, alors qu'il peut parfois offrir une fonctionnalité supplémentaire à l'acte catalytique. Il s'agit des effets du support qui peuvent être de nature géométrique (influence sur l'orientation structural des nanoparticules) et/ou électronique par effet de liaisons interfaciales^[69].

L'interaction de la phase métallique avec le support peut être faible, ce qui est le cas des supports non-réductibles (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ...etc.), comme elle peut être forte pour les supports réductibles (TiO_2 , CeO_2 ...etc.)^[70]. Cette interaction est fonction de la nature du métal considéré ainsi que des propriétés et de l'état de surface de support^[71-78].

La compréhension de la complicité trouvée entre les sites métalliques et les sites fonctionnels de support dans le cycle catalytique est d'un grand intérêt pour une meilleure conception de catalyseurs performants, mais cela fait encore un défi.

I.3. L'hydrogénation catalytique

I.3.1. Définition et Intérêt

L'hydrogénation catalytique est un processus réactionnel nécessitant la mise en jeu d'un ou de plusieurs molécules d'hydrogène pour saturer des composés chimiques, possédant une ou plusieurs liaisons multiples, en présence d'un catalyseur. La réaction d'hydrogénation est connue pour être thermodynamiquement favorable mais en raison de la grande stabilité de la molécule d'hydrogène^[79] ($\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{H}_2) = 434 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), cette réaction implique soit une grande quantité d'énergie en procédant à une température élevée soit la présence d'un catalyseur. L'usage d'un catalyseur était souvent le plus préféré.

L'hydrogénation catalytique, notamment la sélective, a de nombreuses applications industrielles telles que la conversion des hydrocarbures insaturés et la purification des flux de raffinerie. Elle constitue également une classe importante de réactions modèle dans le domaine de recherches en catalyse. Pour une hydrogénation sélective de la liaison éthylénique, l'accent a été notamment portée

sur l'hydrogénation sélective du styrène. Cette réaction qui est d'un intérêt majeur dans l'industrie pétrolière, présente également une importance particulière dans l'étude des performances catalytiques (quelques exemples sont indiqués au chapitre IV). Cela revient au fait que la molécule du styrène est constituée de deux groupements non-saturés : la liaison éthylénique et le cycle aromatique, et un seul d'entre eux doit être sélectivement hydrogéné.

I.3.2. Mécanisme d'hydrogénation du styrène

Selon la figure (I.9), l'hydrogénation sélective du styrène en éthylbenzène est une combinaison de processus physiques et chimiques ayant lieu entre trois phases : gaz, liquide, solide.

Cette réaction consiste en :

- Un transfert de masse de l'hydrogène moléculaire dans la phase liquide constituant le milieu réactionnel (dissolution de l'hydrogène gazeux).
- Un transfert de masse du substrat (styrène) et de l'hydrogène de la phase liquide à la surface de la phase solide (catalyseur).
- Diffusion et adsorption des réactifs sur les sites actifs du catalyseur. L'adsorption des réactifs peut être compétitive sur les mêmes sites^[80- 83] .

A ce propos, il est estimé que :

- Le styrène est successivement hydrogéné par des atomes d'hydrogène ayant subis une adsorption dissociative sur les sites actifs du catalyseur. Le premier atome H s'additionne à la molécule du styrène adsorbée pour donner un intermédiaire semi-hydrogéné, qui réagirait ensuite avec le second atome H en produisant ainsi une molécule d'éthylbenzène adsorbée au site actif^[80-82]. Le cycle d'hydrogénation se termine par la désorption et la diffusion de l'éthylbenzène de la surface catalytique vers la phase liquide.
- Les limitations diffusionnelles sont supposées négligeables par effet d'une agitation assurant une meilleure distribution de la matière dans le milieu réactionnel^[80, 83]. De même, le transfert de masse au sein des pores du catalyseur peut être négligé lorsque celui-ci est sous forme d'une poudre fine^[81, 83].

Il est convenu que l'hydrogénation du styrène qui se déroule sur les sites actifs de la surface catalytique est influencée par l'ensemble de processus mis en jeu^[81]. Cependant, l'acte cinétiquement déterminant de l'hydrogénation du styrène reste controversé :

- Des études portées sur le modèle de Langmuir–Hinshelwood indiquent que la première addition de l'atome H au styrène présente une étape déterminant la cinétique de la réaction de

surface, cela est en raison de la variation linéaire de la vitesse d'hydrogénation avec la racine carrée de la concentration en hydrogène^[81]. Cette hypothèse est considérée également justifiée par le fait qu'une surface active électro-déficiente favorise l'adsorption des molécules de styrène et d'éthylbenzène au détriment des atomes de l'hydrogène^[80].

- D'autres études suggèrent que l'insertion d'un deuxième atome H à l'intermédiaire semi-hydrogéné est l'étape cinétiquement limitante de la réaction de surface, Cela est justifié par le fait que la réaction s'est trouvée du premier ordre par rapport à l'hydrogène^[82, 84].

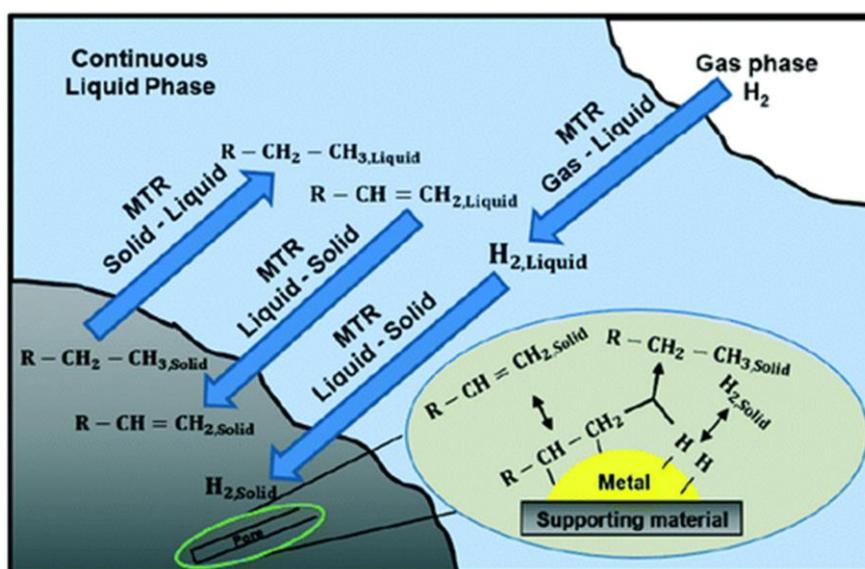


Figure (I.9) : Cycle catalytique pour l'hydrogénation du styrène^[81].

I.4 Position de l'étude

A la lumière des aspects abordés dans cette étude bibliographique et qui sont axés principalement sur :

- La synthèse non-classique de catalyseurs monométalliques.
- L'importance de la catalyse semi-hétérogène à base de nanoparticules métalliques et la visualisation de l'ensemble de paramètres pouvant déterminer les propriétés catalytiques de ces nanoparticules.

Dans la présente étude, l'accent a été mis sur la synthèse de deux catégories de catalyseurs semi-hétérogènes à savoir :

- Des catalyseurs à base de nanoparticules de rhodium en suspensions colloïdales, préparés sans agent stabilisant et en la présence de la polyvinylpyrrolidone en tant qu'agent de surface.
- Des catalyseurs à base de nanoparticules de rhodium supportées pour lesquels deux supports ont été considérés :
 - * une silice chempur cristallisée de faible surface spécifique (15 m²/g).
 - * une silice amorphe de grande surface spécifique (200 m²/g), d'une acidité élevée.

Les catalyseurs envisagés dans cette étude ont été élaborés en milieu aqueux par la méthode de réduction chimique. La réduction des ions métalliques s'est effectuée selon deux protocoles :

- Réduction en température programmée.
- Réduction en isotherme.

Cela a été fait dans le but d'examiner l'effet d'un ensemble de paramètres (la méthode de synthèse, la présence de support, de l'agent stabilisant et de la teneur en métal) sur : la taille, la morphologie, et les propriétés catalytiques des nanoparticules de rhodium préparées.

L'acétate de rhodium dimère dihydrate ($[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été choisi comme précurseur métallique pour les catalyseurs en question du fait qu'il n'a jamais été choisi auparavant^[85-90].

La synthèse des systèmes catalytiques a été faite en milieu aqueux en utilisant l'hydrate d'hydrazine en tant qu'agent réducteur. Cela revient au fait que le milieu aqueux est jugé d'un intérêt significatif sur les plans économique et environnemental. Il a été également rapporté que l'hydrazine est un bon réducteur de métaux en milieu aqueux^[91-93].

Étant donné l'intérêt que présente l'hydrogénation sélective du styrène tant pour l'industrie que pour la recherche en catalyse, cette réaction a été désignée comme réaction modèle pour évaluer les performances des catalyseurs préparés.

Références bibliographiques

- [1] : J.F. Le Page. Généralité, Chapitre 1. En. Catalyse de contact : Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Technip, (1978), PP. 622.
- [2] : D. Cornet. Catalyse hétérogène, Techniques de l'Ingénieur J1250 (1992).
- [3] : M.A. Vannice. Definitions and Concepts, Chapter 2. In. Kinetics of Catalytic Reactions, Springer-Verlag US, (2005), PP. 256.
- [4] : P. Flowers, W.R. Robinson, K. Theopold, R.H. Langley. Kinetic, Chapter 12. In. Chemistry, OpenStax, (2015), PP. 1337.
- [5] : I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet. Introduction to Catalysis, Chapter 1. In. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, (2003), PP.469.
- [6] : García-Suárez, E.J. (2007). Palladium complexes containing diphosphine and sulfonated phosphine ligands for C-C bond forming reactions. Catalytic and mechanistic studies [Thèse PhD, Université Rovira i Virgili, Espagne].
- [7] : A. Kulczycki, C. Kajdas. A New Attempt to Better Understand Arrhenius Equation and Its Activation Energy, Chapter 4. In. Tribology in Engineering., Ed. P. Hasim, IntechOpen, (2013), PP. 254.
- [8] : S. Kozuch, J.M.L. Martin, J. ACS. Catal., 2(2012) 2787–2794.
- [9] : S. Lower. Chemical Kinetics and Dynamics, Chapter 17. In. Chemistry Libretexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_\(Lower\)/17%3A_Chemical_Kinetics_and_Dynamics/17.06%3A_Catalysts_and_Catalysis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/17%3A_Chemical_Kinetics_and_Dynamics/17.06%3A_Catalysts_and_Catalysis). Consulté le 02.04.2022.
- [10] : Le Bras, S. (2015). Etude de catalyseurs Pt-Pd supportés sur spinelle MgAl₂O₄ pour la dépollution automobile : synthèse, stabilité hydrothermale et performances catalytiques [Thèse de Doctorat, Université de Limoges].
- [11] : X. Zhang, K.N. Houk, J. Acc. Chem. Res., 38(2005) 379 – 385.
- [12] : P.E.V. Paul, V. Sangeetha, R.G. Deepika. Emerging Trends in the Industrial Production of Chemical Products by Microorganisms, Chapter 9. In. Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry., Eds. V. Buddolla, Elsevier, (2019), PP. 376.
- [13] : D.J. Cole-Hamilton, J. Sci., 299(2003) 1702-1706.
- [14] : C. Erkey. Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids, Chapter 7. In Supercritical Fluids and Organometallic Compounds : From Recovery of Trace Metals To Synthesis of Nanostructured Materials., Elsevier, Amsterdam, (2011), PP. 248.

- [15] : R. Karan, R. Bhatia, R.K. Rawal. Applications of homogeneous catalysis in organic synthesis, Chapter 9. In. Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science : Solid State Synthetic Methods., Eds. Inamuddin, R. Boddula, M.M. Rahman, A.M. Asiri, Elsevier, (2021), PP. 453.
- [16] : G.W. Coates, R.C. Jeske. Homogeneous catalyst design for the synthesis of aliphatic polycarbonates and polyesters, Chapter 11. In. Handbook of green chemistry., Ed. P.T. Anastas, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2010).
- [17] : M. Beller, Applying homogenous catalysis for the synthesis of pharmaceuticals, Vol. 3. In. Ernst Schering Found. Symp. Proc., Eds. G. Stock, C. Klein, 3(2006) 99-116.
- [18] : Yu.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov, V.A. Zakharov, Introduction to the Field of Catalysis By Supported Complexes, Chapter1. In. Studies in Surface Science and Catalysis Elsevier, (1981), PP. 522.
- [19] : J.A. Dumesic, G.W. Huber, M. Boudart, Principles of Heterogeneous Catalysis, Chapter1. In. Handbook of Heterogeneous Catalysis., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2008).
- [20] : <https://www.aquaportail.com/definition-13857-catalyse-heterogene.html>. Consulté le 18.03.2022.
- [21] : W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32(1993) 1524-1544.
- [22] : A. Choplin, F. Quignard, Coord, Chem. Rev., 178-180(1998) 1679–1702.
- [23] : D. de Groot, E.B. Eggeling, J.C. de Wilde, H. Kooijman, R.J. van Haaren, A.W. van der Made, A.L. Spek, D. Vogt, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamerling, P.W.N.M. van Leeuwen, J. Chem. Commun., (1999) 1623–1624.
- [24] : B.C. Gates, Chem. Rev., 95(1995) 511-522.
- [25] : J. Takaya, J. Chem. Sci., 12(2021) 1964–1981.
- [26] : NPTEL. Lecture 5 : Solid catalysts. In. Chemical Engineering – Catalyst Science and Technology. En ligne : <https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/103103026/pdf/mod2.pdf>. Consulté le 7 Janvier 2022.
- [27] : P. Moriarty, J. Rep. Prog. Phys., 64(2001) 297–381.
- [28] : F. Rosei, J. Phys. Condens. Matter., 16(2004) S1373–S1436.
- [29] : D.V. Talapin, J-S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko, Chem. Rev., 110 (2010) 389- 458.
- [30] : G.A. Somorjai, Y.G. Borodko, J. Catal. Letter., 76(2001) 1-5.
- [31] : D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, Rev. Angew. Chem. Int. Ed., 44(2005) 7852 – 7872.

- [32] : S. Horikoshi, N. Serpone. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2013).
- [33] : N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, *Rev. Mater. Adv.*, 2(2021) 1821–1871.
- [34] : <https://nanografi.com/blog/metallic-nanoparticles-topdown-and-bottomup-approaches/>. Consulté le 18.03.2022.
- [35] : D. Chmielewska. *Radiation Methods and Uses in Nanotechnology*, Chapter 17. In. *Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing.*, Eds. Y.Sun, A.G. Chmielewski, Inst. Nucl. Chem. Tech, Warszawa, (2017).
- [36] : E.M. Modan, A.G. Plăiașu, *J. Metall. Mat. Sci.*, 43(2020) 53–60.
- [37] : A. Adlim, *Rev. Indone. J. Chem.*, 6(2006) 1-10.
- [38] : T. Cele. *Preparation of Nanoparticles*, Chapter 2. In. *Engineered Nanomaterials-Health and Safety.*, Eds. S.M. Avramescu, K. Akhtar, I. Fierascu, S.B. Khan, A. Fayaz, A.M. Asiri, IntechOpen, London, UK, (2020).
- [39] : D. Bokov, A.T. Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I.H. Shewael, G.H. Valiev, E. Kianfar, *Rev. Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2021(2021) 1-21.
- [40] : E. Yilmaz, M. Soylak. *Functionalized nanomaterials for sample preparation methods*, Chapter 15. In. *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry.*, Ed. C.M. Hussain, Elsevier, (2019).
- [41] : E. Cuce, P.M. Cuce, C.J. Wood, S.B. Riffat, *J. Ren. Sust. Ener. Rev.*, 34(2014) 273-299.
- [42] : S.B. Riffat, G. Qiu, *J. Int. J. Low-Carbon. Tech.*, 8(2013) 1–6.
- [43] : S. Majidi, F. Zeinali-Sehrig, S.M. Farkhani, M. Soleymani-Goloujeh, A. Akbarzadeh, *Rev. Artif. Cells. Nanomed. Biotechnol.*, 44(2016) 722–734.
- [44] : W. Wu, Q. He, C. Jiang, *J. Nanosca. Res. Lett.*, 3(2008) 397 – 415.
- [45] : A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas. *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*, chapter 5. In. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials.*, Eds. S.M Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas, Woodhead Pub, (2018).
- [46] : B.K. Paul, S.P. Moulik, *J. Disp. Sci. Tech.*, 18(1997) 301-367.
- [47] : S.F. Chin, A. Azman, S.C. Pang, *J. Nanomat.*, 2014(2014) 1-8.
- [48] : T. Tan, S. Liu, Y. Zhang, M. Han, S. Selvan. *Microemulsion preparative methods (overview)*, volume 5. In. *Comprehensive Nanoscience and Technology.*, Eds. D.L. Andrews, G.D. Scholes, G.P. Wiederrecht, Academic Press, (2010).
- [49] : J. Pulit, M. Banach, Z. Kowalski, *J. Comp. Theor. Nanosci.*, 10(2013) 276–284.
- [50] : K.J. Wu, E.C.M. Tse, C. Shang, Z. Guo, *Rev. Prog. Mater. Sci.*, 123(2021) 1-101.

- [51] : S. Campisi, M. Schiavoni, C.E. Chan-Thaw, A. Villa, *Rev. Catal.*, 6(2016) 1-21.
- [52] : A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *J. Chem. Rev.*, 102(2002) 3757–3778.
- [53] : Q. Li, U. Jonas, X.S. Zhao, M. Kapp, *J. Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 3(2008) 255–268.
- [54] : N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal. Rev.*, 51(2009) 147-217.
- [55] : R.G. Finke. Transition-Metal Nanoclusters : Solution-Phase Synthesis, Then Characterization and Mechanism of Formation, of Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized Nanoclusters, Chapter 2. In. *Metal nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications.*, Eds. D.L. Feldheim, C.A. Foss, CRC Press, (2001).
- [56] : A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden, *J. Adv. Coll. Interf. Sci.*, 62(1995) 109-136.
- [57] : J. Polte, *J. Cryst. Eng. Comm.*, 17(2015) 6809-6830.
- [58] : R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L.K. Yeung, *J. Acc. Chem. Res.*, 34(2001) 181-190.
- [59] : M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0(1994) 801-802.
- [60] : G. Schmid, S. Emde, V. Maihack, W. Meyer-Zaika, S. Peschel, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 107(1996) 95-104.
- [61] : A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M.J. Casanove, P. Lecante, J.S. Bradley, *J. Chem. Mater.*, 8(1996) 1978-1986.
- [62] : Fromen, M. (2003). Etude expérimentale et modélisation de la structure de Nanoparticules magnétiques : des particules isolées aux assemblages [Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, France].
- [63] : E. Piacenza, A. Presentato, R.J. Turner, *J. Crit. Rev. Biotech.*, 38(2018) 1-20.
- [64] : F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. Scari, *J. Coll. Surf. A : Physicochem. Eng. Aspec.*, 211(2002) 43-48.
- [65] : A. Cao, R. Luc, G. Veser, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(2010) 13499–13510.
- [66] : J.A. Lopez-Sanchez, N. Dimitratos, C. Hammond, G.L. Brett, L. Kesavan, S. White, P. Miedziak, R. Tiruvalam, R.L. Jenkins, A.F. Carley, D. Knight, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *J. Nat. Chem.*, 3(2011) 551-556.
- [67] : K. Gude, R. Narayanan, *J. Phys. Chem. C.*, 114(2010) 6356-6362.
- [68] : C.W. Chen, T. Serizawa, M. Akashi, *J. Chem. Mater.*, 11(1999) 1381-1389.
- [69] : M. Comotti, W.C. Li, B. Spliethoff, F. Schu"th, *J. Am. Chem. Soc.*, 128(2006) 917-924.

- [70] : Q. Fu, T. Wagner, J. Surf. Sci. Rep., 62(2007) 431-498.
- [71] : Z. Łodziana, J.K. Nørskov, J. Chem. Phys., 115(2001) 11261-11267.
- [72] : K. Nagao, J.B. Neaton, N.W. Ashcroft, J. Phys. Rev. B., 68(2003). 125403 :1-125403 :8.
- [73] : X.G. Wang, J.R. Smith, M. Scheffler, J. Phys. Rev. B., 66(2002) 073411 :1-073411 :4.
- [74] : Q. Fu, T. Wagner, M. Rühle, J. Surf. Sci., 600(2006) 4870-4877.
- [75] : K.M. Neyman, C. Inntam, A.V. Matveev, V. A. Nasluzov, N. Rösch, J. Am. Chem. Soc., 127(2005) 11652-11660.
- [76] : N. Lopez, F. Illas, G. Pacchioni, J. Am. Chem. Soc., 121(1999) 813-821.
- [77] : L.B. Galperin, J.C. Bricker, J.R. Holmgren, J. App. Catal A : Gen., 239 (2003) 297–304.
- [78] : Y. He, J. Fan, J. Feng, C. Luo, P. Yang, D. Li, J. Catal., 331(2015) 118–127.
- [79] : A. Stuck, C.E. Wartnaby, Y.Y. Yeo, D.A. King, J. PH YS. REV. LETT., 74(1995) 578-581.
- [80] : C. Betti, J. Badano, C. Lederhos, M. Maccarrone, N. Carrara1, F. Coloma-Pascual, M. Quiroga, C. Vera, J. React. Kinet. Mech. Cat., 117(2016) 283-306.
- [81] : I. Stamatiou, C. Brennanb, F.L. Muller, J. React. Chem. Eng., 4(2019) 1477–1485.
- [82] : F. Corvaisier, Y. Schuurman, A. Fecant, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat, D. Farrusseng, J. Catal., 307(2013) 352-361.
- [83] : G.T. Justino, C.S.A. Vale, M.A.P. da Silva1, A.R. Secchi, J. Braz, J. Chem. Eng., 33(2016) 637 – 647.
- [84] : J.E. Rekoske, R.D. Cortright, S.A. Goddard, S.B. Sharma, J.A. Dumesic, J. Phys. Chem., 96(1992) 1880–1888.
- [85] : R. Sassine, E. Bilé-Guyonnet, T. Onfroy, A. Denicourt, A. Roucoux, F. Launay, J. Stud. Surf. Sci. Catal., 175(2010) 145-152.
- [86] : V. Me´vellec, A. Nowicki, A. Roucoux, C. Dujardin, P. Granger, E. Payenb, K. Philippot, J. New. J. Chem., 30(2006) 1214–1219.
- [87] : M. Ibrahim, R. Poreddy, K. Philippot, A. Riisager, E. J. Garcia-Suarez, J. Dalt. Transac., 45(2016) 19368-19373.
- [88] : M. Aoun, M. Chater, J. C. R. Chimie., 10(2007) 644-651.
- [89] : A.J. Biacchi, R.E. Schaak , J. ACS. Nano., 5(2011) 8089–8099.
- [90] : G. del Angel, B. Coq, F. Figueras, J. Stud. Surf. Sci. Catal., 11(1982) 85-93.

- [91] : A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, J. Lang., 20(2004) 208-213.
- [92] : L. Silvester, F. Ramos, J. Thuriot-Roukos, S. Heyte, M. Araque, S. Paul, R. Wojcieszak, J. Catal. Today., 338 (2019) 72–80.
- [93] : R. Wojcieszak, A. Jasik, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar, J. Molec. Catal A : Chem., 256(2006) 225–233.

CHAPITRE II « ETUDE EXPERIMENTALE »

II.1. Introduction

Grâce à leurs propriétés particulières, les nanoparticules métalliques notamment celles des métaux nobles sont d'une exploitation et d'un développement particulièrement accrus en catalyse^[1-9]. Leur synthèse repose sur une diversité de méthodes dont l'enjeu principale est d'aboutir à des nanoparticules avec une taille, une morphologie, et une stabilité structurale contrôlées. Pouvoir contrôler précisément ces paramètres, qui déterminent les propriétés catalytiques de nanoparticules et qui eux-mêmes sont déterminés par un ensemble de paramètres expérimentaux, est loin d'être simple^[10, 11] et demeure un objectif suscitant beaucoup d'efforts de recherches.

Les efforts les plus courants de recherches sont axés sur des études paramétriques permettant d'optimiser autant que possible les paramètres opératoires, mis en jeu pour la synthèse des nanoparticules, en fonction des propriétés catalytiques voulues des nanoparticules synthétisées. Ces paramètres sont tels que : les protocoles de synthèse^[12, 13], l'effet de support et de l'agent stabilisant^[12, 14 - 17], la nature du milieu réactionnel, les conditions d'élaboration^[18- 20]...etc.

Des méthodes d'analyse spectroscopique et de caractérisation structurale sont jugées nécessaires d'accompagner la synthèse de ces nanoparticules. Ceci est dans le but de comprendre le mécanisme de leur formation et de pouvoir déterminer leurs propriétés structurales.

Le protocole de synthèse des nanoparticules métalliques le plus largement utilisé est la méthode chimique de réduction d'un sel métallique approprié en la présence d'agent stabilisant ou d'un support pour maintenir la stabilité de nanoparticules formées^[16, 21, 22].

Pour notre part, nous avons adopté cette méthode pour élaborer des catalyseurs à base de nanoparticules de rhodium. A ce propos, nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres de synthèse sur la taille, la morphologie et les propriétés catalytiques des nanoparticules métalliques préparées. Il s'agit de : protocole de réduction, la présence de support et de l'agent stabilisant, la teneur en métal, la masse du catalyseur et température d'hydrogénation.

L'objectif de ce chapitre est donc la description des protocoles de synthèse et des techniques de caractérisation qui nous ont servi à élaborer et à caractériser les catalyseurs envisagés. Les produits commerciaux mis en œuvre, le dispositif expérimental que nous avons conçu pour évaluer les performances catalytiques, la réaction modèle et les conditions opératoires choisies pour les tests catalytiques sont également décrits dans ce chapitre.

II.2. Produits commerciaux utilisés

L'élaboration de l'ensemble de catalyseurs envisagés dans cette étude a impliqué la mise en œuvre de produits commerciaux à savoir :

- L'acétate de rhodium dimère dihydrate ($[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en tant que sel précurseur.
- L'hydrate d'hydrazine en tant qu'agent réducteur.
- L'eau bidistillée en tant que solvant.

Les produits de départ ont été utilisés tels que reçus. Leurs propriétés physico-chimiques sont indiquées en annexe (I).

Le choix du matériau support s'est porté sur deux types de silice de natures différentes telles que :

II.2.1. La silice Chempur

C'est une silice de haute pureté (99,99%) et de faible surface spécifique ($15 \text{ m}^2/\text{g}$), ces granules ont une taille de l'ordre de $44 \text{ }\mu\text{m}$ (325 mesh). Avant l'utilisation en tant que support, cette silice a été traitée à l'air à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 h, après une rampe de température de 10°C à partir de la température ambiante, pour être ensuite refroidie à la température ambiante et stockée sous argon^[16].

II.2.2 La silice pyrogénée

La silice pyrogénée est une forme de dioxyde de silicium produite par pyrolyse à la flamme d'un mélange en phase vapeur de tétrachlorure de silicium (SiCl_4) avec de l'oxyhydrogène ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$). Tel que le montre la figure (II.1), le mélange brûlé dans une chambre de combustion donne du chlorure d'hydrogène et des gouttelettes de silice fondue qui se lient entre elles pour former des chaînes ramifiées en se refroidissant. La substance de silice résultante est une poudre blanche de masse volumique extrêmement faible (d'environ $0.1 \text{ g}/\text{cm}^3$) et de surface spécifique élevée ($200 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette silice est largement utilisée dans la chimie fine en raison de sa haute pureté et de ces caractéristiques de granulométrie (diamètre de 5 à 50 nm)^[23]. En catalyse, la silice pyrogénée a également pris de l'importance d'être utilisée en tant que support^[24 - 27]

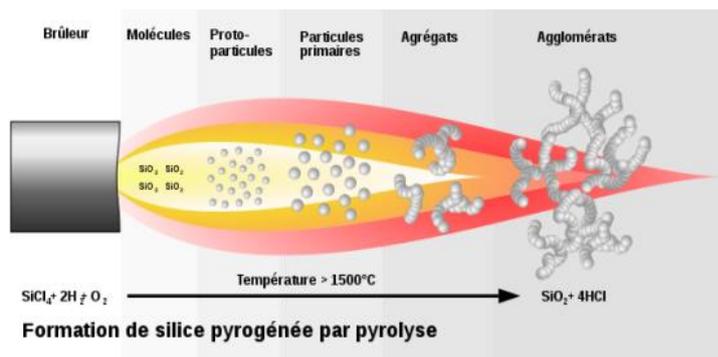


Figure (II.1) : Représentation schématique de la production de la silice pyrogénée^[23].

II.3. Préparation de nanoparticules de rhodium supportées sur silice

Chempur

II.3.1. L'imprégnation

La procédure d'imprégnation a été réalisée dans un ballon mono-col de 250ml. Le support de silice chempur en quantité bien déterminée (3g) a été imprégné d'une solution aqueuse d'acétate de rhodium dimère dihydrate (40 ml). La quantité du sel précurseur utilisé a été calculée selon la charge requise en rhodium : 1%, 3%, 5% en poids de Rh. L'imprégnation s'est effectuée sous agitation modérée (300 tr/min) à température ambiante pendant 24 h en formant une suspension de couleur bleu (figure II.2-a).

II.3.2. Evaporation /Séchage

Après l'imprégnation, le solvant a ensuite été évaporé sous vide à une température de 80°C. Le précurseur supporté obtenu a subi ensuite un séchage à l'étuve à une température de 110°C pendant 20 h.

II.3.3. Réduction chimique par l'hydrate d'hydrazine

La réduction chimique des ions rhodium (II) supportés a été réalisée sous atmosphère d'argon dans un ballon de 250 ml. Ce dernier a été équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un thermocouple pour le contrôle de la température. Pour l'ensemble de catalyseurs préparés, le processus de réduction s'est déroulé dans des conditions réactionnelles similaires telles que :

$[N_2H_4] = 0.5 \text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{pH} = \approx 10$.

A ce propos, la réaction de synthèse s'est déroulée selon deux protocoles distincts. Le premier a impliqué une réduction en température programmée que l'on désigne PI. Le deuxième protocole a consisté en une réduction en isotherme que l'on désigne PII.

Les étapes principales de préparation de l'ensemble de catalyseurs envisagés sont présentées sur la figure (II.2).

II.3.3.1. Réduction en température programmée

Selon ce protocole, la suspension du précurseur de rhodium supporté (échantillon en poudre mélangé avec 100 ml d'eau bidistillée) a été agitée pendant 20 minutes à la température ambiante. Puis, 10 ml de l'hydrate d'hydrazine ont été ajoutés à la suspension au moyen d'une seringue via le septum (figure II.2.b).

Au moment de l'addition de l'agent réducteur, le mélange réactionnel changea immédiatement de couleur du bleu au rose, et il est resté sous agitation modérée (300 tr/min) pendant 15 minutes pour être ensuite chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à 80°C. Durant le processus de réduction, Le milieu réactionnel s'assombrissait de plus en plus pour devenir en fin complètement noir. Cette couleur est caractéristique de suspensions métalliques^[16, 20]. La suspension noire obtenue a été maintenue à 80°C pendant un moment pour être ensuite refroidie, filtrée, lavée avec de l'éthanol et à la fin séchée sous vide à 60°C. Les catalyseurs ainsi préparés (1Rhs-PI, 3Rhs-PI, 5Rhs-PI) ont été stockés sous argon. Ils sont indiqués dans le tableau (II. A).

II.3.3.2. Réduction en isotherme

Après une agitation modérée à la température ambiante, la suspension du précurseur de rhodium supporté (échantillon en poudre mélangé avec 100 ml d'eau bidistillée) de couleur bleue a été maintenue sous chauffage à 80°C. A cette température, 10 ml de l'agent réducteur ont été ajoutés à la suspension à l'aide d'une seringue via le septum.

Le mélange réactionnel changea immédiatement de couleur au rose, puis progressivement au noir pendant le processus de réduction. Au bout d'un certain temps, le chauffage s'est arrêté pour laisser la suspension obtenue se refroidir, et pour être ensuite filtrée, lavée avec de l'éthanol et à la fin séchée sous vide à 60°C. Le catalyseur ainsi préparé (1Rhs-PII) a été conservé dans une atmosphère d'argon, il est indiqué dans le tableau (II.A).

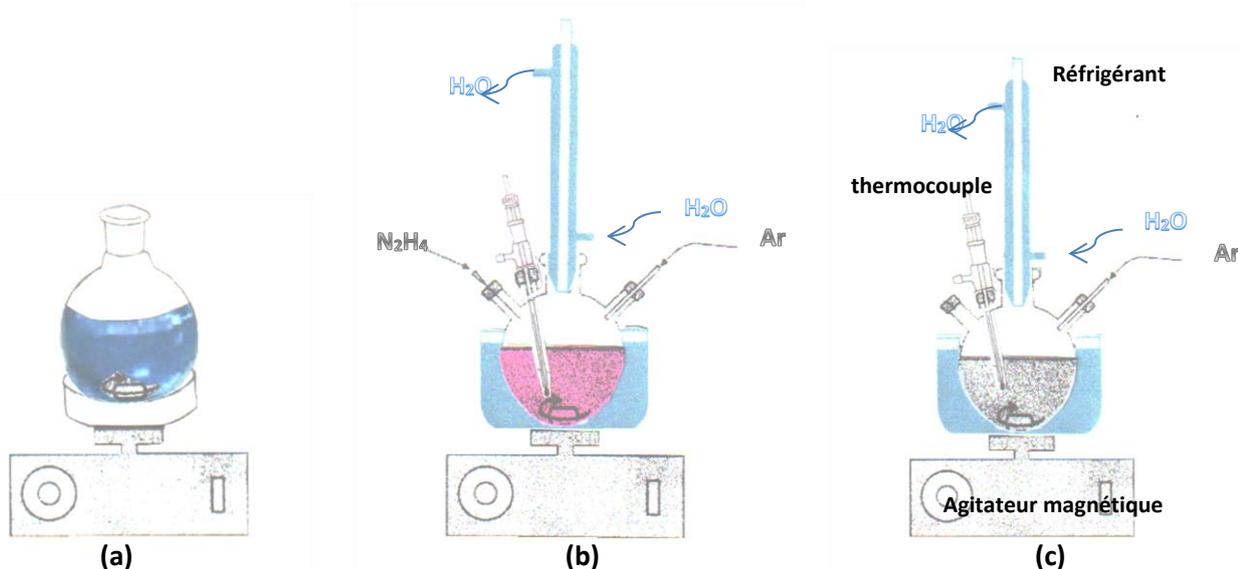


Figure (II.2) : Etapes principales d'élaboration des catalyseurs envisagés.

- (a) solution du précurseur de rhodium, étape d'imprégnation pour les systèmes catalytiques supportés.
- (b) étape de réduction des ions rhodium (II) et formation du complexe métallique d'hydrazine.
- (c) étape finale de la réduction et formation de la suspension du rhodium réduit.

II.4. Préparation de nanoparticules de rhodium supportées sur silice pyrogénée

Deux catalyseurs à base de nanoparticules de rhodium supportées sur silice pyrogénée ($S_{\text{BET}}=200 \text{ m}^2/\text{g}$) avec un chargement en métal de 1% en poids ont été préparés selon les deux protocoles de synthèse PI et PII. La préparation s'est basée sur les étapes évoquées précédemment pour les catalyseurs préparés sur silice chempur telles que : l'imprégnation, l'évaporation, la réduction, le lavage et le séchage.

Dans des conditions réactionnelles similaires aux précédentes, la réduction des ions métalliques supportés sur silice pyrogénée a été faite par le protocole PI pour le catalyseur 1Rh_{s200}PI. Le catalyseur 1Rh_{s200}PII a été préparé par une réduction en isotherme selon le protocole PII.

Comme c'était le cas pour les catalyseurs précédents, la suspension du précurseur de rhodium supporté qui était initialement de couleur bleue a changé immédiatement de couleur au rose au moment de l'addition de l'agent réducteur (10 ml d'hydrate d'hydrazine). Au bout d'un certain temps (tableau II.A), le mélange réactionnel a subi ensuite une coloration jaune persistante et cela était pour les deux systèmes catalytiques en question. Il est à noter qu'un filament noir était clairement formé pour le catalyseur 1Rh_{s200}PI, c'est tel que le montre la figure (II.3). Cela expliquerait que la réduction des ions rhodium (II) a pu à peine avoir lieu sur silice pyrogénée pour de tel catalyseur 1Rh_{s200}PI, préparé par réduction en température programmée. Après les étapes de lavage et de séchage, les catalyseurs en question ont été récupérés et conservés sous argon



Figure (II. 3) : Etape finale de la réduction, en température programmée, des ions rhodium (II) Supportés sur silice pyrogénée ($S_{\text{BET}} = 200\text{m}^2/\text{g}$).

II.5. Préparation de nanoparticules de rhodium non-supportées

En l'absence de support, nous avons préparé une série de catalyseurs à base de nanoparticules de rhodium. Ils sont désignés par : usRh-PI1, usRh-PI5, usRh-PI1 (pvp) et usRh-PII1 (pvp). Les deux premiers catalyseurs ont été préparés sans agent stabilisant et selon le protocole de réduction PI. Les deux derniers ont été élaborés selon les protocoles de réduction PI et PII respectivement avec la mise en jeu de la polyvinyl-pyrrolidone (0.27 M) en tant qu'agent stabilisant.

Comme c'était le cas pour les catalyseurs supportés, l'addition de l'hydrazine aqueuse (10 ml) à la solution du précurseur métallique, de couleur initialement bleue, a directement donné lieu à une coloration rose du milieu réactionnel. Cette coloration s'est dégradée progressivement pendant le processus de réduction pour finalement devenir noire, cela a été observé pour les catalyseurs non-supportés usRh-PI1 et usRh-PI5.

Quant aux catalyseurs usRh-PI1 (pvp) et usRh-PII1 (pvp), le mélange réactionnel (précurseur métallique-pvp-hydrazine) qui subit également la coloration rose au moment de l'addition de l'agent réducteur, a changé progressivement de couleur au jaune-verdâtre au cours du processus de réduction. Puis, le mélange réactionnel s'assombrissait de plus en plus pour être à la fin en état de colloïde noir.

Il est important de noter que des temps de réduction différents ont été enregistrés pour l'ensemble de catalyseurs préparés (tableau II.A). Nous signalons également que les colloïdes obtenus (usRh-PI1, usRh-PI5) en l'absence d'agent stabilisant se sont avérés polydispersés tel qu'une partie de la suspension s'est précipitée alors que d'autres parties sont restées flottées en haut.

Tableau (II. A) : Réduction chimique de Rhodium (II) par N₂H₄ pour l'ensemble de catalyseurs préparés.

Catalyseur	Support	% Rh	Complexe rose*	Autre complexe (min)**	Précipité noir	Temps de réduction (min)
1Rhs-PI	Silice chempur	1	OUI	---	OUI	45
3Rhs-PI	Silice chempur	3	OUI	---	OUI	35
5Rhs-PI	Silice chempur	5	OUI	---	OUI	20
1Rhs-PII	Silice chempur	1	OUI	---	OUI	30
1Rhs₂₀₀PI	silice pyrogénée	1	OUI	10 (Jaune)	Filament très fin	80
1Rhs₂₀₀PII	silice pyrogénée	1	OUI	5 (Jaune)	NON	---
usRh-PI1	Sans support	100	OUI	---	OUI	49
usRh-PI5	Sans support	100	OUI	---	OUI	38
usRh-PI1 (pvp)	Sans support	100	OUI	40 (Jaune verdâtre)	OUI	95
usRh-PII1 (pvp)	Sans support	100	OUI	25 (Jaune verdâtre)	OUI	80

* apparition immédiate du complexe d'hydrazine au moment de l'addition de l'agent réducteur.

**temps d'apparition d'un deuxième complexe.

II.6. Techniques de caractérisation des catalyseurs préparés

Comme nous l'avons signalé précédemment, à l'échelle nanométrique les matériaux possèdent des propriétés spécifiques. Cela leur permet de faire l'objet d'études intensives sur le plan académique et pour des applications technologiques. La caractérisation des nanomatériaux devient de plus en plus importante dans de nombreux secteurs tels qu'en nanocatalyse. C'est dans le but de les identifier en termes de taille, de morphologie, de structure, et de composition chimique. Ces paramètres sont bien corrélés avec les méthodes de synthèse de ces nanomatériaux. En nanocatalyse, la caractérisation est une tâche essentielle pour la conception et le développement de nouveaux nanocatalyseurs plus performants pour les exigences désirées des procédés industriels.

La caractérisation implique souvent une combinaison de techniques d'analyse spectroscopique, morphologique, et structurale. Ces techniques sont exploitées de manière complémentaire selon le type d'information qu'elles fournissent.

Dans ce contexte, nous décrivons en détail les différentes techniques d'analyse mises en œuvre pour la caractérisation de nos catalyseurs. Ces techniques nous ont permis de déterminer la taille, la morphologie, la distribution en taille et la structure cristalline des nanoparticules de rhodium constituant les catalyseurs étudiés.

II.6.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus largement utilisées pour la caractérisation structurale des matériaux solides. Cette technique consiste à appliquer un faisceau monochromatique de rayon x sur un échantillon en poudre à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (figure II.4). L'angle incident (θ), entre la source de rayons X et l'échantillon, est la moitié de l'angle de diffraction (2θ), entre le faisceau incident et le détecteur. Lorsque le faisceau incident de rayons X interagit avec le matériau, une partie du rayonnement qui diffuse de manière élastique et constructive engendre un faisceau de diffraction contenant des informations sur la structure cristalline de la phase analysée. Donc en changeant continuellement l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, un spectre d'intensité de diffraction en fonction de l'angle (2θ) entre le faisceau incident et le faisceau de diffraction est enregistré. Il s'agit des pics de diffraction caractérisés par des positions (2θ) constituant le diffractogramme. Ces pics peuvent être indexés (identification des phase diffractées) par leur comparaison à des modèles de référence disponibles dans la base de données ICDD, anciennement connu par JCPDS^[28, 29].

Le diagramme de diffraction ainsi obtenu est une empreinte de toute phase analysée par DRX. Il fournit des informations concernant la nature et la structure de la phase détectée, les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites.

Dans cette étude, les spectres de diffraction de nos catalyseurs ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre X'Pert Pro en utilisant le rayonnement Cu-K α de longueur d'onde $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$. La taille moyenne des cristallites a été calculée suivant l'équation de Scherrer^[29, 30] (équation II.1) en utilisant l'élargissement du pic le plus intense des spectres de diffraction obtenus pour chaque catalyseur analysé telle que:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

D : taille moyenne des cristallites en nm.

K : Constante de Scherrer, elle est de l'ordre de 0.9^[29, 30]

λ : la longueur d'onde du rayonnement x utilisée en nm.

$\beta_{1/2}$: la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

θ : angle de diffraction de Bragg en degré.

Sur la base de l'équation de Bragg^[31] (équation II.2) et en utilisant des fichiers de données dont on dispose « JCPDS 05-0685 et JCPDS 85-0930 », nous avons effectué l'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons analysés. La condition de diffraction de Bragg est représentée par l'équation :

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

d : distance inter-réticulaire, distance entre deux plans cristallographiques (nm ou \AA).

n : ordre de diffraction (nombre entier).

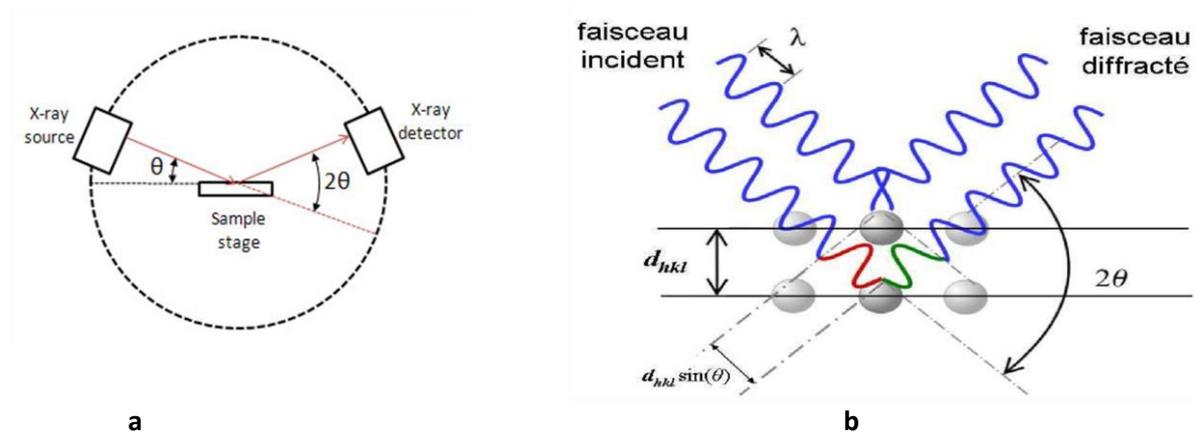


Figure (II.4) : (a) Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayon X ^[29]
 (b) Principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin^[31].

II.6.2. La Microscopie électronique en transmission (MET)

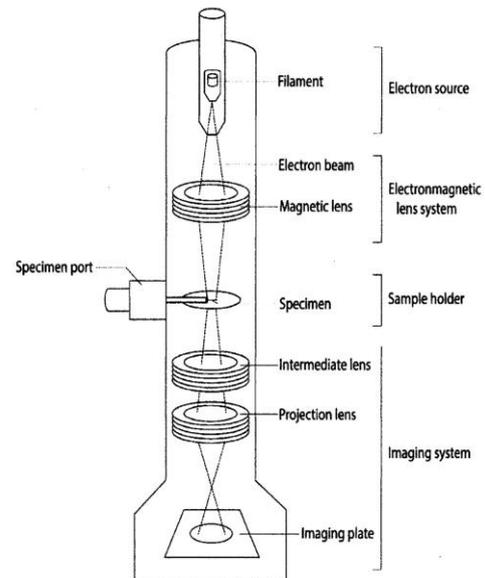
La microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse de haute résolution, adaptée à l'imagerie d'objets très minces (de l'ordre de quelques nanomètres d'environ 100–300 nm) en visualisant les caractéristiques de surface de l'échantillon analysé. En catalyse, l'analyse par MET est souvent la principale technique utilisée pour déterminer la morphologie, la taille et la distribution en tailles de nanoparticules métalliques^[32-34].

Le microscope électronique en transmission utilise un faisceau d'électron de haute tension, émis par un canon à électrons, et projeté sur un échantillon suffisamment mince. Un système de lentilles électromagnétiques est utilisé pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Les électrons transmis seront ensuite analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image amplifiée. Cette dernière peut être observée sur écran, et être photographiée ou enregistrée numériquement. La figure (II.5) montre les principaux dispositifs d'un microscope électronique en transmission. En traversant l'échantillon par le faisceau d'électrons, différentes sortes de rayonnements peuvent se produire. Outre les électrons transmis, il s'agit des électrons diffusés élastiquement tel que le motif résultant (ED) informe sur les phases présentes dans la zone examinée, leur cristallinité et leur orientation cristallographique. Ils peuvent en résulter également des électrons diffusés de manière inélastique (EDX), et qui servent à informer sur la composition chimique de l'échantillon^[29, 33].

Il est ainsi recommandé d'utiliser un microscope électronique pouvant combiner la grande résolution d'image avec des informations issues de différents types d'interaction faisceau d'électrons-matière. C'est ce que représente le microscope électronique en transmission couplé aux micro-analyses EDX et ED.



a



b

Figure (II.5) :(a) Microscope Philips CM200- Institut Jean Lamour- université de Lorraine, France
(b) Schéma illustrant les principaux dispositifs d'un Microscope Electronique en Transmission^[35]

II.6.2.1. La Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La microanalyse EDX couplée au microscope électronique en transmission (MET) permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée de l'échantillon soumis au faisceau d'électrons dans le microscope. L'analyse EDX se base sur les rayons X générés par l'interaction de l'échantillon avec le faisceau d'électrons incident. Ce dernier est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes ciblés de l'échantillon en produisant ainsi l'émission de rayons X.

Le rayonnement émis est analysé par un détecteur pour être retranscrit sous forme de spectre, constitué de pics d'énergie caractéristiques des éléments chimiques de la zone examinée^[29, 33].

La figure (II.6) explique le principe de l'analyse par EDX.

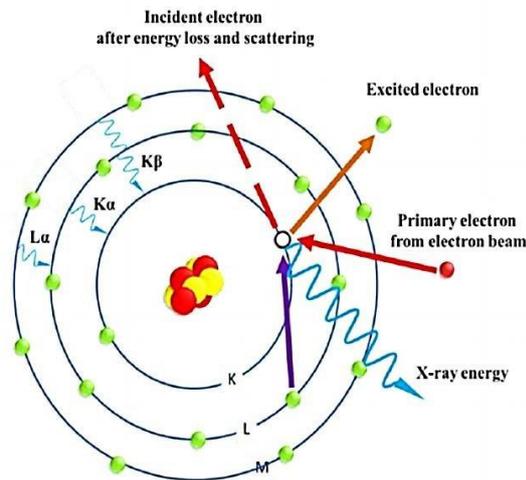


Figure (II. 6) : Principe de l'analyse par EDX^[36]

II.6.2.2. La diffraction des électrons (ED)

Les électrons diffusés élastiquement lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon analysé par MET produisent le motif de la diffraction des électrons. Cette analyse est destinée à examiner avec grande précision la structure de l'échantillon en identifiant les phases et leur orientation cristallographique, elle est généralement similaire à la diffraction des rayons X (DRX) sauf qu'elle utilise un faisceau d'électrons pour obtenir le motif de la diffraction^[33]. Ce dernier qui en résulte sous forme d'anneaux ou de taches peut être observé sur un écran fluorescent, enregistré sur un film photographique, ou à l'aide d'une caméra CCD. La figure ci-dessous illustre le principe de l'analyse ED.

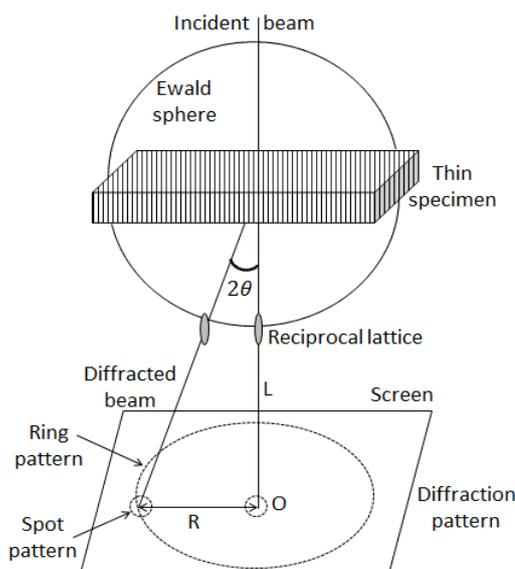


Figure (II.7) : Représentation schématique de l'analyse par la diffraction des électrons^[32].

II.6.2.3. Préparation de l'échantillon pour une analyse par MET

La préparation des échantillons sous une forme adaptée à l'analyse par MET est une étape fastidieuse, C'est elle qui détermine en partie la qualité des résultats obtenus et elle doit être effectuée avec beaucoup de soin. Le type de préparation dépend de la nature de l'échantillon qui doit dans tous les cas être suffisamment mince (de l'ordre de quelque nanomètre) pour être efficacement traversé par le faisceau d'électrons. Pour des échantillons en poudre, tel est le cas des catalyseurs étudiés, une quantité fine de l'échantillon est mise en suspension dans un solvant volatil et après agitation une goutte de la suspension sera placée sur une feuille fine de carbone supportée par une grille (porte échantillon qui s'installe dans le microscope). Après évaporation du solvant, l'échantillon s'installe dans le montage pour les observations au MET.

Dans notre étude, un microscope électronique en transmission (MET) de marque Philips CM200 (figure II.5.a) ayant une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 200 KV a été fourni pour l'analyse de nos catalyseurs. Ce microscope est couplé aux systèmes de microanalyses EDX et ED.

Pour la préparation de l'échantillon, une très faible quantité du catalyseur à analyser a été mise en suspension dans de l'éthanol avec une agitation ultrasonique. Une goutte de cette suspension a ensuite été déposée, à l'aide d'une pipette Pasteur, sur une grille en cuivre revêtue d'un film de

carbone poreux. Après l'évaporation du solvant, on a inséré la grille dans le microscope pour la caractérisation de l'échantillon.

II.7. Test catalytique

La conception de catalyseurs performants pour des procédés catalytiques à l'échelle industrielle implique leur évaluation dans des réactions modèles, ou réactions test, représentatives de ces procédés. Le test catalytique est généralement couplé à des analyses spectroscopiques effectuées sur le mélange réactionnel en cours ou à la fin de la réaction test.

Pour notre part, nous avons choisi l'hydrogénation catalytique du styrène afin d'évaluer les performances de nos catalyseurs. Le défi à relever dans cette étude est que ces catalyseurs soient actifs et sélectifs dans des conditions réactionnelles plus douces.

II.7.1. Appareillage du test catalytique

Le dispositif expérimental utilisé pour l'hydrogénation du styrène a été conçu au laboratoire de synthèse organique et réactivité (S.O.R) de la faculté des sciences et technologie, Nancy1- France. Tel que le montre la figure (II.8), la réaction s'est déroulée dans un réacteur en pyrex (100 ml) muni d'un thermocouple et d'un réfrigérant à reflux. Ce dernier est couplé à un tuyau d'évacuation des gaz. Le réacteur à son tour était raccordé au compartiment d'hydrogénation via un tuyau d'alimentation en hydrogène.

Le compartiment d'hydrogénation était constitué d'un cylindre en verre gradué jouant le rôle d'un réservoir d'hydrogène à pression normale. Par-dessous, le cylindre était relié à un ballon en verre à col ouvert contenant de l'eau alors que par-dessus, le cylindre était connecté à un générateur d'hydrogène disposé au laboratoire.

L'agitation du milieu réactionnel a été assurée par un barreau aimanté associé à un agitateur magnétique à plaque chauffante. Cette dernière est destinée au chauffage du milieu réactionnel via le bain-marie.

II.7.2. Protocole et conditions d'hydrogénation

Le protocole d'hydrogénation a consisté d'abord à préparer le mélange réactionnel dans le réacteur sus-cité avant que ce dernier ait été connecté au montage du test catalytique tel que :

Un volume précis d'éthanol, utilisé en tant que solvant, s'est ajouté à une quantité bien déterminée du catalyseur mis au test. Le mélange a été soigneusement homogénéisé, et le réacteur a été ensuite inséré dans le montage. L'ensemble a subi un purgeage avec de l'hydrogène plusieurs fois, pendant

30 minutes, pour être mis à la fin sous hydrogène à la pression normale. A ce stade, le chauffage du milieu réactionnel s'est engagé avec une agitation de 600 (tr/min) et le thermocouple a été maintenu à la température de la réaction (25°C, 35°C, 60°C).

Une fois cette température était atteinte, un volume déterminé du styrène correspondant à 10 mmol a été additionné au mélange réactionnel à l'aide d'une seringue via un septum. C'était le moment de mettre le chronomètre en marche pour déterminer le temps écoulé de l'hydrogénation.

Le suivi du test catalytique s'est basé sur les volumes de l'hydrogène consommé et contenu dans le cylindre gradué (la réserve d'hydrogène). Une fois la progression de la réaction test s'est achevée, un volume du mélange réactionnel a été prélevé et transvasé dans un pilulier pour être analysé par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

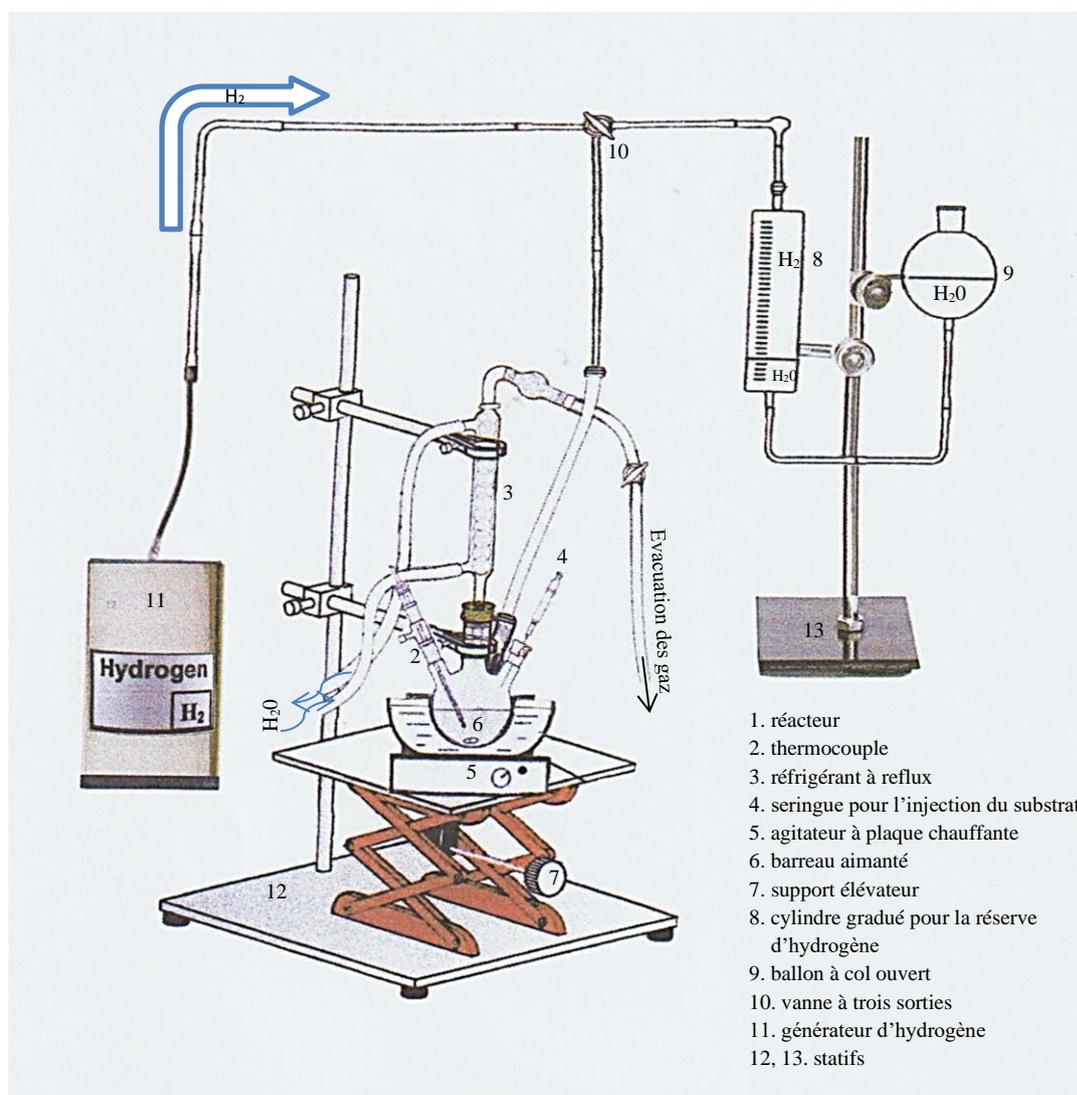


Figure (II.8) : Appareillage conçu pour l'hydrogénation catalytique du styrène

II.7.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC- MS)

Cette méthode d'analyse combine les caractéristiques de la chromatographie en phase gazeuse (GC) et de la spectrométrie de masse (MS) pour identifier et quantifier les constituants de l'échantillon analysé.

La GC-MS intègre les performances des deux techniques d'analyse pour la séparation, l'identification et la quantification des constituants d'un échantillon analysé. Elle consiste en :

- La partie GC (gaz chromatography en anglais) dont le rôle est la séparation des constituants du mélange à analyser (les analytes). Il s'agit de deux phases non miscibles :
 - La phase mobile qui est un gaz inerte, appelé gaz vecteur ou gaz porteur, destiné à entraîner les analytes à travers une colonne capillaire en verre revêtu.
 - La phase stationnaire qui est une substance active, solide ou liquide, renfermée dans la colonne capillaire.

La technique de séparation des analytes repose sur la différence de leur affinité envers les deux phases en question. Donc plus l'affinité de l'analyte est importante envers la phase stationnaire, moins il est entraîné par la phase mobile et donc plus longtemps est retenu dans la colonne, ce qui correspond à un temps de rétention important.

- La partie MS (mass spectrometry en anglais) représente la spectrométrie de masse qui consiste en l'identification et la quantification des analytes sortant de la colonne chromatographique.

II.7.3.1. Principe de l'analyse par GC-MS

Tel que le montre la figure (II.9), il s'agit de deux compartiments principaux pour l'unité d'analyse.

Dans un premier temps et à l'aide d'une micro-seringue, un échantillon liquide est introduit dans l'injecteur (petite chambre placée en amont de la colonne) où il est vaporisé. L'injecteur est traversé par le gaz vecteur qui transporte les différents constituants de l'échantillon vers la colonne chromatographique dans laquelle les constituants se séparent les uns des autres selon leur volatilité et leur affinité avec la phase stationnaire. Cette dernière provoque un phénomène de rétention chromatographique avec les constituants^[37].

Chaque analyte quittant la colonne (GC) après un temps de rétention précis sera capturé par le spectromètre de masse, qui est relié au chromatographe, pour être brisé en fragments ionisés en utilisant des sources d'électrons ou d'ionisation chimique^[37, 38].

Ces fragments seront ensuite accélérés par l'analyseur de masse de l'instrument, et se séparent en fonction de leurs différents rapports « masse / charge (m/z) » pour rejoindre en fin le détecteur.

Le détecteur à son tour convertit les ions séparés en signal électrique amplifié pour le traitement numérique^[38] (obtention de spectres). L'identification de l'analyte est faite par comparaison du spectre obtenu avec les données d'une bibliothèque numérique contenant une banque de spectres de produits connus^[37].

Dans cette étude, le prélèvement du test catalytique a été analysé par un équipement QP2010-Shimadzu disposé au service commun de spectrométrie de masse et de chromatographie de l'université de Lorraine. La séparation chromatographique a été réalisée par une colonne capillaire de type DB-5MS, de longueur 30 m, de diamètre interne 0.25 mm avec une épaisseur de 0.25 μm pour la phase stationnaire. L'appareil est équipé d'un injecteur de type Split chauffé à 250 °C. La température initiale du four était de 35°C qui a demeuré 3min, puis le chauffage a été programmé selon une vitesse de 10°C /min jusqu'à 250°C.

Le débit de la phase mobile était de 1 ml / min, le chromatographe était couplé à un spectromètre de masse via une ligne de transfert chauffée à 310 °C. L'ionisation des analytes s'est effectuée en mode EI.

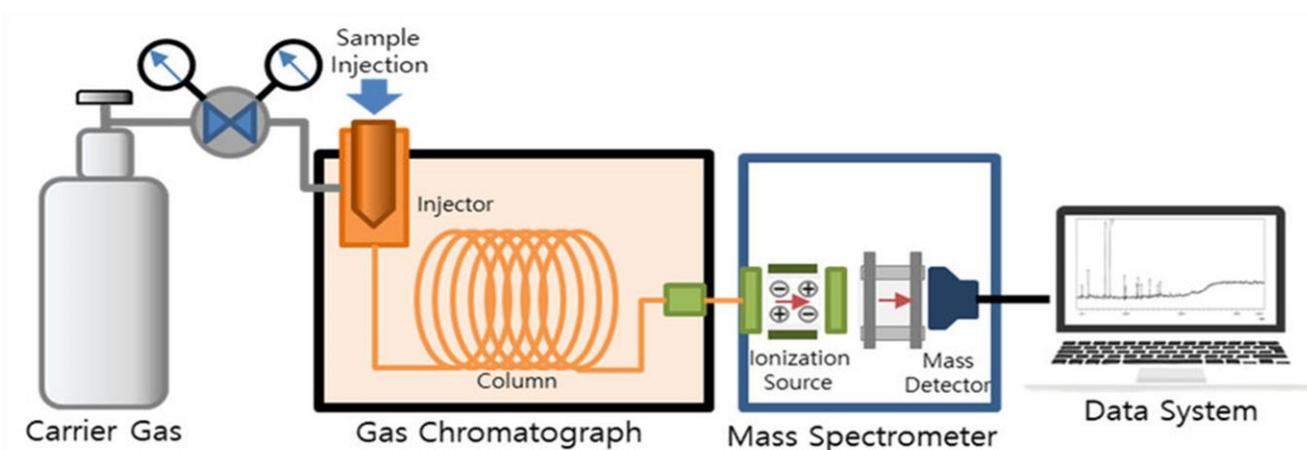


Figure (II.9) : Représentation schématique de l'analyse (GC-MS)^[39] utilisé pour le produit du test catalytique (hydrogénation catalytique du styrène).

Références bibliographiques

- [1] : T.S. Rodrigues, A.G.M. da Silva, P.H.C. Camargo, J. Mater. Chem. A., 7(2019) 5857-5874.
- [2] : W.P. Halperin, Rev. Mod. Phys., 58(1986) 533-607.
- [3] : G. Schmid, Chem. Rev., 92(1992) 1709-1727.
- [4] : D. Astruc, Chem. Rev., 120(2020) 461-463.
- [5] : A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Rev., 102(2002) 3757-3778.
- [6] : R. Narayanan, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B., 109(2005) 12663-12676.
- [7] : Y. Volotkin, J. Sinzig, L.J. De Jong, G. Schmid, M.N. Vargaftik, I.I. Moisseev, J. Nature., 384(1996) 621-623.
- [8] : B.F.G. Johnson, Coord. Chem. Rev., 190(1999) 1269-1285.
- [9] : D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzas, Rev. Angew. Chem. Int. Ed., 44(2005) 7852-7872.
- [10] : Y. Sun, J. Mater. Today., 15(2012) 140-147.
- [11] : D. Koziej, J. Chem. Mater., 28(2016) 2478-2490.
- [12] : B.R. Cuenya, Rev. Thin. Solid. Films., 518(2010) 3127-3150.
- [13] : M.M. Telkar, C.V. Rode, R.V. Chaudhari, S.S. Joshi, A.M. Nalawade, J. Appl. Catal. A : General., 273(2004) 11-19.
- [14] : M. Aoun, M. Chater, J. C. R. Chimie., 10(2007) 644-651.
- [15] : A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolk, M.M. Bettahar, J. Mol. Catal. A : Chemical., 242(2005) 81-90.
- [16] : A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, J. Catal., 221(2004) 325-334.
- [17] : Y. Li, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B., 105(2001) 8938-8943.
- [18] : M.S. Kim, H.S. Song, H.J. Park, S.J. Hwang, J. Chem. Pharm. Bull., 60(2012) 543-547.
- [19] : J. Liu, C. Liang, X. Zhu, Y. Lin, H. Zhang, S. Wu, J. Sci. Rep., 6(2016) 32631.
- [20] : N. Gacem, P. Diao, J. Coll. Surf. A : Physicochem. Eng. Asp., 417(2013) 32-38.
- [21] : A. Gniewek, A.M. Trzeciak, J. Top. Catal., 56(2013) 1239-1245.
- [22] : T.M.D. Dang, T.T.T. Le, E.F. Blanc, M.C. Dang, J. Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotech., 2(2011) 15009-15012.

- [23] : M. Bellardita, A. Di Paola, S. Yurdakal, L. Palmisano. Preparation of Catalysts and Photocatalysts Used for Similar Processes, Chapter 2. In. Heterogeneous Photocatalysis., Eds. G. Marci, L. Palmisano, Elsevier B.V, (2019) 25-56.
- [24] : C.Y. Xiao, X. Chen, Z.Y. Wang, W.J. Ji, Y. Chen, C.T. Au, J. Catal. Today., 93-95(2004) 223-228.
- [25] : N.H. An, W. Zhang, X. Yuan, B. Pan, G. Liu, M. Jia, W. Yan, W. Zhang, J. Chem. Eng., 215-216(2013) 1-6.
- [26] : Z. Daşdelen, A. Ozcan, J. Int. J Hydrog. Energy., 45(2020) 21881-21891.
- [27] : P. Mukherjee, C.R. Patra, A. Ghosh, R. Kumar, M. Sastry, J. Chem. Mater., 14(2002) 1678-1684.
- [28] : C. Aronica, E. Jeanneau. Diffraction des rayons X : Techniques et études des structures cristallines. En ligne : <http://culturesciencesphysique.ens-yon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>. Consulté le 7 Janvier 2022.
- [29] : NPTEL. Lecture 5 : Solid catalysts. In. Chemical Engineering – Catalyst Science and Technology. En ligne : <https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/103103026/pdf/mod2.pdf>. Consulté le 7 Janvier 2022.
- [30] : G. Bergeret, P. Gallezot. Handbook of Heretogeneous Catalysis., Wiley-VCH., 2(2008) 738-765.
- [31] : Abbes, O. (2013). Etude de la diffusion réactive entre Mn et Ge à l'échelle Nanométrique pour des applications en spintronique [Thèse de Doctorat, Aix Marseille Université].
- [32] : M.A. Asadabad, M.J. Eskandari. Electron diffraction, Chapter 1. In. Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences., Eds. M. Janecek, R. Kral, IntechOpen, (2016) 3-24.
- [33] : B.J. Inkson. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron Microscopy (TEM) for materials characterization, Chapter 2. In. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods., Eds. G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H.G. Herrmann, Elsevier Ltd, (2016) 17- 43.
- [34] : G.H. Woehrle, J.E. Hutchinson, S. Ozkar, R.G. Finke, J. Turk. J. Chem., 30(2006) 1–13.
- [35] : J. Campbell, S. Burkitt, N. Dong, C. Zavaleta. Nanoparticle characterization techniques, Chapter 9. In. Nanoparticles for Biomedical Applications., Eds. E.J. Chung, L. Leon, C. Rinaldi, Elsevier Inc, (2020) 129-144.
- [36] : Kandjani, A.E. (2014). Zinc oxide based nanocomposites for multifunctional Applications [Thèse de Doctorat, School of Applied Sciences RMIT University].

- [37] : S. Bouchonnet, D. Libong. Le couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse, l'actualité chimique (275) 7-14.
- [38] : H. Ben Salah, N. Allouche. Plant-Based Chemicals Extraction and Isolation, Chapter 4. In. Plant Based "Green Chemistry 2.0", Green Chemistry and Sustainable Technology., Eds. Y. Li, F. Chemat, Springer Nature Singapore Pte Ltd, (2019) 89-117.
- [39] : H.Y. Kim, N.J. Choi, J. Appl. Sci., 10(2020) 4969.

CHAPITRE III « RESULTATS ET DISCUSSIONS »

III.1. Introduction

Il est bien entendu que les nanoparticules de métaux nobles présentent un intérêt scientifique et une importance technologique accrues en raison de leurs propriétés uniques.

En catalyse, les propriétés catalytiques des nanoparticules dépendent de leur taille et de leur forme^[1-4], qui à leur tour sont déterminées par plusieurs paramètres mis en jeu^[5-8] lors de la synthèse de ces nanoparticules tels que : la méthode de synthèse, la nature du précurseur métallique et de l'agent réducteur utilisés, la nature et la concentration de l'agent stabilisant...etc.

Par effet de l'interaction métal-support, le support est également un autre paramètre pouvant déterminer la structure finale des nanoparticules supportées et par conséquent leurs propriétés catalytiques^[9]. Ces propriétés sont ainsi étroitement liées à toute évolution structurale de ces nanoparticules lors de leur préparation.

Une manipulation prudente des paramètres suscités lors de la préparation des nanoparticules métalliques permettrait donc de piloter, de manière contrôlable, les processus de nucléation et de croissance des cristallites formés ce qui donnerait naissance à des nanoparticules de taille et de morphologie contrôlées^[9-11]. Cela est en fait fastidieux et un large éventail de recherche a été réalisé à ce propos^[12-17]. Comparativement à d'autres métaux nobles, il y'a beaucoup moins de stratégies rapportées sur la synthèse de nanoparticules de rhodium à propriétés de surface contrôlées du fait de leur énergie libre de surface qui est estimée extraordinairement élevée^[11,18].

Dans la présente étude, nous avons eu l'attention d'élucider l'effet d'un ensemble de paramètres pouvant affecter la taille et la morphologie de nanoparticules de rhodium préparées par réduction chimique en milieu aqueux. Les performances catalytiques de ces nanoparticules ont été par la suite évaluées dans l'hydrogénation catalytique du styrène (partie abordée au chapitre IV). Les paramètres qui ont été examinés sont : le protocole de réduction des ions rhodium (II), la charge en métal, la présence de support et de l'agent stabilisant.

Ce chapitre est alors consacré à la discussion de l'ensemble de résultats issus de la synthèse des nanoparticules de rhodium, il comporte deux parties principales :

La première partie aborde une étude mécanistique de la réduction des ions rhodium (II) sous l'effet des paramètres sus-cités. La deuxième partie consiste à discuter la taille et la morphologie des nanoparticules formées sous l'effet de tels paramètres. La discussion est fondée sur les données offertes par les techniques de caractérisation décrites au chapitre II. Il s'agit de la diffraction des rayons X (DRX), de la microscopie électronique en transmission (MET) et à haute résolution, de la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX) et de la diffraction des électrons (ED).

III.2. Etude de la synthèse de nanoparticules de rhodium

III.2.1. Etude mécanistique de la réduction des ions rhodium (II)

Rappelons que les nanoparticules de rhodium ont été préparés par voie chimique de réduction des ions rhodium (II) en solution aqueuse de l'hydrazine.

Comme nous l'avons mentionné auparavant (chapitre II), la solution du sel précurseur (acétate de rhodium dimer di-hydrate) qui était initialement bleu à la température ambiante a pris la coloration rose au moment de l'addition de l'agent réducteur, et cela était pour l'ensemble de catalyseurs que préparés. Fort probablement, il s'agit d'une coloration caractéristique de complexe métallique d'hydrazine formé lors du processus de réduction des ions rhodium (II). Il a été rapporté que l'hydrazine peut facilement se coordonner aux ions métalliques en formant des complexes métalliques d'hydrazine^[19, 20]. La coloration du complexe obtenu s'assombrissait de plus en plus, au cours de la réaction de synthèse, pour être à la fin complètement noire. Cela est dû à la réduction des ions Rh^{2+} qui a donné naissance à la nucléation des germes métalliques (Rh^0) en formant une suspension de rhodium réduit de couleur noire. Le complexe d'hydrazine formé est ainsi un intermédiaire réactionnel pour la synthèse des nucléis de rhodium.

En milieu alcalin (pH \sim 10), le pouvoir réducteur de l'hydrazine est plus important^[21] et la formation des nucléis de rhodium peut avoir lieu selon la réaction :



III.2.1.1. Réduction des ions rhodium (II) en la présence de l'agent stabilisant (pvp)

La préparation des nanoparticules de rhodium, stabilisées par la polyvinylpyrrolidone, a été établie dans des conditions opératoires similaires selon les deux protocoles de réduction utilisés PI et PII. Comme évoqué au chapitre II, le processus de réduction des ions rhodium (II), en la présence de la pvp, s'est avéré être distinctif en donnant lieu à la naissance d'un deuxième complexe intermédiaire de couleur jaunâtre. Ce complexe s'est formé au bout d'un certain temps de l'apparition du premier complexe d'hydrazine de couleur rose, puis il a disparu progressivement et entre temps le milieu réactionnel s'assombrissait de plus en plus pour être complètement noir à la fin de la réaction. Cela démontre que le deuxième complexe formé a joué également le rôle d'un intermédiaire réactionnel pour la réduction des ions rhodium (II) en la présence de l'agent stabilisant (pvp).

Par ailleurs, il est à noter que des temps de réduction relativement importants ont été enregistrés pour les catalyseurs ainsi préparés usRh-PI(pvp) et usRh-PII(pvp), soit 95 min et 80 min respectivement. Cela montre que l'agent de surface mis en jeu a donc eu pour effet de ralentir l'acte de réduction des ions rhodium (II). C'est plus probablement dû à l'interaction qu'exerce la PVP, via le groupe amide du cycle pyrrolidone, avec les complexes métalliques d'hydrazine formés. La pvp peut se coordonner aux cations à travers les doublets libres des atomes de l'azote et de l'oxygène en formant des complexes stables^[22-26]. Ces derniers pourraient atténuer la vitesse de réduction des ions métalliques.

III.2.1.2. Réduction des ions rhodium (II) en la présence de support

Comme noté précédemment (chapitre II), deux supports de silice ont été choisis pour supporter le précurseur métallique : la silice chempur de faible surface spécifique ($15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), notée SiO₂ (C) et la silice pyrogénée de surface spécifique élevée ($200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que l'on désigne SiO₂ (G).

La réduction des ions métalliques s'est effectuée selon les deux protocoles de réduction envisagés (PI, PII) et dans des conditions opératoires similaires.

III.2.1.2.1. Effet de la silice chempur SiO₂ (C)

Sur le support de silice chempur, les ions rhodium (II) ont été facilement réduits selon les deux protocoles de réduction suivis pour la synthèse.

Tout comme en l'absence de support, la réduction des ions rhodium (II) supportés a fait apparaître une solution rose dès l'addition de l'agent réducteur. Cette coloration du milieu réactionnel avait tendance à disparaître progressivement au cours du temps pour aboutir à la fin à un milieu de couleur noire. Cela expliquerait la mise en jeu de l'étape de complexation des ions métalliques par l'hydrazine, suivie de l'étape de leur réduction en formant du rhodium réduit.

Les résultats expérimentaux présentés au chapitre II (tableau II.A), montrent que les ions rhodium (II) supportés sur cette silice se sont réduits dans des intervalles de temps plus courts qu'en l'absence du support. Ce dernier avait ainsi pour effet d'accélérer le processus de réduction des ions métalliques, ce qui est probablement dû à l'effet de défauts de surface que contiendrait le support et qui joueraient le rôle de sites actifs de réduction des ions métalliques^[27, 28].

III.2.1.2.2. Effet de la silice pyrogénée SiO₂ (G)

Le surprenant dans cette étude est que la réduction des ions rhodium (II) supportés sur silice pyrogénée, n'a pas pu avoir lieu pour les deux protocoles de réduction envisagés (PI, PII).

Rappelons qu'au cours de la réduction des ions Rh^{2+} (chapitre II), la solution rose du complexe d'hydrazine (intermédiaire de la réaction) a changé plus rapidement de couleur au jaune persistant tel qu'il s'agit des temps de 10 min et 5 min pour les catalyseurs 1Rhs₂₀₀PI et 1Rhs₂₀₀PII respectivement (tableau II.A, chapitre II).

Ce résultat nous l'attribuons à la présence de la silice pyrogénée de grande surface spécifique (200 m²/g) et d'acidité élevée (pH~ 3.9 à 4.5). Plus probablement, l'absence de réduction des ions Rh^{2+} sur cette silice résiderait dans l'absence de défauts à sa surface, défauts susceptibles de participer avantageusement à la réduction des ions métalliques supportés. Des résultats similaires ont été rapportés sur la réduction des ions Ni^{2+} ^[27] et Pd^{2+} ^[28] supportés sur des silices d'aires spécifiques élevées, elles sont de l'ordre de 255 m²/g et 380 m²/g respectivement.

Par ailleurs, l'acidité de cette silice pourrait fortement inhiber l'acte de réduction des ions rhodium (II) en induisant la formation de complexes d'hydrazinium. En milieu acide, l'hydrazine peut former l'ion hydrazinium^[29] ($N_2H_5^+$) qui pourrait à son tour se coordonner à l'ion métallique en formant le complexe d'hydrazinium^[30, 31].

Donc, contrairement à la silice chempur d'acidité relativement faible^[32], la réduction des ions métalliques sur la silice pyrogénée pourrait avoir induit la formation de complexes stables de surface qui semblent être à l'origine de l'échec de réduction des ions rhodium (II).

III.2.1.3. Réduction des ions rhodium (II) sous l'effet de la teneur en rhodium

L'effet de la teneur en rhodium sur la vitesse de réduction des ions métalliques se révèle clairement en comparant les temps de réduction enregistrés pour les catalyseurs supportés (1RhsPI, 3RhsPI, 5RhsPI) et qui sont de l'ordre de 45 min, 35 min et 20 min respectivement. Nous attribuons ce résultat à la concentration des ions métalliques dans le milieu réactionnel. Plus cette concentration est élevée plus la réduction des ions serait rapide ce qui correspondrait à un temps de réduction minime.

Une autre explication serait liée à l'effet de l'interaction métal-support tel qu'à faible charge en rhodium tel est le cas du catalyseur supporté 1RhsPI (1% Rh), les ions (Rh^{2+}) seraient en interaction immédiate avec le support et seraient plus retenus ce qui leur permet d'être ainsi réduits lentement vis-à-vis au cas où le chargement en rhodium est élevé.

III.2.1.4. Réduction des ions rhodium (II) sous l'effet du protocole de synthèse (PI, PII)

Il est à noter que la réduction des ions rhodium (II) selon le protocole PI s'est montrée lente, que ce soit pour les systèmes supportés ou non supportés, relativement au protocole PII.

C'est en fait le cas des catalyseurs supportés 1Rh_sPI et 1Rh_sPII pour lesquels les temps de réduction qui correspondent sont de l'ordre de 45 min et 30 min respectivement. Il en est de même pour les catalyseurs non supportés usRh-PI(pvp) et usRh-PII(pvp) préparés avec pvp tels que des temps de réduction correspondants sont de l'ordre de 95 min et 80 min respectivement.

S'agissant des catalyseurs supportés, la réduction selon le protocole PI a été faite en température programmée jusqu'à 80°C en donnant suffisamment de temps à la formation d'un grand nombre de complexes métalliques d'hydrazine en tant que intermédiaires réactionnels. Ces derniers seraient susceptibles à la réduction et entre temps à l'interaction avec le support. Plus les ions Rh²⁺ sont retenus au support plus leur vitesse de réduction s'affaiblirait. En revanche, la réduction en isotherme (PII) ayant lieu à 80°C induirait simultanément la complexation des ions métalliques et leur réduction. Dans ce cas, les complexes intermédiaires d'hydrazine formés se réduiraient plus facilement dès leur formation ce qui correspond à un temps de réduction relativement faible.

Quant aux catalyseurs non-supportés stabilisés par PVP (usRh-PI(pvp) et usRh-PII(pvp)), la réduction s'est déroulée a priori via la formation successive des deux complexes intermédiaires d'hydrazine. Celui de couleur rose (complexe métallique d'hydrazine) puis celui de couleur jaunâtre (complexe métallique d'hydrazine-pvp). Ce dernier qui apparut au voisinage de 80°C résulterait apparemment d'une interaction, induite par effet de chauffage, entre le cycle pyrrolidone et le complexe d'hydrazine initialement formé. Il a été rapporté qu'au voisinage de 80°C, la pvp se décompose en chaînes courtes au niveau de la liaison C-N en libérant les cycles pyrrolidone^[33,34]. La réduction des ions Rh²⁺ en isotherme (protocole PII) peut être ainsi plus favorisée par effets de libération des groupes pyrrolidone et de la mise en jeu de l'agent réducteur simultanément.

A notre connaissance, aucune donnée n'a été rapportée sur le mécanisme d'interaction complexe métallique d'hydrazine-pvp, et une étude plus approfondie pourrait permettre de préciser les mécanismes réactionnels pour l'obtention du rhodium réduit.

III.2.2. Etude structurale

III.2.2.1. Analyse par DRX

III.2.2.1.1. Catalyseurs supportés sur silice chempur

L'analyse DRX a été réalisée sur l'ensemble de catalyseurs suivants : 1Rh_s-PI, 3Rh_s-PI, 5Rh_s-PI, 1Rh_s-PII, 1Rh_{s200}PI et 1Rh_{s200}PII.

La figure (III. 1) représente les spectres DRX relatifs aux catalyseurs supportés sur silice chempur.

Tous les spectres révèlent les diffractions d'une phase cristalline et abondante que nous l'attribuons au support. Les diffractions de cette silice se concordent bien avec celles de la base de données (fichier JCPDS 85-0930).

Les diffractogrammes relatifs aux catalyseurs 3Rhs-PI et 5Rhs-PI présentent également des pics significatifs à des angles 2θ de l'ordre de 41.1° , 47.7° et 69.8° . Ces pics correspondent respectivement à la famille de plans diffractés (111), (200) et (220) du rhodium réduit Rh (0), et cela d'après le fichier de référence utilisée (JCPDS 05-0685).

L'absence de diffractions dues à la phase rhodium pour les catalyseurs supportés 1Rhs-PI et 1Rhs-PII est généralement attribuée à la faible teneur en métal ^[32, 35] alors que pour les catalyseurs 3Rhs-PI et 5Rhs-PI, les diffractions de la phase rhodium qui en résultent montrent qu'il s'agit d'une structure cubique à faces centrées (CFC) ^[36]. Ce résultat s'accorde bien avec les données de la littérature ^[37, 38].

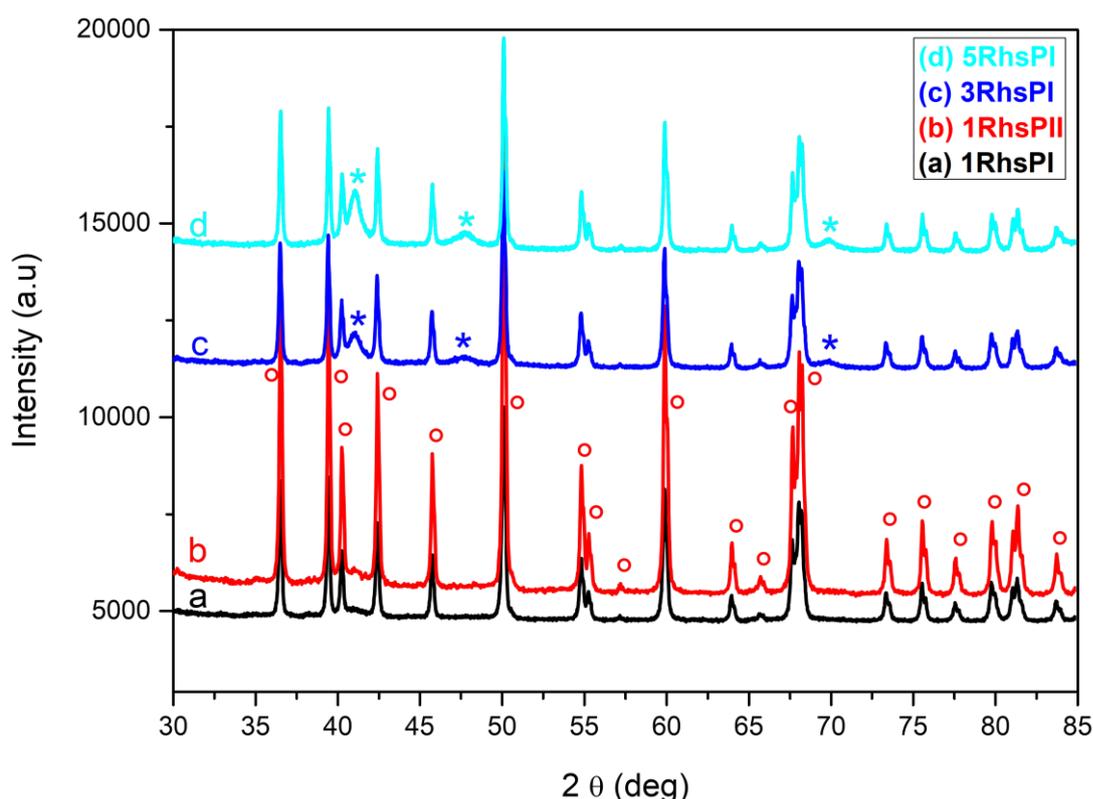


Figure (III.1) : Spectres DRX enregistrés sur l'ensemble de catalyseurs supportés, préparés sur silice Chempur ($15 \text{ m}^2/\text{g}$).

- * : pic relatif s à la phase rhodium réduit
- ° : pics relatifs au support.

III.2.2.1.2. Catalyseurs supportés sur silice pyrogénée

Les diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs supportés 1Rh_{s200}PI et 1Rh_{s200}PII, préparés sur silice pyrogénée, décrivent le caractère amorphe du support tel que le montre la figure (III.2). Pour les deux catalyseurs en question, il s'agit d'un pic unique réparti dans une large plage (2θ). C'est le spectre de diffraction caractéristique d'une phase non cristalline^[39, 40]. De tels diffractogrammes ne présentent aucune diffraction associée à la phase rhodium du fait que l'acte de réduction des ions rhodium (II) avait échoué sur cette silice.

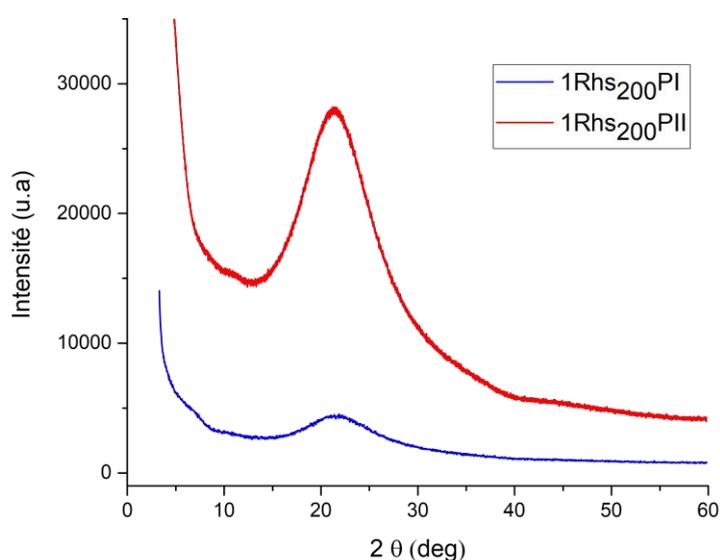


Figure (III.2) : Spectres DRX enregistrés sur les catalyseurs supportés sur silice pyrogénée (200 m²/g).

III.2.2.1.3. Détermination de la taille des cristallites de rhodium

Sur la base de l'équation de Scherrer, précitée au chapitre II, nous avons calculé la taille des cristallites de rhodium (figures III.3-a et III.3-b). Les résultats regroupés dans le tableau (III.A) indiquent que la taille des cristallites supportés augmente avec le chargement en métal telle qu'elle passe de 8.66 à 9.89 nm lorsque la teneur en rhodium passe de 3 à 5%. Cela explique qu'à une teneur en métal élevée, un nombre important d'atomes métalliques serait formé lors du processus de réduction. Ces atomes migreraient plus facilement à la surface du support pour coalescer en formant éventuellement des cristallites et/ou de nanoparticules de tailles relativement importantes.

Ce résultat s'accorde bien avec la différence de temps de réduction évoquée ci-dessus pour la préparation de tels catalyseurs : plus le chargement en métal est important, plus la concentration en ions Rh^{2+} est élevée ce qui augmenterait la vitesse de leur réduction et par conséquent plus importante serait la taille des cristallites de rhodium formés.

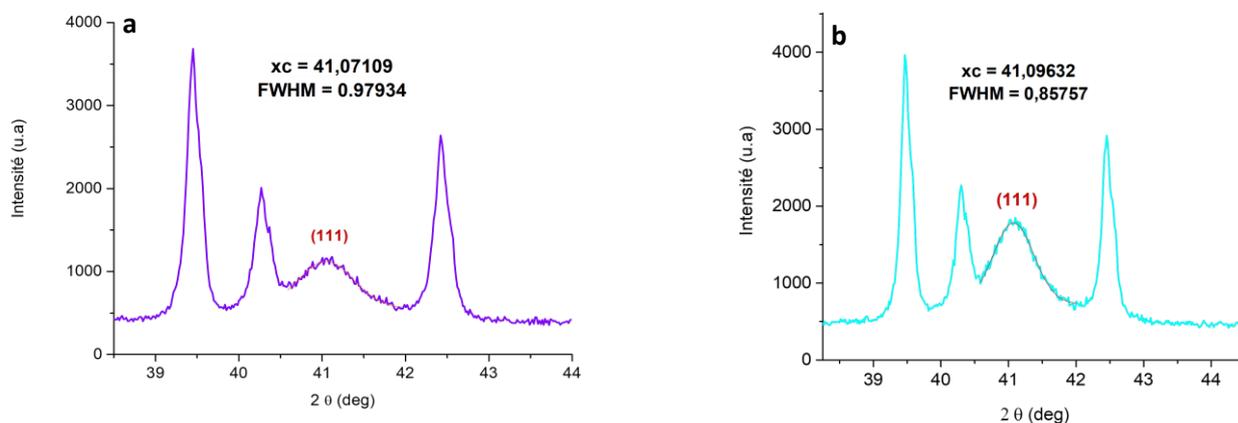


Figure (III.3) : a - calcul de la taille des cristallites de rhodium, effectué sur la famille de plans (111) du Catalyseur supporté 3Rh-PI, préparé par réduction en température programmée. b- calcul de la taille des cristallites de rhodium, effectué sur la famille de plans (111) du catalyseur supporté 5Rh-PI, préparé par réduction en température programmée.

Tableau (III. A) : Effet de support, de l'agent stabilisant (pvp), de la teneur en Rh, et de la méthode de synthèse de nanoparticules de rhodium sur leur taille et leur morphologie.

Catalyseur	Support	% Rh	Taille des particules Rh (nm)	morphologie
1Rh-PI	Silice chempur	1	75**	sphérique
3Rh-PI	- //-	3	8.66* 94**	sphérique
5Rh-PI	- //-	5	9.89*	----
1Rh-PII	- //-	1	108**	sphérique
usRh-PI	Sans support	100	129**	sphérique
usRh-PI5	- //-	100	11.61*	-----
usRh-PI (pvp)	- //-	100	29,48**	Sphérique + forme de voiles
usRh-PII (pvp)	- //-	100	-----	Filme gélatineux

*DRX, **MET

III.2.2.1.4. Catalyseurs non-supportés

Le spectre de diffraction DRX relatif au catalyseur non-supporté (usRh-PI5) est représenté sur la figure (III. 4). Comparativement aux catalyseurs supportés, des pics de diffraction supplémentaires sont obtenus sur le diffractogramme en question, ils sont positionnés à des angles 2θ de l'ordre de 84.4° et 89.1° . Ces diffractions sont attribuées à la famille de plans (311) et (222) de la phase métallique Rh (0) respectivement. Elles semblent être masquées par des diffractions dues au support (fichier JCPDS 85-0930) lorsqu'il s'agit des catalyseurs supportés 3Rhs-PI et 5Rhs-PI.

La taille des cristallites de rhodium calculée pour le catalyseur non supporté (figure III.4-b) est de l'ordre de 11.61 nm (tableau III.A), elle est plus importante que la taille des cristallites obtenus (9.89 nm) pour le catalyseur supporté 5Rhs-PI. Le support de silice chempur semble ainsi être d'un intérêt multiple dans la préparation de nanoparticules de rhodium supportées, en plus qu'il a pu induit la réduction des ions Rh^{2+} il a pu également ralentir la croissance des cristallites formés.

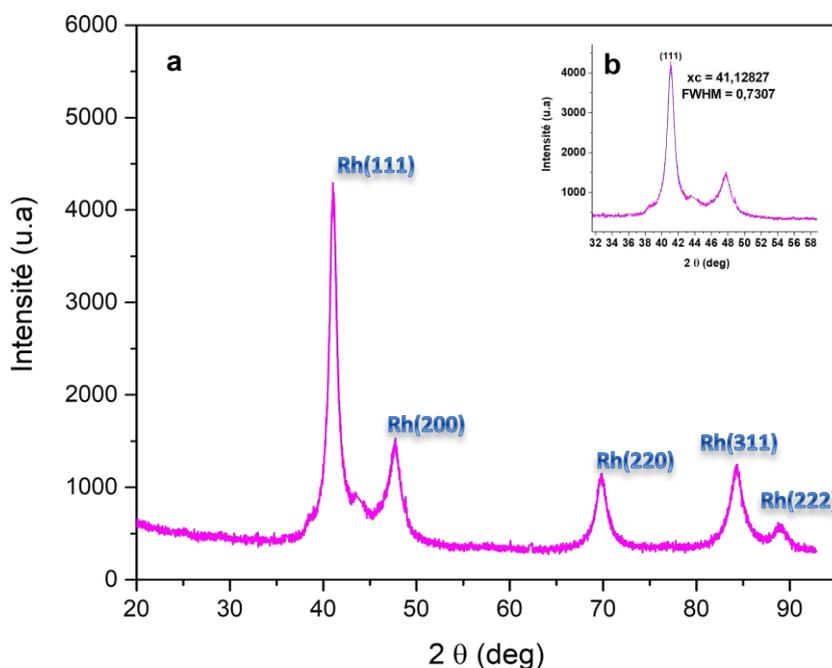


Figure (III.4) : a - Spectre DRX relatif au catalyseur non-supporté usRh-PI5, préparé par réduction en température programmée.

b – calcul de la taille des cristallites de rhodium effectué sur la famille de plans (111).

III.2.2.2. Analyse par MET-EDX

Complémentairement aux résultats fournis par la DRX, l'analyse par MET associée aux analyses élémentaires EDX et ED ont été réalisées pour mieux identifier les phases constituant les catalyseurs considérés.

III.2.2.2.1. Catalyseurs supportés

Tel que le montrent les figures (III.5-a), (III.6-a) et (III.7-a), les clichés MET relatifs aux catalyseurs supportés (1RhS-PI, 3RhS-PI, 1RhS-P2) mettent en évidence la distribution de la phase métallique sur le support. Il s'agit des zones sombres représentant les particules de rhodium de forme sphérique et de taille plus ou moins importante avec des zones claires qui reflètent le support.

Le calcul de la taille moyenne des nanoparticules de rhodium obtenues a été effectué par logiciel « Image J ». Les résultats sont indiqués au tableau (III. A), ils attestent ce qu'on a évoqué auparavant tel que les nanoparticules de rhodium obtenues sont de taille moyenne dépendant du chargement en métal et du protocole de leur préparation.

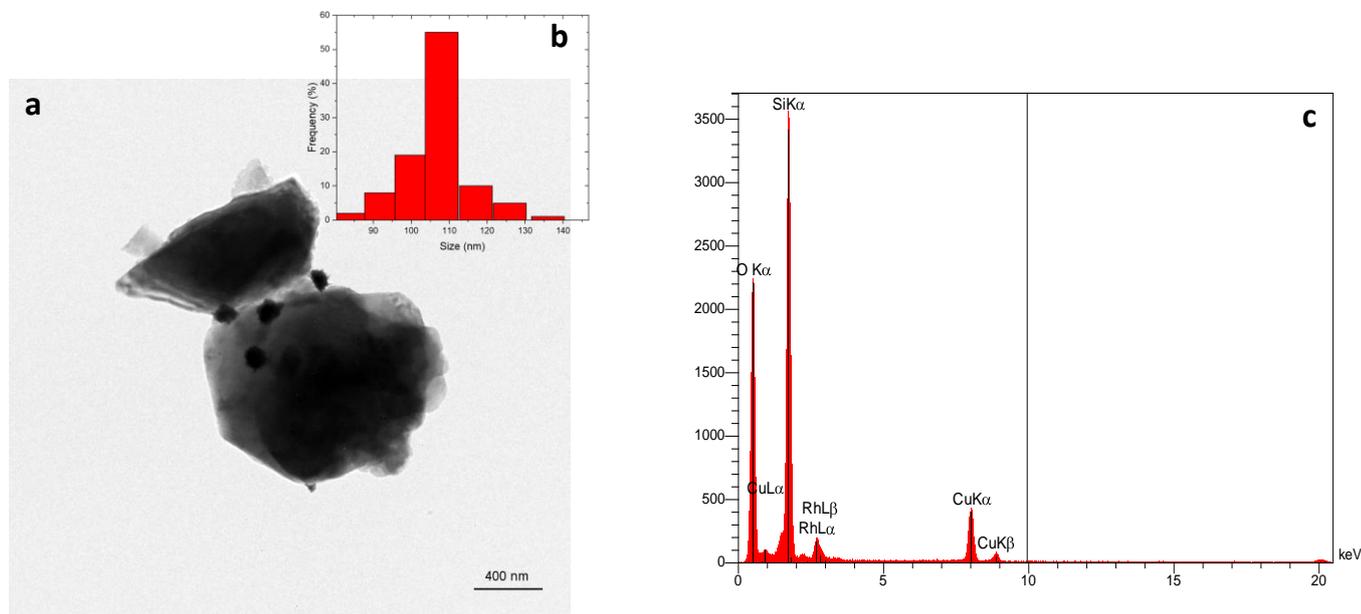


Figure (III.5) : a – Micrographie MET du catalyseur supporté 1RhS-PI, préparé par réduction en température programmée.
b – Histogramme relatif à la distribution en taille des nanoparticules de rhodium supportées pour le catalyseur 1RhS-PI.
c - Spectre d'analyse EDX relatif au catalyseur 1RhS-PI.

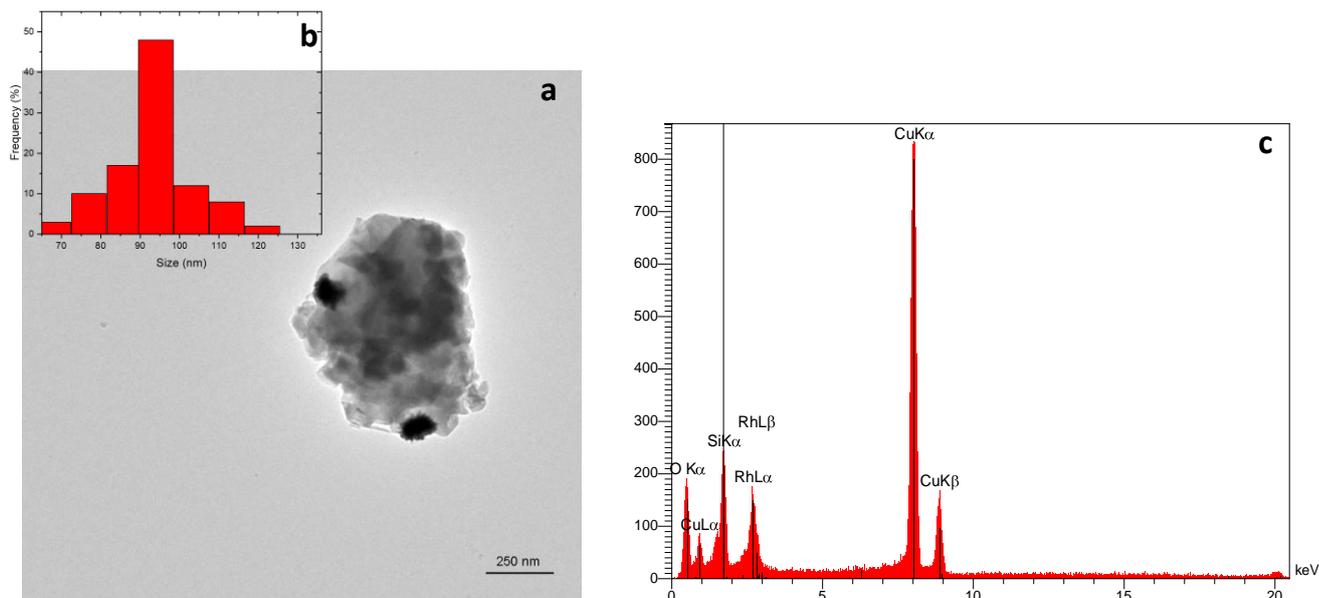


Figure (III.6) : a – Micrographie MET du catalyseur 3Rh-PI, préparé par réduction en température programmée.
 b – Histogramme relatif à la distribution en taille des nanoparticules de rhodium supportées pour le catalyseur 3Rh-PI
 c - Spectre d'analyse EDX relatif au catalyseur 3Rh-PI

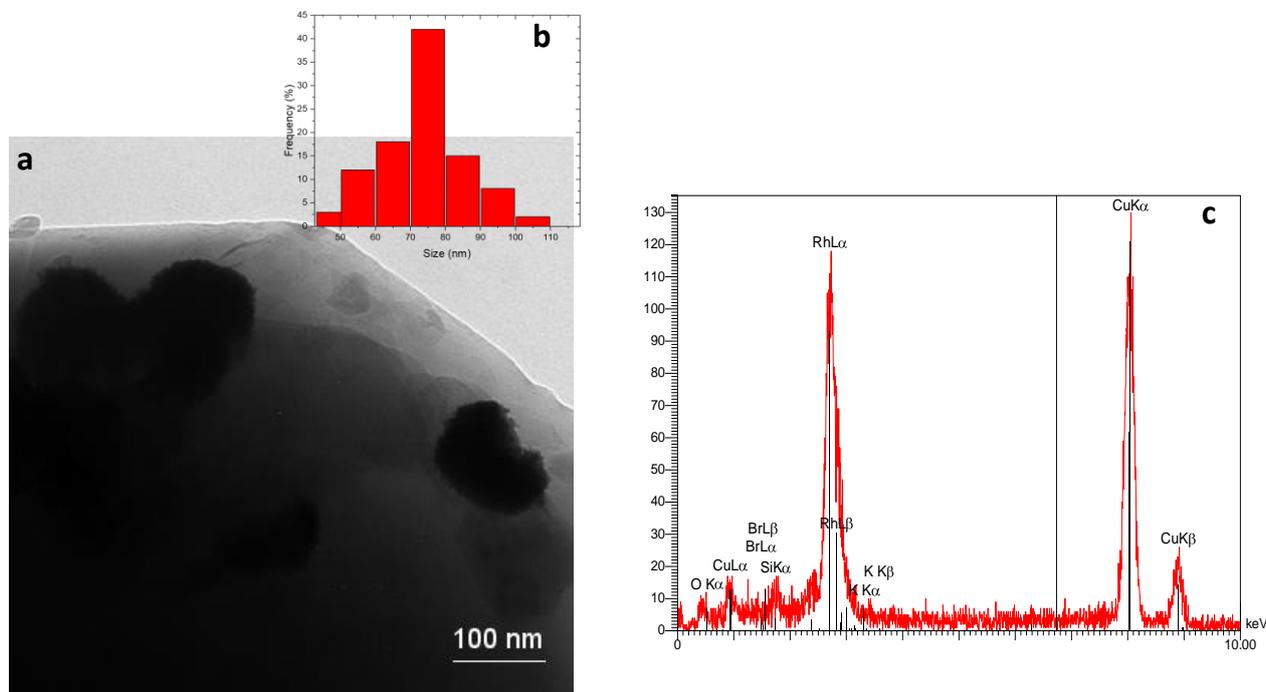


Figure (III.7) : a – Micrographie MET du catalyseur supporté 1Rh-P-II, préparé par réduction en isotherme.
 b – Histogramme relatif à la distribution en taille des nanoparticules de rhodium supportées pour le catalyseur 1Rh-P-II.
 c - Spectre d'analyse EDX relatif au catalyseur Rh-PII.

L'analyse élémentaire EDX exécutée sur les catalyseurs en question révèle la présence du rhodium dans l'ensemble de ces catalyseurs. Des pics caractéristiques de rhodium sont clairement visibles sur les figures (III.5-c), (III.6-c) et (III.7-c). Il s'agit également des raies relatives aux constituants du support (Si, O) et à l'élément Cu, cela n'est pas surprenant compte tenu de la grille du cuivre qui soutient l'échantillon analysé.

III.2.2.2.2. Catalyseurs non-supportés en l'absence d'agent stabilisant

Pour le catalyseur non-supporté usRh-PI et préparé sans agent stabilisant, la micrographie MET (figure III.8.a) met en évidence de nanoparticules de rhodium de forme sphérique et qui semblent être fortement sujettes à la coalescence. La taille moyenne des particules formées est de l'ordre de 129 nm (tableau III.A). La présence de nanosphères de rhodium de taille infiniment petite avec des agrégats de tailles plus ou moins importantes suggère que leur formation a impliqué deux étapes principales : une première étape de génération rapide des nanoparticules de rhodium suivie d'une étape de leur agrégation. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'en l'absence d'agent stabilisant, les nanoparticules de rhodium initialement formées à partir de la croissance de nanocristallites de rhodium, ne pouvaient pas être stables en milieu aqueux. Elles se sont auto-assemblées pour former encore de grosses particules sphériques.

Il a été rapporté que le milieu environnant est un facteur déterminant de la taille et de la distribution en taille de nanoparticules métalliques^[41-46]. La polarité du solvant a été considérée le facteur principal qui en est responsable. Il s'est trouvé que l'agrégation de nanoparticules métalliques était plus importante dans les milieux les plus polaires. Cela nous laisse donc penser que la polarité du milieu aqueux utilisé dans la préparation de nos catalyseurs, pourrait être à l'origine de l'agrégation des nanoparticules de rhodium non supportées. L'obtention de taille importante pour ces dernières est également attribuée à l'absence d'agent stabilisant et de support qui, comme évoqué ci-dessus, semblent avoir joué un rôle important dans la stabilisation des nanoparticules métalliques au cours de leur préparation. En la présence du support, les étapes de nucléation et de croissance des cristallites se produisaient à sa surface et de petites particules de rhodium se sont ainsi formées. En l'absence du support tel est le cas du catalyseur usRh-PI, les phénomènes de nucléation et de croissance des cristallites avaient normalement lieu en milieu aqueux et des particules de rhodium de tailles relativement importantes étaient susceptibles d'être alors formées.

Comme c'est le cas pour les catalyseurs supportés, le spectre EDX relatif au catalyseur non supporté usRh-PI (figure III.8-c) atteste la présence du rhodium réduit avec des pics caractéristiques du cuivre que nous attribuons à la grille supportant l'échantillon analysé.

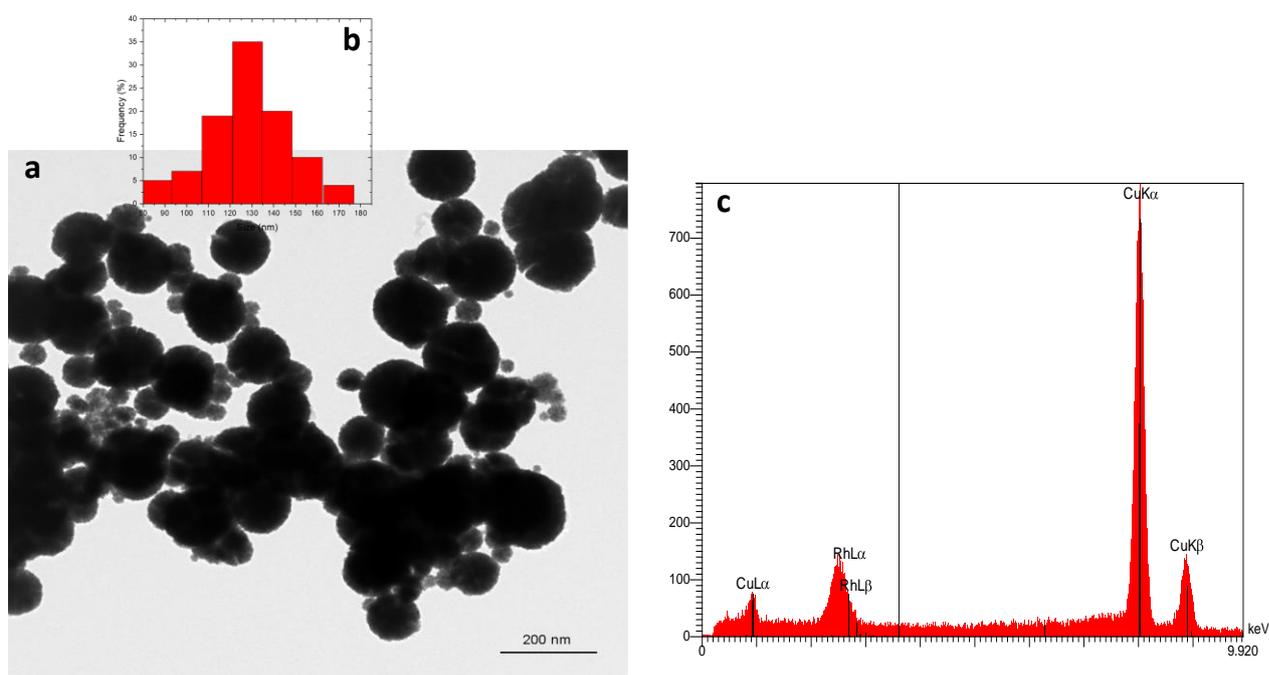


Figure (III.8) : a – Micrographie MET du catalyseur non supporté usRh-PI, préparé sans pvp, par réduction en température programmée.
 b – Histogramme représentant la distribution en taille des nanoparticules de rhodium pour le catalyseur usRh-PI.
 c – Spectre EDX relatif au catalyseur usRh-PI.

III.2.2.2.3. Catalyseurs non-supportés en la présence d'agent stabilisant (PVP)

Les images de l'analyse par MET photographiées sur les catalyseurs non supportés, usRh-PI(pvp) et usRh-PII(pvp), préparés avec pvp selon les protocoles PI et PII respectivement sont indiquées sur les figures (III.9-a), (III.9-c) et (III.10-a).

Quant au catalyseur usRh-PI(pvp), les figures (III.9-a) et (III.9-c) mettent en évidence deux morphologies distinctes pour la phase rhodium obtenue. Il s'agit des nanoparticules de rhodium de forme sphérique similaires à celles obtenues en l'absence de pvp, et d'une autre phase qui semble être dispersée sous forme de voiles telle que montrée sur la figure (III.9-c).

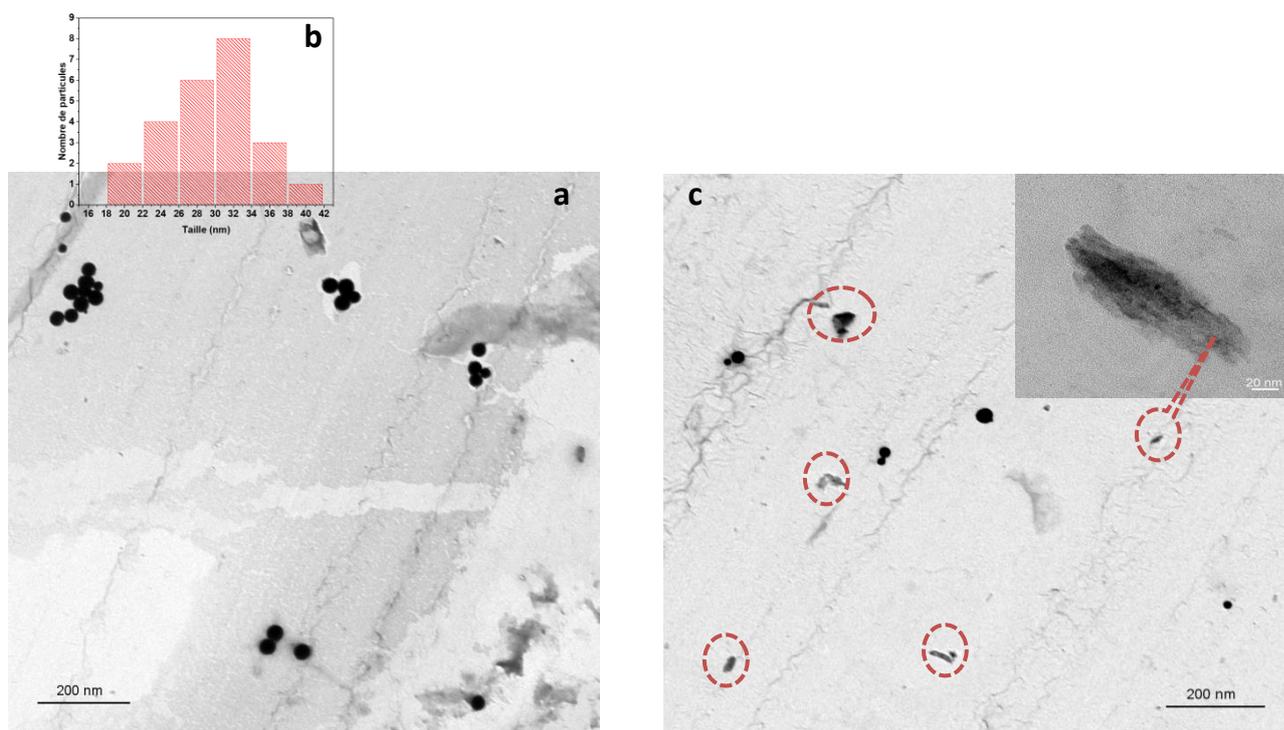


Figure (III.9) : **a** – Micrographie MET du catalyseur non-supporté usRh-PI(pvp) préparé, avec pvp, par réduction en température programmée .
b – Histogramme relatif à la distribution en taille des nanoparticules de rhodium pour le catalyseur usRh-PI(pvp).
c - Micrographie MET démontrant les deux morphologies de la phase rhodium obtenues pour le catalyseur usRh-PI(pvp).

L'obtention de la phase rhodium en deux morphologies distinctes pourrait être la conséquence de deux mécanismes intervenant pendant la synthèse : le premier avait lieu dans la phase liquide et concernait les ions Rh^{2+} qui étaient en faible interaction avec la pvp. Ces ions se réduiraient librement en donnant des nanoparticules sphériques comme c'était le cas en l'absence de l'agent stabilisant. Le deuxième mécanisme consiste en la partie des ions Rh^{2+} qui ont eu une interaction forte avec la pvp, ces ions se réduiraient différemment en formant une phase rhodium sous forme de voiles. Par ailleurs, la figure (III.9-a) montre que les nanosphères de rhodium obtenues pour le catalyseur usRh-PI(pvp) semblent avoir une tendance à l'agglomération beaucoup moins prononcée que dans le cas du catalyseur usRh-PI préparé sans pvp. Ces nanosphères sont d'une taille moyenne de l'ordre de 29.5nm (tableau III.A) avec une distribution de taille relativement étroite.

Ce résultat est attribué évidemment à la présence de la pvp qui a pour effet de stabiliser les nanoparticules métalliques formées. Cependant, les petits agglomérats de nanosphères indiqués sur la figure (III.9-a) expliqueraient que la quantité de pvp (3g) utilisée dans la synthèse de tel catalyseur, n'était peut-être pas assez adéquate pour entraver efficacement le phénomène d'agglomération en milieu aqueux et maintenir ainsi la suspension colloïdale de rhodium dans un état plus stable. L'apparition de petits agglomérats pourrait également être due à une interaction forte et dominante entre la pvp et les complexes métalliques d'hydrazine en offrant de nouvelles phases de rhodium, ce qui affaiblirait l'effet stabilisant de la pvp sur les nanosphères formées. Ces pronostics nécessitent d'autres études pour être bien expliqués.

Sur la figure (III.10-a) est indiquée l'image MET relative au catalyseur usRh-PII(pvp). Il s'agit d'une phase rhodium dispersée sous forme de film gélatineux, la phase semble constituée d'une multitude de nanocristallites interconnectés.

Tel que le montrent les figures (III.9-c) et (III.10-a), une certaine différence est marquée entre les images MET obtenues pour les catalyseurs usRh-PI(pvp) et usRh-PII(pvp). C'est probablement attribué au protocole de synthèse suivi pour chaque catalyseur en question.

Comme nous l'avons signalé précédemment, la réduction en isotherme (protocole PII) favoriserait la nucléation et la croissance des cristallites de rhodium. Cependant, en la présence de la pvp, il semble que les nanocristallites formés selon le protocole PII sont restés confinés dans la phase pvp et leur croissance était fortement restreinte. C'est ce que l'explique la figure (III.10-a).

La micrographie MET à haute résolution (HRTEM) met en évidence que les nouvelles phases de rhodium, obtenues pour les catalyseurs usRh-PI(pvp) et usRh-PII(pvp), sont d'une structure polycristalline. Les figures (III.10-b) et (III.11-b) montrent qu'il s'agit de nanocristallites d'orientations cristallographiques différentes. Ces nanocristallites semblent être séparés et possèdent des tailles différentes pour les deux systèmes catalytiques en question. Cela explique que l'effet de la pvp sur la croissance des cristallites de rhodium dépend, dans une certaine mesure, du protocole de réduction des ions Rh^{2+} .

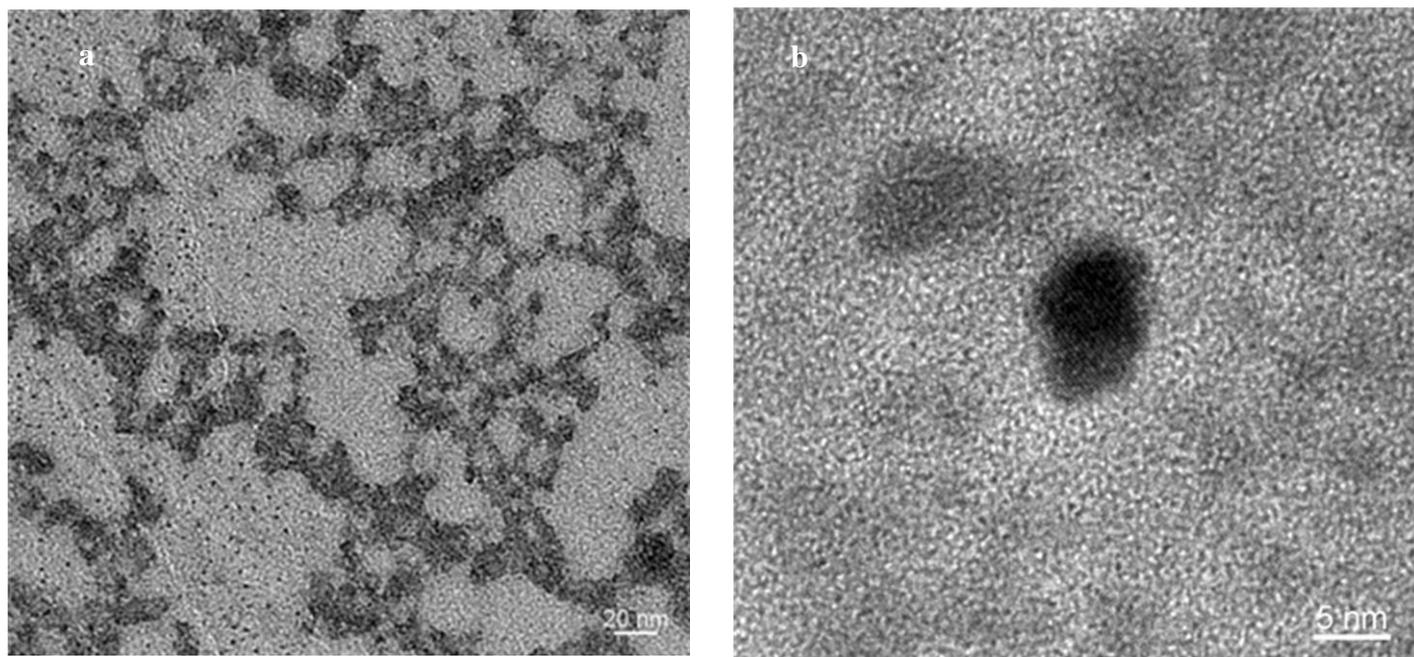


Figure (III.10) : **a** – Micrographie MET du catalyseur non-supporté usRh-PII(pvp) préparé, avec pvp, par réduction en isotherme..
b- Cliché HRTEM relatif au catalyseur usRh-PII(pvp).

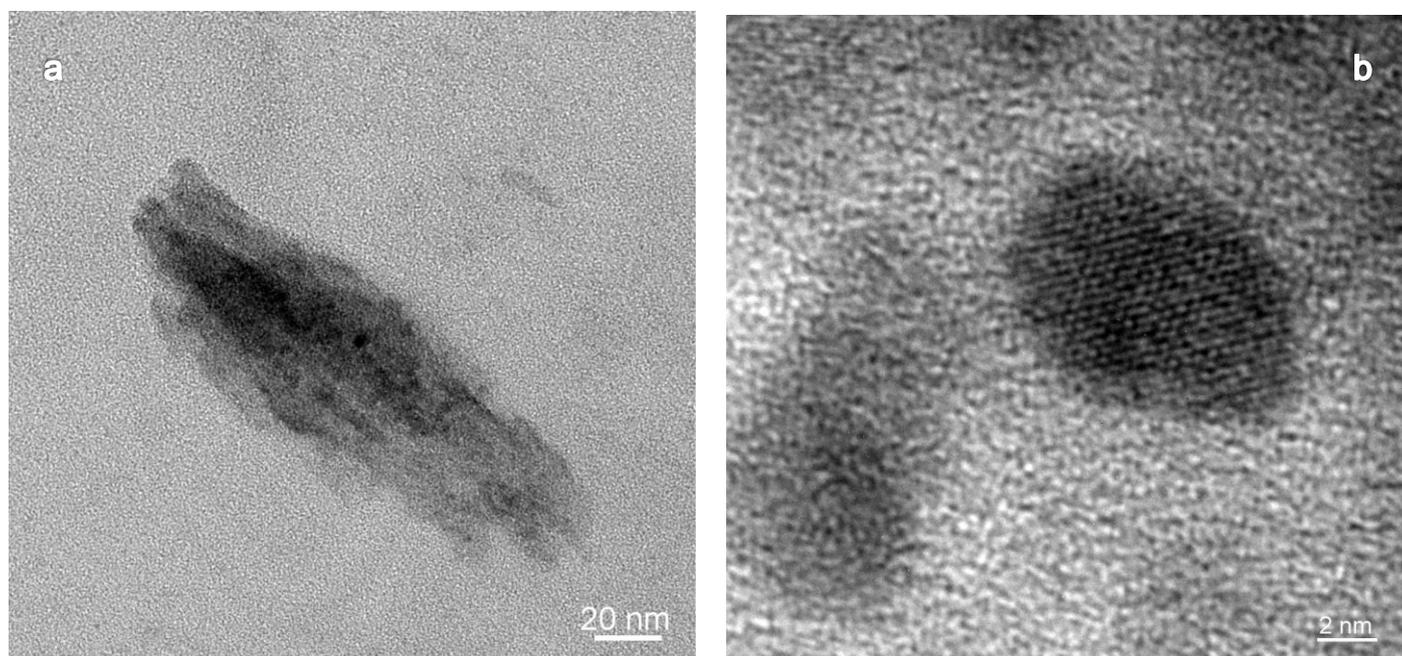


Figure (III.11) : **a** – Micrographie MET démontrant la phase rhodium obtenue en forme de voile pour le catalyseur usRh-PI(pvp) préparé, avec pvp, par réduction en température programmée.
b- Cliché HRTEM de la phase rhodium obtenue en forme de voile.

III.2.2.3. Analyse par ED des catalyseurs non-supportés préparés avec pvp

Les clichés issus de l'analyse par diffraction des électrons (ED) et qui sont relatifs aux catalyseurs usRh-PI(pvp) et usRh-PII(pvp) sont illustrés aux figures (III.12-a) et (III.12-b) respectivement. Il s'agit des cercles concentriques certifiant la polycrystallinité des nouvelles phases de rhodium obtenues pour les catalyseurs en question^[47, 48]. Cela confirme ce qui est évoqué par les clichés HRTEM.

La distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ a été calculée, par Image J, en mesurant le rayon de chaque anneau de diffraction et sur la base du fichier JCPDS 05-0685, utilisée pour le rhodium, nous avons indexé l'ensemble des anneaux obtenus. Le tableau (III.B) regroupe les résultats ainsi obtenus.

Les clichés de la diffraction des électrons (ED) démontrent également que l'orientation cristallographique de telles phases de rhodium est préférée selon la famille de plans (111). Le cliché relatif au catalyseur usRh-PII(pvp) présente des cercles concentriques plus fins (figure III.12-b) assimilables presque à un halo diffus, ce qui peut être une signature de la petite taille de nanocristallites obtenus^[47].

Tableau (III. B) : Identification par analyse ED de la famille de plans (hkl) diffractés pour les catalyseurs non-supportés préparés avec pvp.

usRh-PI(pvp)	2R (1/nm)	R (1/nm)	R (nm)	$d_{(hkl)}$ (nm) (fichier JCPDS 05-0685)	(hkl)
Cercle 1	9.125	4.56250	0.21918	0.21960	(111)
Cercle 2	10.612	5.30600	0.18846	0.19021	(200)
Cercle 3	14.888	7.44400	0.13434	0.13450	(220)
Cercle 4	17.500	8.75000	0.11428	0.11468	(311)
Cercle 5	20.333	10.16650	0.09836	0.10979	(222)
usRh-PII(pvp)					
Cercle 1	9.213	4.60650	0.21708	0.21960	(111)
Cercle 2	10.636	5.31800	0.18804	0.19021	(200)
Cercle 3	14.983	7.49176	0.13348	0.13450	(220)
Cercle 4	17.455	8.72750	0.11458	0.11468	(311)
Cercle 5	22.329	11.16450	0.08957	0.10979	(222)

R étant le diamètre du cercle obtenu sur le cliché ED.

$d_{(hkl)}$ étant la distance interréticulaire de la famille de plans (hkl).

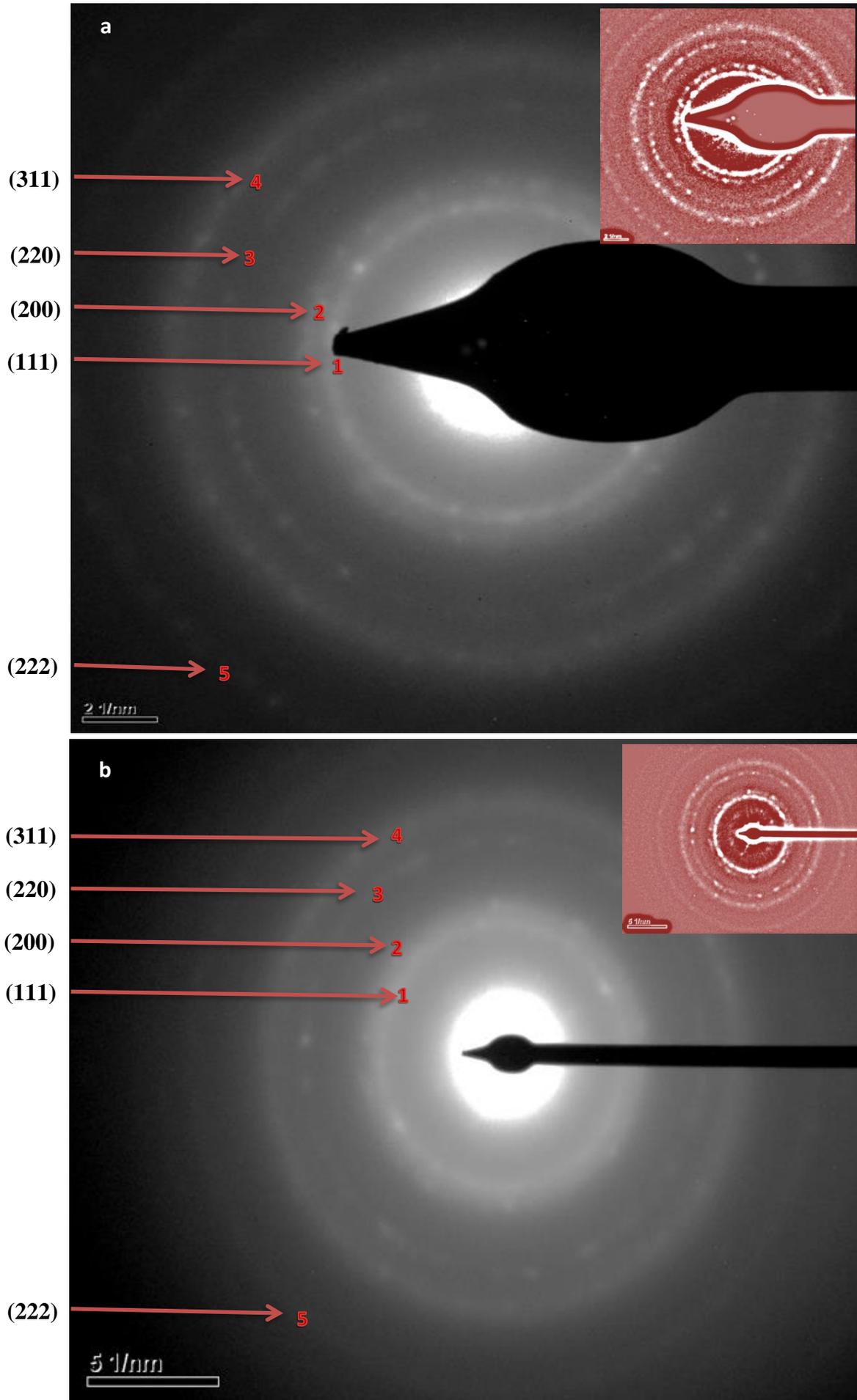


Figure (III.12) : a - Cliché ED relatif au catalyseur non-supporté usRh-PI(pvp).
 b- Cliché ED relatif au catalyseur non-supporté usRh-PII(pvp).

III.3. Conclusions

A propos de cette étude nous avons examiné l'influence de plusieurs paramètres sur la taille et la morphologie des nanoparticules de rhodium, préparées par réduction chimique des ions rhodium (II) en utilisant l'hydrate d'hydrazine en tant qu'agent réducteur.

Les paramètres examinés sont les suivants :

- Le mode de réduction des ions métalliques qui a consisté en soit :
 - * une réduction en température programmée (protocole PI).
 - * une réduction en isotherme (protocole PII).
- La présence et la nature de support tel que deux supports ont été mis en œuvre :
 - * la silice chempur de faible surface spécifique (15m²/g).
 - * la silice pyrogénée de surface spécifique élevée (200 m²/g).
- La présence d'agent stabilisant tel que la polyvinyl-pyrrolidone (pvp), utilisé pour les catalyseurs en suspension colloïdale.
- La teneur en métal.

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par un ensemble de méthodes d'analyse structurale telles que : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET) et à haute résolution (HRTEM), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ainsi que la diffraction des électrons (ED). Ces deux dernières ont été couplées à l'analyse par MET.

Sur la base des résultats obtenus, les principales conclusions qui en découlent sont :

- La réaction de synthèse des catalyseurs envisagés s'est déroulée de manière complète à une température optimale de 80°C en produisant du rhodium réduit à l'état absolument pur Rh(0), et cela pour les catalyseurs supporté sur silice chempur et en suspension colloïdale.
- Le support de silice chempur de faible surface spécifique (15 m²/g) était d'un effet relativement bénéfique sur la stabilisation des nanoparticules de rhodium formées. Il s'est avéré qu'en sa présence, la réduction des ions Rh²⁺ s'est accélérée et la croissance des nanoparticules formées était limitée. Cela pourrait être la conséquence de la présence de défauts de surface de tel support.
- Cette étude met en évidence que le mode de réduction des ions métalliques affecte fortement la taille des nanoparticules de rhodium supportées sur silice chempur, elle passe de 75 nm (réduction en température programmée PI) à 108 nm (réduction en isotherme PII). Le protocole PII favorise la formation d'un plus grand nombre de germes métalliques qui migreraient plus facilement à la surface du support et coaliseraient pour former des particules de tailles importantes. Ce résultat est ainsi lié à l'interaction métal-support.

- La taille des nanoparticules supportées sur silice chempur a été également influencée par la teneur en rhodium. Le chargement en métal a fait augmenter la taille des nanoparticules de rhodium tel que plus la teneur en métal est élevée, plus la concentration des ions métalliques est importante ce qui favoriserait leur réduction. Les nucléis ainsi formés en grand nombre seraient susceptibles de coalescer en donnant des nanoparticules de taille relativement importantes. De tel résultat est en bon accord avec la corrélation classique trouvée entre la dispersion de la phase métallique et la charge en métal. Plus cette dernière est élevée plus la dispersion qui en résulte est faible.
- Le support de silice pyrogénée de surface spécifique élevée ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) s'est avéré être d'un effet inhibant la réduction des ions rhodium (II) supportés sur cette silice. L'échec de réduction pourrait être dû principalement à l'absence de défauts de surface de cette silice ainsi qu'à son acidité élevée. Une acidité élevée pourrait avoir induit la formation de complexes stables d'hydrazinium en inhibant le caractère réducteur de l'hydrazine.
- La pvp (0.27 M) utilisée pour stabiliser les suspensions colloïdales de rhodium, était d'un effet significatif sur la taille des particules de rhodium (taille réduite de 129 nm à 29.5 nm) ainsi que sur leur morphologie. La micrographie MET révèle la phase rhodium en deux morphologies distinctes : des nanoparticules sphériques semblables à celles rencontrées en l'absence de l'agent stabilisant, et une phase constituée de nanocristallites interconnectés en forme de voiles ou de film gélatineux. L'apparition de ces phases, non encore signalées dans la littérature, mérite de l'attention.

Références bibliographiques

- [1] : Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(2009) 60 – 103.
- [2] : J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *J. Nano Lett.*, 10(2010) 638-644.
- [3] : I. Lee, F. Delbecq, R. Morales, M.A. Albitar, F. Zaera, *J. Nat. Mater.*, 8(2009) 132-138.
- [4] : C.-K. Tsung, J.N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, L.-I. Hung, G.A. Somorjai, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(2009) 5816-5822.
- [5] : S. Chen, K. Huang, J.A. Stearns, *J. Chem. Mater.*, 12(2000) 540-547.
- [6] : C.M. Shen, Y.K. Su, H.T. Yang, T.Z. Yang, H.G. Gao, *J. Chem. Phys. Lett.*, 373(2003) 39-45.
- [7] : A.P. Alivisatos, *J. Science.*, 271(1996) 933-937.
- [8] : T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, *J. Sci.*, 272(1996) 1924-1925.
- [9] : Brimaud, S. (2008). Caractérisation des propriétés physiques et électrochimiques de nanoparticules de platine [Thèse de doctorat, Université de Poitier, France].
- [10] : A.J. Biacchi, R.E. Schaak, *J. ACS Nano Synth.*, 5(2011) 8089-8099.
- [11] : L. Xu, D. Liu, D. Chen, H. Liu, J. Yang, *J. Heliyon* 5(2019) e01165.
- [12] : X.G. Peng, L. Manna, W.D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *J. Nat.*, 404(2000) 59-61.
- [13] : M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *J. Nat.*, 402(1999) 393-395.
- [14] : M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, *J. Chem. Soc. Rev.*, 37(2008) 1783–1791.
- [15] : B. Wiley, Y. Sun, Y. Xia, *J. Acc. Chem. Res.*, 40(2007) 1067–1076.
- [16] : J. Chen, B. Lim, E.P. Lee, Y. Xia, *J. Nano. Today.*, 4(2009) 81–95.
- [17] : Y. Xiong, Y. Xia, *J. Adv. Mater.*, 19(2007) 3385–3391.
- [18] : S. Xie, X.Y. Liu, Y. Xia, *J. Nano. Res.*, 8(2015) 82–96.
- [19] : K C. Patil, *J. Chem. Sci.*, 96(1986) 459-464.
- [20] : Y.D. Li, C.W. Li, H.R. Wang, L.Q. Li, Y.T. Qian, *J. Mater. Chem. Phys.*, 59(1999) 88-90.

- [21] : D.F. Shriver, P.W. Atkins. (3^{ème} Edition, 2001). Chimie inorganique, Trad. De Boeck, Paris.
- [22] : Y. Borodko, S.M. Humphrey, T.D. Tilley, H. Frei, G.A. Somorjai, J. Phys. Chem. C., 111(2007) 6288-6295.
- [23] : A.R. Tao, S. Habas, P. Yang, J. Small., 4(2008) 310–325.
- [24] : A.N. Grace, K. Pandian, J. Coll. Surf. A., 290(2006) 138–142.
- [25] : S.M. Humphrey, M.E. Grass, S.E. Habas, K. Niesz, G.A. Somorjai, T.D. Tilley, J. Nano. Lett., 7(2007) 785 –790.
- [26] : Z.T. Zhang, B. Zhao, L.M. Hu, . J. Sol. Sta. Chem., 121(1996) 105–110.
- [27] : A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, J. Lang., 20(2004) 208-213.
- [28] : A. Bensalem, G. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, J. Catal. Lett., 18(1993) 165- 171.
- [29] : Transféré par Irvan Revaldi. 06_chapter1. Scribd. En ligne : <https://fr.scribd.com/document/428088283/06-chapter1>, consulté le 07.06.2021.
- [30] : S. Govindrajan, S.T. Aruna. Hydrazinium Metal Complexes, Chapter 5. In. Inorganic Hydrazine Derivatives : Synthesis, Properties and Applications., Ed. K.C. Patil, T.M. Rattan, John Wiley & Sons, Ltd., (2014), PP. 218.
- [31] : F. Bottomley, J. Quart. Rev. Chem. Soc., 24(1970) 617–638.
- [32] : Wojcieszak, R. (2006). Catalyseurs de Nickel Supportés Préparés par la Méthode de l'Hydrazine Aqueuse . Propriétés Hydrogénantes et Stockage d'Hydrogène. Effet du Support. Effet de l'Ajout d'Argent [Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, France].
- [33] : I.M. Alibe, K.A. Matori, H. Ab, A. Sidek, Y. Yaakob, U. Rashid, A. Mustapha, M. Hafiz, M. Zaid, S. Nasir, M. Mohammed, J. Therm. Anal. Calorim., 136(2019) 2249–2268.
- [34] : C. Peniche, D. Zaldivar, M. Pazos, S. Paz, A. Bulay, J. San Roman, J. Appl. Polym. Sci., 50(1993) 485-493.
- [35] : S. Muhammad, W.L. Tan, N.H.H. Abu Bakar, M. Abu Bakar, M.M. Bettahar, J. React. Kinet. Mech. Catal., 118(2016) 537–556.
- [36] : P. W. Atkins. (6^{ème} Edition, 1998). Physical Chemistry, Oxford University Press.
- [37] : G. Del Angel, B. Coq, F. Figueras, J. Stud. Surf. Sci. Catal., 11(1982) 85-93.
- [38] : H. Duan, D. Wang, Y. Kou, Y. Li, J. Chem. Comm., 49(2013) 303-305.

- [39] : C.N. Achilles, G.W. Downs, R.T. Downs, R.V. Morris, E.B. Rampe, D.W. Ming, S.J. Chipera, D.F. Blake, D.T. Vaniman, T.F. Bristow, A.S. Yen, S.M. Morrison, A.H. Treiman, P.I. Craig, R.M. Hazen, V.M. Tu, N. Castle, Proc. 49th Lunar and Planetary Science Conf. Washington, 2018 (LPI Contrib. No. 2083) 2661.pdf.
- [40] : S. Bates, G. Zograf, D. Engers, K. Morris, K. Crowley, A. Newman, J. Pharm. Res., 23(2006) 2333–2349.
- [41] : J. Liu, C. Liang, X. Zhu, Y. Lin, H. Zhang, S. Wu, J. Sci. Rep., 6(2016) Art. Num 32631.
- [42] : M.S. Kim, H.S. Song, H.J. Park, S.J. Hwang, J. Chem. Pharm. Bull., 60(2012) 543–547.
- [43] : Z. Cai, J. Teng, Q. Yan, X.S. Zhao, J. Coll. Surf. A., 402(2012) 37– 44.
- [44] : M. Yamada, Z.R. Shen, M. Miyake, Chem. Comm., (2006) 2569–2571.
- [45] : M. Harada, D. Abe, Y. Kimura, J. Coll. Interf. Sci., 292(2005) 113-121.
- [46] : N. Gacem, P. Diao, J. Colloids Surf. A: Phys. chem. Eng. Asp., 417(2013) 32–38.
- [47] : <https://sites.google.com/site/selectedareadiffraction/>. Consulté le 11.11.2021.
- [48] : M. Sivakumar, A. Dasgupta, J. Mater. Charact., 157(2019) 109883.

CHAPITRE IV « TESTS CATALYTIQUES »

IV.1. Introduction

Les réactions d'hydrogénations catalytiques constituent une classe importante de réactions chimiques à l'échelle industrielle et sur le plan académique. Leurs applications sont très étendues telles que les procédés d'hydrotraitement et d'hydrocraquage, la synthèse des oléfines, des paraffines et des naphthènes, les procédés de l'industrie agro-alimentaire...etc.

A l'échelle académique, l'hydrogénation catalytique est souvent choisie comme réaction modèle pour évaluer les performances de catalyseurs élaborés. L'enjeu est d'établir des catalyseurs qui peuvent répondre aux exigences des procédés d'hydrogénations sous des conditions opératoires les plus optimales possibles.

A ce propos, le styrène est trouvé un bon composé modèle. Son hydrogénation sélective en ethylbenzène qui est d'une grande importance dans l'industrie pétrolière, présente également un intérêt majeur dans l'étude des performances des catalyseurs préparés. L'importance de cette réaction revient aux systèmes insaturés coexistants dans la molécule du styrène à savoir : la double liaison éthylénique et le cycle aromatique. L'hydrogénation du styrène peut ainsi se produire sélectivement en ethylbenzène ou non sélectivement en ethylbenzène et ethylcyclohexane, le styrène peut également être polymérisé.

Des études récentes ont porté sur l'hydrogénation sélective du styrène en utilisant des catalyseurs à base de nanoparticules de métaux nobles. A titre d'exemple, Corvaisier et al ^[1] ont examiné cette réaction sur un ensemble de catalyseurs à base de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh et Ir) supportés sur silice (300 m²/g). Tous les catalyseurs ont été actifs et sélectifs dans les conditions réactionnelles choisies (40°C et 35bar et 1500 tr/min) tel qu'à 98% de conversion il y avait une sélectivité de 97% en ethylbenzène sur le catalyseur à base d'iridium et 100% sur les catalyseurs à base de Pd, Pt, Ru et Rh. Le catalyseur Pd/SiO₂ s'est avéré être le plus actif. Badano et al ^[2] ont également effectué la même étude en modifiant le support (Al₂O₃, 180 m²/g) et les conditions réactionnelles (353 K, 10 bar et 800 tr/min). Les catalyseurs ont été actifs avec une sélectivité d'environ 98%. Le catalyseur Pd/ Al₂O₃ a fourni une activité plus importante relativement aux autres catalyseurs.

Dans des conditions réactionnelles relativement douces (20°C, 1 atm, 1500 tr/min), l'hydrogénation du styrène ^[3] a abouti complètement à l'ethylcyclohexane sur le catalyseur Rhcoll/SiO₂ (364 m²/g).

Il ressort des travaux rapportés que l'hydrogénation sélective du styrène a été préférée sur un support de grande surface spécifique, et dans des conditions réactionnelles beaucoup moins douces.

En pratique, la performance d'une réaction catalysée est associée principalement aux conditions réactionnelles mises en jeu ainsi qu'aux propriétés des catalyseurs utilisés. Plusieurs paramètres intervenant dans la préparation de catalyseurs à base de nanoparticules métalliques se sont avérés d'une influence significative sur les propriétés catalytiques^[4-7]. Ces paramètres déterminent principalement la taille et la morphologie des nanoparticules métalliques, qui à leur tour déterminent les propriétés catalytiques de ces nanoparticules^[8].

Pour les catalyseurs à base de nanoparticules de rhodium, il a été montré que les nanoparticules de plus petites tailles (correspondant à 70% de dispersion) se sont avérées plus actives, dans les réactions d'hydrogénolyse, lorsqu'elles étaient supportées sur la silice (350 m²/g). Alors que sur le support d'alumine (320 m²/g), l'activité catalytique de ces nanoparticules avait augmenté avec l'augmentation de leur taille^[9,10]. Il en est de même pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone (CO) telle que l'activité catalytique des catalyseurs Rh/Al₂O₃ (≈150 m²/g) avait augmentée avec l'augmentation de la taille des nanoparticules de rhodium, le TOF s'est élevé d'environ 4 fois lorsque la taille avait subi une augmentation de moins 5 à 30 nm^[11]. Ces résultats ont été attribués aux interactions produites entre les nanoparticules de rhodium et la phase silice ou alumine utilisée en tant que support.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à examiner les performances catalytiques d'un ensemble de catalyseurs, que nous avons préparés, dans l'hydrogénation sélective du styrène en ethylbenzène en tenant compte de l'effet d'un nombre important de paramètres mis en jeu lors de la synthèse des catalyseurs en question à savoir : le protocole de synthèse, le support de silice de faible surface spécifique (15 m²/g), la masse du catalyseur, la mise en jeu de l'agent stabilisant (pvp), et la température d'hydrogénation du styrène.

IV.2. Evaluation de l'activité catalytique sous l'effet des paramètres mis en jeu

Comme nous l'avons signalé, les catalyseurs préparés ont été évalués dans l'hydrogénation catalytique du styrène. Cette réaction s'est déroulée en phase liquide dans des conditions extrêmement douces : 25°C, 1 atm, 600 tr/min.

L'ensemble de catalyseurs mis au test catalytique sont 1Rh-Pi, 1Rh-Pii, usRh-Pi, usRh-Pi (pvp) et usRh-Pii (pvp). Les spectres GC-MS du test catalytique relatif au catalyseur 1Rh-Pi sont représentés en annexe II.

IV.2.1. Effet du protocole de synthèse

L'effet du protocole de synthèse des catalyseurs envisagés sur leur activité est démontré via les courbes de progression de la réaction test. Elles sont indiquées aux figures (IV.1) et (IV.2).

Les courbes de conversion relatives aux catalyseurs supportés sont similaires, et la progression de la réaction test semble plus significative sur le catalyseur 1Rh-Pi, préparé par réduction en température programmée, que sur celui préparé par réduction en isotherme 1Rh-Pii. Les taux de conversion atteints sont de l'ordre de 98% et 85% respectivement.

Il est encore observé (tableau IV.A) que l'activité du catalyseur 1Rh-Pi est d'environ 4 fois celle du catalyseur 1Rh-Pii. Cette différence d'activité nous l'attribuons à l'effet de taille des nanoparticules de rhodium. Nous rappelons que le protocole de réduction en isotherme a induit la nucléation et la croissance des nucléis de rhodium, ce qui a conduit à la formation de particules de taille moyenne importante (108 nm) relativement à celle (75 nm) du catalyseur 1Rh-Pi préparé par réduction en température programmée. L'effet de la méthode de préparation sur l'activité des catalyseurs supportés est ainsi corrélé à l'effet de taille des particules de rhodium supportées qui à son tour se trouve corrélé à l'interaction de ces particules avec le support. Donc plus cette interaction est faible, tel est le cas du catalyseur 1Rh-Pii, plus la taille des particules métalliques est importante et moins d'activité catalytique serait ainsi.

Quant aux catalyseurs non-supportés usRh-Pi(pvp) et usRh-Pii(pvp), préparés avec pvp selon les protocoles PI et PII respectivement, la progression de la réaction test sur ces deux catalyseurs est représentée sur la figure (IV.2). Les profils de consommation de l'hydrogène démontrent que le catalyseur usRh-Pii(pvp) est beaucoup moins actif que le catalyseur usRh-Pi(pvp). Ce dernier présente une activité catalytique d'environ 3 fois celle du premier usRh-Pii(pvp), c'est tel que le montre le tableau (IV.A). Ce résultat peut également être expliqué par l'effet de morphologie des deux catalyseurs en question. Sur la base de la micrographie MET (figure III.10.a), les nanocristallites de rhodium constituant le catalyseur usRh-Pii(pvp) semblent entièrement

encapsulés dans la phase organique (pvp), ce qui réduirait considérablement leur accessibilité aux réactifs.

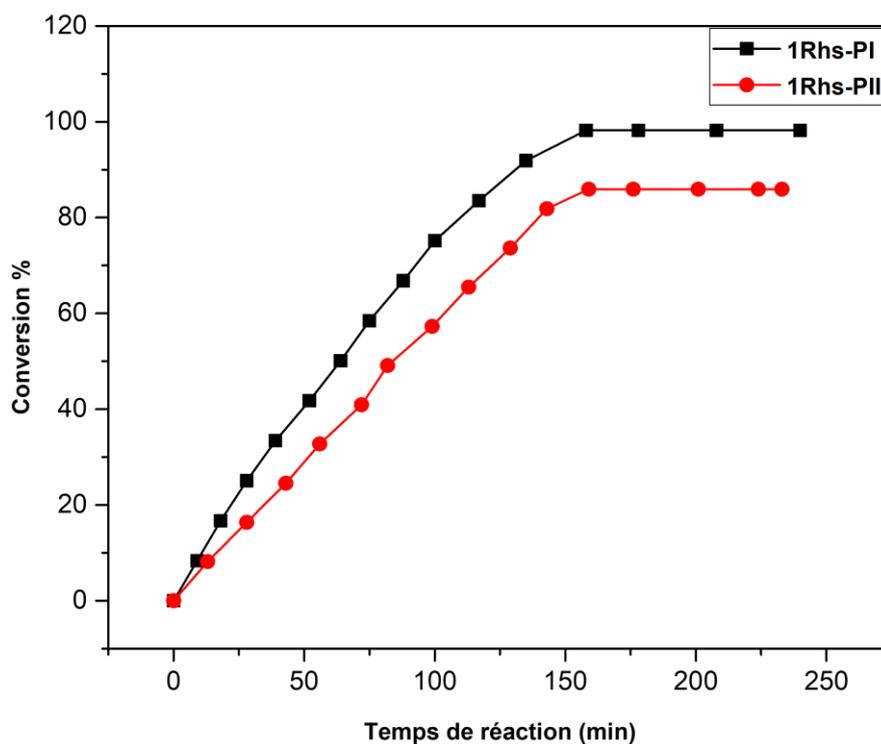


Figure (IV.1) : Effet du protocole de synthèse (PI, PII) sur la conversion du styrène en utilisant les catalyseurs supportés (1Rhs-PI, 1Rhs-II).

PI : protocole de réduction des ions rhodium (II) en température programmée.

PII : protocole de réduction des ions rhodium (II) en isotherme.

Tableau (IV.A) : Corrélation entre la taille des particules de rhodium et leur activité catalytique sous l'effet du protocole de synthèse (PI, PII).

Catalyseur	Rh (%)	Taille des particules d_{MET} (nm)	Conversion %	Activité catalytique. 10^2 (mol.min ⁻¹ .g Rh ⁻¹)
1Rhs-PI	1.0	75	98.2	4.117 \approx 4.12
1Rhs-II	1.0	108	85.9	1.081 \approx 1.08
usRh-PI	-	129	81.8	0.327 \approx 0.33
usRh-PI (pvp)	-	29.5	81,8	0,334 \approx 0.33
usRh-II (pvp)	-	-----	36,8	0,1186 \approx 0.12

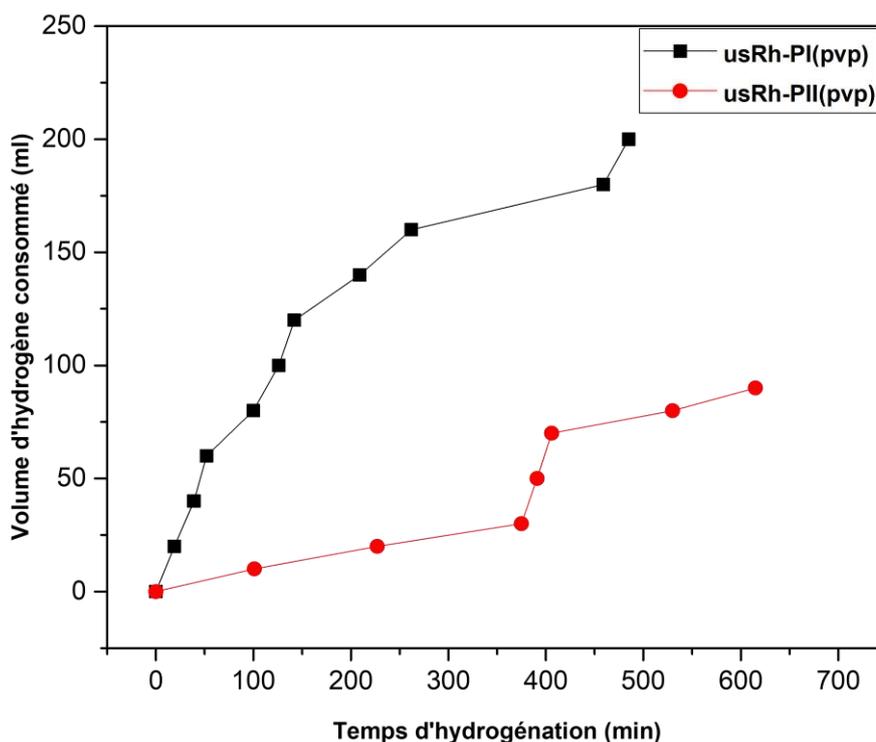


Figure (IV.2) : Effet du protocole de synthèse (PI, PII) sur la progression de l'hydrogénation du styrène en utilisant les catalyseurs non-supportés préparés avec pvp (usRh-PI(pvp), usRh-PII(pvp)).
PI : protocole de réduction en température programmée.
PII : protocole de réduction en isotherme.

IV.2.2. Effet de la masse de catalyseur

La figure (IV.3) représente la progression de l'hydrogénation du styrène sur le catalyseur supporté 1Rh_s-PI, utilisé à des quantités variées. La masse du catalyseur s'est trouvée d'un effet significatif sur cette progression. Comme le montre le tableau (IV.B), une augmentation de 46 mg en quantité du catalyseur correspond à une augmentation d'environ 16 % en taux de conversion du substrat dans un intervalle de 37 min. Alors qu'une augmentation de 96 mg correspond à une élévation du taux de conversion d'environ 65% au bout de 27 min.

Ce résultat atteste la sensibilité de la réaction test à la masse du catalyseur mis en jeu, et explique que l'activité catalytique est régie par le nombre de sites actifs résultant de la quantité du catalyseur. Donc plus cette dernière est importante dans le milieu réactionnel, plus le nombre de sites accessibles aux réactifs serait élevé. Cela pourrait également signifier l'absence de limitations diffusionnelles au niveau de la surface catalytique et que tout le rhodium déposé pour de tel catalyseur semble être actif dans l'hydrogénation du styrène.

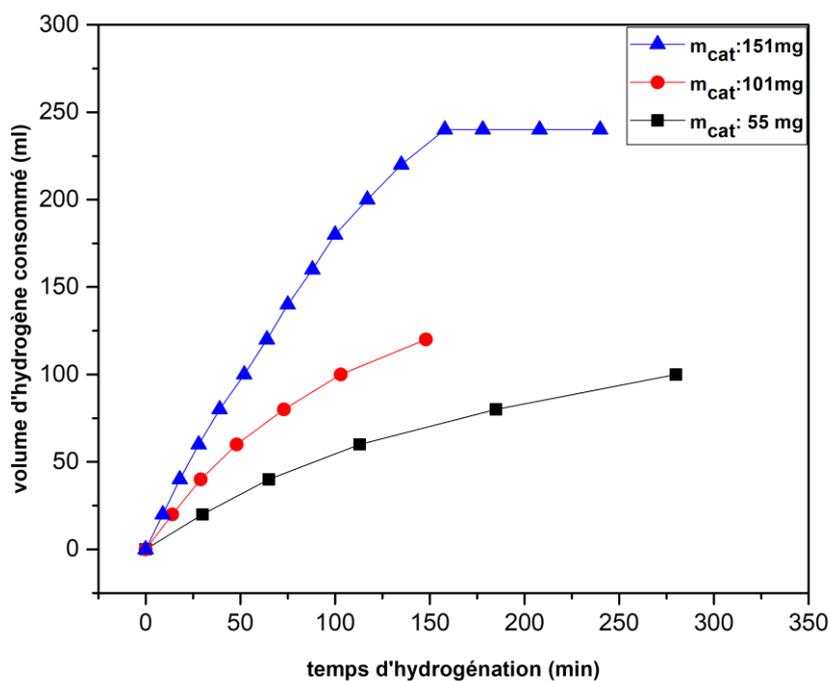


Figure (IV.3) : Effet de la masse du catalyseur supporté 1Rh-PI sur la progression de l'hydrogénation du styrène.
1Rh-PI : catalyseur supporté préparé par réduction en température programmée (1%Rh).

Tableau (IV.B) : Activité catalytique du catalyseur supporté 1Rh-PI sous l'effet de sa masse dans l'hydrogénation du styrène.
1Rh-PI : catalyseur supporté préparé par réduction en température programmée.

Quantité du Catalyseur 1Rh-PI (mg)	Temps de réaction (min)	Conversion du styrène %	Activité catalytique. 10^2 (mol.min ⁻¹ .g _{Rh} ⁻¹)
55	185	32.8	3.225 ≈ 3.23
101	148	49.2	3.289 ≈ 3.29
151	158	98.2	4.117 ≈ 4.12

IV.2.3. Effet du support

L'hydrogénation catalytique du styrène a également été influencée par la présence du support de silice chempur ($15\text{m}^2/\text{g}$). Les résultats indiqués sur la figure (IV.4) et au tableau (IV.A) montrent que le catalyseur supporté 1RhS-PI est plus actif que le non-supporté usRh-PI, tous les deux sont préparés selon le même protocole de réduction PI. Le premier présente une activité catalytique d'environ 12 fois celle du deuxième.

Comme évoqué pour les cas précédents, cette différence d'activité est attribuée à l'effet de taille des nanoparticules de rhodium. Les nanoparticules de rhodium supportées (1RhS-PI) sont d'une taille moyenne de l'ordre de 75 nm, alors que les particules non-supportées (usRh-PI) ont une taille moyenne de l'ordre de 129 nm. L'effet de taille marqué sur l'activité des nanoparticules de rhodium est associé en fait au nombre des atomes de surface accessibles aux réactifs. Plus la taille est minime, plus les atomes de faible coordination^[12, 13] sont en grande proportion à la surface des nanoparticules ce qui serait à l'avantage de la réaction catalytique. Ce résultat peut également être expliqué par la nature des plans cristallographiques exposés aux surfaces des nanoparticules^[14, 15], et qui sont en corrélation avec leur taille et leur morphologie.

L'effet de taille est ainsi jugé un facteur déterminant de l'activité de nos catalyseurs, à l'exception des catalyseurs non supportés préparés avec pvp, dans l'hydrogénation du styrène. Cette réaction s'est montrée par conséquent sensible à la structure de la surface catalytique. Il a été rapporté que la plupart des réactions catalysées par les nanoparticules de rhodium sont en effet sensibles à la structure de la surface catalytique^[13, 16].

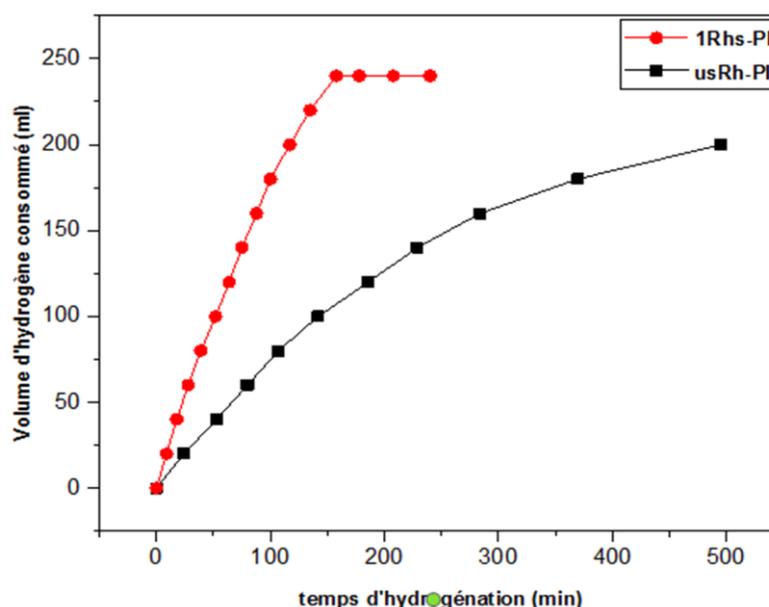


Figure (IV.4) : Effet du support (silice chempur $S_{\text{BET}} = 15\text{m}^2/\text{g}$) sur la progression de la réaction test. 1RhS-PI : catalyseur supporté préparé par réduction en température programmée. usRh-PI : catalyseur non-supporté préparé, sans pvp, par réduction en température programmée

IV.2.4. Effet de l'agent stabilisant (PVP)

A l'encontre des autres catalyseurs, l'effet de taille des nanoparticules de rhodium non-supportées et préparées avec pvp ne semble pas un facteur déterminant de leur activité catalytique. Le catalyseur usRh-PI(pvp), préparé avec pvp et ayant une taille moyenne des nanoparticules de rhodium de l'ordre de 29.5 nm (tableau IV.A) présente une activité catalytique ($0.334 \cdot 10^{-2} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Rh}}^{-1}$) comparable à celle ($0.327 \cdot 10^{-2} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Rh}}^{-1}$) du catalyseur non-supporté usRh-PI, préparé sans pvp. La taille moyenne des particules de rhodium pour ce dernier est de l'ordre de 129 nm.

De plus, la figure (IV.5) montre que les profils de consommation de l'hydrogène sur ces deux catalyseurs (usRh-PI, usRh-PI(pvp)) ne sont pas identiques. Cela peut être dû à l'absence de similitude entre les surfaces catalytiques de ces deux catalyseurs. La présence de la pvp dans la préparation du catalyseur usRh-PI(pvp) entraînerait un changement de la structure des sites actifs^[17-21]. Nous rappelons que la pvp possède une forte affinité d'adhésion aux nanoparticules métalliques^[22, 23, 24], la coordination s'effectue selon une interaction préférentielle avec un ou plusieurs plans de surface qui peuvent être actifs dans la réaction test ce qui entraverait l'accessibilité des sites actifs et diminuerait ainsi l'activité catalytique.

Il est à noter également, qu'une taille suffisamment réduite (29.5 nm) des nanoparticules de rhodium pourrait ne pas être adéquate à l'hydrogénation du styrène dans les conditions réactionnelles choisies. Les meilleures performances catalytiques obtenues pour cette réaction correspondent à une taille moyenne des nanoparticules de l'ordre de 75 nm (catalyseur 1Rh-PI). Il a été rapporté que pour une réaction catalytique donnée, il existe une gamme de tailles optimales pour les nanoparticules métalliques en dehors de laquelle leur réactivité devient négligeable^[25].

Par ailleurs, le catalyseur usRh-PII (pvp), préparé avec pvp selon le protocole de réduction en isotherme, se révèle le moins actif dans l'hydrogénation du styrène (figure IV.2, tableau IV.A). Il présente une activité catalytique plus faible ($0.12 \cdot 10^{-2} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Rh}}^{-1}$) relativement aux autres catalyseurs. Cela peut être la conséquence de l'effet conjugué de l'agent stabilisant (pvp) et du protocole de réduction suivi (PII). Les nanocristallites de rhodium qui en ont résulté semblent être encapsulés dans la phase organique (figure III.10-a, chapitre III) et cela les rendrait inaccessibles aux réactifs. La taille infinitésimale de ces nanocristallites pourrait également être la cause d'avoir une activité catalytique négligeable pour le catalyseur en question.

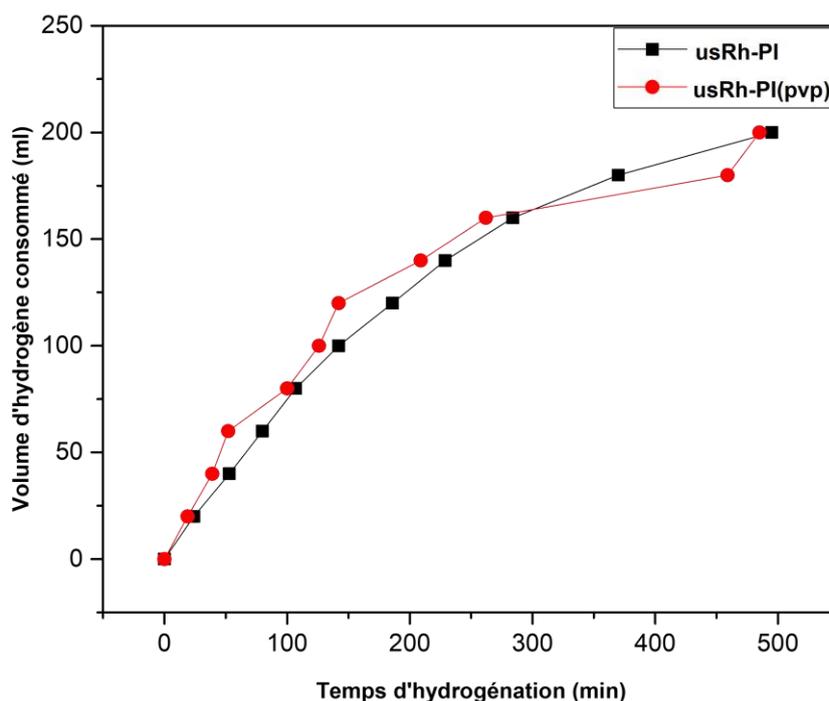


Figure (IV.5) : Effet de l'agent stabilisant (pvp) sur la progression de la réaction test.

usRh-PI : catalyseur non-supporté préparé, sans pvp, par réduction en température programmée.

usRh-PI(pvp) : catalyseur non-supporté préparé, avec pvp, par réduction en température programmée.

IV.2.5. Effet de la température d'hydrogénation

La température de la réaction test s'est avérée d'un effet significatif sur l'activité catalytique. La figure (IV.6) représente les profils d'hydrogénation du styrène sur le catalyseur supporté 1Rh-PII à différentes températures (25 ° C, 35 ° C, 60 ° C). Aux premiers instants, la réaction semble avoir été favorisée par l'élévation de la température. C'est l'effet habituel de la température sur la cinétique d'une réaction chimique. Au-delà d'une consommation de 100 ml d'hydrogène, la réaction progressait d'autant plus lentement que la température d'hydrogénation était importante. Le tableau (IV.C) montre également l'effet marqué de la température d'hydrogénation sur la vitesse de la réaction test. Les résultats obtenus expliqueraient l'implication de processus inhibant l'hydrogénation du styrène lorsque cette dernière s'est déroulée à des températures élevées (> 25°C). Probablement, Il peut s'agir :

- D'une coalescence des particules de rhodium sous l'effet d'une température élevée, ce qui pourrait augmenter la proportion des atomes faciaux vis-à-vis des atomes de coins et de bords [8]. Ces derniers étant considérés les plus actifs [26].
- D'une adsorption compétitive entre le cycle aromatique du styrène et les réactifs, ce qui affecterait l'hydrogénation du groupe éthényle. Cela pourrait être induit par effet électrodéficient des sites actifs de la surface catalytique. Il a été rapporté que plus l'électrodéficiency d'une surface est élevée, plus l'adsorption de composés aromatiques à cette surface est favorisée [27, 28].

La nature exacte de l'effet de température sur l'hydrogénation du styrène nécessiterait des études complémentaires pour être plus précisée.

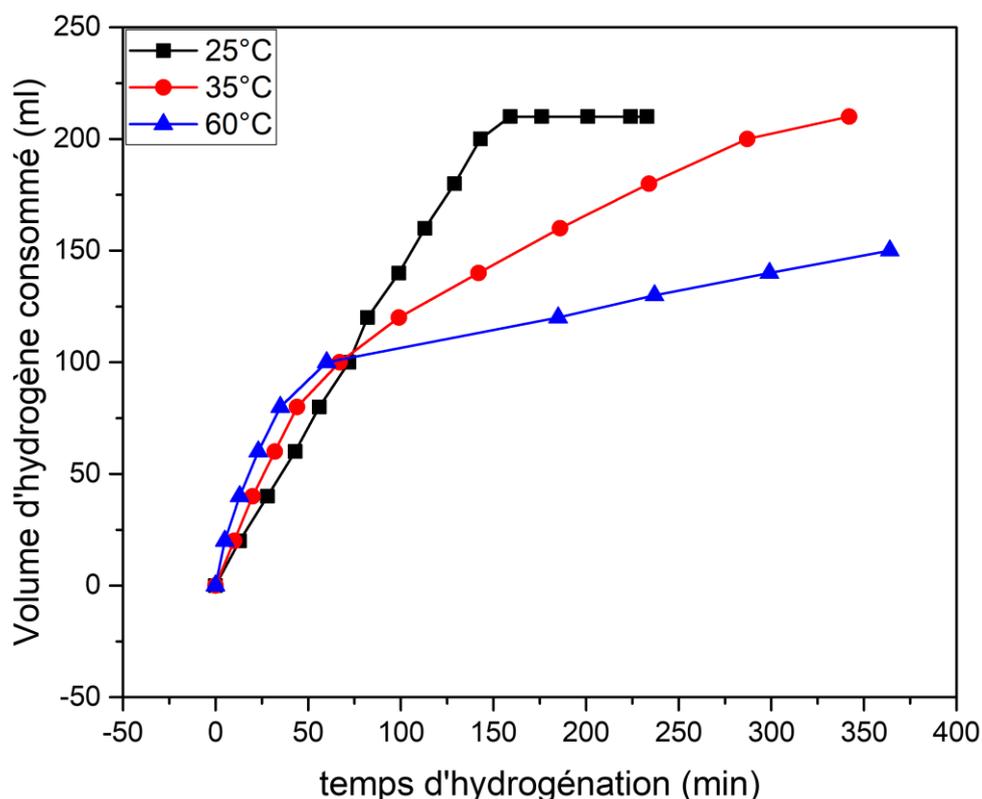


Figure (IV.6) : Progression de la réaction test sur le catalyseur supporté 1RhS-PII à différentes températures d'hydrogénation.
1RhS-PII : catalyseur supporté préparé par réduction en isotherme.

Tableau (IV.C) : Effet de la température d'hydrogénation du styrène sur l'activité du catalyseur Supporté 1RhS-PII, préparé par réduction en isotherme.

Température (°C)	V _{H2} (ml)	Temps d'hydrogénation (min)	Activité catalytique. 10 ² (mol.min ⁻¹ .g Rh ⁻¹)
25	20	13	1.26
	120	82	1.19
	210	159	1.08
35	20	10	1.58
	120	99	0.96
	180	234	0.61
60	20	5	2.93
	120	185	0.47
	130	237	0.40

IV.3. Discussion de la cinétique d'hydrogénation du styrène

IV.3.1. Autour des profils de conversion

Hormis les catalyseurs préparés avec pvp, les profils d'hydrogénation du styrène sur les catalyseurs testés (1RhS-PI, 1RhS-PII et usRh-PI) se révèlent similaires. C'est tel que l'attestent les figures (IV.1, IV.4). L'absence d'une période d'induction affirme que la consommation d'hydrogène était uniquement associée à la conversion du styrène.

Sur les deux catalyseurs supportés 1RhS-PI et 1RhS-PII, la conversion du styrène semble varier linéairement avec le temps jusqu'à des taux de conversion de l'ordre de 75% et 80% respectivement. Cela démontre que la réaction test est d'ordre zéro par rapport au styrène jusqu'à ces niveaux de conversion. Ce résultat est en bon accord avec les travaux rapportés sur l'hydrogénation du styrène^[1, 2, 29]. Il expliquerait qu'aux premiers instants, la réaction s'est déroulée sous contrôle cinétique du fait que la surface catalytique était saturée des réactifs.

A des taux de conversion importants tel est le cas présent (au-delà de 75% et 80%), la cinétique

d'hydrogénation serait déterminée par la concentration du styrène. La présence de l'éthylbenzène, à la surface catalytique, jusqu'à une certaine concentration modifierait la cinétique de la réaction en occupant des sites actifs pour l'hydrogénation du styrène.

Quant au catalyseur non supporté usRh-PI, la figure (IV.4) représente un profil démontrant que la cinétique d'hydrogénation est fonction de la concentration du styrène dès les premiers instants de la réaction. Cela pourrait être dû à la présence de l'eau dans le système catalytique. Par effet de sa polarité et de son caractère ampholyte^[30, 31], l'eau serait susceptible d'être adsorbée aux surfaces des particules de rhodium ce qui rendrait l'adsorption du styrène cinétiquement déterminante.

Par ailleurs, nous estimons que la vitesse d'hydrogénation du styrène est d'ordre nul par rapport à l'hydrogène du fait que les tests catalytiques ont été réalisés sous hydrogène en excès et à pression atmosphérique constante.

IV. 3.2. Autour de l'énergie d'activation

Nous avons montré l'effet significatif de la température sur la progression de l'hydrogénation du styrène (figure IV.6). Sur la base de l'équation d'Arrhenius^[32], évoquée au chapitre I, et qui permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique sous l'effet de la température, il était possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction test sur le catalyseur supporté préparé par réduction en isotherme 1Rhs-PII telle que :

$$k = A. e^{-Ea/RT} \quad (IV. 5)$$

Rappelons que :

k : la constante de vitesse de la réaction considérée.

A : facteur pré-exponentiel, facteur de fréquence ou facteur d'Arrhenius.

Ea : énergie d'activation d'Arrhenius (KJ/mol).

R, T : la constante des gaz parfaits (J/mol. K) et la température de la réaction (en K) respectivement.

L'équation d'Arrhenius a de larges applications dans le domaine de la cinétique chimique pour analyser et comprendre les vitesses de réactions. En catalyses, le paramètre Ea sert d'outil d'évaluation important pour comparer l'activité de différents catalyseurs.

Pour l'hydrogénation du styrène sur des catalyseurs à base de métaux nobles, les valeurs de Ea rapportées s'étendent entre 15 (KJ /mol) et 48 (KJ /mol) ^[1, 33-37].

Dans notre étude, l'énergie d'activation d'Arrhenius a été calculée sur le catalyseur 1RhS-PII dans un intervalle de température de 25°C à 60°C. A des vitesses initiales d'hydrogénation du styrène, nous avons construit le graphique d'Arrhenius tel que le montre la figure (IV.7).

La valeur de E_a calculée est de l'ordre de 20 (KJ/mol). Elle est relativement faible vis-à-vis des valeurs de E_a rapportées pour l'hydrogénation du styrène sur les catalyseurs Rh/SiO₂ [1] et Rh/AlPO₄ [37], qui sont de l'ordre de 26 (KJ/mol) et 29 (KJ/mol) respectivement. Le catalyseur 1RhS-PII semble ainsi plus actif dans l'hydrogénation du styrène, et cela constitue un autre argument pour notre prédiction sur l'adsorption compétitive du cycle aromatique du styrène sous l'effet de l'élévation de la température d'hydrogénation.

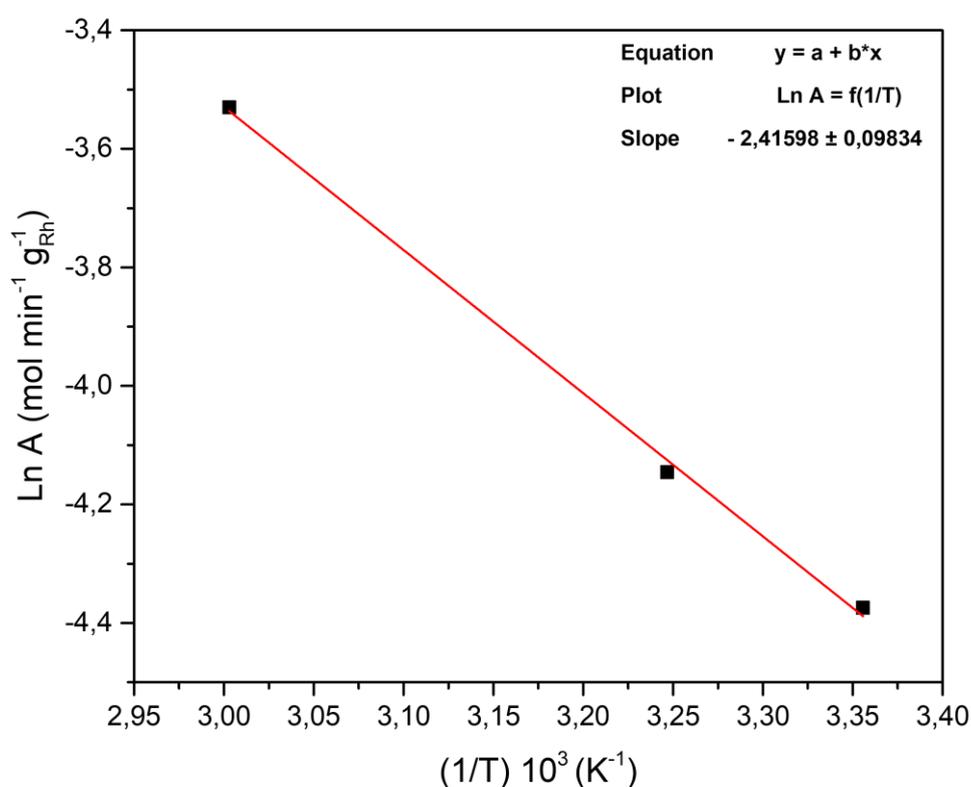


Figure (IV.7) : Courbe d'Arrhenius pour l'hydrogénation du styrène sur le catalyseur supporté 1RhS-PII, préparé par réduction en isotherme.

IV.4. Conclusions

Nous avons examiné l'activité d'un ensemble de catalyseurs que nous avons préparés par deux protocoles de réduction chimique : le protocole de réduction en température programmée, noté PI, et le protocole de réduction en isotherme, noté PII.

Les catalyseurs en question sont désignés : 1Rh_s-PI, 1Rh_s-PII, usRh-PI, usRh-PI (pvp) et usRh-PII (pvp). Leur activité a été évaluée dans l'hydrogénation catalytique du styrène en phase liquide en utilisant des conditions réactionnelles extrêmement douces (25°C, 1 atm, 600 tr/min).

La progression de la réaction test a été suivie en se basant sur la technique de consommation d'hydrogène.

- L'activité des catalyseurs mis en test s'est montrée déterminée par un ensemble de paramètres à savoir :

- la taille et la morphologie des particules de rhodium synthétisées.
- la masse du catalyseur préparé par réduction en température programmée.
- la présence du support et de l'agent stabilisant (pvp).
- la température d'hydrogénation.

- Le catalyseur supporté préparé par réduction en température programmée (1Rh_s-PI) s'est avéré être le plus performant dans l'hydrogénation sélective du styrène en éthylbenzène (les résultats sont indiqués en annexe II). Il a présenté une activité catalytique d'environ 4 fois celle du catalyseur supporté, préparé par réduction en isotherme (1Rh_s-PII). Ce dernier est caractérisé par des particules de rhodium de taille moyenne importante (108 nm) relativement à celle (75 nm) des nanoparticules de rhodium obtenues pour le catalyseur 1Rh_s-PI.

- Le support de silice de faible surface spécifique (15 m²g⁻¹) semble avoir davantage contribué à la réaction test, c'est par suite de son effet sur la taille des particules de rhodium. En effet, l'activité du catalyseur supporté 1Rh_s-PI (75 nm) est d'environ 12 fois plus importante que celle du catalyseur non supporté usRh-PI pour lequel la taille moyenne des particules de rhodium est de l'ordre de 129 nm. Cette différence d'activités catalytiques est ainsi attribuée à l'effet de taille des nanoparticules de rhodium. Nous estimons par conséquent que l'hydrogénation du styrène est une réaction sensible à la structure de la surface catalytique. Ce résultat est en bon accord avec ce que rapporte la littérature à propos de cette réaction.

- La masse du catalyseur supporté (1Rh_s-PI) était aussi d'un effet significatif sur la progression de la réaction test, une augmentation d'environ 10⁻¹ (g) en quantité du catalyseur a fait augmenter l'activité catalytique d'environ 10⁻² (mol min⁻¹ g_{Rh}⁻¹). Cette élévation d'activité résulterait d'une

élévation du nombre de sites actifs de la surface catalytique, ce qui expliquerait que tout le rhodium déposé sur le support était actif dans l'hydrogénation du styrène et que cette réaction s'est déroulée en l'absence de limitations diffusionnelles.

- La polyvinylpyrrolidone (0.27 M) utilisée en tant qu'agent stabilisant dans la synthèse des catalyseurs non supportés, usRh-PI (pvp) et usRh-PII (pvp), semble avoir eu un effet prononcé sur la taille et la morphologie des nanoparticules de rhodium (chapitre III) alors qu'il était d'un effet négligeable sur leur activité catalytique. La diminution de l'accessibilité des sites actifs pour ces catalyseurs est probablement à l'origine.

- Une température d'hydrogénation surmontant la température optimale (25°C) s'est avérée d'un effet affectant la progression de la réaction test. Au-delà de 100 ml d'hydrogène consommé, une élévation de 10°C a causé une diminution remarquable de l'activité catalytique. Cet effet peut être associé à l'implication de processus inhibant la réaction test tel que fort probablement il s'agit d'une adsorption compétitive, aux sites actifs, du cycle aromatique du styrène.

- Par ailleurs, il convient de signaler que l'énergie d'activation d'Arrhenius (E_a) que nous avons calculée pour le catalyseur supporté (1Rhs-PII) est incluse dans la gamme des valeurs de E_a rapportées pour l'hydrogénation du styrène sur les catalyseurs à base de métaux nobles. Cependant, les valeurs de E_a rapportées pour les catalyseurs à base de rhodium sont relativement importantes (26 et 29 KJ /mol) que la valeur déterminée dans notre étude (20 KJ/mol). Cela explique que nos catalyseurs supportés sont plus actifs dans l'hydrogénation du styrène.

Références Bibliographiques

- [1] : F. Corvaisier, Y. Schuurman, A. Fecant, C. Thomazeau, P. Raybaud, H. Toulhoat, D. Farrusseng, *J. Catal.*, 307(2013) 352-361.
- [2] : J. Badano, C. Lederhos, M. Quiroga, P. L'Argentièrre, F. Coloma-Pascual, *J. Quim. Nova.*, 33(2010) 48-51.
- [3] : V. Mévellec, A. Nowicki, A. Roucoux, C. Dujardin, P. Granger, E. Payen, K. Philippot, *J. New J. Chem.*, 30(2006) 1214-1219.
- [4] : X. Zhang, Y. Yang, X. Lv, Y. Wang, L. Cui, *J. Catal.*, 7(2017) 7120382.
- [5] : M.M. Telkar, C.V. Rode, R.V. Chaudhari, S.S. Joshi, A.M. Nalawade, *J. Appl. Catal. A.*, 273(2004) 11-19.
- [6] : L. Xu, D. Liu, D. Chen, H. Liu, J. Yang, *J. Heliyon.*, 5(2019) e01165.
- [7] : Y. C. Tan, N. H. H. Abu Bakar, W. L. Tan, M. Abu Bakar, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 133(2016) 012017.
- [8] : Y. Yuan, N. Yan, P.J. Dyson, *J. Acs Catal.*, 2(2012) 1057-1069.
- [9] : G. Del Angel, B. Coq, F. Figueras, *J. Stud. Surf. Sci. Catal.*, 11(1982) 85-93.
- [10] : G.A. Del Angel, B. Coq, G. Ferrat, F. Figueras, S. Fuentes, *J. Surf. Sci.*, 156(1985) 943-951.
- [11] : M. Ojeda, S. Rojas, M. Boutonnet, F.J. Pérez-Alonso, F.J. García-García, J.L.G. Fierro, *J. Appl. Catal. A : General.*, 274(2004) 33-41.
- [12] : N.F. Yu, N. Tian, Z.Y. Zhou, L. Huang, J. Xiao, Y.H. Wen, S.G. Sun, *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, 53(2014) 5097-5101.
- [13] : S. Xie, X.Y. Liu, Y. Xia, *J. Nano. Res.*, 8(2015) 82-96.
- [14] : N. Tian, Z. Zhou, S. Sun, Y. Ding, Z. Wang, *J. Sci.*, 316(2007) 732-735.
- [15] : A.J. Biacchi, R.E. Schaak, *J. ACS. Nano.*, 5(2011) 8089-8099.
- [16] : K.H. Park, K. Jang, H.J. Kim, S.U. Son, *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(2007) 1152-1155.
- [17] : R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(2003) 8340-8347.
- [18] : W. Zang, G. Li, L. Wang, X. Zhang, *J. Catal. Sci. Tech.*, 5(2015) 2532-2553.
- [19] : S.C. Buratto, E. Latocheski, D.C. de Oliveira, J.B. Domingos, *J. Braz. Chem. Soc.*, 31(2020) 1078- 1085.

- [20] : Y. Li, Y. Huang, *J. Adv. Mater.*, 22(2010) 1921–1925.
- [21] : J. Zeng, Y.Q. Zheng, , M. Rycenga, J. Tao, Z.-Y. Li, Q. Zhang, Y.M. Zhu, Y.N. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 132(2010) 8552–8553.
- [22] : J.Y. Ye, G.A. Attard, A. Brew, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, D.J. Morgan, D.J. Willock, *J. Phys. Chem. C.*, 120(2016) 7532–7542.
- [23] : N. Gacem, P. Diao, *J. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 417(2013) 32– 38.
- [24] : L. Xu, D. Liu, D. Chen, H. Liu, J. Yang, *Rev. Heliyon*. 5(2019) e01165.
- [25] : G. Schmid, *J. Chem. Soc. Rev.*, 37(2008) 1909–1930.
- [26] : M. Konsolakis, M. Lykaki, *Rev. Catal.*, 10(2020) 160.
- [27] : C. Betti, J. Badano, C. Lederhos, M. Maccarrone, N. Carrara, F. Coloma-Pascual, M. Quiroga, C. Vera, *J. Reac Kinet Mech. Cat.*, 117(2015) 283-306.
- [28] : S.J. Teichner, C. Hoang-Van, M. Astier, *J. Stud. Surf. Sci. Catal.*, 11(1982) 121-140.
- [29] : T.A. Nijhuis, F.M. Dautzenberg, J.A. Moulijn *J. Chem. Eng. Sci.*, 58(2003) 1113-1124.
- [30] : Schiros, T. (2018). *Water-Metal Surface: Insights from Corelevel Spectroscopy and Density Functional Theory* [Thèse de Doctorat, Université de Stockholm].
- [31] : A. Hodgson, S. Haq, *J. Surf. Sci. Rep.*, 64(2009) 381–451.
- [32] : J.A. Key. *Activation Energy and the Arrhenius Equation*, Chapter 17. In. *Introductory Chemistry- 1st Canadian Edition.*, Eds. D.W. Ball, J.A. Key, Pressbooks, (2014), PP. 989.
- [33] : Y.M. Cheng, J.R. Chang, J.C. Wu, *J. Appl. Catal.*, 24(1986) 273-285.
- [34] : S.D. Jackson, L.A. Shaw, *J. Appl. Catal. A.*, 134(1996) 91-99.
- [35] : P. Kacer, L. Cerveny, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 212(2004) 183-189.
- [36] : Z.M. Zhou, Z.M. Cheng, Y.N. Cao, J.C. Zhang, D. Yang, W.K. Yuan, *J. Chem. Eng. Tech.*, 30(2007) 105-111.
- [37] : J.A. CABELLO, J.M. CAMPELO, A. GARCIA, D. LUNA, J.M. MARINAS, *J. Catal.*, 94(1985) 1-9.

« CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES »

Conclusion générale

Dans ce manuscrit de thèse, l'élaboration de catalyseurs semi-hétérogènes à base de nanoparticules de rhodium ainsi que leur caractérisation et leur application dans l'hydrogénation catalytique du styrène sont rapportées.

La stratégie d'élaboration a été fondée sur la réduction chimique des ions Rhodium (II) en milieu aqueux en utilisant l'acétate de rhodium dimère di-hydrate comme sel métallique précurseur et l'hydrate d'hydrazine (24-26%) en tant qu'agent réducteur.

L'effet de plusieurs paramètres sur la taille et la morphologie des particules de rhodium supportées et en suspension colloïdale a été examiné dans cette étude, il s'agit de :

- Protocole de la réduction chimique des ions rhodium (II), qui a consisté en :
 - Une réduction en température programmée, désignée par le protocole PI.
 - Une réduction en isotherme, désignée par le protocole PII.
- La présence et la nature de support tel que deux supports ont été visés dans cette étude :
 - Une silice chempur cristallisée de faible surface spécifique (15 m²/g).
 - Une silice pyrogénée amorphe de grande surface spécifique (200 m²/g).
- La charge en métal pour les catalyseurs supportés.
- La présence d'agent stabilisant (la polyvinyle pyrrolidone) pour les catalyseurs non-supportés.

L'hydrogénation sélective du styrène en éthylbenzène a été choisie comme réaction modèle pour évaluer l'activité des catalyseurs préparés. Cette réaction s'est déroulée dans des conditions réactionnelles extrêmement douces (25° C, 1atm, 600 tr/min).

La caractérisation des catalyseurs préparés a été faite par un ensemble de méthodes d'analyse structurale à savoir :

- La diffraction des rayons X (DRX).
- La microscopie électronique en transmission (MET) et à haute résolution (HRTEM).
- La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).
- La diffraction des électrons (ED).

Au terme de cette étude, nous avons tiré comme conclusions ce qui suit :

- La réaction de synthèse des nanoparticules de rhodium supportées sur silice chempur et en suspension colloïdale s'est établie de manière complète à température optimale de 80°C. Le rhodium obtenu était absolument pur Rh(0). La réaction a impliqué la formation d'un intermédiaire réactionnel clé, c'est probablement le complexe métallique de l'hydrazine.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

- La réduction des ions rhodium (II) s'est avérée être accélérée par plusieurs facteurs mis en jeu lors de la synthèse à savoir :
le mode de réduction en isotherme (protocole PII), la charge en métal et la présence du support (silice chempur, 15 m²/g). Ce dernier semble avoir eu de défauts de surface qui ont contribué davantage à la réduction des ions rhodium (II).
- La croissance des nanoparticules de rhodium supportées a été limitée probablement par l'effet d'interaction métal-support. Le support était ainsi d'un effet bénéfique sur la formation et la stabilisation des nanoparticules de rhodium.
- Une réduction en cinétique rapide est à l'origine d'établir des particules de rhodium de taille importante, c'est le cas d'une réduction en isotherme ou d'une réduction avec une charge en métal élevée.
- La mise en œuvre de l'agent stabilisant (la polyvinylpyrrolidone) a ralenti le processus de réduction, l'interaction de la pvp avec le complexe métallique d'hydrazine formé pourrait être la cause.
- La présence de la pvp (0.27 M) dans la synthèse des nanoparticules de rhodium non-supportées était d'une influence significative sur leur taille, taille réduite de 129 à 29.5 nm, ainsi que sur leur morphologie tel qu'il s'agit de l'apparition de la phase rhodium sous formes de voiles et de film gélatineux. Cette influence semble être corrélée avec le protocole de synthèse des nanoparticules de rhodium.
- L'effet de la pvp sur l'activité catalytique des nanoparticules de rhodium s'est montré négligeable du fait probablement de l'affaiblissement de l'accessibilité de ces nanoparticules aux réactifs.
- La réduction des ions rhodium (II) n'a pas pu avoir lieu sur la silice pyrogénée de grande surface spécifique (200 m²/g) et d'une acidité élevée (pH~ 3.9 à 4.5). L'échec de réduction résiderait dans l'absence de défauts de surface de cette silice, et il peut également être dû à son acidité élevée. Une acidité élevée induirait la formation de complexe stable d'hydrazinium en inhibant le caractère réducteur de l'hydrazine.
- L'ensemble de catalyseurs préparés, hormis ceux ayant une teneur en rhodium de 3% et 5% en poids, ont été testés dans la réaction modèle sus-citée. L'activité catalytique a été fortement influencée par la taille et la morphologie des particules de rhodium synthétisées. La taille et la morphologie se sont trouvées à leur tour déterminées par :
le protocole de synthèse des particules de rhodium, la présence de support et de l'agent stabilisant (pvp).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

- Une meilleure activité catalytique a été obtenue pour le catalyseur supporté 1Rh-Pi préparé par réduction en température programmée (protocole PI). Elle est 4 fois supérieure à celle du catalyseur supporté 1Rh-Pii, préparé par réduction en isotherme (protocole Pii) alors qu'elle est plus de 12 fois supérieure à celle du catalyseur non-supporté usRh-Pi préparé sans agent stabilisant. Le catalyseur optimal est caractérisé par des nanoparticules de rhodium de forme sphérique et de taille moyenne (75 nm) plus petite que celle des particules de rhodium constituant les catalyseurs 1Rh-Pii (108 nm) et usRh-Pi (129 nm).
- La différence d'activité est ainsi attribuée à l'effet de taille des nanoparticules de rhodium, et l'hydrogénation du styrène est jugée par conséquent une réaction sensible à la structure de la surface catalytique comme rapporté dans la littérature.
- L'effet de la masse de catalyseur sur la progression de la réaction test a été démontré via le catalyseur le plus performant 1Rh-Pi. Une augmentation d'environ 10^{-1} (g) a entraîné une augmentation de l'activité catalytique d'environ 10^{-2} ($\text{mol. min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Rh}}^{-1}$). Ce résultat expliquerait que la phase rhodium pour de tel catalyseur, était entièrement active dans l'hydrogénation du styrène.

Pour conclure, le support de silice de faible surface spécifique a pu jouer un rôle déterminant dans la synthèse des catalyseurs supportés.

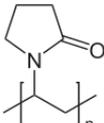
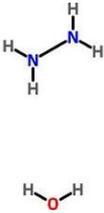
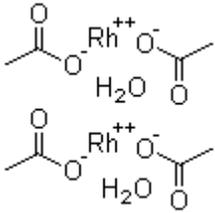
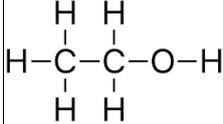
La méthode chimique de réduction, notamment en température programmée, a permis d'établir des catalyseurs performants pour l'hydrogénation catalytique du styrène dans des conditions extrêmement douces.

Perspectives

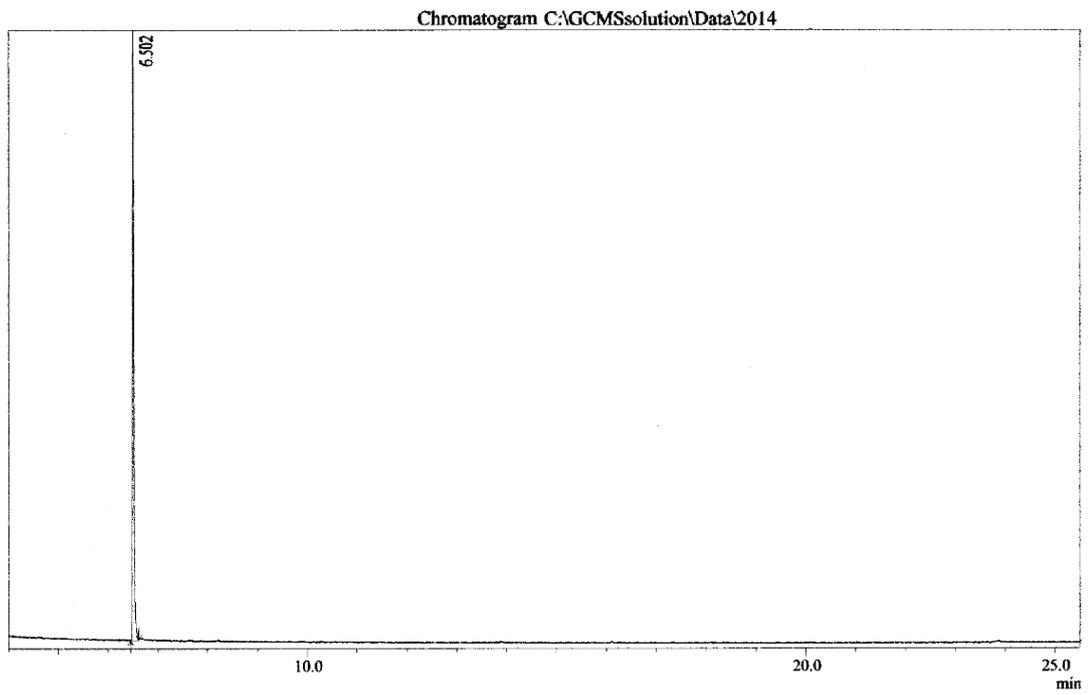
A propos de la présente étude, nous avons abordé les points objectifs de notre travail de thèse. Des résultats satisfaisants ont été obtenus grâce à l'efficacité et à la simplicité de la méthode chimique de réduction que nous avons adoptée pour la préparation des catalyseurs envisagés. Concernant la poursuite de ce travail, nous exposons certains points qui méritent attention et qui ouvrent la voie à de nouvelles futures études.

- Dans cette étude, il s'est avéré que le processus de réduction des ions rhodium(II) a donné naissance à un intermédiaire réactionnel clé pour la préparation de l'ensemble de catalyseurs, c'est probablement le complexe métallique de l'hydrazine. Une étude par des analyses spectroscopiques devrait être faite pour élucider le complexe formé, et pour mieux comprendre le mécanisme de formation des nucléis de rhodium. Cette étude a tant d'importance lorsqu'il s'agit d'une préparation de systèmes catalytiques avec agent stabilisant.
- Également, il serait préférable de poursuivre l'étude pour les systèmes catalytiques non-supportés en utilisant plusieurs agents stabilisants avec des concentrations variées, et cela dans le but de mieux contrôler la stabilité et l'activité catalytiques de tels systèmes. Ce travail devrait être couplé à des méthodes d'analyse spectroscopique et de caractérisation structurale.
- Les particules de rhodium préparées en milieu aqueux sans support et sans agent stabilisant ont été obtenues avec une taille moyenne de l'ordre de 129 nm. Cela nous laisse penser qu'une étude déterminant l'effet du solvant sur le phénomène d'agrégation des particules de rhodium est jugée nécessaire. Il a été rapporté que la composition de solvant influence significativement l'interaction entre les nanoparticules métalliques formées ce qui modifierait le comportement de leur agrégation.
- L'effet de la température de la réaction test sur l'activité catalytique a pris également de l'importance dans la présente étude. En procédant à des températures peu élevées, au-delà de la température optimale qui est 25°C, la cinétique d'hydrogénation du styrène a été atténuée et l'activité catalytique s'est dégradée. Cela est probablement associé à l'implication de processus inhibant la réaction test. C'est un point qui mérite d'être étudié de manière plus poussée dans le but peut être d'optimiser les conditions d'hydrogénation sélective du styrène en d'autres produits chimiques tels que l'éthylcyclohexane ou le vinylcyclohexane.

« ANNEXES »

produit	formule	propriétés physico-chimiques	
polyvinylpyrrolidone (pvp)	$(C_6H_9NO)_n$ 	CAS 9003-39-8 Etat phys poudre blanche hygroscopique Viscosité K29-32 Poids moléculaire (g/mol) 111.144 Poids. Mol. Moy (g/mol) 58000 Point de fusion 150 °C Point d'ébullition 217,6 °C Stabilité thermique : La présence d'un métal noble (Pd, Ru, Rh, Pt) déplace la dégradation du polymère vers une température plus basse dans des conditions réductrices ^[1] Solubilité : l'eau, les solvants polaires, divers alcools Densité : 1.2 Température de transition vitreuse : 110 -180°C Classification du CIRC : Inclassable quant à sa cancérogénicité.	
L'hydrate d'hydrazine	$H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ 	CAS 7803-57-8 Etat phys liquide incolore Pureté puriss. p.a concentration 24-26% in H ₂ O (RT) Poids moléculaire (g/mol) 50.06 Densité : 1.01 Température d'ébullition 119°C Température d'auto-inflammation : > 270°C Solubilité : miscible à l'eau et aux solvants organiques polaires Mention d'avertissement : produit dangereux, ident CE : 007-008-00-3.	
Rhodium(II) Acétate Dimer Dihydrate	$[Rh(OAc)_2]_2 \cdot 2H_2O$ 	CAS : 29998-99-0 Poids moléculaire (g/mol) : 478.02 Etat phys : poudre fine verte Pureté : puriss. p.a Densité : 0.888 Température de fusion : > 100° C Solubilité : l'eau et d'autres solvants polaires tels que : éthanol, acétone, acide acétique, acétonitrile Mention d'avertissement : NFPA 704 (H315-H319).	
ETOH	CH_3-CH_2-OH 	CAS 64-17-5 Etat phys liquide incolore Pureté puriss. p.a Poids moléculaire (g/mol) 46.07 Densité : 0.789 concentration : Absolu, ≥ 99.8% Solubilité : miscible à l'eau et divers solvants Température d'ébullition 78°C Température d'auto-inflammation : 363°C Solubilité : miscible à l'eau et divers solvants Mention d'avertissement : produit inflammable H225, ident CE : 202-578-6.	

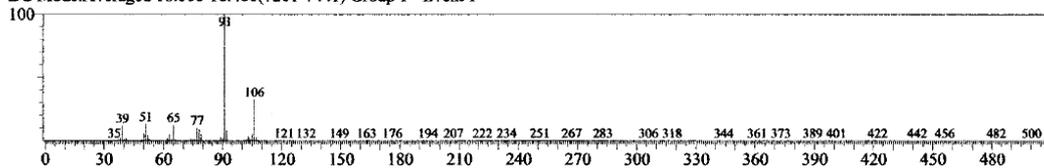
[1] M. Brzezinska, E. Szubiakiewicz, M. Jędrzejczyk, J. Mater. Tod. Com., 26(2021) 1-10.



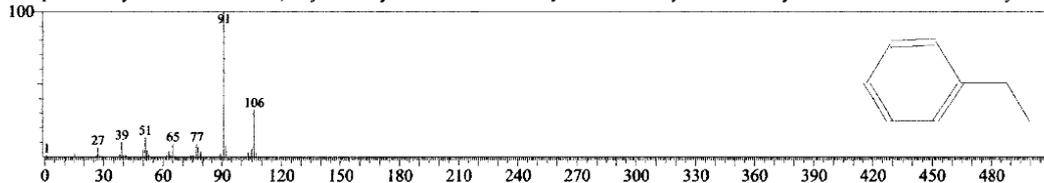
C:\GCMSsolution\Data\2014

Library

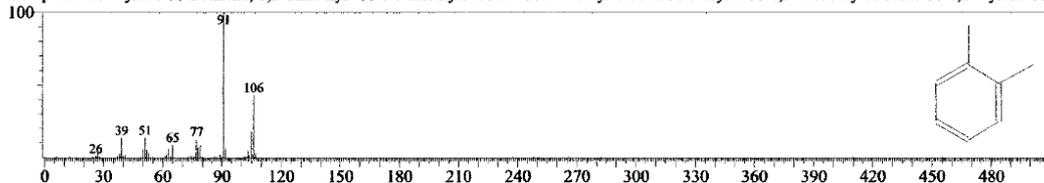
<< Target >>
 Line#:1 R.Time:6.502(Scan#:1502)2932615 Area Area%
 RawMode:Averaged 6.500-6.503(1501-1503) BasePeak:91.10(2970143)
 BG Mode:Averaged 16.000-16.400(7201-7441) Group 1 - Event 1



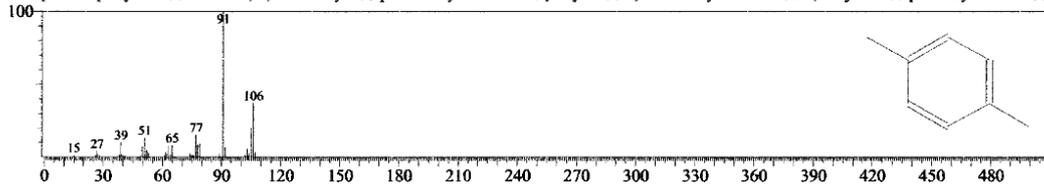
Hit#:1 Entry:2359 Library:NIST08s.LIB
 SI:98 Formula:C8H10 CAS:100-41-4 MolWeight:106 RetIndex:893
 CompName:Ethylbenzene \$\$ Benzene, ethyl- \$\$ Ethylbenzol \$\$ EB \$\$ Phenylethane \$\$ Aethylbenzol \$\$ Ethylbenzenz \$\$ Etilbenzene \$\$ Etyloben



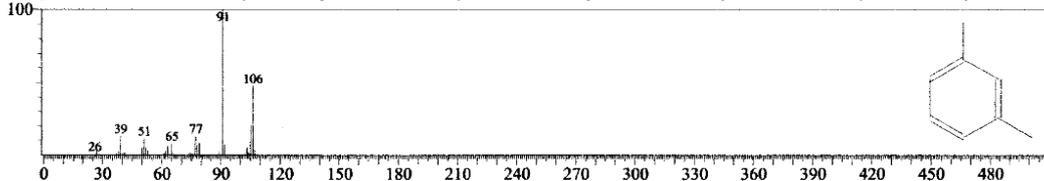
Hit#:2 Entry:2373 Library:NIST08s.LIB
 SI:95 Formula:C8H10 CAS:95-47-6 MolWeight:106 RetIndex:907
 CompName:o-Xylene \$\$ Benzene, 1,2-dimethyl- \$\$ o-Dimethylbenzene \$\$ o-Methyltoluene \$\$ o-Xylol \$\$ 1,2-Dimethylbenzene \$\$ 1,2-Xylene \$\$



Hit#:3 Entry:2370 Library:NIST08s.LIB
 SI:95 Formula:C8H10 CAS:106-42-3 MolWeight:106 RetIndex:907
 CompName:p-Xylene \$\$ Benzene, 1,4-dimethyl- \$\$ p-Dimethylbenzene \$\$ p-Xylol \$\$ 1,4-Dimethylbenzene \$\$ 1,4-Xylene \$\$ p-Methyltoluene \$\$



Hit#:4 Entry:2363 Library:NIST08s.LIB
 SI:95 Formula:C8H10 CAS:108-38-3 MolWeight:106 RetIndex:907
 CompName:Benzene, 1,3-dimethyl- \$\$ m-Xylene \$\$ m-Dimethylbenzene \$\$ m-Xylol \$\$ 1,3-Dimethylbenzene \$\$ 1,3-Xylene \$\$ 2,4-Xylene \$\$ m-l



Hit#:5 Entry:2366 Library:NIST08s.LIB
 SI:91 Formula:C8H10 CAS:2175-91-9 MolWeight:106 RetIndex:824
 CompName:1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)- \$\$ 1,3-Cyclopentadiene, 5-isopropylidene- \$\$ Dimethylfulvene \$\$ Isopropylidenecyclop

