

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université 08 mai 1945 Guelma



THESE DE DOCTORAT

Présentée à l'Université 08 Mai 1945 GUELMA
Faculté des mathématiques, de l'informatique et des sciences de la matière
Département des sciences de la matière

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Science Chimique

Par
CHETTIBI Moussa

=====
*Préparation, Caractérisation et Réactivité des
Nanoparticules de Nickel Supportées*
=====

Devant le jury :

Président :	MERDES Rachid	Pr. Univ. GUELMA
Encadreur :	BOUDJAHM Abdelghani	Pr. Univ. GUELMA
Examineur :	ABBACI Azzedine	Pr. Univ. ANNABA
Examineur :	MESSALHI Abdelrani	Pr. Univ. ANNABA
Membre Invité :	ABDAOUI Mohamed	Pr. Univ. GUELMA
Membre Invité :	KHATMI Djameledine	Pr. Univ. GUELMA

=====
2013
=====

À LA MÉMOIRE DE MES PARENTS.

À MON ÉPOUSE.

À MES ENFANTS JAOUED ET ACIL.

À MES FRÈRES ET SŒURS.

À TOUS MES AMIS.

EN TÉMOIGNAGE DE MON AFFECTION

À TOUS CEUX QUI M'ONT APPORTÉ LEUR SOUTIEN

TROUVENT ICI L'EXPRESSION DE

MA SINCÈRE RECONNAISSANCE

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction de monsieur le professeur Abdelghani Boudjahem que je prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide, suggestions et conseils qu'il m'a prodigué tout au long de la préparation de cette thèse.

Je tiens, à présenter mes remerciements à Monsieur le Professeur Mohamed Abdaoui, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée à l'Université de Guelma pour m'avoir accordé sa confiance.

Je remercie Monsieur le Professeur Rachid Merdes de l'Université de Guelma pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury d'examen.

Je suis très reconnaissant à Messieurs les Professeurs Azzeddine Abbaci et Abdelrani Messalhi de l'université de ANNABA de l'intérêt qu'ils me témoignent en acceptant de participer à ce jury.

Je suis gré à Messieurs les Professeurs Mohamed Abdaoui et Djamel eddine Khatmi de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être membres à ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à mes amis au laboratoire T. Mokrane, W. Bouderbala, H. Soltani qui m'ont apporté de l'aide et soutien pendant ce travail.

Abstract

In the work, we have prepared nickel nanoparticles supported on silica using hydrazine reduction method. The obtained catalysts have been characterized by XRD, TEM, ED, EDX, hydrogen chemisorption and H₂-TPD. The catalytic performances were evaluated in hydrogenation of benzene. The kinetic study was carried out at a constant temperature of 100°C. The XRD patterns revealed *fcc* structure for the nickel particles. TEM images exhibit that the nickel particles were found to have a good dispersion and a controlled particle size distribution, with particle size in the range of 2-25 nm. The H₂-TPD profiles show that hydrogen desorption comprised two domains of temperature denoted type I (< 300°C) and type II (around and > 300°C). The peaks of the first one were ascribed to hydrogen linked to nickel active sites. The peaks of the second one were attributed to hydrogen much more bonded to the catalysts surface, probably that of the support or at the nickel support interface boundary (spillover effect). Moreover, these catalysts show high hydrogen storage capacity. The catalytic activity strongly depends on the nickel content. It increases with decreasing nickel loading. Kinetic investigation showed that the benzene partial order is around **-2**. This value is by far greater than that reported in the literature. This is ascribed to a strong adsorption of benzene on the catalysts surface.

The hydrogenation of acetylene has been studied over nickel-copper (Ni-Cu) catalysts. The obtained results exhibit that the catalytic activity decreases with addition of copper to nickel. This is attributed to a strong nickel-copper interaction.

Keywords: Nickel, copper, hydrogen chemisorption, H₂-TPD, benzene, acetylene, hydrogenation, kinetic study.

Résumé

Des nanoparticules de nickel supportées sur silice ont été obtenues par réduction de sel de nickel par l'hydrazine en milieu aqueux. Les catalyseurs supportés ont été caractérisés par : XRD, TEM, ED, EDX, chimisorption d'hydrogène et TPD- H₂. Les performances catalytiques des catalyseurs ont été testées dans l'hydrogénation du benzène. Une étude cinétique a été effectuée à la température de 100 °C.

Les rayons X montrent des particules de nickel avec une structure cristalline de type (*fcc*). Les images de la microscopie électronique à transmission montrent une bonne dispersion des particules sur la surface des catalyseurs avec une taille comprise entre 2 nm et 25 nm. Les profils TPD-H₂ montrent deux domaines de désorption de l'hydrogène, en dessous et en dessus de 300°C. Les pics du premier domaine sont attribués à l'hydrogène fortement adsorbé sur les sites actifs. Les pics du deuxième domaine sont attribués à l'hydrogène plus fortement adsorbé sur la surface, à l'interface du métal-support ou sur le support (effet spillover). En outre, tous les catalyseurs supportés présentent une capacité de stockage d'hydrogène élevée (réservoir d'hydrogène). L'activité catalytique des catalyseurs est très sensible à la teneur en nickel, elle augmente avec la diminution de la teneur en nickel. L'étude cinétique de l'hydrogénation du benzène montre un ordre par rapport au benzène de **-2**. Cet ordre négatif exprime la forte adsorption du benzène à la surface des catalyseurs.

L'hydrogénation de l'acétylène sur les catalyseurs bimétalliques supportés (Ni-Cu/SiO₂) a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de cuivre métallique au nickel entraîne une baisse des performances chimisorptives et catalytique de ce dernier par suite de l'interaction nickel-cuivre.

Mots Clés : Nickel, cuivre, chimisorption d'hydrogène, TPD-H₂, TPSR, benzène, acétylène, hydrogénation, cinétique.

ملخص

تحضير النانوجسيمات المعدنية جلب اهتماما كبيرا خلال العشرين الأخرتين على مستوى مخابر العالم. بفضل حجمها الصغير تتميز هذه الجسيمات بخصائص كيميائية وفيزيوكيميائية تختلف جذريا عن الجسيمات الكتلية الكلاسيكية المعروفة. و لهذه النانوجسيمات إستعمالات عدة في مجالات مختلفة كالإلكترونيك و المغنطيسية و علم المحفزات.

في هذا العمل البحثي قمنا بتحضير نانوجسيمات من معدن النيكل و خليط من معدني النيكل و النحاس مثبتة على أوكسيد السيليسيوم (ألسيليس) في وسط مميح بإرجاع الأملاح المعدنية بالهيدرازين (N_2H_4). هذه النانوجسيمات المحضرة تم دراستها بتقنيات فيزيائية و فيزيوكيميائية لمعرفة خصائصها كانهرف الأشعة السينية (XRD) المسح الالكتروني المجهرى (TEM) و الإمتزاز الهيدروجيني والإدمصاص الحراري المبرمج للهروجين (H_2 -TPD). الخصائص التحفيزية لهذه الجسيمات قيمت على أساس الهدرجة الغازية للبنزين بالنسبة لمعدن النيكل. كما قمنا بدراسة حول سرعة هذا التفاعل عند درجة $100^\circ C$.

صور المجهر الإلكتروني النافذ و أطياف انحراف الأشعة السينية لهذه المحفزات تظهر بأن النيكل يتواجد في الحالة المعدنية. وان لها حجم نانومتري وبنية بلورية لمكعب متمركز الوجوه (cfc) وان حجمها المتوسط يتراوح مابين 2 و 25 نانومترو شكل كروي.

إن منحنيات الإدمصاص (H_2 -TPD) تظهر منطقتين لإدمصاص الهيدروجين تحت و فوق $300^\circ C$. إن جميع المحفزات التي تم تحضيرها أبانت على قدرتها في تخزين الهيدروجين و إن الخصائص التحفيزية لهذه النانوجسيمات تتأثر كثيرا بكمية المعدن (تركيز المعدن) ترتفع هذه الخصائص بإنخفاض كمية المعدن. إن إضافة معدن النحاس إلى النيكل يؤدي إلى إنخفاض الخصائص التحفيزية و الإمتزازية لهذه المحفزات و يرجع السبب إلى التداخل المعدني بين طبقات معدني النيكل و النحاس.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I. Généralités sur les nanoparticules métalliques	
I. Généralités et intérêts des nanoparticules métalliques	4
1.1. Nanoparticule	4
1.2. Cluster	4
1.3. Colloïdes	5
1.4. Nanocristal	5
1.5. Nanomatériaux	5
2. Propriétés structurales des nanoparticules métalliques	5
3. Méthode de synthèse de nanoparticules	6
3.1. Synthèse photochimique	6
3.2. Synthèse électrochimique	7
3.3. Synthèse sono-chimique	8
3.4. Synthèse par réduction chimique	8
4. Modes de stabilisation	13
4.1. Stabilisation électrostatique	14
4.2. Stabilisation stérique	15
4.3. Stabilisation électro stérique	16
5. Applications des nanoparticules métalliques en catalyse	17
5.1 Hydrosilylation	18
5.2 Oxydation	19
5.2.1 Oxydation du cyclooctane	19
5.2.2 Oxydation de l'éthylène	19
5.2.3 Oxydation du glucose	20
5.3 Hydrogénation	20
5.3.1 Hydrogénation des oléfines	20
5.3.2 Hydrogénation des arènes	22
6. Identification des vraies espèces actives en catalyse homogène et hétérogène	25
7. Conclusion	28
Références bibliographiques	30

Chapitre II. Nanoparticules de nickel supportées

1. Introduction	37
2. Caractérisation des catalyseurs monométalliques (Ni/SiO ₂)	38
2.1. Caractérisation physique	38
2.1.1. Etude par XRD	38
2.1.2. Etude par TEM, ED et EDX	40
2.2. Etude de chimisorption	42
2.2.1. Chimisorption d'hydrogène	42
2.2.2. Thermodésorption d'hydrogène en température programmée (TPD-H ₂)	43
2.3. Activité catalytique	45
2.4. Etude cinétique	48
2.5. Mécanismes réactionnels	50
3. Conclusion	52
Références bibliographiques	54

Chapitre III Nanoparticules bimétalliques de Ni-Cu en hydrogénation de l'acétylène

1. Introduction	56
2. Résultats et discussion	58
2.1. Caractérisation	58
2.2. Etude de chimisorption	61
2.3. Thermodésorption d'hydrogène à température programmée (TPD-H ₂)	62
2.4. Réactivité catalytique	65
2.5. Effet de l'ajout de cuivre	68
2.6. Effet de la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de réactivité	71
2.7. Etude de la réaction en surface à température programmée (TPSR)	73
2.8. Catalyseur classique	76
3. Conclusion	77
Références bibliographiques	79
Conclusion générale	82

Chapitre 4. Description des méthodes expérimentales

1. Partie expérimentale	84
1.1. Support	84

1.2. Réactifs	84
2. Préparation des catalyseurs	84
2.1. Imprégnation des catalyseurs monométalliques	84
2.2. Imprégnation des catalyseurs bimétalliques	84
2.3. Réduction des sels métalliques supportés	85
2.3.1. Réduction des sels monométalliques de nickel	85
2.3.2. Réduction des sels bimétalliques de nickel-cuivre	85
3. Caractérisation des catalyseurs	85
3.1. Adsorption et désorption de N ₂ à basse température (BET)	85
3.2. Diffraction des rayons X (XRD)	86
3.3. Microscopie électronique à transmission (MET)	87
3.4. Adsorption de l'hydrogène	88
3.5. Thermodésorption de l'hydrogène en température programmée (TPD-H ₂)	88
4. Hydrogénation du benzène (tests catalytiques)	89
5. Etude de la réaction d'hydrogénation de la surface en température programmée (TPSR)	90
6. Etudes cinétique	91
7. Calcul	91
7.1. Surface métallique	91
7.2. La vitesse spécifique de l'hydrogénation du benzène	92
7.3. Conversion	92
7.4. Sélectivité	92

Annexe.1

Articles

1-Moussa Chettibi, Abdel-Ghani Boudjahem, Mohammed Bettahar. Synthesis of Ni/SiO₄ nanoparticles for catalytic benzene hydrogenation. *Transition Metal Chemistry*, Vol.36, 163-169, 2011.

2- Abdel-Ghani Boudjahem, Moussa Chettibi, Serge Monteverdi, Mohammed Bettahar. Acetylene Hydrogenation over Ni-Cu Nanoparticles Supported on Silica Prepared by Aqueous Hydrazine Reduction. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.9, 3546-3554, 2009

Liste des Tableaux

Tabl N°	Titre	Page
Chapitre 1		
1	Les agents réducteurs et des conditions de réaction	14
Chapitre 2		
1	Taille des particules métalliques de nickel (Ni ⁰) déterminée par XRD et TEM	41
2	Chimisorption et TPD-H ₂ des catalyseurs supportés	44
3	Activité catalytique des catalyseurs de nickel supportés	48
4	Energie d'activation des catalyseurs de nickel supportés	49
5	Ordres partiels de réaction d'hydrogénation du benzène	51
Chapitre 3		
1	Adsorption et désorption d'hydrogène des catalyseurs de Ni-Cu/SiO ₂	63
2	Activité des catalyseurs Ni-Cu/SiO ₂ dans l'hydrogénation de l'acétylène	70
3	Activité des catalyseurs de Ni-Cu/SiO ₂ dans l'hydrogénation de l'acétylène	74
4	Valeurs obtenues par TPSR du coke déposé sur les catalyseurs	78

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Chapitre 1		
1	Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques	6
2	Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie	7
3	Étapes impliquées lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie	8
4	Processus de synthèse des nanoparticules par réduction chimique	10
5	Représentation schématique de la stabilisation électrostatique	15
6	Représentation schématique de la stabilisation stérique	16
7	Structures classiques de polymères et dendrimères	17
8	Représentation schématique de nanoparticules (Rh, Ir)	18
9	Représentation schématique du mécanisme accepté pour le couplage de Heck	29
Chapitre 2		
1	Spectres XRD des catalyseurs de nickel supportés	41
2	Image (TEM) du catalyseur NiS16	42
3	Image (TEM) du catalyseur NiS50	42
4	Cliché ED du catalyseur NiS16	43
5	Analyse EDX du catalyseur NiS16	43
6	TPD-H ₂ des catalyseurs de nickel supportés	47
7	Effet de la teneur en nickel sur l'activité spécifique des catalyseurs Ni/SiO ₂	49
8	Courbes d'Arrhenius pour les catalyseurs de nickel	51
9	Dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle	52
Chapitre 3		
1	Spectres XRD des particules métalliques de Ni, Cu et Ni-Cu	60
2	Image TEM du catalyseur monométallique de nickel	61
3	Image TEM du catalyseur monométallique de cuivre	61
4	Image TEM du catalyseur bimétallique Ni-Cu0.5	62
5	Profils TPD-H ₂ des catalyseurs bimétalliques de nickel-cuivre	66
6	Profil TPD-H ₂ du catalyseur monométallique en nickel	66
7	Profil TPD-H ₂ du catalyseur monométallique de cuivre	67
8	Conversion de l'acétylène par les catalyseurs de Ni-Cu	68
9	L'activité en fonction de la température dans l'hydrogénation de l'acétylène	69
10	La sélectivité en fonction de la température de réaction dans l'hydrogénation de l'acétylène	69
11	L'adsorption des espèces en surface des catalyseurs utilisés par TPSR	79

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'attente portée aux nanoparticules métalliques pour des applications en médecine, en électronique, en optique et particulièrement en catalyse a suscité l'intérêt des chercheurs. La catalyse hétérogène est actuellement, un outil incontournable dans les domaines de la synthèse de produits chimiques, de l'énergie et de lutte pour la protection de l'environnement [1-2]. La synthèse des nanoparticules métalliques supportées, par différentes méthodes et de manière contrôlable, constitue un enjeu important des recherches contemporaines en sciences des matériaux et en catalyse [3-4]. Les catalyseurs supportés de nickel ont été largement étudiés en raison de leur très grande activité dans les réactions d'hydrogénation et d'hydrotraitement [5-8]. Généralement, les catalyseurs de nickel sont obtenus par réduction des sels précurseurs par des méthodes conventionnelles basés sur le principe de calcination. Dans les deux dernières décennies des méthodes de préparation de complexes colloïdaux de nickel par réduction de sels métalliques en milieu aqueux à des températures douces (25-80°C) qui se sont révélés être des catalyseurs actifs dans les réactions d'hydrogénation des oléfines. Des recherches ont montré l'intérêt de travailler en milieu aqueux comme solution pratique en catalyse homogène et hétérogène [9-13].

La morphologie des catalyseurs métalliques supportés est difficile à contrôler à cause de l'interaction forte métal-support qui se manifeste aux différentes étapes de la préparation. Par ailleurs, dans le cas des petites particules métalliques, peu de choses sont connues quant à leur interaction avec un support [14-18]. C'est pourquoi des travaux ont été entrepris par notre groupe de recherche pour préparer des catalyseurs de nickel supportés par dépôt sur support oxyde de nanoparticules de nickel et nickel-cuivre métalliques. Cette préparation est effectuée par réduction de sels du nickel par l'hydrazine en milieu aqueux.

Dans le cas des catalyseurs bimétalliques, il a été démontré que l'ajout d'un deuxième métal conduit à des performances nettement supérieures à celles du catalyseur monométallique. Nous avons utilisé le cuivre comme additif pour modifier les propriétés de surface et catalytique du nickel supporté [19-20].

Les performances catalytiques des catalyseurs supportés ont été étudiées dans la réaction d'hydrogénation du benzène et d'acétylène en phase gazeuse [21-24]. Ces

Préparation, caractérisation et réactivité des nanoparticules de nickel supportées

réactions sont employées couramment afin de caractériser divers systèmes catalytiques métalliques. L'hydrogénation du benzène a été choisie comme réaction modèle pour les tests catalytiques d'hydrotraitement [25-26].

La présentation de cette thèse comprend quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à Une présentation bibliographique des différentes méthodes de préparation des nanoparticules. Le deuxième chapitre comprend les travaux réalisés pour la préparation, la caractérisation et l'activité chimique des catalyseurs de nickel supportés sur silice avec les résultats et leurs discussions. Une étude cinétique de la réaction d'hydrogénation du benzène avec une proposition d'un model cinétique a été élaboré. Le troisième chapitre comporte la préparation, la caractérisation et la réactivité des catalyseurs bimétallique nickel-cuivre en hydrogénation de l'acétylène. La stabilité de ces catalyseurs a été étudiée après chaque test catalytique par TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction). A la fin du troisième chapitre une conclusion générale est présentée. Nous clôturons ce manuscrit par un quatrième chapitre qui renferme la présentation et la description des méthodes et techniques utilisées lors des expérimentations réalisées.

Références bibliographiques.

- [1]. J.L. Pellegatta, C. Blandy, V. Collière, B. Chaudret, P. Cheng, K. Philippot, *J. Mol. Catal. A*, **178**, (2002), 55.
- [2]. A. Miyazaki, I. Balin, K. Aika, Y. Nakano, *J. Catal.*, **204**, (2001), 304.
- [3]. W. Yu, H. Liu, *J. Colloid Interface. Sci.*, **208**, (1998), 439.
- [4]. N.H. Abu Baka, M.M. Bettahar, S. Monteverdi, J. Ismail, *J. Catal.*, **265**, (2009), 63.
- [5]. A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Catal.*, **221**, (2004), 325.
- [6]. A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, G. Ghanbaja, M.M. Bettahar, *Catal. Lett.*, **84**, (2002), 115.
- [7]. A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Catal.*, **250**, (2003), 49.
- [8]. G. Poncelet, M.A. Centeno, R. Molina, *Appl. Catal. A*, **288**, (2005), 232.
- [9]. G Schmid, *Chem. Rev.*, **92**, (1992), 1709.
- [10]. L.N. Lewis, *Chem. Rev.*, **93**, (1993), 2693.
- [11]. R.D. Rieke, *Acc. Chem. Res.*, **10**, (1997), 377.
- [12]. B.C. Gates, *Chem. Rev.*, **95**, (1995), 511.
- [13]. Y. Volotkin, J. Sinzig, L.J. De Jong, G. Schmid, M.N. Vargaftik, I.I. Moisseev, *Nature*, **384**, (1996), 621.
- [14]. L.M. Bronstein, O.A. Platonova, A.N. Yakunin, I.M. Yanovskaya, P.M. Valetsky, A.T. Dembo, E.S. Obolonkova, E.E. Makhaeva, A.V. Mironov, A.R. Khokhlov, *Colloid Surf.*, **147**, (1999), 221.
- [15]. Dang Hwang Chen, Szu-Han Wu, *Chem. Mater.*, **12**, (200), 1354.
- [16]. Y.D. Li, L.Q. Li, H.W. Liao, H.R. Wang, *J. Mater. Chem.*, **9**, (1999), 2675.
- [17]. A. Bensalem, G. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, *Catal. Lett.*, **18**, (1993), 165.
- [18]. Kan-Sen Chou, Kuo-Cheng Huang, *J. Nanoparticle Res.*, **3**, (2001), 127.
- [19]. A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, (1994), 75.
- [20]. K. Weissermel, H.J. Arple, in “*Industrial Organic Chemistry*”, 3 rd Ed., VCH, New York, 1997.
- [21]. B. Coughlan, M.A. Keane, *Zeolites*, **11**, (1991), 12.
- [22]. M.A. Keane, *J. Catal.*, **166**, (1997), 347.
- [23]. K.J. Yoon, M.A. Vannice, *J. Catal.*, **82**, (1983), 457.
- [24]. L. Daza, B. Pawelec, J.A. Anderson, J.L.G. Fierro, *Aool. Catal.*, **87**, (1992), 145.
- [25]. R. Burch, R. Flambard, *J. Catal.*, **85**, (1984), 16.
- [26]. A.N.R. Boss, K.R. Westerterp, *Chem. Eng. Proc.*, **32**, (1993), 1.

CHAPITRE 1
GÉNÉRALITÉS
SUR LES
NANOPARTICULES
MÉTALLIQUES

1. Généralités et intérêts des nanoparticules métalliques

La plupart des catalyseurs métalliques industriels sont à base de métaux précieux de fin de série de transition et les métaux nobles, et doivent donc présenter un rapport surface/volume aussi important que possible pour réaliser une économie d'atomes, ce qui définit les nanoparticules [1-3].

Les nanoparticules métalliques sont des matériaux dont la structure des éléments (clusters, cristallites ou molécules) a des dimensions variant de 1 à 100 nm [4]. Les termes de colloïdes et de clusters sont souvent reportés dans la littérature. Les nano clusters présentent, à l'état solide, une étroite distribution de taille (1-10nm) alors que les colloïdes en solution ont un diamètre moyen supérieur à 10 nm et une distribution de taille large [5-6]. Les colloïdes peuvent être associés à une grande diversité de composés à savoir des suspensions de polymères, les émulsions constituées de molécules amphiphiles dans l'eau ou en milieu organique et les dispersions de particules inorganiques [7]. La mise en œuvre des nanomatériaux qui peut s'accompagner des modifications importantes de la réactivité chimique qui a suscité beaucoup d'intérêts ces dernières années a porté sur les différentes méthodes de préparation des nanoparticules et leur réactivité chimique. Cette dernière est associée aux effets intrinsèques liés à la très petite taille, comme une structure non conventionnelle et des propriétés électroniques spécifiques et à la présence en grand nombre de sites de faible coordination (comme les coins et les arrêtes) [8-10].

1.1. Nanoparticule.

Une nanoparticule est constituée de plusieurs atomes métalliques de dimension nanométrique dont le diamètre varie entre 1 et 100 nm et qui peuvent être un agrégat de cristallites ou des cristallites singuliers.

1.2. Cluster.

Un cluster est un assemblage d'unités (atomes ou molécules réactives) allant jusqu'à environ 50 unités.

1.3. Colloïdes.

Le colloïde est une substance sous forme de liquide contenant des particules stables en suspension dans la gamme de taille nanométrique.

1.4. Nano-cristal.

Les nano-cristaux sont des particules solides de cristallite singulière dont la taille est de l'ordre nanométrique.

1.5. Nanomatériaux.

Les nanomatériaux sont des solides dont la dimension est en nanomètre. Ils peuvent avoir trois, deux ou une dimension selon Pomogailo [11].

2. Propriétés structurales des nanoparticules métalliques.

Les nanoparticules métalliques montrent des propriétés optiques, thermiques, chimiques et physiques considérables qui proviennent de la combinaison de la forte proportion de l'énergie élevée des atomes en surfaces qui dépendent de la taille nanométrique de l'agrégat métalliques [12]. Au fur et à mesure des grossissements des particules, des changements de structures apparaissent pour laisser le système dans l'état énergétique le plus favorable. Il faut noter que la taille correspondant à ces modifications est largement dépendante du métal considéré [13]. La synthèse des nanoparticules métalliques a connue un essor important au cours des dernières années, qui ont été motivée par des applications potentielles des ces nouveaux matériaux.

En général deux chemins de préparations des nanoparticules (**figure 1**) (top-down and bottom-up). La méthode top-down consiste à réduire les particules macroscopiques à l'échelle nanométrique par l'action du broyage mécanique. Par contre, la méthode bottom-up est basée sur la déposition des atomes en cristallites ou en agrégat à partir de solution ou de phase gazeuse en formant des particules avec des tailles définies dans des conditions expérimentales appropriées [14]. Le processus top down est utilisé pour la préparation des particules de taille inférieure à 100 nm avec une morphologie uniforme, tandis que la méthode bottom-up est meilleure pour produire des particules uniformes avec des structures, tailles et formes distinctes.

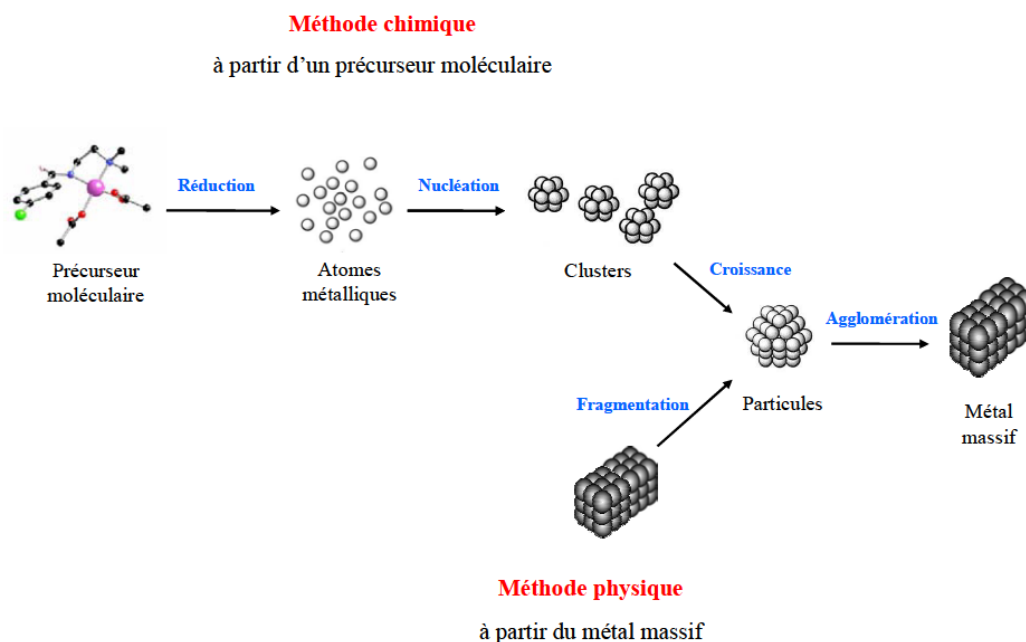


Figure.1 : Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques. [15]

3. Méthode de synthèse des nanoparticules.

La synthèse des nanoparticules est réalisée par diverses méthodes

3.1. Synthèse photochimique.

La synthèse de nanoparticules métalliques par photochimie est normalement obtenue par la photoréduction directe d'un précurseur métallique (sel métallique, complexe chimique) ou par la réduction des ions métalliques par l'entremise d'un agent chimique photosensible générant des radicaux libres en solution (**figure 2**) [16-17]. Les radiations ionisantes sont généralement produites par des générateurs de rayons X ou de rayons gamma. Un des avantages majeurs de cette technique est la possibilité de créer un grand nombre d'atomes de façon homogène et instantanée durant l'irradiation. Cette condition permet de faire la synthèse de nanoparticules avec des distributions de tailles faibles (généralement inférieure à 15%) de manière localisée avec une très haute résolution spatiale [17].

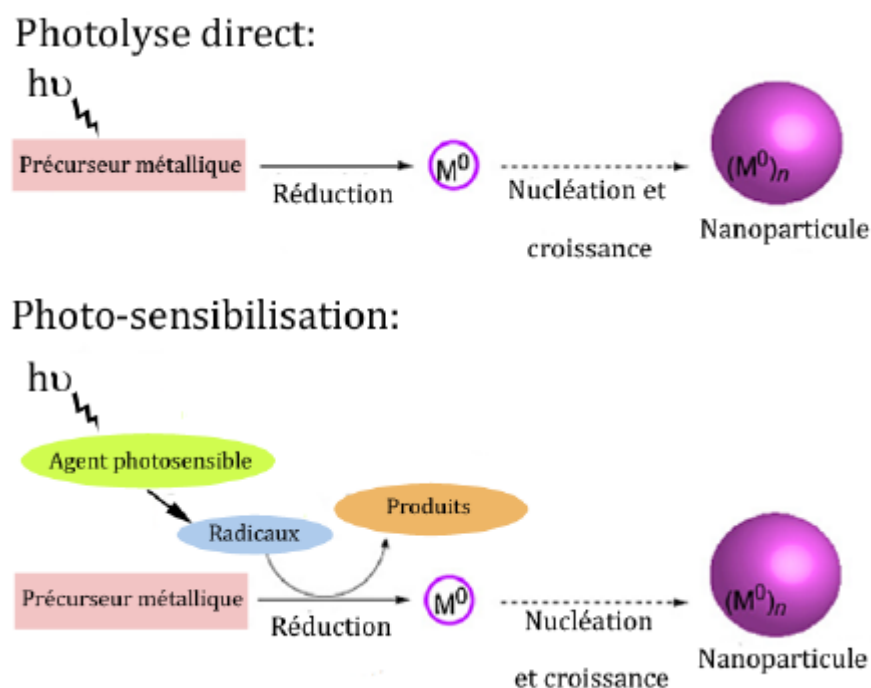


Figure.2 : Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par photochimie [16].

Ceci provient du fait que le processus de photoréduction et de synthèse des agents réducteurs peut être contrôlé de façon in-situ par la variation des paramètres d'irradiation. Cette méthode est aussi très propre et très versatile, puisqu'elle permet la synthèse de nanoparticules directement dans des milieux comme des émulsions, des micelles, des films polymériques, des verres, des cellules, etc.

3.2. Synthèse électrochimique.

Le procédé est généralement séparé en 6 étapes élémentaires décrites ci-dessous et représentées à la **figure 3**:

1. Dissolution oxydative de l'anode sacrificielle;
2. Migration des ions métalliques vers la cathode;
3. Formation d'atome métallique zéro valent par réduction à la cathode;
4. Formation de particules métalliques par nucléation et croissance;
5. Arrêt de la croissance et stabilisation des particules par les agents stabilisants;
6. Précipitation des colloïdes.

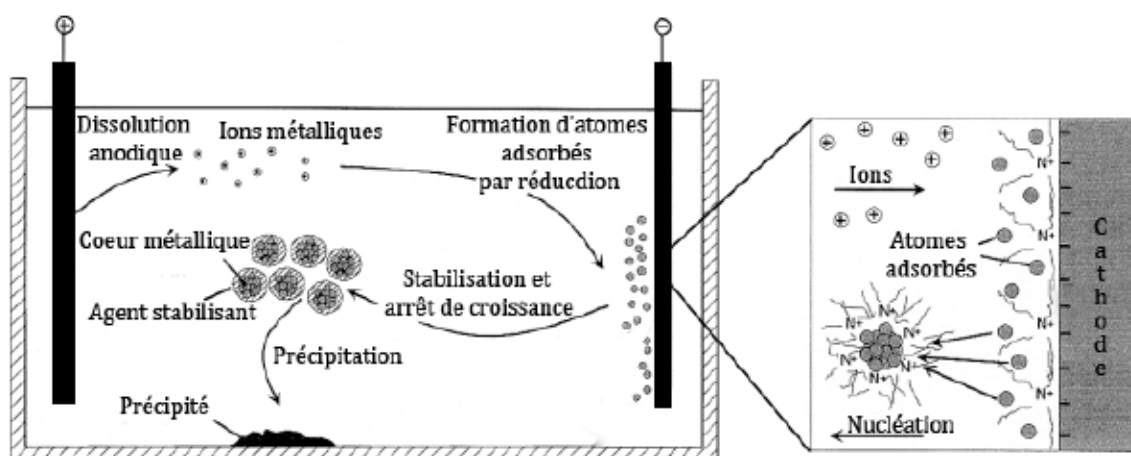


Figure.3 : Étapes impliquées lors de la synthèse de nanoparticules par électrochimie [18].

Ce procédé comporte plusieurs avantages. Premièrement, il permet la synthèse de nanomatériaux à l'échelle de plusieurs centaines de milligrammes avec un rendement dépassant les 95 %. Par ailleurs, cette approche ne requiert pas l'utilisation d'agents réducteurs qui mènent à la formation de sous-produits de réaction. Les particules peuvent aussi être très facilement isolées, puisqu'elles précipitent normalement une fois formées. De plus, la taille des nanostructures produites est généralement contrôlée par un ensemble de facteurs tels que l'intensité du courant, la distance entre les électrodes, le temps de réaction, la température et la polarité du solvant [19].

3.3. Synthèse sono-chimique.

La sono-chimie est l'étude des réactions chimiques produites par l'utilisation d'ondes ultrasoniques (20 kHz - 10 MHz) [20-23]. Dans un schéma classique, un liquide est irradié par une onde ultrasonore de grande intensité, ce qui produit une bulle de cavitation acoustique qui est responsable des effets sonochimiques observés. Durant la cavitation, l'effondrement de la bulle engendre un échauffement local et une augmentation de pression très intense et de très courte durée. Ces points chauds peuvent atteindre des températures supérieures à 5000 K et des pressions de l'ordre de 1000 atmosphères, ce qui permet certaines réactions chimiques observées seulement à très haute énergie [24].

3.4. Synthèse par réduction chimique.

De par sa simplicité, la synthèse de nanoparticules par réduction chimique est la technique la plus utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques

[18- 25]. De plus, parmi toutes les techniques de synthèse, elle offre probablement le meilleur contrôle de taille, de forme et la meilleure versatilité [26-27]. Elle repose principalement sur l'utilisation de trois composants, soit (i) un précurseur métallique, (ii) un agent réducteur et (iii) un agent stabilisant. L'agent réducteur pourvoit les électrons nécessaires à la transformation chimique des précurseurs métalliques ($M^{n+}X$) en atome métallique (M^0). On dit donc que l'agent réducteur s'oxyde (puisque'il donne ses électrons) et réduit le précurseur métallique (puisque ce dernier reçoit les électrons). Par ailleurs, comme le montre la **figure 4**, le processus de réduction peut se faire en solution ou être catalysé à la surface de noyaux préexistants. Pour la grande partie des métaux (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru), le précurseur est normalement un sel métallique [15,28]. Pour les autres métaux de transition (Ni, Fe, Co, Cu), les précurseurs utilisés sont généralement des organométalliques ou des acétates. La synthèse de ces derniers se fait principalement par coprécipitation, par microémulsion, par réduction borohydrure, par hydrothermie et par décomposition thermique [29-33].

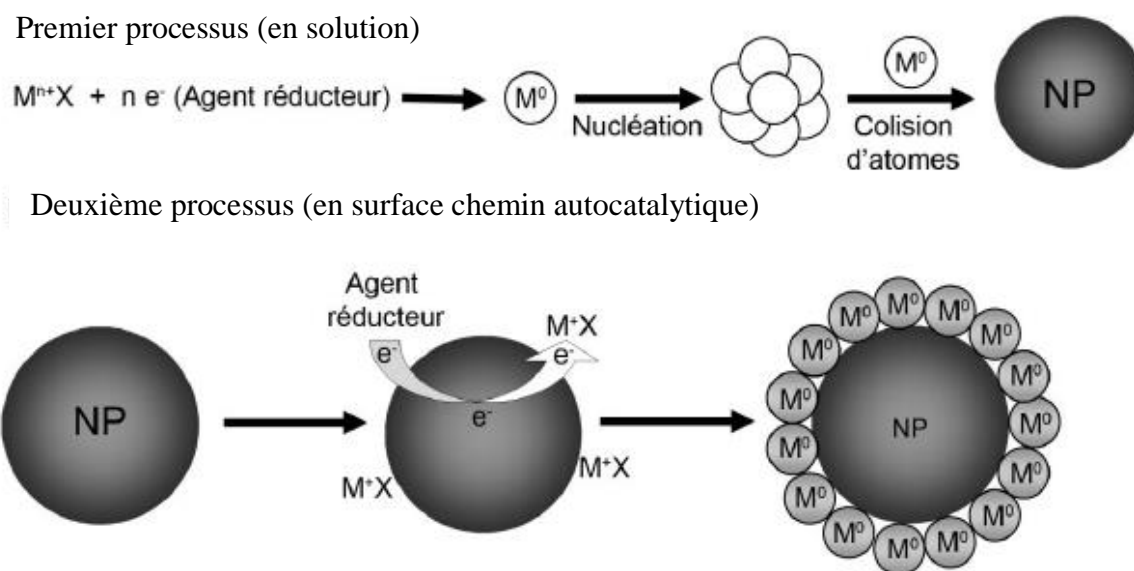


Figure.4 : Processus de synthèse des nanoparticules par réduction chimique

La force principale de cette technique provient notamment du nombre imposant d'agents réducteurs disponibles qui permettent un contrôle très précis du taux de réduction des ions métalliques et donc des processus de nucléation et de croissance par le contrôle de la saturation. En fonction du système étudié, il est nécessaire de comparer les méthodes de réduction afin de déterminer les plus appropriées. Généralement, plus l'agent réducteur est

fort, plus petites sont les nanoparticules. Il existe un grand nombre d'agents réducteurs, les plus couramment utilisés sont classés par ordre croissant de leur pouvoir réducteur :

a) Réduction par les alcools.

Le chauffage de solutions alcooliques ou d'un mélange eau-alcool contenant des ions ou des complexes conduit à la réduction de ces espèces et ainsi à la formation de nanoparticules. La réduction s'effectue par l'atome d'hydrogène de la fonction alcool. Ils peuvent jouer à la fois le rôle de réducteur et celui de solvant.

Le principal avantage de cette méthode est la simplicité de sa mise en œuvre ; l'utilisation d'un montage à reflux permet de garder la température constante et d'assurer un mélange homogène entre la solution et la phase vapeur dégagée. D'autre part, les particules synthétisées possèdent une distribution en taille homogène du fait de la présence de stabilisant.

Un processus similaire est utilisé pour la synthèse de nanoparticules d'éléments de transition légers : il s'agit du procédé «polyol», dans lequel des polyols, comme l'éthylène glycol, sont utilisés comme solvant et agent réducteur. En effet, ces solvants ont un point d'ébullition très haut, ce qui rend possible la réduction de métaux de transition légers comme le cuivre et le nickel. Ainsi, des nanoparticules bimétalliques de palladium-cuivre [34] et palladium-nickel [35] stabilisées par du poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) ont été obtenues avec le procédé polyol.

b) Réduction par le monoxyde de carbone

Le mécanisme de réduction par le monoxyde de carbone n'est pas encore bien développé. Le monoxyde de carbone (CO) joue le rôle de réducteur pour former des nanoparticules mais il joue aussi le rôle de stabilisant. Par cette méthode, des nanoparticules de ruthénium, de palladium de platine en présence de cellulose [36], des nanoparticules de platine et de palladium stabilisées par du CO ou triphénylphosphines [37] et des nanoparticules de palladium stabilisées par du polyéthylène glycol et du polyéthylène imine [38] ont été synthétisées.

c) Réduction par l'hydrogène

L'introduction d'hydrogène (H₂) dans une solution est une autre méthode de réduction propre (absence de sous-produit). Des nanoparticules de palladium stabilisées par de la

phénanthroline [39], du poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) [40], du polyglycérol hyperbranché [41], des citrates [42], ou des dérivés de cellulose [43] sont quelques exemples de colloïdes obtenus. La réduction par hydrogène peut se faire également directement dans un liquide ionique pour obtenir des nanoparticules fonctionnalisées pour la catalyse comme par exemple de l'iridium [44-45], du rhodium [45] ou du palladium [46] dans du BMIMPF₆.

d) Réduction par les citrates et l'hydrazine

Les citrates et l'hydrazine sont des réducteurs célèbres pour les ions métalliques. La première utilisation du citrate de sodium pour la synthèse de colloïdes d'or a été publiée en 1951 par Turkevitch et col. [47]. La réduction par les citrates de AuCl₄⁻ pour former des nanoparticules d'or d'environ 20 nm est l'une des méthodes les plus employées [48]. L'ion citrate agit à la fois comme réducteur et agent de stabilisation des particules formées, en s'adsorbant à la surface des particules. Le citrate a donc une grande importance dans la formation du colloïde, sa concentration et sa vitesse d'addition étant les paramètres clés de la synthèse.

L'hydrazine (N₂H₄) peut être utilisée pour les préparations de nanoparticules stabilisées par des isocyanures. Comme l'hydrazine est oxydée en N₂ pendant la réduction, N₂H₄ est considéré comme étant un réducteur « propre ». Elle est souvent utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'éléments de transitions légers, tel que nickel, cuivre, palladium, argent ...etc. [49-53].

e) Réduction par les borohydrures

Les borohydrures de métaux (MBH₄), le diborane (B₂H₆) ou autres borohydrures sont de très forts réducteurs et par conséquent de bons candidats pour réduire les ions ou complexes métalliques. Plus particulièrement, les borohydrures de lithium, sodium ou potassium sont considérés comme de l'hydrogène en poudre car ils libèrent de l'hydrogène au contact de l'eau. Il est cependant très difficile de contrôler la taille des nanoparticules du fait de la cinétique de réaction très importante. Des nanoparticules peuvent être obtenues par la réduction de PdCl₄ en présence de différents thiols [54-55]. Des nanoparticules de fer et de fer-palladium en présence de poly (acide acrylique) [56], d'argent, d'or, de platine et de palladium stabilisées par du chitosane [57] ont également été synthétisées par réduction avec NaBH₄. Pour être complet, nous pouvons également citer l'acide ascorbique qui ne permet pas la nucléation de nouveaux noyaux en solution. Cette caractéristique a ouvert la voie à la

synthèse d'un grand nombre de structures complexes comme des cœurs-couronnes et une vaste gamme de nanostructures anisotropes. Malheureusement, cette force est aussi la faiblesse de cette approche. En effet, l'utilisation de certains agents réducteurs mène à la formation de sous-produits de réaction qui sont très difficilement purifiés et qui peuvent nuire pour certaines applications. Par exemple, l'utilisation de borohydrure de sodium crée certains borures métalliques qui se retrouvent avec les nanoparticules en solution [58-59]. De plus, leur utilisation peut parfois conduire à une contamination de la surface par des ions, lesquels réduisent l'activité de la surface et diminuent l'efficacité de bio-conjugaison [60-61].

Les agents stabilisants sont tout aussi diversifiés et incluent notamment les sels ioniques, les surfactants, les polymères, les dendrimères, des biomolécules ainsi qu'un ensemble de ligands comportant un groupe fonctionnel comme des phosphines, des thiols, des amines ou un acide carboxylique. En plus de protéger les colloïdes de la coalescence et de l'agglomération, ces agents chimiques définissent la solubilité des nanoparticules et confèrent une fonction à la surface des nanoparticules. Dans bien des cas cependant, les agents stabilisants utilisés lors de la synthèse sont différents que ceux utilisés dans les applications biologiques. Par conséquent, des méthodes de purification longues et complexes ou l'ajout de surfactant sont souvent nécessaires pour permettre les étapes de fonctionnalisation subséquentes [62-63]. C'est d'ailleurs pourquoi plusieurs protocoles d'échange de ligands [64-68] et de «click-chemistry» [69-71] ont été développés.

La synthèse par réduction offre aussi un contrôle de la composition et de la forme très impressionnant. Par exemple, la réduction simultanée de deux sels métalliques permet d'obtenir des alliages tels que le Au/Ag [72-73]. La synthèse d'alliages homogènes est cependant limitée aux matériaux possédant des dynamiques de réduction, des énergies de surface et des paramètres cristallins similaires [74-75]. La synthèse de cœur-couronne bimétallique a aussi été démontrée pour des systèmes tels que Au/Ag [76-78], Au/Pt [79], Au/Pd [80-82], Au/Co [83], etc. De façon similaire, un vaste éventail de cœurs-couronnes métal-semi-conducteur ont aussi été produits [84-89]. Parmi ceux-ci, le plus populaire est probablement le cœur-couronne de Au/SiO₂ développé par le laboratoire de Halas et composé d'un coeur de silice (100-200 nm) et d'une couronne d'or (5-20 nm) [90]. Par ailleurs, la synthèse de nanoparticules anisotropes (nano-bâton, tétrapode, cube, etc.) est aussi possible par l'ajout d'additifs chimiques dirigeant la structure [91-93]. De façon générale, toutes ces structures complexes sont réalisées en réduisant le sel métallique sur la surface de noyaux déjà formés (« seed-mediated growth »). L'astuce ici est de promouvoir la croissance par le

chemin auto-catalytique en utilisant un agent réducteur faible à basse concentration qui ne permet pas la réduction du sel métallique directement en solution. Les noyaux métalliques agissant comme des réservoirs d'électrons, ils servent d'agents de médiation au transfert électronique entre l'agent réducteur et le sel métallique adsorbé en surface et catalysent ainsi la réaction de réduction [94-95]. Finalement, la fabrication de coquille métallique a aussi été démontrée par un processus de remplacement galvanométrique utilisant une structure sacrificielle [93,96-97].

Tableau.1 : Les agents réducteurs et des conditions de réaction en préparation des particules métalliques [97].

Espèces métalliques	Agent réducteur	Conditions	Vitesse de réaction
Au^{3+} , Au^+ , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Rh^{3+} , Hg^{2+} , Ir^{3+}	Organic acids, alcohols, polyols, sugars, aldehydes, N_2H_4 , boranes, NaBH_4 , H_2SO_3 , H_3PO_2	298-343 K	modérée ou rapide
Cu^{2+} , Re^{3+} , Ru^{3+}	Polyols, sugars, N_2H_4 , aldehyds	343-393 K	modéré ou lent
Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mo^{3+} , In^{3+} , Sn^{2+} , W^{6+}	Polyols, N_2H_4 , NaBH_4 , boranes	298-433 K	modéré ou lent
Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ta^{5+} , V^{2+}	NaBH_4 , boranes	T,P » ambient	Lent

4. Modes de stabilisation

La stabilité des particules en solution résulte d'un équilibre entre les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. En l'absence de ces forces répulsives opposées aux forces de Van der Waals, les colloïdes s'agrègent pour donner le métal massif. Il existe trois types de stabilisation des nanoparticules:

- 1) la stabilisation électrostatique par des anions et des cations adsorbés à la surface.
- 2) la stabilisation stérique par de larges molécules encombrées comme les polymères ou les ligands.
- 3) la stabilisation électrostérique combinant les effets stériques et électrostatiques [7,99].

4.1. Stabilisation électrostatique

Des ions adsorbés à la surface métallique tels que les halogénures, les carboxylates ou les poly-oxo-anions en solution aqueuse et leurs contre-anions respectifs, forment une double couche ionique autour de la particule à l'origine d'une stabilisation électrostatique (**Figure 5**). Il se crée ainsi une répulsion coulombienne entre les clusters métalliques. Si le potentiel électrique associé est suffisamment grand, alors la répulsion électrostatique empêche l'agglomération des particules. Cependant, ce mode de stabilisation est influencé par la force ionique ou thermique pouvant entraîner un changement de la double couche ionique [7].

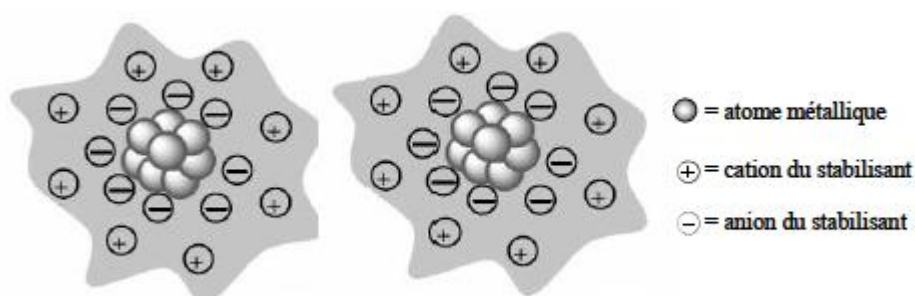


Figure.5 : Représentation schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules [97].

Les méthodes de synthèse des particules stabilisées de façon électrostatique utilisent principalement des sels comme agents stabilisants et plus récemment des liquides ioniques ont été largement utilisés [99-100]. Reetz a synthétisé des particules de Pd, de 3 nm de diamètre moyen, et des particules bimétalliques de Pd/Ni par une voie électrochimique en présence des sels de bromures de tétrabutylammonium [101]. Ces suspensions colloïdales montrent de très bonnes activités dans la réaction de couplage C-C de Heck entre l'iodobenzène et l'acrylate de butyle.

4.2. Stabilisation stérique

L'adsorption de macromolécules, comme les polymères, les oligomères ou les dendrimères, à la surface des particules forme une couche protectrice (**Figure 6**). Cette dernière empêche l'agglomération des particules de deux manières différentes:

1) le mouvement est restreint dans l'espace inter-particule causant une diminution de l'entropie et une augmentation de l'énergie libre.

2) la forte concentration d'agents stabilisants dans cet espace empêche les deux couches de s'interpénétrer [102].

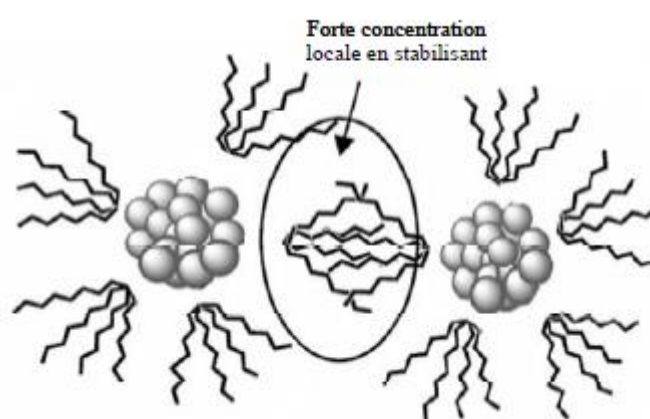
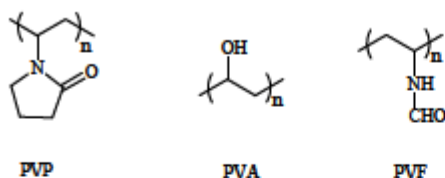


Figure.6 : Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules [97].

Les polymères fréquemment rencontrés et utilisés pour créer une barrière stérique entre les particules sont le poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), le poly(vinylalcool) (PVA), le poly(vinyléther) (PVE) ou les cyclodextrines (**Figure 7**) [103-106].

Des nanoparticules de Pd, Pt et Rh ont été stabilisées par de nouveaux polymères fonctionnalisés du Gantrez ou poly(méthyl vinyl étherco-anhydride maléïque), polymère commercial [107]. Aussi, les dendrimères [108-109] macromolécules possédant une architecture tridimensionnelle branchée, sont également proposés pour la stabilisation ou l'encapsulation des nanoclusters. Les principaux dendrimères décrits dans la littérature sont le poly(propylène imine) (PPI) et le poly (amido-amine) (PAMAM) (**Figure 6**).

Polymères



Dendrimères

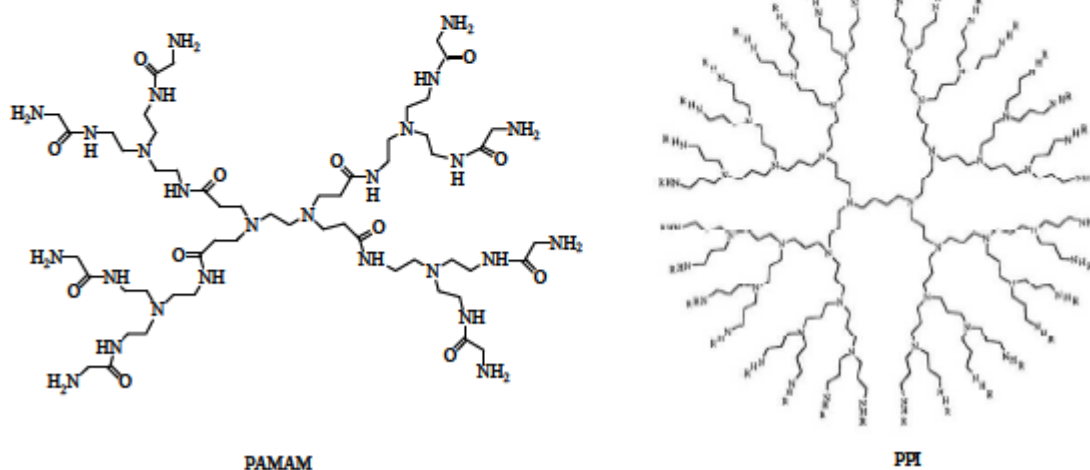


Figure.7 : Structures classiques de polymères et dendrimères [14].

Le terme de stabilisation stérique peut être également utilisé pour décrire la formation et la stabilisation de colloïdes métalliques par des ligands organiques du fait de leurs propriétés de coordination vis-à-vis des métaux. Les ligands couramment employés sont les phosphines [110-111], les thiols [112], les amines [113], les oxazolines [114] ou plus récemment des dérivés du norbornène [115]. Le choix du ligand dépend de l'application pour laquelle sont destinées les particules. Pour des applications catalytiques, les molécules organiques ne doivent pas être introduites en trop large excès afin de ne pas bloquer complètement les sites actifs de la surface métallique. Aussi, les ligands thiols, en raison de l'importante affinité du soufre avec les métaux de transition, en particulier avec les métaux de la droite du tableau périodique, peuvent devenir des poisons pour les systèmes catalytiques.

4.3. Stabilisation électrosterique

Cette approche permet de combiner les effets stériques et électrostatiques pour éviter l'agrégation des particules en solution. Ce mode de stabilisation a été proposé par le groupe de Finke pour la préparation de clusters de rhodium et d'iridium en présence de composés tels

que les $(\text{NBu}_4)_9(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})$ présentant un cation ammonium encombré et un polyoxoanion (**Figure 8**) [11].

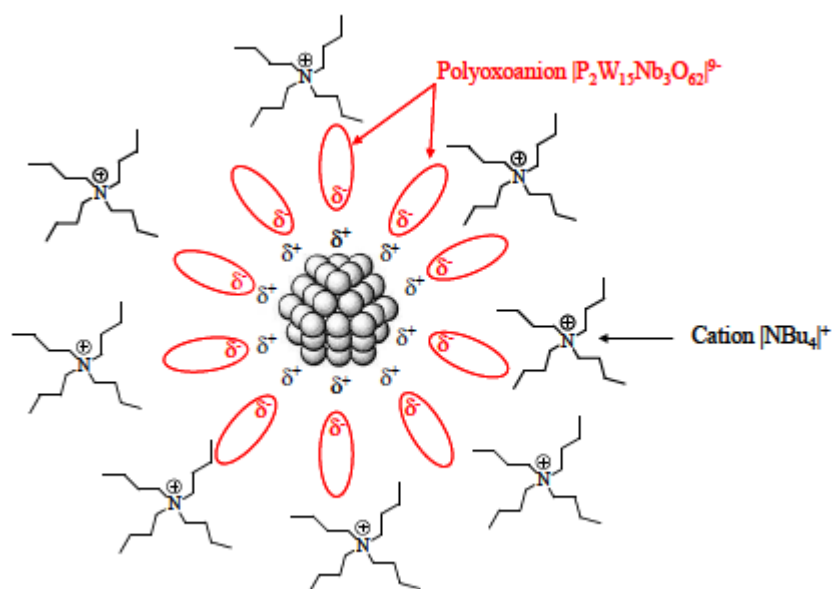


Figure.8 : Représentation schématique de nanoparticules (Rh, Ir) stabilisées par le polyoxoanion $(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})^{9-}$ [14].

L'autre alternative est l'utilisation de surfactants ioniques ou tensioactifs [117]. Ces molécules possèdent un groupement polaire générant une répulsion électrostatique et une longue chaîne latérale lipophile créant une stabilisation stérique. Les surfactants les plus reportés dans la littérature sont les halogénures de tétra-alkyl-ammonium, NR_4X . Reetz et col. décrivent une méthode de synthèse permettant de contrôler la taille et la forme de colloïdes de palladium et de nickel en présence de tétra-*n*-octylammonium possédant différents contre-anions, comme l'acétate, le carboxylate, le glycolate, le lactate, le tartrate, le gluconate [118-120]. Aussi, le groupe de Patin utilise des bromures d'hydroxyalkylammonium pour la préparation de particules de Rh en solution aqueuse [121]. Les résultats indiquent que la stabilisation électrostatique n'est efficace qu'avec des surfactants comportant au minimum 16 atomes de carbones dans leur chaîne hydrophobe.

5. Applications des nanoparticules métalliques en catalyse

Une des principales applications des nanoparticules métalliques reste la catalyse [121-122]. Ces nanomatériaux solubles en milieu aqueux ou organiques présentent une réactivité de surface leur attribuant des propriétés intermédiaires entre les catalyseurs hétérogènes et

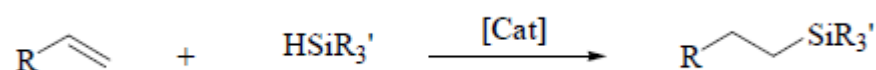
homogènes. De plus, leur petite taille comprise entre 1 et 10 nm leur confère une surface spécifique très importante et donc potentiellement un nombre de sites actifs élevé disponibles pour la transformation de substrats [101,123]. Leur haute sélectivité peut être modulée par le choix des agents stabilisants présents à leur surface. Aussi, au cours de ces dernières années, les particules de métaux de transition ont connu un intérêt grandissant qui met en évidence la nécessité de contrôler leur taille, leur forme, leur organisation et la nature des espèces chimiques à leur surface [101]. Pour cela, des critères permettant de distinguer les nano-clusters par rapport aux colloïdes traditionnels ont été proposés par Finke [6]. Ces particules sont généralement:

- 1) de taille comprise entre 1 et 10 nm,
- 2) isolables et redissolvables,
- 3) solubles dans les solvants organiques ou aqueux,
- 4) de composition en surface bien définie.

De plus, leurs distributions de taille sont étroites, leurs surfaces « propres » et leurs synthèses reproductibles ainsi que leurs comportements catalytiques. Les nanoparticules préformées et dispersées dans un milieu liquide ont été utilisées dans un très grand nombre de réactions telles que l'hydrosilylation [123-124], l'oxydation [7,15] et l'hydrogénation d'oléfines [125-126]. Néanmoins, ces catalyseurs ont prouvé aussi être efficaces dans les réactions de couplage C-C75 et d'hydrogénation d'arènes [15,127].

5.1 Hydrosilylation

La réaction d'hydrosilylation est une voie très importante dans la préparation des silicones, polymères retrouvés dans une grande variété de matériaux de la vie courante comme par exemple les colles, les matières plastiques, les additifs anti-moussants pour les lessives et les cosmétiques et les matériels médicaux.

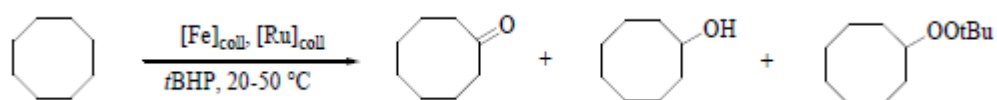


5.2 Oxydation

Par comparaison avec d'autres processus catalytiques, peu d'exemples de réactions d'oxydation catalysées par des nanoparticules de métaux de transition sont décrits dans la littérature.

5.2.1 Oxydation du cyclo-octane

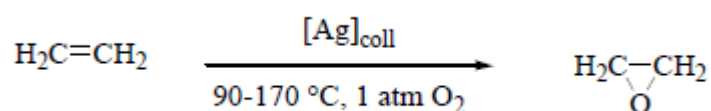
La réaction d'oxydation du cyclo-octane par le *tert*-butylhydroperoxyde (tBHP) catalysée par des colloïdes de Fe et de Ru a été étudiée [128-129].



Différentes conditions expérimentales sont utilisées, soit des particules de fer stabilisées dans des micelles inverses soit des particules de Ru dispersées en milieu biphasique eau/solvant organique. Le cyclo-octane forme la phase organique alors que les clusters de ruthénium sont présents dans la phase aqueuse. Le cyclo-octanol et la cyclo-octanone sont les produits majoritairement obtenus. Dans le cas du système biphasique, le catalyseur est facilement recyclé et réutilisé plusieurs fois sans perte significative de son activité.

5.2.2 Oxydation de l'éthène

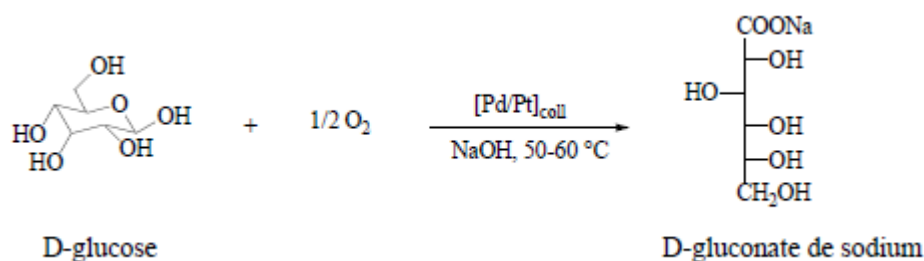
Le groupe de Toshima utilisent des particules d'Ag stabilisées par le PVP ou le polyacrylate de sodium pour l'oxydation de l'éthène [128,130-132].



Les colloïdes d'argent stabilisés par le polyacrylate de sodium présentent une meilleure stabilité thermique à l'origine de leur meilleure activité dans la réaction d'oxydation à 170 °C sous atmosphère d'oxygène et d'éthène. Par ailleurs, l'addition d'ions métalliques de césium(I) ou de rhénium (VII) comme additifs augmente l'activité des catalyseurs.

5.2.3 Oxydation du glucose

La réaction d'oxydation du glucose est principalement réalisée par voie enzymatique afin d'obtenir le D-gluconate de sodium, composé largement présent dans les additifs et les surfaces métalliques.



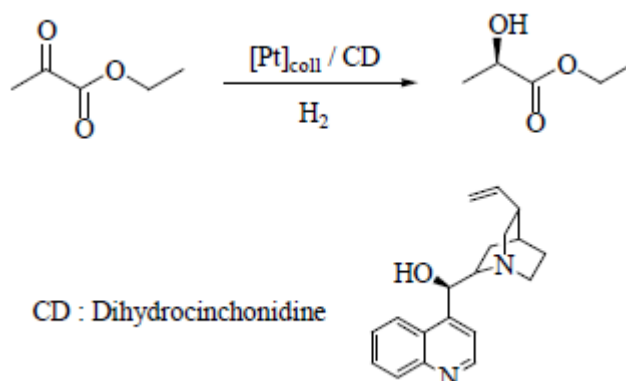
Le groupe de Bönnemann a étudié cette réaction en utilisant des colloïdes bimétalliques de Pd/Pt adsorbés sur du charbon [133]. Ces particules sont synthétisées par co-réduction de sels tels que PdCl₂ et PtCl₂ en présence d'halogénure de tétra-alkyl-ammonium comme agent stabilisant et sont immobilisées sur charbon. Des études comparatives montrent de meilleures activité et sélectivité du catalyseur par rapport au catalyseur de Degussa (Pd/Pt sur charbon). Une sélectivité en D-gluconate de sodium de 99.8% est obtenue après 4 h de réaction à 50°C. Les auteurs proposent l'effet positif du surfactant ionique présent à la surface des particules bimétalliques qui empêche un empoisonnement de la surface et qui augmente ainsi l'activité catalytique. Aussi, cette meilleure stabilité du catalyseur permet de le récupérer par filtration et de le réutiliser jusqu'à 11 fois sans une diminution significative de leur activité.

5.3 Hydrogénation

5.3.1 Hydrogénation des oléfines

La réaction d'hydrogénation des alcènes catalysée par des nanoparticules de métaux de transition est largement décrite dans la littérature. De nombreuses oléfines sont répertoriées telles que les alcènes aliphatiques et cycliques, les diènes aliphatiques et cycliques, les alcools allyliques...etc. Un exemple de réaction d'hydrogénation énantiosélective catalysée par des nanoparticules a été décrit simultanément et indépendamment par les groupes de Bönnemann

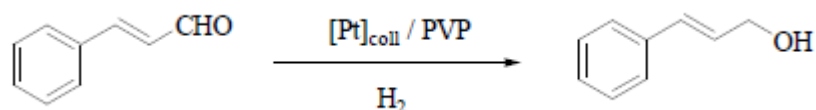
et de Bradley. Il s'agit de la réduction du pyruvate d'éthyle catalysée par des nanoparticules de Pt [133-134].



Bönnemann et col. Utilisent des colloïdes de Pt en présence d'un ligand chiral, la dihydrocinchonidine. Les clusters sont synthétisés par réduction du précurseur PtCl_4 à l'acide formique en présence d'agent stabilisant. Les résultats montrent que l'activité et la sélectivité du catalyseur sont indépendantes de la taille des particules. De très bons excès énantiomériques vers la formation du (*R*)-éthyllactate sont obtenus (75-85%). Aussi, des études comparatives réalisées avec des catalyseurs de Pt supportés sur alumine indiquent une meilleure sélectivité (> 90%) mais le système colloïdal est plus actif.

Dans le cas des études réalisées par Bradley, les colloïdes de Pt sont préparés à partir du complexe H_2PtCl_6 dans le méthanol et sont protégés par le PVP puis modifiés par la dihydrocinchonidine. Les résultats catalytiques ne sont pas reproductibles d'un point de vue cinétique. Les auteurs suggèrent que la présence d'acide chlorhydrique et de formaldéhyde formés au cours de la préparation des particules est à l'origine des variations de la vitesse d'hydrogénation. Après une purification des clusters de Pt par dialyse, les vitesses de consommation de l'hydrogène sont augmentées et parfaitement reproductibles. Cependant, une baisse de l'énantio-sélectivité est aussi observée. Des excès énantiomériques moyens de 43% et de 33% vers la formation du (*R*)-éthyllactate sont obtenus respectivement avant et après la dialyse des catalyseurs.

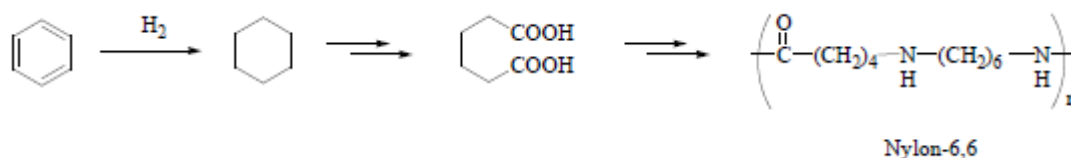
La réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde est un autre exemple de réaction d'hydrogénation d'alcène reporté dans la littérature [134].



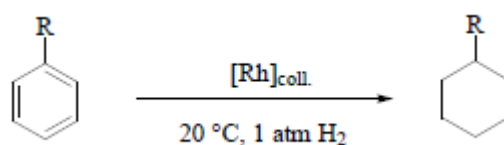
Il est intéressant de noter que deux réactions parallèles peuvent avoir lieu; l'hydrogénation de la double liaison de l'alcène sans réduction de la liaison CO de la fonction aldéhyde et inversement. Les particules de Pt stabilisées par le polymère PVP permettent d'obtenir une conversion de 38% du cinnamaldéhyde et une sélectivité de 12% en alcool de cinnamyle. Le groupe de Kadana décrit l'hydrogénation de différentes oléfines par des particules de Pd encapsulées dans des dendrimères de type PPI fonctionnalisés par des groupements triéthoxybenzylamide terminaux. Ces catalyseurs, de taille comprise entre 2 et 3 nm, sont synthétisés par réduction chimique au KBH₄ d'ions Pd²⁺. Les résultats montrent que la vitesse d'hydrogénation des substrats diminue lorsque la génération des dendrimères augmente. De plus, pour les colloïdes de Pd encapsulés dans des dendrimères de cinquième génération, la vitesse de la réaction diminue en fonction de la taille du diène à savoir dans l'ordre, le cyclopentadiène, le cyclohexadiène et le cyclooctadiène. De la même manière, la réduction du méthylacrylate est plus rapide que celle du *tert*-butylacrylate et celle de l'alcool allylique est plus rapide que celle du 2-méthyl-3-buten-2-ol. Par ailleurs, des expériences réalisées en présence des deux substrats, le 3-cyclohexène-1-méthanol et la *N*-méthyl-3-cyclohexène-1-carboxamide, montrent des sélectivités totales vers la formation du produit de réduction des oléfines. Des études spectroscopiques RMN ¹H et infrarouge mettent en évidence la formation de liaisons hydrogène entre le groupement hydroxyle du 3-cyclohexène-1-méthanol et les groupements amino situés à l'intérieur des dendrimères. Ainsi, les catalyseurs agissent comme des nanoréacteurs présentant une spécificité vis-à-vis des substrats apparentée à la reconnaissance moléculaire des enzymes.

5.3.2 Hydrogénation des arènes

L'hydrogénation des composés aromatiques et plus particulièrement du benzène et de ses dérivés correspond à un procédé industriel catalytique très important. En effet, le cyclohexane, produit de réduction totale du benzène, est la molécule de base pour la synthèse de l'acide adipique intervenant dans la production du Nylon-6,6 [135].

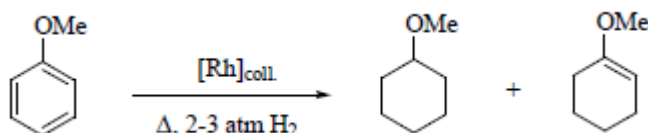


Aussi, l'hydrogénation partielle du benzène en cyclohexène est d'un grand intérêt. Ce composé est très utilisé comme intermédiaire clé pour la synthèse de composés organiques à haute valeur ajoutée tels que le cyclohexanol ou la cyclohexanone via des réactions d'oxydation [136]. Des systèmes catalytiques hétérogènes de Rh et de Ru mais aussi des catalyseurs homogènes comportant des phosphines sont généralement utilisés dans les procédés de réduction sélective. L'un des premiers exemples de la littérature, concernant l'hydrogénation totale des arènes catalysée par des suspensions colloïdales, est reporté par le groupe de Patin. Des nanoparticules de Rh, préparées par réduction du précurseur $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par le NaBH_4 en milieu aqueux et stabilisées par des sels de bromure d'hydroxyalkylammonium, ont été employées dans l'hydrogénation des dérivés du benzène. Les expériences sont réalisées en milieu biphasique eau/solvant organique afin de récupérer et de réutiliser le catalyseur.



Dans tous les cas, les produits d'hydrogénation totale du substrat, à savoir le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le cumène, l'anisole ou le benzoate d'éthyle, sont obtenus. Aussi, les effets électroniques des groupements portés par les dérivés benzéniques sur l'activité catalytique ont été étudiés. Les résultats indiquent que les groupements électro-attracteurs diminuent la vitesse de réaction. Les auteurs proposent que les substituant électro-donneurs soient préférentiellement adsorbés à la surface des nanoparticules favorisant ainsi l'hydrogénation. Par ailleurs, ces systèmes catalytiques peuvent être réutilisés jusqu'à 4 fois sans perte significative de leur activité démontrant ainsi la stabilité des particules en milieu aqueux. Ce même groupe de recherche a développé un système catalytique similaire stabilisé par des sels de *N,N*-diméthyl-*N*-cétyl-*N*-(2-hydroéthyl)ammonium comportant différents anions (Br , Cl , I , CH_3SO_3 , BF_4). Des résultats significatifs ont été obtenus dans la réaction

d'hydrogénation de l'anisole en milieu biphasique et une étude comparative avec le catalyseur hétérogène classique, Rh/C, montre une meilleure activité du système colloïdal. Quelques années plus tard, Finke et al. ont testés des nanoparticules de Rh générées *in-situ* par réduction du polyoxoanion $(\text{NBu}_4)_5\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\cdot\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$ dans l'hydrogénation de l'anisole) [137].



L'anisole est converti majoritairement en méthoxycyclohexane (91%) et en méthoxycyclohexène (8%). La sélectivité vers le méthoxycyclohexène est améliorée sous des conditions plus douces de réaction. Un rendement maximal de 30% est obtenu à 41% de conversion du substrat. Néanmoins, le système catalytique est complètement désactivé après une heure de réaction bien que la taille des nanoparticules ne soit pas modifiée. Il a également été démontré que l'addition d'eau ou d'acide HBF_4 dans le mélange réactionnel permet d'augmenter l'activité de la suspension colloïdale de Rh. Les auteurs proposent qu'une protonation du polyoxoanion entraîne la suppression des interactions entre le polyoxoanion et les particules. Le nombre de sites actifs augmente au détriment de la stabilité des colloïdes. De plus, des expériences comparatives réalisées avec le catalyseur hétérogène commercial Rh/ Al_2O_3 , indiquent que le système colloïdal est dix fois plus actif dans la réaction d'hydrogénation de l'anisole et cinq fois plus sélectif vers le produit de réduction partielle. D'autre part, des particules d'Ir et de Rh, dispersées en milieu liquide ionique $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$, ont été utilisées dans l'hydrogénation du benzène et de ses dérivés. Ces catalyseurs sont synthétisés par décomposition du complexe $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ ou du sel RhCl_3 , sous 4 atm d'hydrogène à 75°C dans le $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$. Les particules d'iridium peuvent être réutilisées jusqu'à sept fois sans une perte d'activité pour la réduction du benzène alors que les particules de rhodium s'agglomèrent après hydrogénation. Aussi, la réduction d'arènes substituées comme l'anisole, le toluène, l'acétophénone catalysée par les colloïdes d'Ir est concomitante avec l'hydrogénolyse de la liaison C-O suggérant le comportement hétérogène des espèces actives. Dupont et al. décrivent aussi l'utilisation de nanoclusters de Ru stabilisés en milieu liquide ionique ($[\text{BMI}][\text{PF}_6]$, $[\text{BMI}][\text{BF}_4]$ ou $[\text{BMI}][\text{OTf}]$) dans la réaction d'hydrogénation partielle du benzène en cyclohexène) [138]. La sélectivité de la réaction est ici contrôlée par la différence de solubilité des substrats et des produits d'hydrogénation dans le $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$. En

effet, le diagramme de phase tertiaire benzène/cyclohexène/[BMI][PF₆] indique un maximum de 1% en concentration de cyclohexène soluble dans le liquide ionique lorsque 4% de benzène est présent dans cette même phase. Le cyclohexène peut ainsi être extrait au cours de la réaction. Une sélectivité maximale de 39% en cyclohexène est obtenue à très faible conversion du substrat. Ces résultats représentent un rare exemple d'hydrogénation partielle du benzène par des particules de métaux de transition solubles.

6. Identification des vraies espèces actives en catalyse homogène et hétérogène

Les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés situées à la frontière entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes classiques. Ainsi, les terminologies telles que «catalyseurs homogènes-hétérogènes hybrides» et «catalyseurs semi-hétérogènes » sont employées respectivement par les groupes de Finke [139] et de Astruc [124] pour faire référence aux nano-catalyseurs. Il est souvent difficile de conclure sur la nature des espèces actives impliquées dans la réaction. Par exemple, les particules de Pd sont très efficaces en réactions d'hydrogénation des oléfines et de couplage C-C car elles présentent une réactivité de surface et aussi le pouvoir de générer des espèces moléculaires actives [140]. Depuis quelques années, de nombreuses études reportées dans la littérature sont consacrées à l'identification de la vraie nature du catalyseur afin de comprendre la réactivité obtenue avec ces nanomatériaux. Finke et al. proposent une stratégie pour discriminer les espèces homogènes formées *in situ* à partir de catalyseurs hétérogènes [141]. Les résultats démontraient que des agrégats métalliques obtenus par décomposition du précurseur homogène initial étaient responsables de l'activité catalytique. Cette méthodologie repose sur quatre points distincts:

- i) l'isolement du catalyseur et sa caractérisation réalisée principalement par MET,
- ii) les études cinétiques de la réaction,
- iii) la réalisation de tests dits « poison »,
- iiii) la cohérence entre toutes les données obtenues.

Il existe différents tests « poison » permettant de mettre en évidence le caractère homogène ou hétérogène du catalyseur. En effet, l'utilisation de Hg⁰ permet l'identification des espèces catalytiques de valence zéro souvent apparentées aux catalyseurs hétérogènes. Le mercure a l'habilité de former des amalgames ou à s'adsorber à la surface métallique. Si

l'activité catalytique reste inchangée après l'ajout de mercure, le catalyseur présente dans ce cas un comportement homogène. Aussi, le test utilisant des bases de Lewis comme les thiols, les phosphines, le disulfure de carbone, les carbènes *N*-hétérocycliques ou la 1,5-phénanthroline est un outil important pour conclure sur la nature homogène des espèces actives. Cependant, si un rapport base de Lewis/métal très inférieur à 1 permet d'arrêter la réaction, ceci indique la présence de nanoparticules métalliques dans le milieu réactionnel.

Les diènes peuvent être additionnés au milieu réactionnel afin de déterminer les espèces catalytiques actives. Ces composés se coordonnent faiblement avec les surfaces métalliques et fortement avec les centres métalliques entraînant la formation de complexes inertes. Ainsi, l'inhibition de la réaction montre le caractère homogène du catalyseur. Par ailleurs, la Microscopie Electronique à Transmission (MET) est une technique très utilisée pour identifier la présence de colloïdes dans le milieu réactionnel, notamment lorsque les complexes moléculaires sont les précurseurs catalytiques. Cependant, la présence de ces clusters ne suffit pas pour conclure qu'ils sont les vraies espèces actives. En effet, des études ont prouvé que des changements structuraux, des réarrangements d'atomes métalliques, la croissance et l'agglomération de particules pouvaient se produire sous l'influence du faisceau électronique durant l'analyse de Microscopie Electronique à Transmission (MET) [142-143]. Dans la littérature, la réaction d'hydrogénation des oléfines ou des arènes est souvent admise comme une réaction modèle pour étudier la nature des espèces catalytiques actives. Plus particulièrement, les nanoparticules de Pd en solution présentent une réactivité souvent associée à un comportement de surface excluant les catalyseurs moléculaires actifs dans les procédés d'hydrogénation. Aussi, leur activité est dépendante de leur taille, de leur structure et ainsi de leur forme [144]. Mecking et al. démontrent que des colloïdes de Pd, de 2.2 nm de diamètre, stabilisés par du polyglycérol sont responsables de l'activité catalytique dans la réduction du cyclohexène [145]. Ces expériences indiquent qu'une augmentation de la taille des clusters provoque une diminution de l'activité, ceci étant expliqué par une diminution du nombre d'atomes en surface. Le groupe de Crooks observe aussi que, pour des PdNPs encapsulées par des dendrimères PAMAM fonctionnalisés, de diamètre compris entre 1.5 et 1.9 nm, la vitesse d'hydrogénation de l'alcool allylique augmente avec la taille des particules. Cette observation montre que la réaction s'effectue préférentiellement à la surface du catalyseur. En effet, lorsque la taille des particules augmente, le nombre total de clusters diminue et seul le nombre d'atomes sur les faces augmente [146].

L'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène est également étudiée pour déterminer la nature des espèces métalliques responsables de l'activité catalytique. En fonction de la nature des catalyseurs employés (homogènes, hétérogènes ou supportés), la sélectivité en produits de réduction partielle est modifiée. En effet, les complexes de palladium catalysent sélectivement l'hydrogénation du 1,3-butadiène en butènes favorisant la formation de 2-butène par isomérisation des oléfines internes [147]. Dans le cas des catalyseurs de Pd hétérogènes, comme le Pd supporté sur silice ou alumine, la sélectivité en 1-butène est réduite par l'isomérisation en butènes internes mais aussi par l'hydrogénation totale en butane [148]. Par contre, Dupont et al. reportent une sélectivité de 72% en 1-butène à 99% de conversion du substrat en utilisant des PdNPs immobilisées en milieu liquide ionique ([BMI][BF₄]). Des rendements en 1-butène supérieurs à ceux obtenus avec le Pd/C classique, montrent l'efficacité des nanoparticules et leur comportement catalytique hétérogène [149]. D'autre part, les nanoparticules sont largement utilisées dans les réactions de couplage C-C telles que Heck ou Suzuki dans l'objectif de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu. Depuis quelques années, l'identification des espèces actives impliquées dans ces réactions est l'un des challenges de la communauté scientifique mais reste une tâche hasardeuse car des quantités de palladium dites « homéopathiques », indécélables, peuvent catalyser ces réactions [150-151]. Ainsi, le groupe de Dupont suggère que les clusters de Pd immobilisés en milieu liquide ionique ([BMI][PF₆]) agissent comme un réservoir d'espèces moléculaires solubles dans la réaction de couplage de Heck) [152].

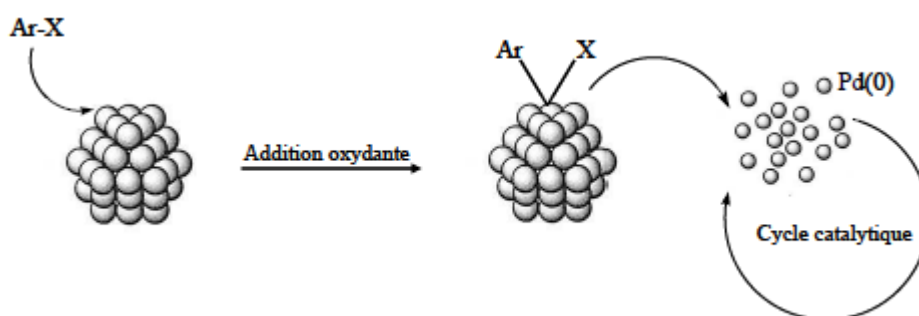


Figure.9 : Représentation schématique du mécanisme accepté pour le couplage de Heck utilisant des PdNPs comme précurseurs catalytiques.

Des analyses par Microscopie Electronique à Transmission (MET) après catalyse montrent une augmentation de la taille des particules (1.7 nm avant catalyse et 6.1 nm après catalyse). De plus, une concentration non négligeable en Pd est mesurée dans la phase

organique à faible taux de conversion du substrat. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Reetz et De Vries [153]. En effet, la réaction de couplage débute après une période d'induction correspondant à la formation des particules qui sont dans ce cas stabilisées par des sels d'ammonium. Des études par spectroscopie RMN ^{13}C et spectroscopie UV/visible mettent en évidence la formation d'espèces moléculaires lors de la réaction entre les colloïdes de Pd et l'iodobenzène. Ces espèces sont libérées des sites les plus réactifs de la surface à savoir les atomes des sommets et des arêtes [154]. Un comportement identique est observé dans le couplage croisé de Suzuki entre l'acide phényl-boronique et le *p*-bromoacétophénone. De Vries [155] montre, dans la réaction de Heck à haute température, supérieure à 120 °C, que les catalyseurs de Pd (palladacycles, pinces, colloïdes, précurseurs sans ligand) sont réduits en espèces de Pd⁰ formant ainsi des particules solubles. L'addition oxydante de l'agent arylant sur les atomes de la surface libère des espèces actives sous forme de complexes cationiques détectés par spectrométrie de masse. Grâce à l'utilisation d'un réacteur à membrane permettant de suivre le passage d'ions, d'atomes ou de clusters de taille inférieure à 5 nm, Rothenberg et al. [98] concluent que des espèces moléculaires sont libérées de la surface des particules au cours des réactions de Heck et de Suzuki. La nature de ces espèces actives semble être soit des atomes de Pd⁰ se décrochant de la surface sous conditions non oxydantes soit des ions de Pd(II) se formant en présence de l'iodure d'aryle.

7. Conclusion.

Les informations recueillies de cette étude ont motivé le choix des méthodes utilisées dans notre travail, qui consiste en la préparation des nanoparticules métalliques supportées en vue d'applications en catalyse hétérogène.

- 1) Le choix du précurseur : l'acétate de nickel est favorisé aux précurseurs de nitrate de nickel et de sulfate de nickel en raison du caractère oxydant des ions nitrates ou sulfates qui peuvent causer des difficultés à réduire les ions métalliques (Ni²⁺)
- 2) Le choix du support : il est bien connu que l'activité d'un catalyseur au nickel dépend de la nature du support qui peut modifier les propriétés de la phase active. Des études récentes ont montré que la silice accélère la réaction de réduction des ions métalliques de nickel et aussi la réduction de ces ions est totale en présence du support de silice (SiO₂).

- 3) Le choix du réducteur : il a été montré que l'hydrazine en milieu aqueux est un bon réducteur des métaux nobles ou de transition. Des études ont indiqué l'intérêt pratique à travailler dans l'avenir dans l'eau en catalyse.
- 4) Les performances catalytiques des catalyseurs préparés ont été étudiées dans la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Cette réaction est employée couramment afin de caractériser divers systèmes catalytiques métalliques. C'est aussi, une réaction très importante dans l'industrie chimique et pétrochimique. En plus, des contraintes environnementales croissantes causées par le benzène qui se trouve surtout dans les carburants automobiles.

Sur la base de cette étude, nous nous sommes proposés de préparer des catalyseurs de nickel supportés sur silice par réduction du précurseur d'acétate de nickel par l'hydrazine aqueux par la méthode d'imprégnation du précurseur.

Références bibliographiques

- [1] G. Poulet, thèse de doctorat, (2003), Lyon.
- [2] D. Charlac'h, Y. Hemery, Etude prospective sur les nanomatériaux, DIGITIP synthèse, France (2004).
- [3] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, "Nanocomposite Science and Technology", Wiley – VCH (2003).
- [4] Charles P. Poole, Jr., Frank J. Owens. "Introduction to Nanotechnology", Wiley-Interscience Eds, New Jersey (2003).
- [5] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, (2007), 1075.
- [6] R. G. Finke "Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and applications", (Eds: D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.), Marcel Dekker, New York, (2002).
- [7] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, **102**, (2002), 3757.
- [8] D. Chrisey, G. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", John Wiley & Sons, New York, (1994).
- [9] D. Bäuerle, "Laser Processing and Chemistry", Springer, Berlin, (2000).
- [10] C. D'orleans, thèse de Doctorat, (2003), Université Louis Pasteur, Strasbourg 1.
- [11] A.D.Pomogailo Russ, *Chem.Rev.*, **66**, (1997), 679.
- [12] L. Maya, M. Paranthaman, T. Thundat, M. L. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, (1996), 15.
- [13] L. E. Depero, P. Bonzi, M. Musci, C. J. Casale, *Solid State Chem.*, **111**, (1994), 247.
- [14] D. SANHES. thèse de Doctorat, (2008), Université Toulouse III – Paul Sabatier.
- [15] J. D. Aiken , R. G. Finke, *J. Molec. Catal. A-Chem.*, **145**, (1999), 1.
- [16] P. K. Sudeep , P. V. Kamat, *Chem. Mater.*, **17**, (2005), 5404.
- [17] C.S.S.R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, Nanofabrication towards biomedical applications: techniques, tools, applications, and impact, Weinheim: Wiley-VCH,(2005).
- [18] M. T. Reetz , W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 7401.
- [19] R. Richards, H. Bönemann, "Synthetic Approaches to Metallic Nanomaterials," in Nanofabrication Towards Biomedical Applications, C.S.S.R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, Éd.s., Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [20] K.S. Suslick , G. J. Price, *Annual Review of Materials Science*, **29**, (1999), 295.
- [21] A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**, (2004), 47.

- [22] Y. Mastai ; A. Gedanken, "Sonochemistry and Other Novel Methods Developed for the Synthesis of Nanoparticles," in *The Chemistry of Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications* in 2 volumes, C. N. R. Rao, A. Mèuller, et A. K. Cheetham, Éds., vol. 1, Weinheim, [Allemagne]: Wiley-VCH, 2004.
- [23] N. A. Dhas, C. P. Raj, et A. Gedanken, *Chem. Mater.*, **10**, (1998), 1446.
- [24] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, et M. W. Grinstaff, *Nature*, **353**, (1991), 414.
- [25] P. N. Prasad, *Introduction to biophotonics*, 1e éd., Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, (2003).
- [26] J.S. Bradley, "The Chemistry of Transition Metal Colloids," in *Clusters and Colloids: From theory to Applications*, G. Schmid, Éd., 1e éd., New York: Wiley-VCH, (1994).
- [27] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, **22**, (1998), 1179.
- [28] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **7**, (2010), 1.
- [29] N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. H. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, (2009), 2532.
- [30] K.E. Gonsalves, H. Li, R. Perez, P. Santiago, M. Jose-Yacaman, *Coord. Chem. Rev.*, **206**, (2000), 607.
- [31] I. Lisiecki, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 12231.
- [32] T. Osaka, T. Matsunaga, T. Nakanishi, A. Arakaki, D. Niwa, et H. Iida, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **384**, (2006), 593.
- [33] A.G. Roca, R. Costo, A.F. Rebolledo, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreno, M. P. Morales, et C. J. Serna, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **42**, (2009), 224002
- [34] S. Besner, thèse de doctorat (2010) université de montréal.
- [35] N.Toshima, Y. Wang, *Chem. Lett.*, **22**, (1993), 1611.
- [36] N.Toshima, P. Lu, *Chem. Lett.*, **25**, (1996), 729.
- [37] A. Duteil, R. Quéau, B. Chaudret, *Chem. Mater.*, **15**, (1993), 341.
- [38] C.Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, (1993), 11638.
- [39] U. Schlotterbeck, C. Aymonier, R. Thomann, H. Hofmeister, M. Tromp, W. Richtering, S. Mecking, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, (2004), 999.
- [40] G. Schmid, M. Harms, J.O. Malm, J.O. Bovin, J. van Ruitenbeck, H.W. Zanbergen, W.T. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, (1993), 2046.
- [41] J.S. Bradley, E.W. Hill, S. Behal, C. Klein, *Chem.Mater.*, **4**, (1992), 1234.
- [42] S. Mecking, R. Thomann, H. Frey, A. Sunder, *Macromolecules*, **33**, (2000), 3958.
- [43] A. Henglein, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000), 6683.
- [44] J. Dupontin, G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002), 4228.

- [45] G.S. Fonseca, A.P. Umpierre, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, **9**, (2003), 3263.
- [46] J. Huang, T. Jiang, B. Han, H. Gao, Y. Chang, G. Zhao, W. Wu, *Chem. Commun.*, (2003), 1654.
- [47] J. Turkevitch, P.C. Stevenson, J.A. Hillier, *Faraday Soc.*, **11**, (1951), 55.
- [48] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 2313.
- [49] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja, M.M. Bettahar, *Catal. Lett.*, **84**, (2002), 115.
- [50] R. Molina, G. Poncelet, *J. Catal.*, **173**, (1998), 257.
- [51] A.G. Boudjahem, M. Pietrwski, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Mater. Sci.*, **41**, (2006), 2025.
- [52] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Langmuir*, **20**, (2004), 208.
- [53] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Catal.*, **221**, (2004), 325.
- [54] S. Chen, K. Huang, J.A. Stearns, *Chem. Mater.*, **12**, (2000), 540.
- [55] I. Quiros, M. Yamada, J. Kudo, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara, *Langmuir*, **18**, (2002), 1413.
- [56] F. He, D. Zhao, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, (2005), 31.
- [57] H. Huang, Q. Yuan, X. Yang, *Colloids. Surf. B*, **39**, (2004), 31.
- [58] J. van Wonerghem, S. Morup, C. J. W. Koch, S. W. Charles, et S. Wells, *Nature*, **322**, (1986), 622.
- [59] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorganic Chemistry*, **32**, (1993), 474.
- [60] A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993), 5467.
- [61] J. Neddersen, G. Chumanov, T. M. Cotton, *Applied Spectroscopy*, **47**, (1993), 1959.
- [62] K. Aslan, V. H. Perez-Luna, *Langmuir*, **18**, (2002), 6059.
- [63] S. F. Sweeney, G. H. Woehrle, J. E. Hutchison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **128**, (2006), 3190.
- [64] L. O. Brown, et J. E. Hutchison, *J. Amer. Chem. Soc.*, **121**, (1999), 882.
- [65] C.N.R. Rao, A. Mèuller, A. K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials : synthesis, properties and applications in 2 volumes*, Weinheim, [Allemagne]: Wiley-VCH, (2004).
- [66] C.J. Ackerson, P. D. Jadzinsky, R. D. Kornberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 6550.
- [67] T. Niidome, M. Yamagata, Y. Okamoto, Y. Akiyama, H. Takahashi, T. Kawano, Y. Katayama, Y. Niidome, *J. Control. Release*, **114**, (2006), 343.
- [68] A. Trovarelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, (1996), 439.
- [69] H.C. Kolb, M. G. Finn, et K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **40**, (2001), 2004.

- [70] M. Homberger et U. Simon, *Philos. T. R. Soc. A*, **368**, (2010), 1405.
- [71] J. L. Brennan, N. S. Hatzakis, T. R. Tshikhudo, N. Dirvianskyte, V. Razumas, S. Patkar, J. Vind, A. Svendsen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, M. Brust, *Bioconjugate Chem.* **17**, (2006), 1373.
- [72] S. Link, Z. L. Wang, et M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 3529.
- [73] Q. B. Zhang, Y. N. Tan, J. P. Xie, et J. Y. Lee, *Plasmonics*, **4**, (2009), 9.
- [74] M. L. Wu, D. H. Chen, et T. C. Huang, *Langmuir*, **17**, (2001), 3877.
- [75] S. Pal, S. Bysakh, et G. De, *J. N.N.*, **10**, (2010), 775.
- [76] Y. Yang, J. L. Shi, G. Kawamura, et M. Nogami, *Scripta Materialia*, **58**, (2008), 862.
- [77] B. Rodriguez-Gonzalez, A. Burrows, M. Watanabe, C. J. Kiely, L. M. L. Marzan, *J. Mater. Chem.*, **15**, (2005), 1755.
- [78] Y. Kim, R. C. Johnson, J. Li, J. T. Hupp, G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.*, **352**, (2002), 421.
- [79] A. Henglein, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000), 2201.
- [80] B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J. G. Wang, M. J. Kim, Z. Y. Li, M. Rycenga, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, (2010), 2506.
- [81] Y. Yang, X. Z. Gong, H. M. Zeng, L. J. Zhang, X. H. Zhang, C. Zou, S. M. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **114**, (2010), 256.
- [82] G. Schmid, *Chem. Rev.*, **92**, (1992), 1709.
- [83] G. J. Cheng, A. R. H. Walker, *J. Magn. Magn. Mater.*, **311**, (2007), 31.
- [84] P. V. Kamat, B. Shanghavi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, (1997), 7675.
- [85] M. B. Cortie, A. Dowd, N. Harris, M. J. Ford, *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **75**, (2007), 113405.
- [86] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M. H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, R. Drezek, *Tech. Canc. Res. Treat.*, **3**, (2004), 33.
- [87] S. Kalele, S. W. Gosavi, J. Urban, S. K. Kulkarni, *Curr. Sci.*, **91**, (2006), 1038.
- [88] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem., B*, **107**, (2003), 7479.
- [89] I. Pastoriza-Santos, D. S. Koktysh, A. A. Mamedov, M. Giersig, N. A. Kotov, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir*, **16**, (2000), 2731.
- [90] H. Tada, K. Teranishi, S. Ito, *Langmuir*, **15**, (1999), 7084.
- [91] C. J. Murphy, T. K. San, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. X. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 13857.
- [92] M. Sastry, A. Swami, S. Mandal, P. R. Selvakannan, *J. Mater. Chem.*, **15**, (2005), 3161.

- [93] J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Coordin. Chem. Rev.*, **249**, (2005), 1870.
- [94] A. Henglein, D. Meisel, *Langmuir*, **14**, (1998), 7392.
- [95] Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Science*, **298**, (2002), 2176.
- [96] K. J. Major, C. De, S. O. Obare, *Plasmonics*, **4**, (2009), 61.
- [97] R. Wojcieszak, these de Doctorat, (2006), Université Henri Poincaré, Nancy.
- [98] L. Durán Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organometal. Chem.*, **22**, (2008), 288.
- [99] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.*, **107**, (2007), 2615.
- [100] J. Dupont, R. F. De Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **102**, (2002), 3667.
- [101] M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.*, **37**, (1996), 4499.
- [102] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **12**, (1978), 1117.
- [103] A. Borsla, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today*, **66**, (2001), 389.
- [104] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 8340.
- [105] Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir*, **18**, (2002)8, 4921.
- [106] I. Favier, M. Gómez, G. Muller, D. Picurelli, A. Nowicki, A. Roucoux, J. Bou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, (2007), 2772.
- [107] R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.*, **34**, (2001), 181.
- [108] L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, (1998), 7355.
- [109] M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, (1998), 4877.
- [110] A. Duteil, G. Schmid, W. Meyer-Zaika, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **31**, (1995).
- [111] E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gómez, A. M. Masdeu-Bultó, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.*, **689**, (2004), 4601.
- [112] F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M. J.Casanove, B. Chaudret, *New J. Chem.*, **22**, (1998), 703.
- [113] G. Schmid, S. Embe, V. Maihack, W. Meyer-Zaika, S. Peshel, *J. Mol. Catal. A, Chem.* **107**, (1996), 95.
- [114] M. Gómez, K. Philippot, V. Collière, P. Lecante, G. Muller, B. Chaudret, *New J. Chem.*, **27**, (2003), 114.
- [115] F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalton Trans.*, **47**, (2007), 5572.
- [116] Y. Lin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 8335.
- [117] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K.Siepen, *J. Organomet. Chem.*, **116**, (1996), 143.

- [118] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 7401.
- [119] M. T. Reetz, M. Maase, *Adv. Mater.*, **11**, (1999), 773.
- [120] J. S. Bradley, B. Tesche, W. Busser, M. Maase, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 4631.
- [121] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.*, (1999), 535.
- [122] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **191**, (2003), 187.
- [123] P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, (2004), 2443.
- [124] D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, (2005), 7852.
- [125] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, (1986), 7228.
- [126] A. Onopchenko, E. T. Sabourin, *J. Org. Chem.*, **52**, (1987), 4118.
- [127] F. Launay, A. Roucoux, H. Patin, *Tetrahedron Lett.*, **39**, (1998), 1353.
- [128] Y. Shiraishi, N. Toshima, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **141**, (1999), 187.
- [129] H. Bönemann, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.*, **3**, (1997), 1200.
- [130] W. Y. Yu, H. F. Liu, Q. Tao, *Chem. Commun.*, (1996), 1773.
- [131] F. Launay, H. Patin, *New J. Chem.*, **21**, (1997), 247.
- [132] Y. Shiraishi, N. Toshima, *Colloids Surf. A*, **169**, (2000), 59.
- [133] H. Bönemann, W. Brijoux, A. Schulze Tilling, K. Siepen, *Top. Catal.* **4**, (1997), 217.
- [134] J. U. Köhler, J. S. Bradley, *Catal. Lett.*, **45**, (1997), 203.
- [135] G.W. Parshall, S. D. Ittel dans *Homogeneous catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, (Eds: John Wiley & Sons, Inc.), New York, (1992).
- [136] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.*, **6**, (2000), 618.
- [137] J.A. Widegren, R.G. Finke, *Inorg. Chem.*, **41**, (2002), 1558.
- [138] E.T. Silveira, A.P. Umpierre, L.M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G.V. Soares, I.J.R. Baumvol, S.R. Teixeira, P.F.P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, **10**, (2004), 3734.
- [139] Y. Lin, R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), 4891.
- [140] D. Astruc, *Inorg. Chem.*, **46**, (2007), 1884.
- [141] J.A. Widegren, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **198**, (2003), 317.
- [142] C.A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 1334.
- [143] C.M. Hagen, J.A. Widegren, P.M. Maitlis, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 4423.
- [144] A.H. Latham, M.J. Wilson, P. Schiffer, M.E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, (2006), 12632.
- [145] J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2008), 3577.

- [146] R. Sablong, U. Schlotterbeck, D. Vogt, S. Mecking, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, (2003), 333.
- [147] O.M. Wilson, M.R. Knecht, J.C. Garcia-Martinez, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, (2006), 4510.
- [148] G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, (1972), 8716.
- [149] A. Molnar, A. Sarkany, M. Varga, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **173**, (2001), 185.
- [150] A.P. Umpierre, G. Machado, G.H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, (2005), 1404.
- [151] N.T.S. Phan, M. Van Der Sluys, C.W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 609.
- [152] C.C. Cassol, A.P. Umpierre, G. Machado, S.I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 3298.
- [153] M. T. Reetz, J.G. De Vries, *Chem. Commun.*, (2004), 1559.
- [154] Y. Li, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 8938.
- [155] J.G. de Vries, *Dalton Trans.*, (2006), 421.

CHAPITRE 2

NANOPARTICULES

DE NICKEL

SUPPORTÉES

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION

ET ACTIVITÉ CATALYTIQUE

1. Introduction

Les travaux de recherches récents sur les nanoparticules monométalliques ont été focalisés sur les propriétés structurales et chimiques en vue d'applications pratiques, en sciences des matériaux et en catalyse [1-2]. La catalyse hétérogène est actuellement un outil important dans le domaine de la synthèse de produits chimiques, de l'énergie ou pour la protection de l'environnement. Le défi, pour cette discipline et la préparation de matériaux peu coûteux et aux propriétés de surface performantes. Pour les catalyseurs métalliques supportés, le but est de préparer des particules métalliques dispersées à l'échelle nanométrique, de structure appropriée et stables dans les conditions réactionnelles [3-7].

Les méthodes chimiques de préparation de ces matériaux consistent à obtenir des particules de taille nanométrique et ayant comme objectif une bonne dispersion du métal sur la surface du support [8]. Ces dernières sont basées essentiellement sur la réduction du sel métallique en présence de stabilisateur tel que les polymères à chaîne linéaire, les ligands, les surfactants, les sels tétra-alkyl-ammoniums, ou des supports hétérogènes, avec les quels les nanoparticules peuvent s'agglomérer [9-12].

Les catalyseurs de nickel supportés sont largement utilisés en catalyse hétérogène, pour leurs activités élevées dans les réactions d'hydrogénations [13-14]. L'hydrogénation des molécules aromatiques revêt une importance cruciale en industrie chimique à cause de l'effet polluant causé par les carburants diesel rejetés dans l'air [15-17], plusieurs paramètres déterminant l'activité catalytique du catalyseur supporté dans le processus d'hydrogénation sont pris en considération. L'activité catalytique est fortement dépendante de la concentration du métal, sa dispersion, la méthode de préparation, la température de traitement et la nature du support [18-21]. Ainsi, dans notre groupe nous avons préparé des nanoparticules métalliques de nickel supportées sur silice par réduction de sels métalliques par l'hydrazine en milieu aqueux à 60-80°C qui se sont révélés être des catalyseurs actifs pour un grand nombre de réactions, notamment, les réactions d'hydrogénation des oléfines [22-25].

Comme, il a été mentionné dans la littérature, l'obtention de phases réduites finement divisées à des températures proches de l'ambiante, les phases actives à cette température, seraient d'une très grande utilité en catalyse hétérogène. Il est bien connu que l'activité catalytique et la sélectivité d'une réaction chimique sont fortement influencées par la teneur

en métal, la taille des particules métalliques, la méthode de préparation et la nature du support [26-29]. En catalyse hétérogène pour améliorer l'activité catalytique et la durée de vie d'un catalyseur en nickel, il est nécessaire d'obtenir après préparation une phase active bien dispersée sur la surface du support.

La méthode de préparation des catalyseurs de nickel supportés par dépôt sur silice de nano-métaux de nickel obtenues par réduction de sels précurseurs en milieu liquide à basse température permettent d'observer une bonne dispersion des particules métalliques sur le support du catalyseur [30-32].

Le présent travail porte sur l'étude des nanoparticules de nickel métallique supportées sur silice préparées par la méthode chimique en milieu aqueux [33-35]. Plusieurs travaux ont conclu que cette méthode est plus avantageuse pour obtenir une bonne dispersion des particules métalliques sur la surface des catalyseurs supportés [36-39]. La réductibilité de l'acétate de nickel supporté sur silice est réalisée en solution aqueuse d'hydrazine. La structure et la morphologie des particules obtenues ont été étudiées par Diffraction des Rayons X (XRD), Microscopie Electronique à Transmission (TEM) et Diffraction Electronique (ED). Les propriétés de surface des catalyseurs de nickel ont été examinées par chimisorption d'hydrogène et thermo désorption en température programmée d'hydrogène (H₂-TPD). Les performances catalytiques des catalyseurs ont été évaluées dans l'hydrogénation du benzène à des températures variant entre 75°C et 250°C à pression atmosphérique.

Enfin une étude cinétique de l'hydrogénation du benzène sur les catalyseurs supportés a été étudiée.

2. Caractérisation des catalyseurs monométalliques (Ni/SiO₂)

2.1. Caractérisation physique.

2.1.1. Etude par Diffraction des Rayons X (XRD)

Les spectres obtenus par diffraction des rayons X (XRD) des différents échantillons étudiés voir (**Figure 1**), montrent des pics très significatifs caractérisant la structure cristalline du support (SiO₂). En plus ces spectres montrent deux pics (excepté l'échantillon NiS06) à

44.5° et 51.8° caractéristique au nickel métallique (Ni^0) qu'on identifie respectivement aux plans réticulaires (111) et (200) et à une structure cristalline cubique à faces centrées (*cfc*) [32-33]. Le spectre du catalyseur NiS06 ne montre pas de pic ce qui reflète probablement l'existence de très petites particules très bien dispersées sur la surface du catalyseur. On constate que plus la largeur à mi-hauteur est grande plus la taille des particules est petite. Les tailles des particules déterminées par l'équation de Debye Scherrer, sont reportées dans le **Tableau 1**. D'après le tableau 1 les résultats montrent que les tailles des particules dépend fortement de la teneur en métal, quand la teneur en nickel augmente de 1.2 - 5% Ni, la taille des particules augmente de 4.5 - 25.7 nm.

Tableau.1 : Taille des particules métalliques de nickel (Ni^0) déterminée par XRD et TEM.

Catalyseur	Teneur en Ni (%)	Taille des particules (nm)	
		XRD	TEM
NiS06	0.6	-	-
NiS12	1.2	4.5	4.0
NiS16	1.6	5.7	7.1
NiS30	3.0	18.4	19.7
NiS50	5.0	25.7	28.2

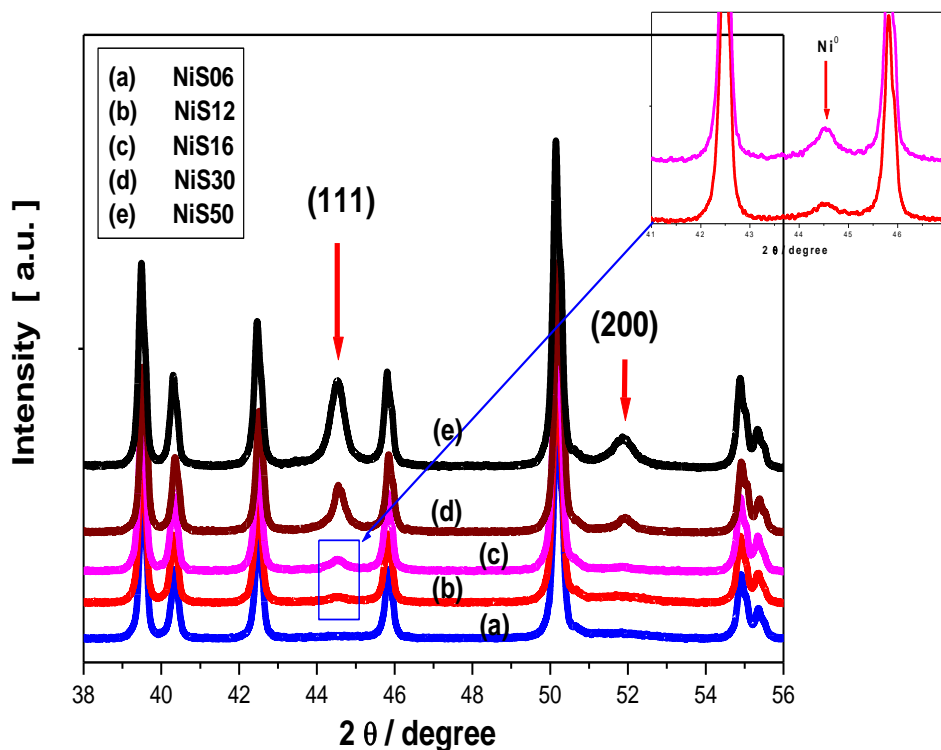


Figure 1 : Spectres XRD des catalyseurs de nickel supportés.

2.1.2. Etude par TEM, ED et EDX

La morphologie des catalyseurs a été déterminée par Microscopie Electronique à Transmission (TEM). Les images obtenues voir (**Figures 2 et 3**) exhibent des nanoparticules de nickel bien dispersées sur la surface du catalyseur. En plus la forme des particules observée est presque parfaitement sphérique. La structure *cfc* des particules a été confirmée par Diffraction Electronique (ED) (**Figure 4**). L'analyse par de rayons X à Dispersion d'Energie (EDX) (**Figure 5**) confirme la présence de nickel à l'état métallique (Ni^0) sur la surface du catalyseur. Ce qui nous prouve que les ions Ni^{2+} ont été totalement réduits à l'état de nickel métallique. Les teneurs en nickel des catalyseurs supportés données par l'analyse (EDX) sont en bon accord avec celles calculées théoriquement pendant la préparation des échantillons. La taille moyenne des particules est d'environ 4, 7.1, 19.7 et 28.2 nm pour NiS12, NiS16, NiS30, NiS50 respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles calculées à l'aide de l'équation de Debye Scherrer. Cependant une bonne investigation des images (TEM) montre la présence des sub-nanoparticules avec différentes géométrie (**Figure 2**).

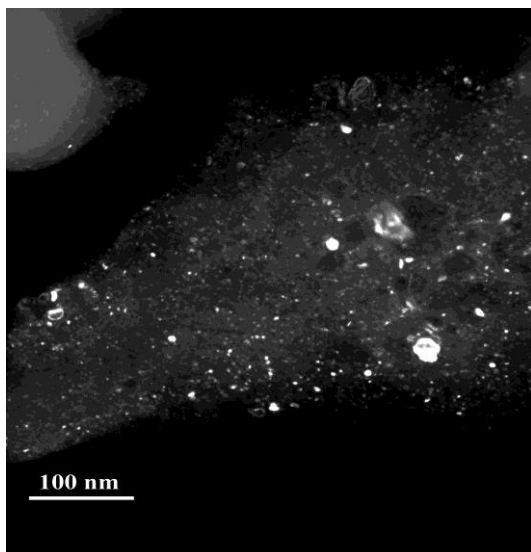


Figure 2 : Image (TEM) du catalyseur NiS16

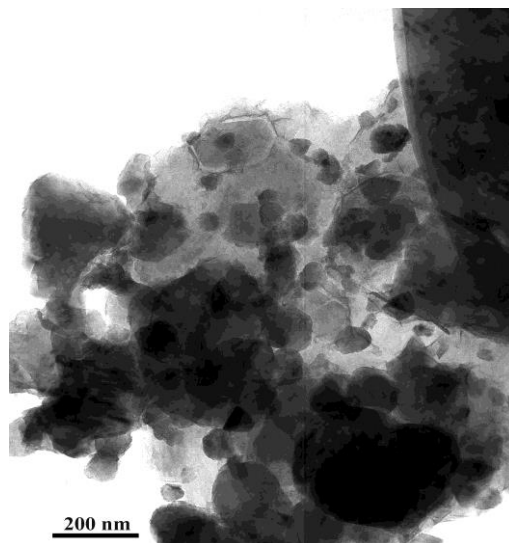


Figure 3 : Image (TEM) du catalyseur NiS50

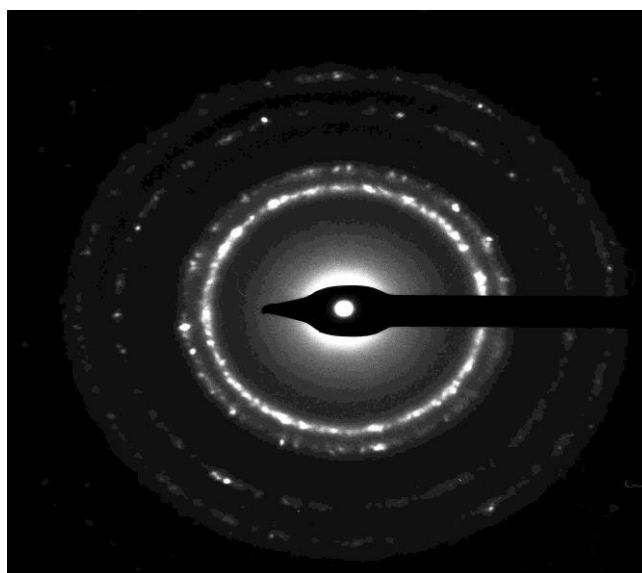


Figure 4 : Cliché ED du catalyseur NiS16

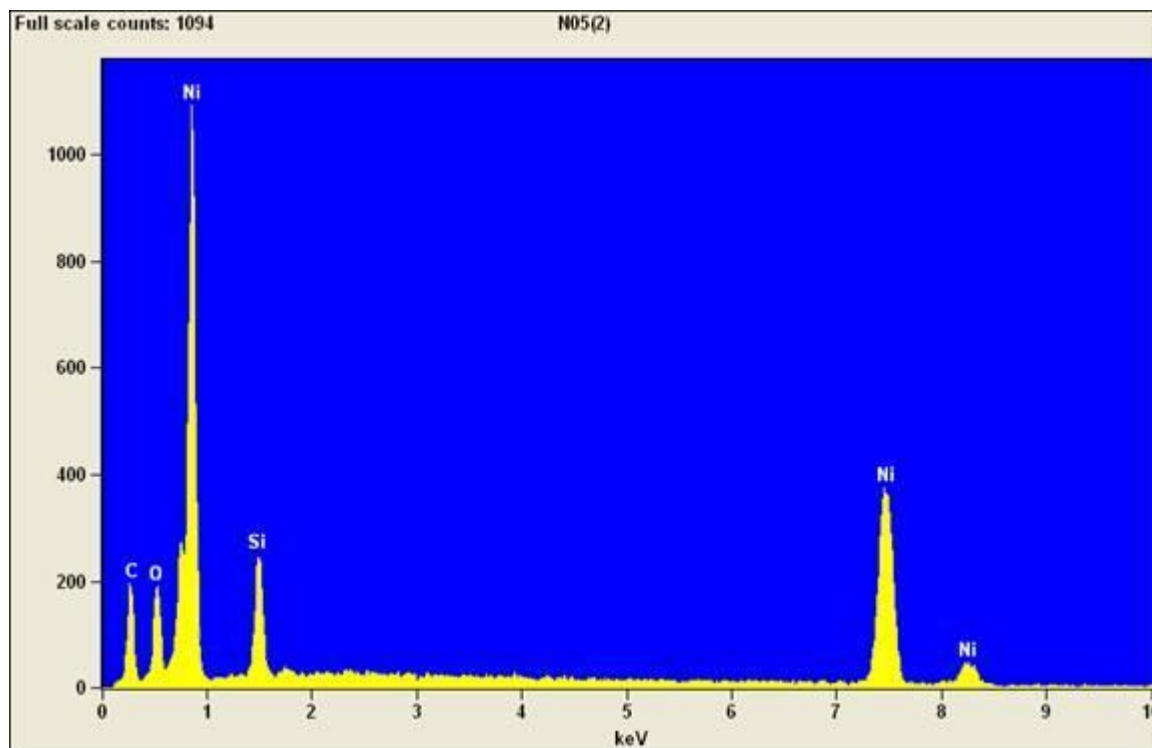


Figure 5 : Analyse EDX du catalyseur NiS16

2.2. Etude de chimisorption

2.2.1. Chimisorption d'hydrogène

L'adsorption de l'hydrogène est une méthode utilisée pour approcher le problème de la structure et des dimensions des particules métalliques déposées sur un support oxyde poreux et permet aussi de déterminer la dispersion métallique et l'hétérogénéité des surfaces des catalyseurs supportés. Dans notre étude, l'adsorption de l'hydrogène sur les catalyseurs supportés en nickel a été effectuée à la température ambiante après un traitement sous hydrogène de deux heures.

a) Support

L'adsorption de l'hydrogène a été étudiée pour le support silice. Les résultats obtenus montrent que le support traité ou non par l'hydrazine n'adsorbe pas de l'hydrogène.

b) Catalyseurs supportés

Les résultats obtenus de chimisorption d'hydrogène des catalyseurs supportés en nickel sont rapportés dans le **Tableau 2**.

Nous remarquons d'après le **tableau 2** que la quantité adsorption de l'hydrogène est très sensible à la teneur en nickel. La quantité d'hydrogène chimisorbée augmente de 254,0 $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1}$ à 914,0 $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1}$ quand la teneur en nickel passe de 5% à 0.6% respectivement. En plus quand la teneur en nickel augmente de 0,6% à 5% la surface métallique diminue et la taille des particules métalliques augmente. Ces résultats sont en bon accord avec celles qui ont été reportés pour des catalyseurs de nickel supportés sur l'oxyde de niobium [21].

Tableau 2 : Chimisorption et TPD-H₂ des catalyseurs supportés.

Catalyseur	Teneur en Ni (%)	H ₂ adsorbé $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1}$	H ₂ désorbé $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1}$	Surface métallique $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$
NiS06	0.6	914.0	1540.0	71.7
NiS12	1.2	742.3	1257.3	58.2
NiS16	1.6	534.8	905.3	43.9
NiS30	3.0	442.5	748.1	34.7
NiS50	5.0	254.0	738.6	19.9

Dans cette étude nous avons calculé la dispersion du métal à la surface du support. Cette dispersion est estimée par la quantité chimisorbée de l'hydrogène sur le catalyseur. Les résultats obtenus montrent que la dispersion métallique augmente avec la diminution de la teneur en nickel. Des résultats similaires ont été rapportés par Bettahar et col. [22] qui ont trouvé que la dispersion du métal sur la surface du catalyseur diminue avec l'augmentation de la teneur en métal.

Finalement, les études sur les catalyseurs de nickel supportés sur différents oxydes et préparés par diverses méthodes montrent que la dispersion des particules métalliques sur le support dépend de plusieurs facteurs tels que : la teneur en métal, la température de traitement et la nature de la surface du support [17, 20,22].

2.2.4. Thermodésorption d'hydrogène en température programmée (TPD-H₂).

Les résultats de TPD-H₂ des catalyseurs de nickel supportés sont rapportés dans le **Tableau 2** et la **Figure 6**. Les courbes de TPD-H₂ montrent que la désorption de l'hydrogène présente deux domaines de température en dessous et en dessus de 300°C. Dans le premier

domaine montre deux pics apparaissant à 80 °C et 170 °C respectivement, pour tous les catalyseurs de nickel.

Les pics de désorption qui apparaissent à la température inférieure à 300 °C sont attribués à l'hydrogène faiblement lié avec les sites actifs de nickel sur la surface du catalyseur. Dans le deuxième domaine montre un troisième pic large à 420 °C, ce pic est attribué à l'hydrogène plus fortement adsorbé à la surface des catalyseurs [23-25]. Des profils similaires de TPD-H₂ ont mentionné les mêmes observations pour des catalyseurs de nickel supporté sur différents supports. Les courbes de TPD-H₂ des catalyseurs de Ni/MCM-41 montrent deux larges pics, l'un à 127°C et l'autre à 527°C [22] ; les mêmes observations ont été mentionnées pour les catalyseurs Ni/Al₂O₃. Les courbes TPD-H₂ montrent également deux domaines de désorption, un pic apparaît en dessous de 450°C et l'autre en dessus de 450°C [26]. Ces pics indiquent qu'il existe plusieurs sites d'adsorption, les pics observés à basse température inférieure à 450°C sont attribués à la liaison d'hydrogène sur les sites actifs de nickel. Les pics qui apparaissent à température supérieure à 450°C sont attribués à l'hydrogène plus fortement adsorbé sur la surface du catalyseur.

Tous les catalyseurs désorbent plus d'hydrogène que la quantité adsorbée de l'hydrogène (**Tableau 2**). L'excès d'hydrogène désorbé provient peut-être des molécules retenues au cours du prétraitement des catalyseurs à 300°C lors du passage du flux d'hydrogène sur la surface des catalyseurs. Ces molécules sont fortement adsorbées à l'interface du métal-support ou sur le support (effet spillover) [17-22]. Les catalyseurs des métaux de transition sont un bon réservoir, capables d'adsorber et de stocker des quantités énormes d'hydrogène [27-29].

Dans notre étude la quantité d'hydrogène désorbée augmente de 738,6 à 1540 $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1}$ soit le double, quand la teneur en nickel diminue de 5,0% et 0,6% Ni. La faible variation de la quantité d'hydrogène désorbée en fonction de la teneur en nickel (entre 3 et 5%) peut être attribuée à la limitation des interactions métal-support suite à la teneur élevée du nickel.

Un intérêt particulier porté par cette étude et que la quantité d'hydrogène désorbée (stockée) augmente avec diminution de la taille des particules. Donc, il est important d'établir une relation entre la quantité d'hydrogène stockée (effet spillover) et la dispersion des particules métalliques sur la surface des catalyseurs. Cette quantité augmente avec

l'augmentation de la dispersion du métal. Cela, est attribué au nombre des sites actifs important qui augmente avec la diminution de la taille des particules [24-25].

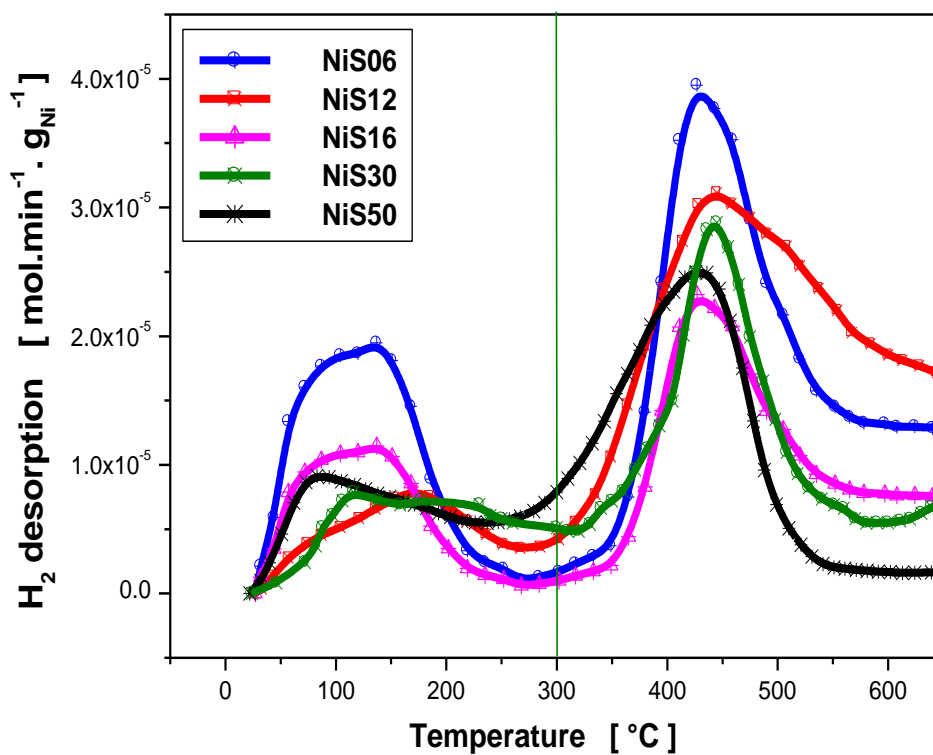


Figure 6 : TPD-H₂ des catalyseurs de nickel supportés.

2.3. Activité catalytique

a) Support

La silice traitée ou non traitée par l'hydrazine ont été inactives dans l'hydrogénation du benzène.

b) Catalyseurs supportés

Les catalyseurs supportés de nickel sont actifs et sélectifs dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Pour toutes les températures de réaction seule le cyclohexane est trouvé comme produit de la réaction d'hydrogénation du benzène. Les résultats de l'hydrogénation du benzène en fonction de la température sont rapportés dans le (Tableau 3) et la (Figure 7). L'activité des catalyseurs supportés augmente avec l'augmentation de la

température. Tous les catalyseurs de nickel présentent un maximum d'activité aux alentours de 175°C. L'activité maximale est attribuée à l'adsorption compétitive des molécules de benzène et d'hydrogène [30-32]. L'activité catalytique est par contre faible à des températures inférieures (**Figure 7**). Ceci peut être attribué à la forte adsorption des molécules de benzène à la surface des catalyseurs qui gêne la chimisorption des molécules d'hydrogène sur les sites d'adsorption. Quant aux températures plus hautes, l'activité catalytique diminue [33], elle redevient beaucoup plus faible pour NiS06 que pour NiS50 à 230°C, il est probable que l'adsorption des réactifs est faible pour cette zone de température. L'activité catalytique des catalyseurs préparés en hydrogénation du benzène est très sensible à la teneur en nickel. Les catalyseurs à faible teneur en nickel ont une forte activité et inversement, les catalyseurs à teneur élevée en nickel sont beaucoup moins actifs. Ces résultats sont en accord avec les résultats de nos études XRD et chimisorption d'hydrogène (**Tableau 2**). La dispersion (ou l'aire métallique) augmente quand la teneur en nickel diminue, ce qui accroît l'activité catalytique. Ceci est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [34-35].

Tableau 3 : Activité catalytique des catalyseurs de nickel supportés.

Catalyseur	NiS06	NiS12	NiS16	NiS30	NiS50
Activité catalytique $10^{+3} \text{ (mol.min}^{-1} g_{Ni}^{-1})$	37.8	23.9	20.8	11.1	6.4

Dans le (**Tableau 3**) sont portées les valeurs de l'activité catalytiques de la réaction d'hydrogénation du benzène à la température de 150°C. On peut remarquer que l'activité augmente de $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} g_{Ni}^{-1}$ pour la teneur en nickel 5% à $37,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} g_{Ni}^{-1}$ pour la teneur de 0,6% en nickel. Cela représente une augmentation de l'activité catalytique soit presque 6 fois.

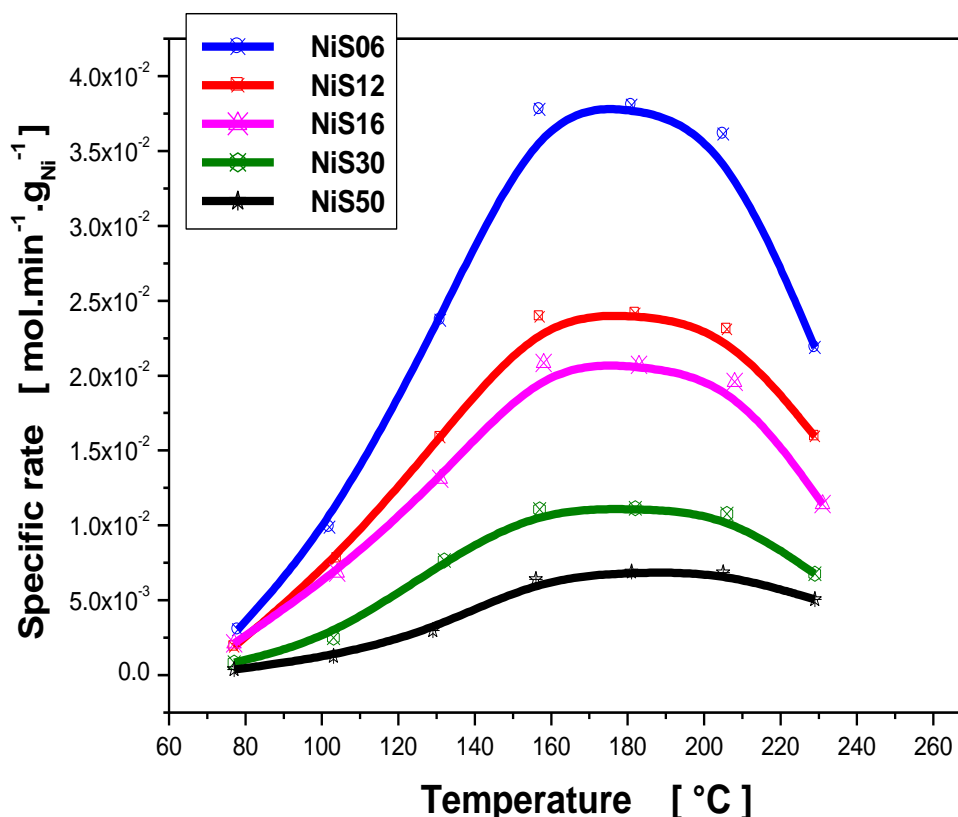


Figure 7 : Effet de la teneur en nickel sur l'activité spécifique des catalyseurs Ni/SiO₂

L'énergie d'activation a été déterminée pour la réaction d'hydrogénation du benzène dans l'intervalle de température (75-150°C). Les valeurs obtenues sont portées dans le (Tableau 4). Les énergies d'activations trouvées sont comprises entre 35.3-44.3kJ/mol. Ces valeurs sont en accord avec ceux rapportées dans la littérature pour les catalyseurs conventionnels de nickel (30.4-58.0 kJ/mol) [22, 31]. Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation est de (35.3-40.1kJ mol⁻¹) pour des catalyseurs de faible teneur en nickel (0.6-1.6% Ni), contrairement aux teneurs élevées en nickel (3-5% Ni) où ces valeurs sont comprises entre (41.6-44.3 kJ/mol), ces dernières peuvent être attribuées à la diminution de la réactivité des sites actifs du métal avec la teneur en nickel qui est due à l'interaction du métal-support.

Tableau 4 : Energie d'activation des catalyseurs de nickel supportés.

Catalyseur	NiS06	NiS12	NiS16	NiS30	NiS50
Energie d'activation kJ.mol ⁻¹	40.1	39.6	35.3	41.6	44.3

2.4. Etude cinétique

L'étude cinétique de l'hydrogénation du benzène a été réalisée sur les catalyseurs supportés NiS06 et NiS16. Elle a été effectuée à la température de 100°C après un prétraitement sous hydrogène à 300°C pendant 2 heures. Le cyclohexane est le seul produit formé. La conversion est maintenue au voisinage de 3%. Après chaque test le catalyseur est purgé par un flux d'hydrogène de 50 cm³.min⁻¹.

Les courbes d'activités en fonction des pressions partielles d'hydrogène ou de benzène sont rapportées dans la (**figure 9**). Le rendement de la réaction augmente linéairement avec l'augmentation de la pression d'hydrogène (**figure 9 A**), et diminue aussi linéairement avec l'augmentation de la pression du benzène (**figure 9 B**).

Après des approximations sur l'équation cinétique qui a été proposée par Boudjahem [36]. Les ordres partiels ont été déterminés en supposant une équation de vitesse empirique de la forme :

$$r = kP_H^n P_B^m$$

Où n et m sont les ordres partiels par rapport à l'hydrogène et au benzène respectivement.

Le tracé des courbes de transformées logarithmiques de l'équation empirique de vitesse qui permet d'accéder aux ordres n et m (**figure 8**). Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 5**.

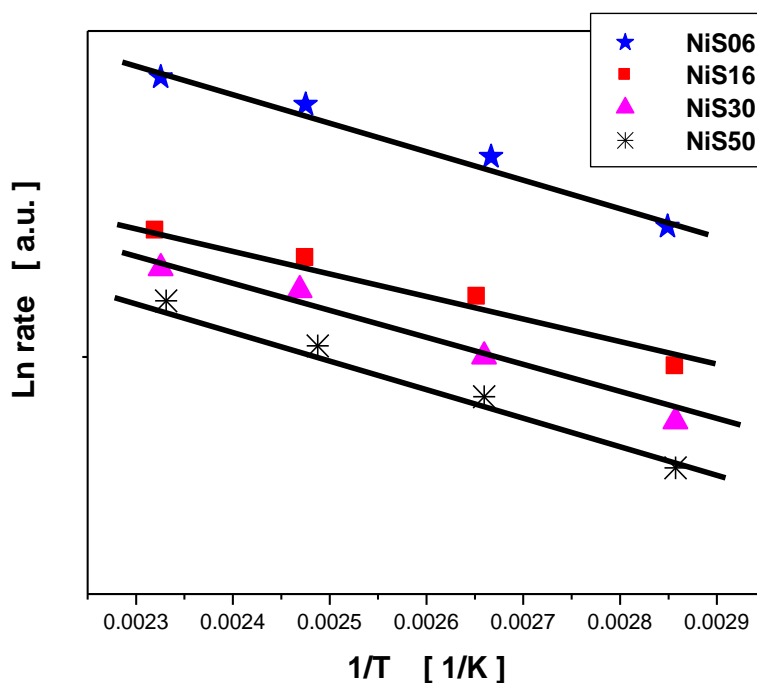


Figure 8. Courbes d'Arrhenius pour les catalyseurs de nickel

L'ordre par rapport à l'hydrogène est de 0.77 et 0.96 pour les catalyseurs NiS16 et NiS06 respectivement. Ils sont en bon accord avec les données de la littérature qui présente cet ordre dans le domaine de 0.3 à 2.3 pour les catalyseurs classiques de nickel [22, 30, 32-33]. Les variations des valeurs de cet ordre reflètent les variations des conditions opératoires, de préparation des catalyseurs ou la nature de la phase active.

Tableau 5. Ordres partiels de réaction d'hydrogénation du benzène.

Catalyseurs	Ordres partiels de réaction	
	n	m
NiS06	0.96	-2.00
NiS16	0.77	-1.97

L'ordre par rapport au benzène est d'environ -2, variant de -1.97 à -2.00 (**tableau 5**). Cet ordre négatif exprime le caractère inhibiteur de ce réactif ce qui a été rapporté dans la littérature. Toutefois, cette valeur de -2 n'a jamais été mentionnée dans la même littérature. Cela indique que le benzène est plus fortement adsorbé dans le cas de nos catalyseurs. Cela suggère que les mécanismes réactionnels d'hydrogénation qui se déroulent dans le cas des catalyseurs non classiques pourraient être très différents de ceux qui se déroulent sur les catalyseurs classiques.

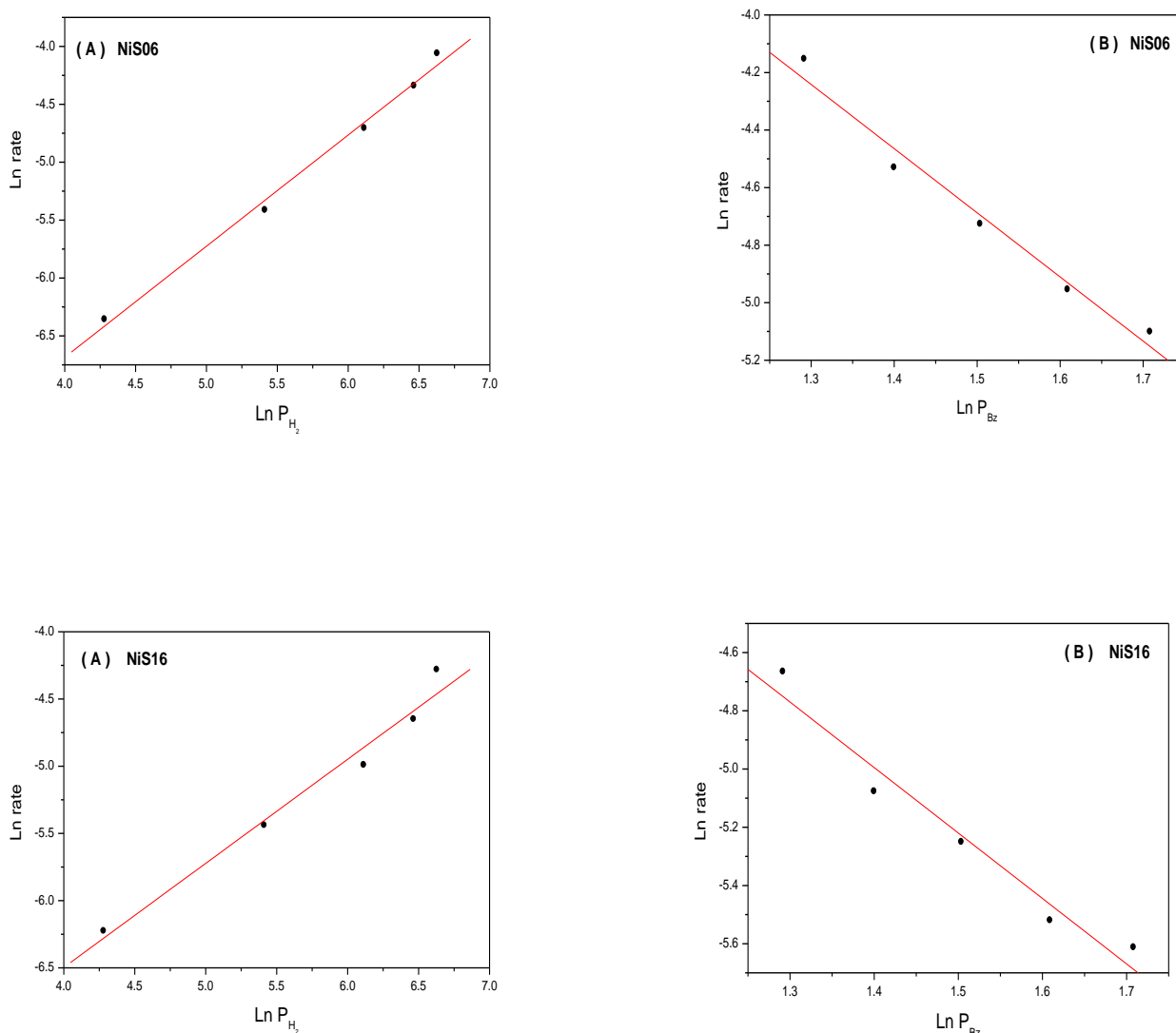


Figure 9 : Dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle du benzène (A) et d'hydrogène (B) pour les catalyseurs de NiS06 et NiS16

2.5. Mécanismes réactionnels

Plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés pour l'hydrogénation du benzène sur catalyseurs métalliques. L'étude appropriée de ces mécanismes réactionnels se résume dans les principaux points d'accord entre les auteurs et qui sont les suivants :

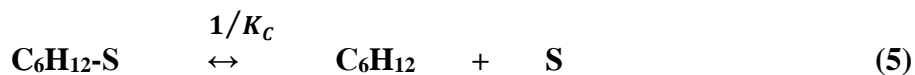
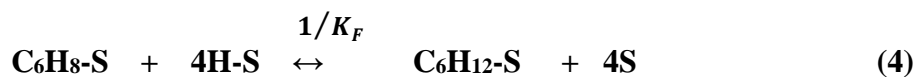
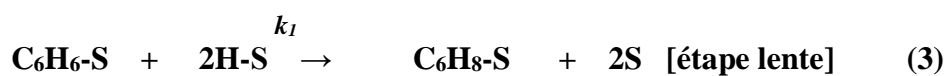
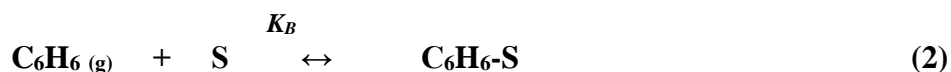
- compétition d'adsorption sur les mêmes sites actifs entre hydrogène et benzène
- adsorption dissociative pour l'hydrogène et associative pour le benzène
- étape déterminante entamant le caractère aromatique du benzène

Les divergences portent sur le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés nécessaires à la rupture du cycle aromatique de la molécule de benzène adsorbée.

L'équation cinétique qui a été proposée par Boudjahem et col. Définie à partir des différentes étapes de déroulement de la réaction d'hydrogénation du benzène, donnant le meilleur accord avec les ordres partiels [36-37].

$$r = \frac{k_1 K_B K_H P_H P_B}{(1 + K_B P_B)^3} = \frac{k P_H P_B}{(1 + K_B P_B)^3}$$

Cette équation est obtenue à partir des différentes étapes élémentaires suivantes :



Ou K_H , K_B et K_C sont les constantes d'équilibre d'adsorption de l'hydrogène, benzène et cyclohexane respectivement, k_1 et la constante de vitesse de l'étape déterminante et S représente un site actif de surface. L'étape déterminante serait la réaction entre la molécule du benzène adsorbée (C_6H_6-S) et deux atomes d'hydrogène adsorbé sur un site multiple désigné par $2H-S$ (étape 3).

3. Conclusion.

Dans le présent travail, des catalyseurs de nickel supportés sur silice ont été préparés par réduction de l'acétate de nickel par l'hydrazine en milieu aqueux. Ces catalyseurs ont été caractérisés par XRD, TEM, EDX, chimisorption et TPD d'hydrogène. L'hydrogénation du benzène est utilisée comme réaction modèle pour tester les performances catalytiques des catalyseurs de nickel préparés. Les principaux résultats se résument comme suit :

1. Les spectres des rayons X des catalyseurs de nickel supportés montrent que la structure du nickel métallique est *fcc* avec des tailles des particules variant avec la teneur en nickel (la taille des particules augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel). L'analyse XRD confirme l'état métallique du nickel.
2. Les images TEM montrent que les particules de nickel sont bien dispersées sur le support (SiO_2) et confirment que la taille des particules de nickel métallique varie de 4.0 à 28.2nm pour des teneurs en nickel allant de 1.6 à 5.0% respectivement. Ceci confirme Les résultats obtenus par EDX.
3. L'aire du métal en surface du catalyseur est fortement dépendante de la teneur en nickel. Elle augment avec la diminution de la teneur du nickel.
4. Les études de chimisorption d'hydrogène montrent que la quantité adsorbée est très sensible à la teneur en nickel. La quantité chimisorbée augmente avec la diminution de la teneur en nickel. Les profils TPD- H_2 des catalyseurs de nickel supportés comportent deux domaines de températures (en dessous et en dessus de la température de 300°C). Le premier pic 170°C est attribué aux liaisons d'hydrogènes faiblement liées avec les sites actifs du nickel. Le second pic à 420°C est attribué à de l'hydrogène encore fortement liée aux sites actifs de nickel. Aux plus hautes températures l'hydrogène est fortement adsorbé ou bien sur le nickel métallique ou bien à l'interface métal-support ou encore sur le support par le phénomène spillover d'hydrogène (**effet spillover**).
5. Les quantités d'hydrogène désorbées sont plus importantes que celles adsorbées dans tous les catalyseurs de nickel préparés. Ces quantités en excès proviennent à priori de l'hydrogène retenu dans le catalyseur au cours de l'activation thermique sous hydrogène pur (prétraitement). En plus ces catalyseurs montrent une capacité de stockage de l'hydrogène élevée, qui augmente avec la dispersion du métal, autant que les particules métalliques sont petites ce qui engendre l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface des catalyseurs.

6. Tous les catalyseurs supportés ont une bonne activité catalytique dans l'hydrogénation du benzène. L'activité catalytique est fortement liée à la dispersion des nanoparticules métalliques de nickel. Cette dernière augmente avec la diminution de la teneur du nickel.

7. L'étude cinétique montre que l'ordre partiel par rapport au benzène est d'environ (-2) est très différente de celles rapportées dans la littérature (entre 0 et -1). Cela suggère un mécanisme d'hydrogénation du benzène différent dans le cas des catalyseurs non classiques comme les nôtres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Schmid, *Chem. Rev.*, **92**, (1992), 1709.
- [2] L.N. Lewis, *Chem. Rev.*, **93**, (1993), 2693.
- [3] Y.Tetsu, I. Kuniko, K. Nobuo, *Langmuir*, **17**, (2001), 4701.
- [4] K.R. Gopidas, J.M. Whitesell, M.A. Fox, *Nano. Lett.*, **3**, (2003), 1757.
- [5] T. Teranishi, M. Miyake, *Chem Mater*, **10**, (1998), 594.
- [6] J.C. Garcia-Martinez, R.W.J. Scott, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 11190.
- [7] J.Y. Zhang, Q. Fang, A.J. Kenyon, I.W. Boyd IW, *Appl. Surf. Sci.*, **209**, (2003), 364.
- [8] A. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi, M.M. Bettahar, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, (2009), 3546.
- [9] E.A. Sales, B. Benhamida, V. Caizergues, J.P. Lagier, F. Fievet, F. Bozon-Verduraz, *Appl. Catal. A* **172**, (1998), 273.
- [10] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Mater. Sci.*, **41**, (2006), 2025.
- [11] C.C. Wang, D.H. Chen, T.C. Huang, *Colloid. Surf. A* **189**, (2001), 145.
- [12] Z. Wang, B. Shen, N. He, *Mater. Lett.*, **58**, (2004) 3652.
- [13] S.H. Choi, Y.P. Zhang, A. Gopalan, K.P. Lee, H.D. Kang, *Colloid. Surf. A* **256**, (2005), 165.
- [14] P. Sarathi Roy, J. Bagchi, S.K. Bhattacharya, *Transit. Met. Chem.*, **34**, (2009), 447.
- [15] A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, (1994), 75.
- [16] K. Weissermel, H.J. Arple, *Industrial organic chemistry*. Eds. VCH, New York (1997)
- [17] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja, M.M. Bettahar, *Catal. Lett.*, **84**, (2002), 115.
- [18] K.V.R. Chary, P.V. Ramana Rao, V. Vishwanathan, *Catal. Commun.*, **7**, (2006), 974.
- [19] R. Wojcieszak, M. Zielinski, S. Monteverdi, M.M. Bettahar, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **299**, (2006), 238.
- [20] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A* **242**, (2005), 81.
- [21] K.V.R. Chary, K.S. Lakshmi, P.V. Ramana Rao, K.S. Rama Rao, M. Papadaki, *J. Catal. Mol. A*, **223**, (2004), 353.
- [22] R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Ziolek, M.M. Bettahar, *Appl. Catal. A*, **268**, (2004), 241.

- [23] S. Fuentes, N.E. Bogdanchikova, G. Diaz, M. Peraaza, G.C. Sandoval, *Catal. Lett.*, **47**, (1997), 27.
- [24] J.A. Konvalinka, J.F. Scholten, *J. Catal.*, **48**, (1977), 374.
- [25] S.D. Lin, M.A. Vannice, *J. Catal.*, **143**, (1993), 563.
- [26] S. Velu, S.K. Gangwal, *Solid State Ionics*, **177**, (2006), 803.
- [27] M.P. Sohier, G. Wrobel, J.P. Bonnelle, J.P. Marq, *Appl. Catal. A*, **84**, (1992), 169.
- [28] L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage, J.P. Bonnelle, *J. Catal.*, **107**, (1987), 375.
- [29] G. Wrobel, L. Jalowiecki, J.P. Bonnelle, F. Bali, M.M. Bettahar, *New. J. Chem.*, **11**, (1987), 715.
- [30] M.A. Keane, *J. Catal.*, **166**, (1997), 347.
- [31] R. Molina, G. Poncelet, *J. Catal.*, **199**, (2001), 162.
- [32] G.A. Martin, J.A. Dalmon, *J. Catal.*, **75**, (1982), 233.
- [33] Z.C. Van Meerten, J.W.E. Coenen, *J. Catal.*, **46**, (1977), 13.
- [34] C. Mirodatos, J.A. Dalmon, G.A. Martin, *J. Catal.*, **105**, (1987), 405.
- [35] L.P. Lindfors, T. Salmi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, (1993), 34.
- [36] A. Boudjahem, Thèse de Doctorat, (2003), Université Henri Poincaré, Nancy
- [37] A. Boudjahem, W. Bouderbala, M.M. Bettahar, *Fuel. Process. Technol.* **92**, (2011), 500.

CHAPITRE 3
NANOPARTICULES
BIMÉTALLIQUES
DE Ni-Cu
PROPRIÉTÉS DE SURFACE
ET RÉACTIVITÉ
EN HYDROGÉNATION
DE L'ACÉTYLÈNE

1. Introduction

Un grand intérêt a été porté à l'étude des catalyseurs bimétalliques nickel-cuivre (Ni-Cu) au cours des dernières décennies par plusieurs groupes [1-12]. L'ajout d'un deuxième métal est un moyen qui permet de modifier les propriétés structurales et électroniques du premier métal. La formation d'un alliage peut affecter le nombre d'atomes métalliques impliqués dans les sites actifs et par conséquent leur réactivité [13]. Généralement l'ajout du cuivre au catalyseur de nickel supporté diminue l'activité de ce dernier [3,14-17]. C'est le cas des réactions d'hydrogénation du benzène [14-16], éthylène [3], acétylène [17], 1-3 butadiène [12] et les nitriles insaturés [6] à basse température. Cependant, le cuivre augmente la conversion du benzène sur les catalyseurs supportés sur silice (Ni-Cu/SiO₂) quand la réaction d'hydrogénation est réalisée à température élevée (> 200°C) [14-16]. Le changement de la sélectivité est attribué non seulement à la diminution du nombre de sites actifs exposés aux molécules réactives, mais aussi aux changements intrinsèques de la géométrie et la réactivité du catalyseur. La présence du cuivre augmente l'adsorption du substrat insaturé sur les sites actifs du métal tout en limitant la disponibilité de l'hydrogène et par conséquent améliorer la sélectivité pour les alcènes [12].

La préparation des catalyseurs est souvent réalisée par réduction in-situ du sel ou de l'oxyde métallique. Une méthode alternative de préparation des catalyseurs supportés avec des particules bien définies (structure et morphologie) est celle issue de la chimie colloïdale [19-27].

Notre groupe de recherche a entrepris une étude sur les nanoparticules métalliques de nickel supportées sur silice de faible surface spécifique, préparées par la réduction de l'acétate de nickel par l'hydrazine en milieu aqueux [28-31]. Cette méthode permet d'obtenir des particules de nickel ayant une taille qui augmente de (3 à 20 nm) quand la teneur en nickel augmente de (1 à 5%).

Les propriétés de surface et catalytiques des nanoparticules supportées obtenues ont été aussi étudiées. Les résultats obtenus montrent que ces catalyseurs stockent beaucoup d'hydrogène, et qu'ils sont plus actifs, dans les réactions d'hydrogénation de benzène, que les catalyseurs conventionnels. Leur réactivité a été aussi différente de celles des catalyseurs classiques dans la cyclotrimérisation de l'acétylène sous atmosphère d'hydrogène [31]. Une étude sur les catalyseurs monométallique préparés par cette méthode a montré qu'aux faibles

teneurs en nickel ($Ni < 2\%$), la morphologie des particules de la phase métallique formé et sous forme de filaments, tandis qu'à des teneurs élevées plusieurs formes ont été détectées, principalement des particules de forme sphérique [29]. De plus, comme il a été montré récemment [32], la phase active de nickel sous forme de filaments adsorbe et stocke plus d'hydrogène que les particules de nickel de forme sphérique. La phase métallique sous forme de filament présente aussi une forte activité catalytique (3 ou 4 fois plus active) dans le cas de l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Dans l'hydrogénation de l'acétylène, ces filaments favorisent largement le processus de cyclotrimérisation (benzène) au détriment de la formation des hydrocarbures linéaire C_2-C_4 .

Dans le présent travail nous rapportons les résultats de l'effet de l'ajout du cuivre métalliques sur les propriétés de surface et catalytiques des nanoparticules de nickel supportées sur silice, par réduction du précurseur (acétate de nickel), par l'hydrazine en milieu aqueux [28]. Les performances catalytiques ont été testées dans l'hydrogénation de l'acétylène à basse température ($< 150\text{ }^\circ\text{C}$). Le dépôt de carbone sur la surface des catalyseurs durant les tests catalytiques a été également étudié par TPSR (Réaction de Surface à Température Programmée). La structure et la morphologie des catalyseurs bimétalliques ont été déterminées par Diffraction des Rayons X (XRD), Microscopie Electronique à Transmission (TEM), Diffraction d'Electron (ED) et les rayons X à Dispersion d'Energie (EDX) [33]. Les proportions métalliques dans le système bimétallique sont 1% et 0,2 - 0,75% pour le nickel et le cuivre respectivement. Généralement les compositions chimiques étudiées dans le système bimétalliques sont faibles par rapport à celles rapportées dans la littérature ($> 5\%$) pour le nickel et le cuivre [6, 17, 34-35]. Les propriétés de surfaces et catalytiques du catalyseur monométallique préparé par l'hydrazine et le catalyseur classique (Ni/SiO_2) à 1% en nickel ont été discutées aussi.

2. Résultats et discussion

2.1. Caractérisation

Les catalyseurs bimétalliques supportés (Ni-Cu) ont été caractérisés par les rayons X (XRD). Les spectres des rayons X montrent des pics caractéristiques du cuivre métallique (Cu^0) qu'on identifie respectivement aux plans réticulaires (111) et (200) et a une structure cristalline cubique à face centrée (*cf*c). L'absence du pic de nickel sur les différents spectres des rayons X peut être expliquée par la faible teneur en nickel dans les échantillons (**figure 1**). Comme il peut être aussi interprété par la présence des particules de nickel de petite taille (taille estimée inférieure à 2nm), cela est probablement due à la dilution du nickel en présence du cuivre [36]. La taille des particules de cuivre, estimée par la relation de Debye-Scherrer, est de l'ordre de 25 nm pour tous les catalyseurs.

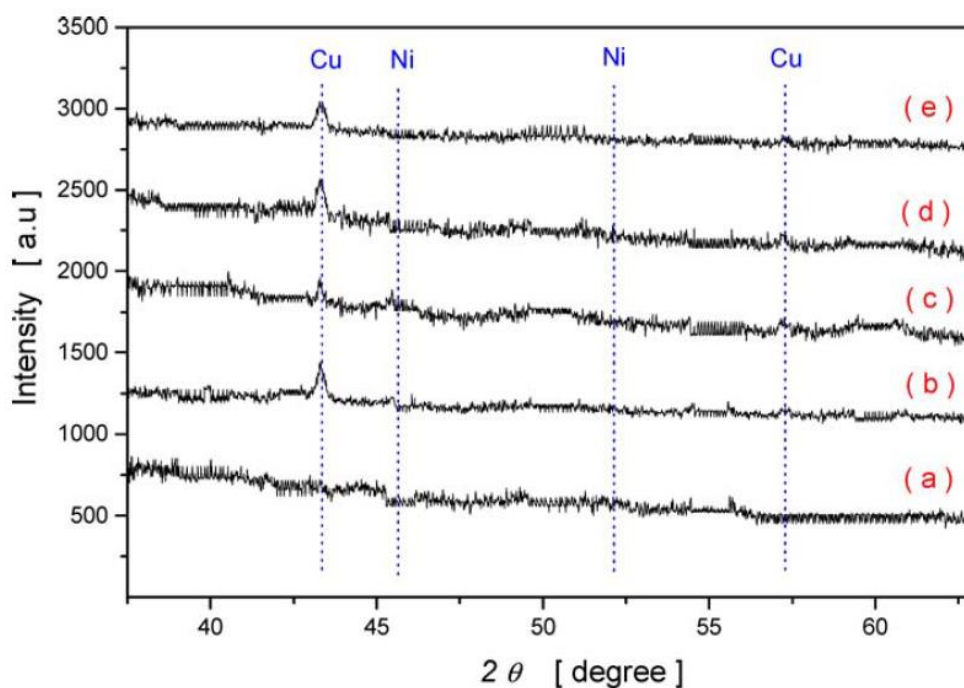


Figure 1: Spectres XRD des particules métalliques de Ni, Cu et Ni-Cu : (a) Ni; (b) Cu_{0.2}; (c) Cu_{0.5}; (d) Cu_{0.75}; (e) Cu.

L'étude des catalyseurs par Microscopie Electronique à transmission (MET) confirme la présence des particules métalliques de nickel dans tous les catalyseurs (analyse EDX). Les images (TEM) montrent, des particules sous forme de filaments pour le catalyseur monométallique de nickel supporté (Ni/SiO₂) (**figure 2**) [29] et des particules sphériques de cuivre autour des sous formes filaments de nickel pour les catalyseurs bimétalliques (Ni-Cu/SiO₂) (**figure 4**). Dans le cas du catalyseur monométallique de cuivre supporté (Cu/SiO₂) (**figure 3**) les images de Microscopie Electronique à transmission (TEM) montrent des particules sphériques de taille d'environ 25nm [33]. En plus, aucun changement n'a été observé après le traitement thermique sous hydrogène à 300°C pendant 2 heures des catalyseurs mono ou bimétalliques sur les spectres XRD et les images TEM. Aucune phase intermétallique n'a été détectée sur les catalyseurs fraîchement préparés ou traités sous hydrogène.

La séparation de la phase de nickel de celle de cuivre dans les systèmes bimétalliques (Ni-Cu) est un processus parfaitement connu [1,12] notamment, dans le cas des poudres ou des films [16]. La ségrégation des phases actives sur la surface dans les mélanges (Ni-Cu) est généralement trouvée dans les systèmes bimétalliques. En outre, il est suggéré que les alliages riche en cuivre se localise sur la surface par contre ceux riche en nickel en dessous de la surface.

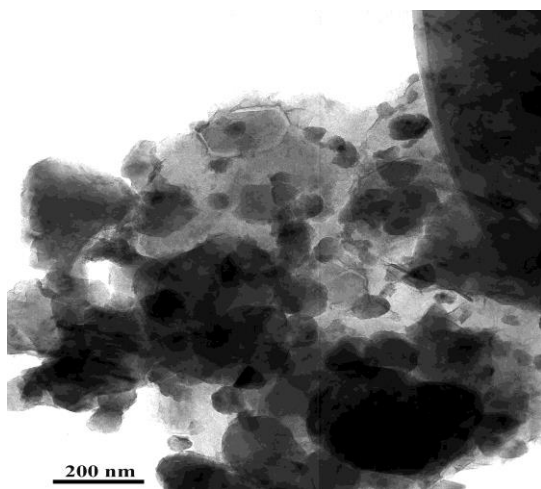


Figure 2 : Image TEM du catalyseur monométallique de nickel

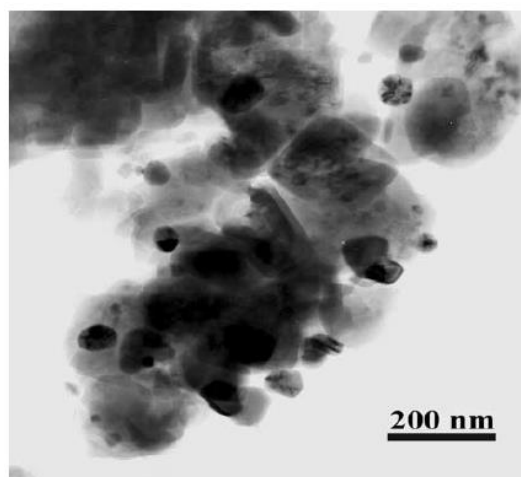


Figure 3 : Image TEM du catalyseur monométallique de cuivre

Les propriétés structurales des phases formées dépendent essentiellement de la composition chimique et du traitement thermique des catalyseurs [6,36-37]. Pour les catalyseurs bimétalliques (Ni-Cu) insupportés préparés par réduction, des précurseurs du sulfate, par l'hydrazine en milieu aqueux, des phases monométalliques ou bimétalliques pures, ou un mélange des deux phases, dépendant du rapport (Ni/Cu), ont été trouvées [39].

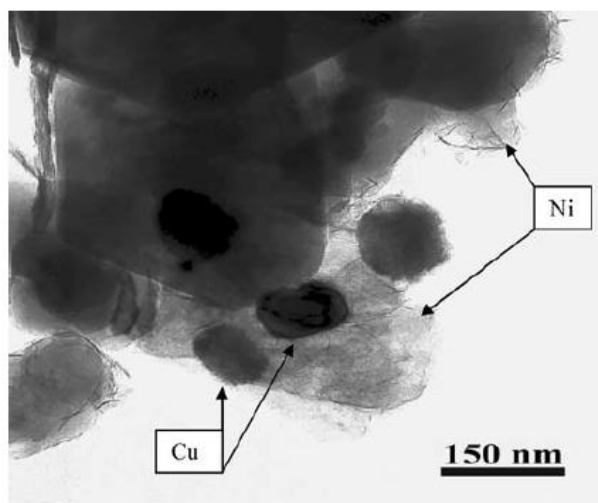


Figure 4 : Image TEM du catalyseur bimétallique Ni-Cu0.5

Dans notre cas, l'absence de la phase bimétallique (Ni-Cu) est peut être due à la très faible teneur utilisée (Ni et Cu <1%). L'alliage (Ni-Cu) peut être formé mais en très faible concentration. Cependant, il se peut qu'il soit aussi masqué par la phase pure du cuivre, donc inaccessible aux faisceaux d'électrons incidents, résultats de l'analyse par Diffraction Electronique (ED). Ce qui se traduit par l'absence d'interaction entre les deux phases métalliques. L'étude de la chimisorption et de l'activité catalytique montrent l'existence des interactions fortes entre les deux phases métalliques nickel-cuivre dans les catalyseurs bimétalliques.

2.2. Etude de chimisorption

Tous les catalyseurs ont subi un prétraitement sous hydrogène à 300°C pendant deux heures avant les tests de chimisorption d'hydrogène.

Les résultats obtenus montrent que le catalyseur monométallique au nickel (1.0%) adsorbe la plus grande quantité d'hydrogène $937 \mu\text{mol.g}_{\text{Ni}}^{-1}$, alors que la quantité adsorbée par le catalyseur monométallique de cuivre est de $190 \mu\text{mol.g}_{\text{Ni}}^{-1}$. C'est-à-dire que le catalyseur de cuivre adsorbe 5 fois moins que celui de nickel. En plus, l'ajout de cuivre au nickel entraîne une diminution sensible de la quantité chimisorbée d'hydrogène. Ainsi, l'introduction de 0.2, 0.5 ou 0.75% de cuivre dans le catalyseur de nickel (1.0%) conduit à une diminution de la quantité chimisorbée d'hydrogène de 100, 389 et 419 $\mu\text{mol.g}_{\text{Ni}}^{-1}$ par rapport au catalyseur monométallique de nickel, voir (**Tableau 1**). L'ajout de cuivre au catalyseur de nickel a donc un effet négatif sur la chimisorption d'hydrogène. Ceci est une bonne indication pour dire qu'une part du nickel est inaccessible par les molécules d'hydrogènes qui résulte d'une interaction forte entre les deux phases métalliques. Ceci explique la non détection de la phase intermétallique (Ni-Cu) par les méthodes classiques (XRD) et (TEM). Cela expliquerait la diminution des capacités d'adsorption d'hydrogène pour le nickel. L'interaction intermétallique (Ni-Cu) serait d'autant plus importante que la teneur en cuivre est plus grande.

Tableau 1 : adsorption et désorption d'hydrogène des catalyseurs de Ni-Cu/SiO₂ après un prétraitement sous hydrogène à 300°C/2h.

Catalyseurs	Composition en métal		H ₂ adsorbé ($\mu\text{mol.g}_{\text{Ni}}^{-1}$)	H ₂ -désorbé ($\mu\text{mol.g}_{\text{Ni}}^{-1}$)		
	Ni(%)	Cu(%)		Type I	Type II	Total
Ni	1.0	-	937	521	1066	1587
Cu0.2	1.0	0.20	837	681	872	1553
Cu0.5	1.0	0.50	548	185	963	1148
Cu0.75	1.0	0.75	518	216	1016	1232
Cu	-	1.0	190	-	1748*	1748*
AC1	1.0	-	499	397	1066	1463

*($\mu\text{mol.g}_{\text{Cu}}^{-1}$)

Dans la littérature, il convient de rappeler que le cuivre a un effet positif ou négatif sur la dispersion métallique du nickel sur la surface des catalyseurs bimétalliques (Ni-Cu), en fonction du rapport (Ni/Cu) ou de l'effet de la température du prétraitement [6,12,16,34-36]. Dans notre étude, la faible teneur (Ni et Cu < 1 %) et le rapport relativement élevé du (Ni/Cu) diminuent la dispersion du nickel. Cela s'expliquerait par la diminution de la quantité d'hydrogène adsorbée sur les catalyseurs supportés. Ceci implique que l'interaction entre les deux phases intermétallique (Ni-Cu) serait d'autant plus grande que la teneur en cuivre est plus importante.

2.3. Thermodésorption d'hydrogène à Température Programmée (TPD-H₂)

L'étude TPD-H₂ montre que la quantité d'hydrogène désorbée par tous les catalyseurs est supérieure à celle adsorbée (**tableau 1**). Les profils de TPD-H₂ comprennent plusieurs pics de désorption qui correspondent à différents types de sites actifs (**figures 5 et 6**). La largeur de ces pics confirme la présence des particules de petite taille.

On distingue deux domaines de température de désorption dans le cas du catalyseur monométallique de nickel (**figure 6**) et ceux des catalyseurs bimétalliques (Ni-Cu) (**figure 5**). Le premier domaine de type I est constitué d'un pic large relativement symétrique vers 100°C. Ce pic est attribué à l'hydrogène lié aux sites actifs de nickel ou de nickel-cuivre. Le deuxième domaine de type II est constitué d'un ou plusieurs pics apparaissant après 400°C. Ces pics sont attribués à l'hydrogène adsorbé sur les sites actifs dont la force augmente avec la température de désorption.

Les catalyseurs monométalliques désorbent les plus grandes quantités 1587 $\mu\text{mol} \cdot g_{Ni}^{-1}$, pour le catalyseur de nickel et 1748 $\mu\text{mol} \cdot g_{Cu}^{-1}$, pour le catalyseur de cuivre. Dans le cas des catalyseurs bimétalliques la quantité d'hydrogène désorbée dépend de la teneur en cuivre (**Tableau 1**), pour le catalyseur bimétallique (Cu0.2) (**figure 5**), la quantité d'hydrogène désorbée passe par un maximum dans le premier domaine (Type I) (681 $\mu\text{mol} \cdot g_{Ni}^{-1}$) et un minimum dans le second domaine (Type II) (872 $\mu\text{mol} \cdot g_{Ni}^{-1}$). Ces changements suggèrent que la teneur en cuivre dans le catalyseur modifie le nombre et/ou la force des sites d'adsorption à cause des interactions métal-métal et/ou métal-support. En effet, il est reporté dans la littérature [38], que plusieurs phases peuvent être formées en fonction du rapport (Ni/Cu). Ces diverses

phases peuvent provoquer des changements sur les propriétés de surface des catalyseurs bimétalliques supportés (Ni-Cu/SiO₂) et par conséquent modifier la capacité de stockage d'hydrogène.

L'excès d'hydrogène désorbé vis-à-vis à l'hydrogène adsorbé pour les catalyseurs supportés est attribué à l'effet du support, par la formation des espèces d'hydrogène liées au support ou à l'interface métal support. Cela est dû à l'effet spillover d'hydrogène qui provient de la dissociation de la molécule Hydrogène sur les sites de nickel ou de cuivre et ensuite la diffusion de ces espèces sur le support [39-43].

Le profil TPD-H₂ du catalyseur monométallique de cuivre (**figure 7**) ne montre que le deuxième domaine de température seulement. Plusieurs études ont été consacrées à la chimisorption d'hydrogène sur des catalyseurs monométalliques de cuivre supportés [44-45]. Les résultats montrent que l'hydrogène s'adsorbe de manière dissociative et désorbe de manière associative. En plus, ces études montrent la présence de deux pics sur les profils TPD-H₂ de ces catalyseurs. Un premier pic à basse température (0°C) qui provient de la désorption d'hydrogène sur les sites du cuivre métallique [45] et un deuxième pic large aux températures élevées (>250°C) attribué à l'effet spillover [44-45]. Dans notre étude, le premier pic n'a pas été observé. L'allure et l'aire du pic du profil TPD-H₂ du catalyseur monométallique du cuivre sont différentes de celle du catalyseur en nickel.

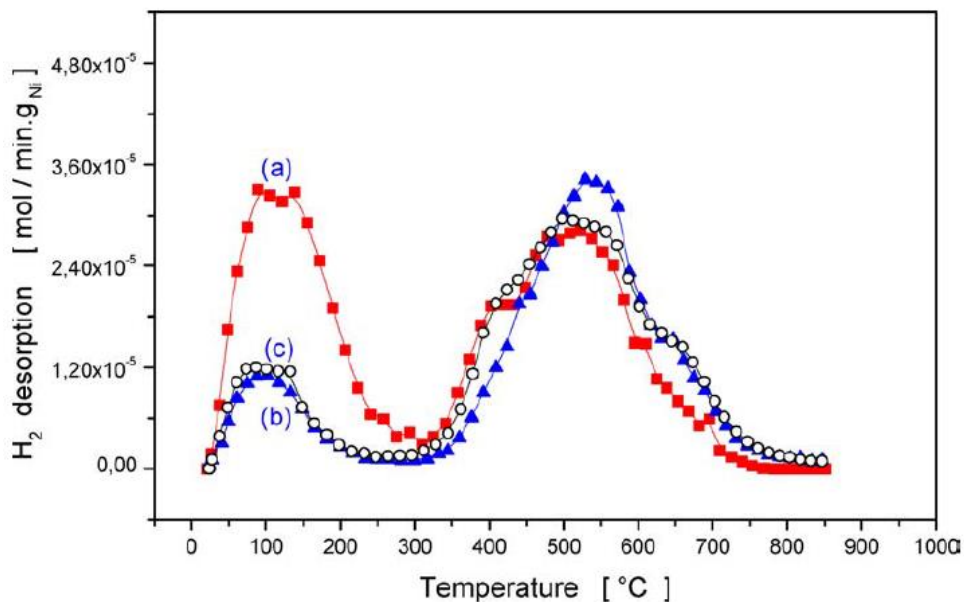


Figure 5 : Profils TPD-H₂ des catalyseurs bimétalliques de nickel-cuivre (a) Cu_{0.2} ; (b) Cu_{0.5} ; (c) Cu_{0.75}.

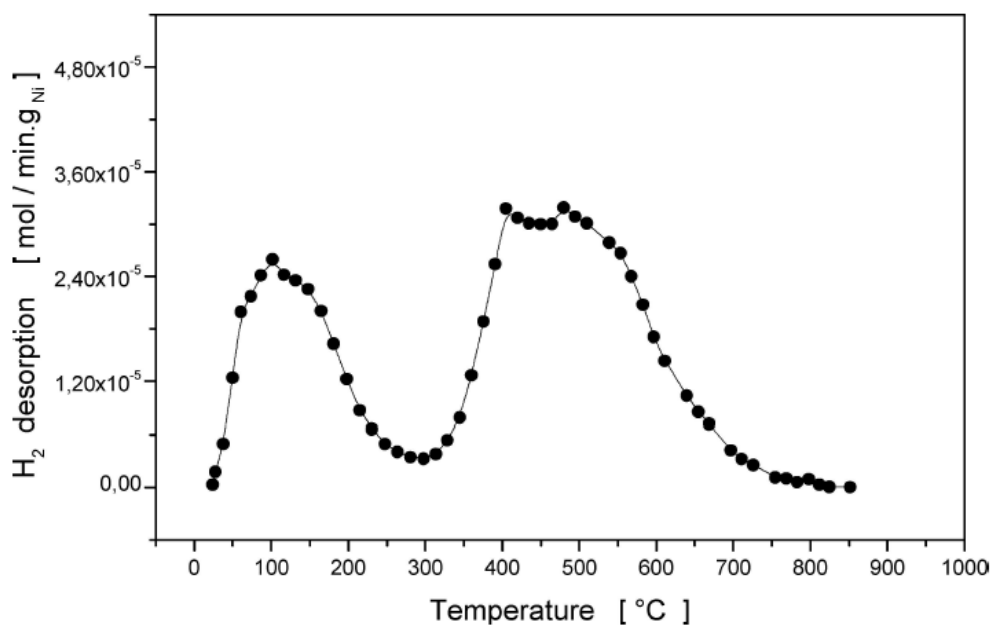


Figure 6 : Profil TPD-H₂ du catalyseur monométallique en nickel.

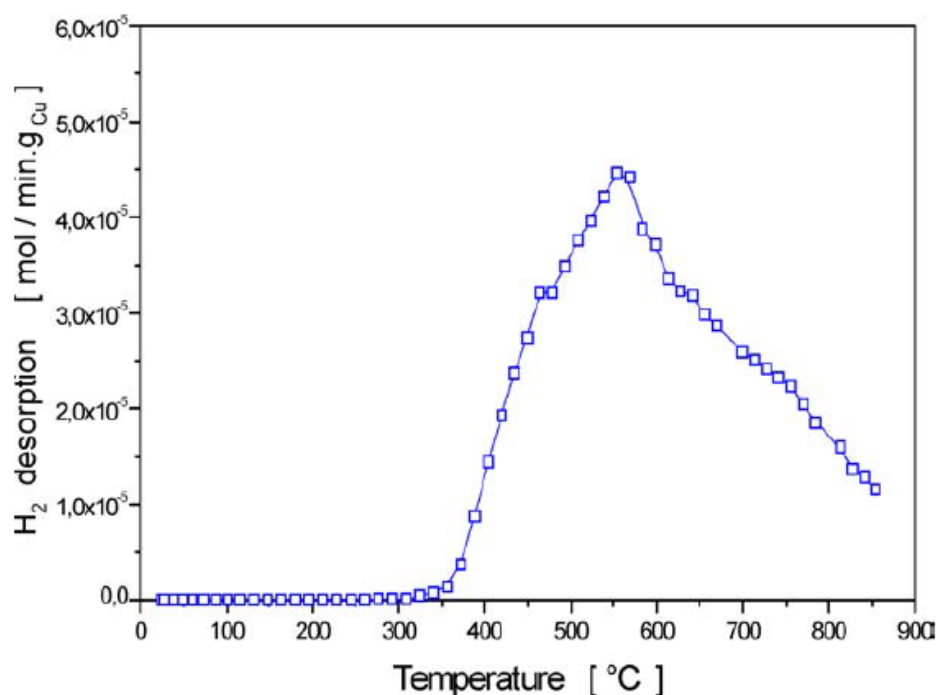


Figure 7 : Profil TPD-H₂ du catalyseur monométallique de cuivre.

2.4. Réactivité catalytique

Les catalyseurs supportés sont activés dans l'hydrogénation de l'acétylène en phase gazeuse après le traitement thermique sous l'hydrogène à 300°C pendant deux heures. Le support de silice (traité et non traité par l'hydrazine) est inactif.

Pour chaque test catalytique l'état quasi stationnaire est rapidement atteint pour différentes températures de la réaction de l'hydrogénation de l'acétylène comme illustrée sur la **figure 8**. Le catalyseur monométallique de cuivre a été trouvé inactif dans les conditions opératoires utilisés pour cette réaction. Avec le catalyseur monométallique de nickel la conversion augmente avec l'augmentation de la température de réaction. Deux domaines d'activité sont observés, aux températures inférieures à 60 °C la conversion augmente lentement jusqu'à 15%, au delà de cette température la conversion augmente de manière considérable. 100% de conversion est atteint aux températures supérieures à 100 °C.

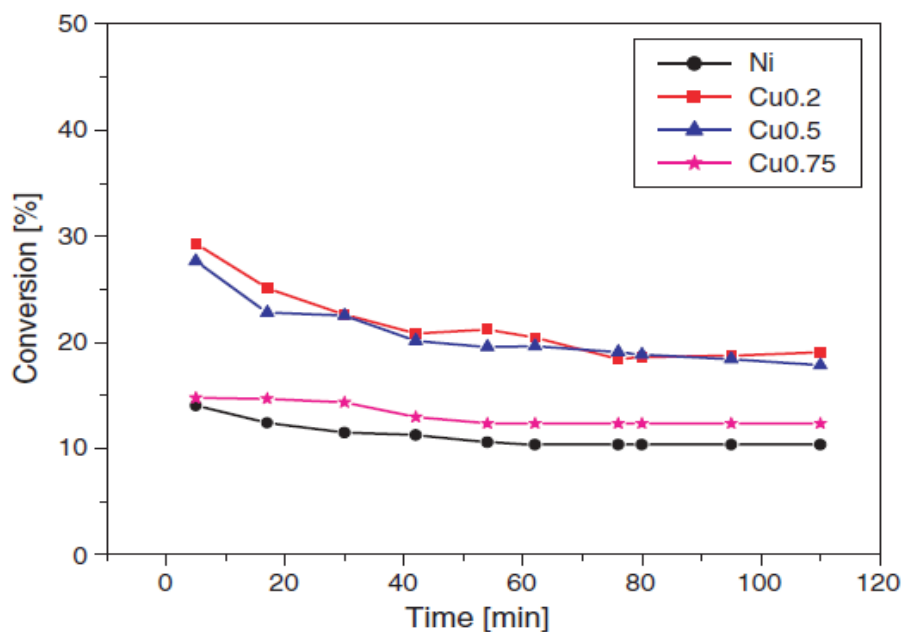


Figure 8 : Conversion de l'acétylène par les catalyseurs de Ni-Cu à 60 °C. Avec prétraitement par H₂ à 300 °C pendant 2 h ; m_{CAT} = 100 mg ; F:50 ml.min⁻¹; C₂H₂/H₂/He:5/20/75.

La réaction produit l'éthylène, le benzène, l'éthane, le n-butane, de faibles quantités d'hydrocarbures supérieurs et des paraffines ont été aussi obtenues.

A basse température de réaction (< 80°C) les produits majoritaires sont l'éthylène et le benzène, cependant les hydrocarbures saturés, principalement l'éthane, sont formés à des températures élevées. Le dépôt de carbone a été observé sur la surface du catalyseur monométallique de nickel.

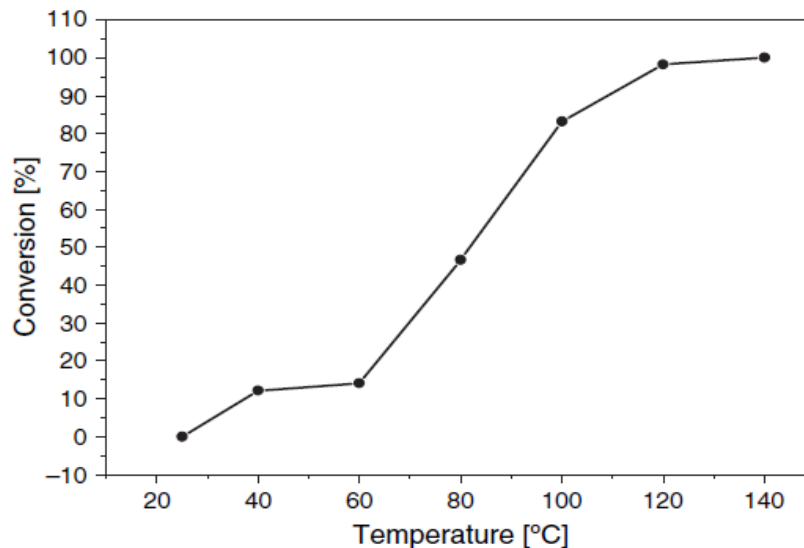


Figure 9 : L'activité en fonction de la température dans l'hydrogénation de l'acétylène par le nickel monométallique avec un prétraitement de H_2 à $300^\circ C/2h$, $m_{Cat.} = 100mg$, Flux $50ml/min$ mélange du gaz $C_2H_2/H_2/He$: $5/20/75$.

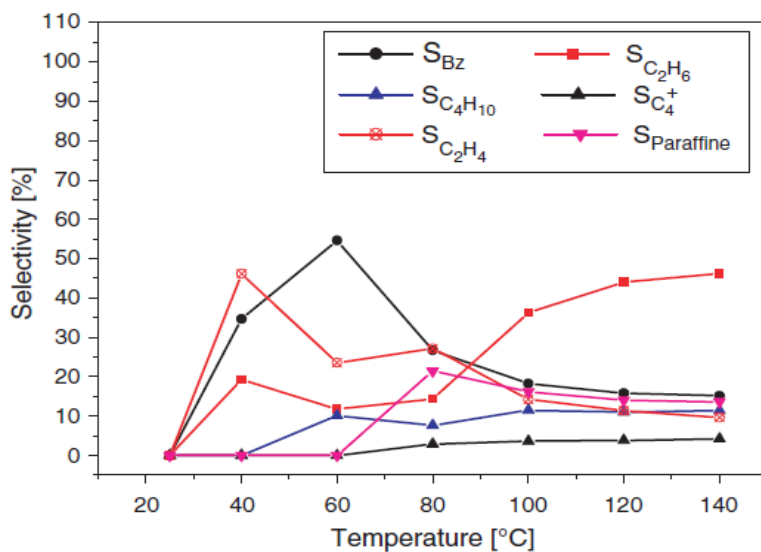


Figure 10 : La sélectivité en fonction de la température de réaction dans l'hydrogénation de l'acétylène par le catalyseur de Ni avec un prétraitement par : $H_2/300^\circ C / 2 h \cdot m_{CAT} = 100 mg$; $F: 50 ml \cdot min^{-1}$; $C_2H_2/H_2/He: 5/20/75$.

2.5. Effet de l'ajout de cuivre

Dans le cas des catalyseurs bimétalliques, l'effet de la température sur la réaction d'hydrogénation de l'acétylène est semblable à celle observée avec le catalyseur monométallique de nickel. La conversion voir (**tableau 2**) augmente de 6.2 à 14.2% ou de 21.1 à 95.9% quand la température de la réaction augmente de 40 à 60 °C pour le catalyseur Cu0.75 ou de 60 à 110°C pour le catalyseur Cu0.5 respectivement. En plus, la température élevée favorise la formation des hydrocarbures saturés, ceci est indiqué sur le **tableau 2** pour le catalyseur Cu0.5. La sélectivité de l'éthane et du butane augmente de 20.6 à 64.2% et de 8.4 à 11.7% respectivement quand la température de réaction passe de 60 à 110 °C. Les résultats obtenus montrent aussi la formation des (C_4^+) hydrocarbures élevés (pentane, n-hexane et cyclohexane) à des températures élevées.

Tableau 2 : Activité des catalyseurs Ni–Cu/SiO₂ dans l'hydrogénation de l'acétylène à 60 °C, flux 500cm³/min.g, C₂H₂/H₂/He:5/20/75.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)					
		Benzène	Ethylène	Ethane	n-butane	C ₄ ⁺	Paraffine
Ni	12.0	54.6	23.5	11.8	10.1	-	-
Cu0.2	22.2	42.1	35.1	15.8	7.0	-	-
Cu0.5	21.1	33.6	37.4	20.6	8.4	-	-
Cu0.5 ^a	95.9	14.4	5.6	64.2	11.7	4.1	-
Cu0.75	14.2	29.0	34.9	29.7	6.4	-	-
Cu0.75 ^b	6.2	26.1	43.1	30.8	-	-	-
Cu1.0	Traces	-	-	-	-	-	-
AC1	9.8	39.1	34.8	13.0	3.3	-	9.8

^(a) température de réaction 110 °C ; ^(b) température de réaction 40 °C.

L'effet de l'ajout du cuivre sur la conversion et la sélectivité de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène sont principalement étudiées à basse température où la formation de l'éthylène et du benzène sont favorisés. A la température de 60°C la conversion augmente jusqu'au maximum 22.2 et 21.1% pour les catalyseurs bimétalliques 0.2 et 0.5% en cuivre puis elle diminue jusqu'à 14.2% pour le catalyseur bimétallique 0.75% de teneur en cuivre est sera presque nulle pour le catalyseur monométallique en cuivre à 1% (**tableau 2**). Ceci est en contradiction avec la dispersion du métal à la surface des catalyseurs, qui est calculé par l'adsorption d'hydrogène et qui a montré la diminution de la dispersion métallique avec l'augmentation de la teneur en cuivre (**tableau 1**).

La sélectivité varie sensiblement avec la teneur en cuivre qui a été ajouté. La sélectivité pour l'éthylène augmente avec la teneur en cuivre dans les catalyseurs supportés (**tableau 2**), elle est de 23.5% pour une conversion de 12% en absence du cuivre et aux alentours de 35% dans les catalyseurs bimétalliques. La sélectivité en éthylène est de 37.4% pour le catalyseur bimétallique 0.5% de teneur en cuivre, présente un maximum de productivité de l'éthylène. Contrairement à la sélectivité de l'éthylène, la sélectivité du benzène décroît avec la teneur en cuivre. Elle passe de 54.6% dans le cas de l'absence du cuivre jusqu'à 29% dans le cas où le catalyseur bimétallique à 0.75% de teneur en cuivre. La conversion en benzène diminue de 42.1% à 33.6% quand la teneur en cuivre augmente de 0.2 à 0.5%. La production de l'éthane est favorisée quand la conversion et la composition chimique du cuivre sont élevées. La sélectivité de l'éthane dans l'hydrogénation de l'acétylène est de 11.8% pour le catalyseur monométallique de nickel, cette valeur se triple presque (29.7%) pour le catalyseur bimétallique à 0.75% de teneur en cuivre voir (**tableau 2**). La sélectivité du butane dans l'hydrogénation de l'acétylène est presque dans le même ordre 7.0, 8.4 et 6.4% pour tous les catalyseurs bimétalliques dont la teneur en cuivre est de 0.2, 0.5 et 0.75% respectivement. Pour le catalyseur monométallique en nickel l'augmentation de la sélectivité n'est pas significative 10.1%. Les résultats obtenus des catalyseurs préparés montrent une conversion maximale pour l'échantillon Cu0.5 dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène 95.9% lorsque la température est portée à 110°C (**Tableau 2**). Pour le même échantillon la sélectivité de l'éthane est maximale 64.2% par rapport à tous les catalyseurs étudiés dans les conditions choisies pour cette étude. Le dépôt du carbone sur la surface des catalyseurs est aussi observé.

Les effets de l'alliage (Cu-Ni) sur la phase active de nickel sont souvent rencontrés dans les réactions d'hydrogénations ; ils consistent à diminuer la conversion et inversement à augmenter la sélectivité [3,6,12,14-17]. Cependant une recherche exhaustive dans la littérature montre des tendances beaucoup plus complexes.

Dans l'hydrogénation du benzène sur les catalyseurs bimétalliques plusieurs facteurs sont retenus : comme la teneur en cuivre, la taille des particules et la température de la réaction qui jouent un rôle important dans la conversion du benzène [14,16]. A basse température la conversion du benzène en cyclohexane décroît avec la teneur en cuivre. Par contre, La conversion augmente à des températures élevées. Pour des températures élevées les effets positifs de l'alliage sont attribués à l'inhibition des réactions secondaires [14,16].

Dans l'hydrogénation du butadiène par les catalyseurs bimétalliques supportés Ni-Cu/SiO₂ l'activité diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre [12], des auteurs ont suggéré que la diminution de l'activité est due à l'augmentation de la taille des particules de nickel et le changement du mécanisme d'absorption des oléfines sur les sites actifs nickel-cuivre. Les mêmes résultats ont été observés pour l'hydrogénation des nitriles insaturés en phase liquides [6]. L'étude de l'hydrogénation de monoxyde de carbone (CO) par les catalyseurs bimétalliques supportés (Ni-Cu/SiO₂) montre que la conversion dépend de la température de la réaction et de la teneur en cuivre [35]. En plus, les résultats montrent que l'effet de cuivre a été corrélé avec la stabilité des catalyseurs bimétalliques. Des études sur des réactions d'hydrogénation similaires sur les catalyseurs bimétalliques supportés (Ni-Cu/ZnO) et (Ni-Cu/SiO₂) ont révélé la présence des interactions entre métal-métal et métal-support, chacun influençant sur l'autre [18]. En plus, les résultats montrent des variations de la conversion et de la sélectivité des catalyseurs métalliques supportés sur différents supports.

Dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène en éthylène, l'ajout de cuivre dans les catalyseurs supportés de Ni-Zn-Al ont montré une baisse de l'activité catalytique due aux interactions des deux phases métalliques (Ni-Cu) [17]. Dans ce cas les catalyseurs Ni-Cu-Zn-Al sont constitués essentiellement d'une phase monométallique en nickel en interaction forte avec des nanoparticules monométalliques de cuivre et/ou avec des nanoparticules bimétalliques (Ni-Cu).

Dans notre étude, les résultats montrent que le cuivre change à la fois l'activité et la sélectivité dans l'hydrogénation d'acétylène, probablement, à cause de l'interaction cuivre-nickel. Les différentes influences de cuivre sur la formation des produits indiquent l'existence des différents sites actifs et de plusieurs chemins réactionnels. D'autre part la diminution de la dispersion métallique avec la teneur en cuivre (**tableau 1**) et les activités catalytiques maximales observées pour des teneurs comprises entre 0.2 - 0.5% de cuivre (**tableau 2**) peuvent être attribuées à la compétition entre les divers chemins réactionnels. Dans cette situation, il est intéressant de noter le comportement des catalyseurs bimétalliques dans l'hydrogénation du benzène en cyclohexane à des températures comprises entre 75 et 220°C [33]. Dans ce cas et contrairement à l'hydrogénation de l'acétylène, une bonne corrélation a été observée entre l'activité et la dispersion du nickel. Le dépôt de coke sur la surface des catalyseurs supportés change l'activité et la sélectivité dans l'hydrogénation de l'acétylène [17,54-56].

2.6. Effet de la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère réactive

La réactivité des catalyseurs bimétalliques de (Ni-Cu_{0.2}) dans l'hydrogénation de l'acétylène a été étudiée en présence de vapeur d'eau à 60°C (**tableau 3**). Pour le catalyseur monométallique de nickel, la conversion passe par un maximum (21.5%) pour 0.5% de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. Pour la même concentration de vapeur d'eau, un maximum (28.3%) et un minimum de (40.8%) sont observés pour la sélectivité d'éthylène et du benzène respectivement. La sélectivité pour les produits minoritaires d'éthane et n-butane décroît légèrement (de 11.8 à 9.1% et de 10.1 à 6.1% respectivement). Généralement, la présence de vapeur d'eau favorise la formation des paraffines (12.1 – 13.5%). Pour les catalyseurs bimétalliques, la présence de 3.0% de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel augmente légèrement la formation du benzène (de 42.1 à 48.3%) mais elle n'affecte pas beaucoup la formation de l'éthylène (33.4 - 35.1%). La formation d'éthane est nettement diminuée de 15.8 à 10.0%, mais pas pour n-butane qui reste presque constante (7.0 - 8.3%). La formation des produits paraffines a été totalement inhibée.

Tableau 3 : Activité des catalyseurs de Ni-Cu/SiO₂ dans l'hydrogénation de l'acétylène à 60°C, flux 500cm³/min.g, C₂H₂/H₂/He:5/20/75.

Catalyseur	H ₂ O (%)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
			Benzène	Ethylène	Ethane	n-butane	Paraffine
Ni	-	12.0	54.6	23.5	11.8	10.1	-
Ni	0.5	21.5	40.8	28.3	10.9	6.5	13.5
Ni	3.0	16.3	45.4	27.3	9.1	6.1	12.1
Cu0.2	-	22.0	42.1	35.1	15.8	7.0	-
Cu0.2	3.0	14.2	48.3	33.4	10.0	8.3	-

En conclusion, l'introduction de la vapeur d'eau à faible concentration dans l'atmosphère réactive induit le changement en même temps de la réactivité et de la sélectivité des catalyseurs supportés. L'effet de l'eau dépend aussi de la teneur en cuivre présent dans les catalyseurs.

Le mécanisme d'intervention de l'eau peut être complexe. En raison de ses propriétés acido-basiques l'eau peut s'adsorber sur la surface du catalyseur et entre en compétition avec les réactifs ou les produits de la réaction. Ceci explique probablement, la cause de variation dans la conversion durant l'hydrogénation de l'acétylène en sa présence. Aussi la molécule d'eau peut jouer le rôle d'un réactif qui a une contribution réelle en fournissant des atomes d'hydrogène. En effet, il a été montré que l'hydrogénation de l'acétylène donne des produits paraffines et aromatiques sur les catalyseurs Ni / zéolithe en présence de vapeur d'eau [57-58]. Dans ce cas, l'eau fournit les atomes d'hydrogène nécessaire pour la formation des hydrocarbures et des alkyl benzènes saturés. Dans notre cas, les atomes d'hydrogène peuvent également être impliqués dans la formation des produits paraffines qui ne sont obtenues qu'en présence de vapeur d'eau seulement (**tableau 3**). Dans le système bimétallique, le cuivre métallique inhibe les sites actifs qui permettent la formation des produits paraffines. En outre, les propriétés oxydantes de la molécule d'eau peuvent également jouer un rôle important dans l'hydrogénation catalytique de l'acétylène. Ainsi, l'eau peut oxyder partiellement la surface des catalyseurs et par conséquent, elle change le nombre et l'activité des sites actifs. Les propriétés de ces sites actifs peuvent être modifiées aussi en présence du cuivre métallique.

2.7. Etude de Réaction en Surface à Température Programmée (TPSR)

Les produits identifiés par (TPSR) sur la surface des catalyseurs supportés après les tests catalytiques dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène sont rapportés dans le **tableau 2**, sauf pour le catalyseur de cuivre, qui a été trouvé inactif. Quand la température de réaction est de 60 °C, la quantité des espèces carbonées adsorbées sur la surface (exprimé en $\mu\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_2}/\text{g}_{\text{Ni}}$) est approximativement proportionnelle à l'activité catalytique des catalyseurs (**Tableau 2**): elle atteint un maximum pour Cu0.2 puis diminue en fonction de la teneur en cuivre (**tableaux 2 et 3**). Lorsque la température augmente de 60 à 110°C, les espèces carbonées adsorbées sur la surface des catalyseurs augmentent de 2290 à 3260 $\mu\text{mol}.\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$. La présence de la vapeur d'eau dans le mélange réactionnel augmente le dépôt de coke à la surface. Par exemple pour le catalyseur Cu0.2, l'augmentation est de 410 $\mu\text{mol}.\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$.

Les produits obtenus par TPSR sont principalement des molécules aromatiques, de benzène, les aromatiques à carbone élevé (C₇-C₁₂) et des hydrocarbures supérieures C⁺₄. Elles représentent plus de 60% de tous les produits obtenus (**figure 11**). Les hydrocarbures C⁺₄ comprennent le pentane, le n-hexane et le cyclohexane. Le méthane, l'éthane et le n-butane ont été trouvés en très petites quantités ou sous forme de traces, sauf pour le catalyseur Cu0.2 qui a donné 18.9% d'éthane.

Pour le catalyseur de nickel, la présence de 0,5% de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel ne modifie pas la sélectivité des espèces carbonées. Contrairement, quand la présence de vapeur d'eau est de 3% dans le même mélange réactionnel, la sélectivité du toluène diminue considérablement (de 42 à 30%), au profit du benzène (25 à 37%) et de l'éthane (à partir des traces à 7%).

Dans la littérature, l'hydrogénation de l'acétylène en éthylène est généralement accompagnée par la formation de l'éthane. Dans le cas des catalyseurs de palladium supportés, la surface métallique est généralement couverte par les molécules hydrocarbonées. Ces molécules forment une couche sur la surface des catalyseurs servant à catalyser la formation de l'alcène. [55-56].

Pour les catalyseurs de nickel supportés ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) l'hydrogénation de l'acétylène produit souvent de l'éthylène et le coke. Le coke formé sur la surface du catalyseur améliore le rendement de l'éthylène [54]. Dans le système ternaire Ni-Zn-Al, l'ajout du cuivre augmente le rendement de l'éthylène et la quantité de coke déposée à la surface des catalyseurs [17].

Dans notre étude, la composition du mélange réactionnel et la teneur en cuivre dans les catalyseurs bimétalliques modifient la nature et la quantité des espèces carbonées. Les différentes molécules hydrocarbonées obtenues par TPSR reflètent les différents types de sites actifs existant à la surface des catalyseurs au cours de la réaction d'hydrogénation de l'acétylène [17, 31, 45-53]. La conversion et la sélectivité de la réaction sont fortement influencées par la composition du mélange réactionnel et la teneur en cuivre (**tableaux 2 et 3**). De plus, les espèces carbonées qui ont été formées jouent un rôle important dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène. En d'autres termes, la conversion et la sélectivité peuvent être corrélées avec la quantité des hydrocarbures carbonés et le coke déposés sur la surface des catalyseurs [59,60].

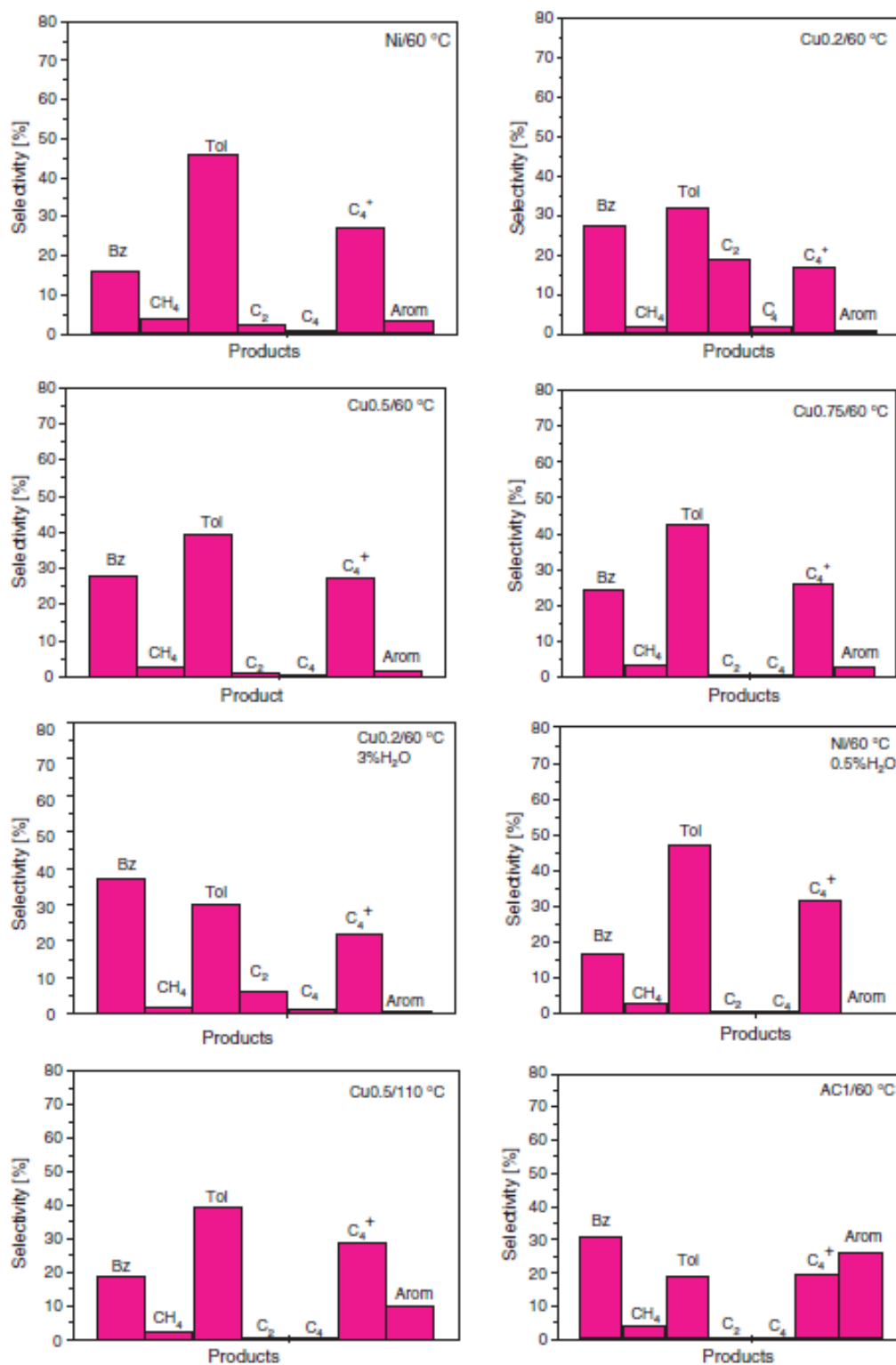


Figure 11 : L'adsorption des espèces en surface des catalyseurs utilisés par TPSR.

2.8. Catalyseur classique

Dans un travail précédent, nous avons présenté une étude comparative des propriétés de surface hydrogénante d'un catalyseur classique et non classique avec une teneur de 5% en nickel [31]. Les images TEM du catalyseur non classique montrent diverses formes de la phase active de nickel, en particulier, la forme sphérique, comme les catalyseurs classiques. En outre, la taille des particules dans les deux catalyseurs est presque la même (<3nm). Le résultat obtenu montre qu'il n'y a pas de différence dans les propriétés de surface et catalytiques des deux catalyseurs. Contrairement à leurs différentes sélectivités qui sont attribuées à des différents types de sites catalytiques [31].

Tableau 4 : Valeurs obtenues par TPSR du coke déposé sur les catalyseurs après réaction à 60°C.

Catalyseur	Ni	Ni ^(a)	Cu0.2	Cu0.2 ^(b)	Cu0.5	Cu0.5 ^(c)	Cu0.75	AC1
C ₂ H ₂ equiv.($\mu\text{mol}.g_{Ni}^{-1}$)	2160	3020	3550	3960	2290	3260	1820	1480

^(a) Réaction en présence de 0.5% de H₂O. ^(b)Réaction en présence de 3.0% de H₂O. ^(c) Réaction à 110°C.

Dans la présente étude, nous avons comparé deux catalyseurs de nickel supportés, de faible teneur en nickel (<1%), l'un classique et l'autre non classique. Dans ce cas, les interactions métal-support sont importantes. En outre, il a été indiqué ci-dessus, que la phase de nickel dans le catalyseur non classique présente une morphologie de type filament (**figure 3a**) qu'on ne peut pas observer dans les catalyseurs classiques de nickel. Nous avons aussi observé une grande différence dans la structure et les propriétés chimiques entre les deux catalyseurs (classique et non classique). Dans le catalyseur non classique de nickel monométallique, le nickel est totalement réduit et adsorbe 937 $\mu\text{mol}.g_{Ni}^{-1}$ d'hydrogène (**tableau 4**). Contrairement, pour le cas du catalyseur classique qui n'a pas été totalement réduit, nous avons trouvé un degré de réduction de 76,7% et n'adsorbe que 499 $\mu\text{mol}.g_{Ni}^{-1}$ seulement. Dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène, réalisée à la température de 60°C, le catalyseur non classique est plus actif et montre une grande conversion (**tableau 2**) ceci est en relation avec la grande dispersion des particules à la surface du catalyseur. Le catalyseur non classique favorise la formation du benzène (54,6 pour 39,1% de sélectivité). Par contre, le catalyseur classique donne une meilleure

sélectivité pour l'éthylène (34,8 pour 23,5%). Le dernier catalyseur produit des composés paraffines (9,8%), alors que le premier ne produit pas. Finalement, le dépôt de coke est plus significatif pour le catalyseur non classique ($2160 \mu\text{mol.g}_{Ni}^{-1}$) par rapport au catalyseur classique ($1480 \mu\text{mol.g}_{Ni}^{-1}$). La différence des structures sur les sites actifs peut être la raison pour laquelle les deux catalyseurs supportés présentent des grandes différences sur les propriétés de surface et catalytiques.

3. Conclusion

Nous avons étudié les performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques supportés, préparés par réduction par l'hydrazine en milieu aqueux dans l'hydrogénation de l'acétylène. Les résultats obtenus montrent que :

- 1- l'ajout de cuivre métallique au nickel supporté entraîne une baisse des performances chimisorptives et catalytiques de ce dernier par suite de l'interaction nickel-cuivre.
- 2- la dispersion du nickel métallique dans les catalyseurs bimétalliques diminue avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Ceci est attribué aux interactions nickel-cuivre qui diminuent le nombre des sites actifs accessibles.
- 3- le catalyseur monométallique de cuivre est inactif dans l'hydrogénation de l'acétylène. Les catalyseurs bimétalliques de Ni-Cu sont actifs et la conversion atteint son maximum en fonction de la teneur en cuivre. Les produits de réaction d'hydrogénation sont l'éthylène, le benzène, l'éthane, le n-butane, de faibles quantités d'hydrocarbures élevés et des produits paraffine.
- 4- l'éthylène et le benzène sont des produits de température assez basses (inférieures à 80°C) tandis que les hydrocarbures saturés, principalement l'éthane, sont plutôt formés au niveau des températures supérieures.
- 5- l'ajout de cuivre provoque des effets différents sur la sélectivité des produits. A la température de réaction de 60°C , la sélectivité du benzène décroît (54,6 à 29,0%) au profit de celle de l'éthylène (de 23,5 à 34,9%) ou de l'éthane (de 11,8 à 29,7%).

6- l'ajout de vapeur d'eau au gaz vecteur modifie les performances des catalyseurs en fonction de la concentration d'eau dans le mélange réactionnel (0.5 à 3%) ou la teneur en cuivre. En outre, elle favorise la formation de quelques produits paraffines.

7- les analyses TPSR réalisées sur les catalyseurs bimétalliques ont montré une stabilité de la phase active quand la teneur en cuivre est faible. La désactivation de ces catalyseurs est plus importante pour une teneur en cuivre de 0.75%. En fin, il semble avoir une corrélation entre la teneur en cuivre, le dépôt de coke et la stabilité des catalyseurs supportés ; plus la teneur en cuivre est faible, moins le dépôt de coke sur les sites actifs et plus la stabilité dans le temps est grande.

Les résultats obtenus ont montré que les changements observés dans la conversion et la sélectivité sont en corrélation avec nos études de chimisorption et TPD d'hydrogène, et ne change pas suite au dépôt de coke. Une étude comparative entre les catalyseurs Ni/SiO₂ classique et non classique est reportée ; les différences observées sur leur surface et les propriétés catalytiques peuvent être attribuées à des différences de structure dans les sites actifs accessible.

Références bibliographiques

- [1] J.H.Sinfelt, *Adv. Catal.* **23**, (1973), 91.
- [2] J.H.Sinfelt and J.L.Carte, *J. Catal.* **24**, (1972), 283.
- [3] M.K.Gharpure y, *J. Phys. Chem.* **65**, (1961), 1182.
- [4] W.M.H.Satchler and P.v an der Plank, *Surf. Sci.*, **18**, (1969), 62.
- [5] P.F .Carr and J.K.A.Clark e, *J. Chem. Soc. A*, (1971), 985.
- [6] G.D.Y adav and M.R.Kharkara, *Appl. Catal. A* **126**, (1995), 115.
- [7] Y.Liu and D.Liu, *Intern. J. Hydrogen Energy*, **24**, (1999), 351.
- [8] E.B.Pereira and G.A.Martin, *Appl. Catal.*, **103**, 291 (1993).
- [9] M.A.Fraga and E.Jordao, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **64**, (1998), 331.
- [10] Y.W ang and T.Gao, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **70**, (2000), 91.
- [11] P.A.Derosa, J.M.Seminario, and P.B.Balb uena, *J. Phys. Chem. A*, **105**, (2001), 7917.
- [12] M.Kang, M.W .Song, T.W .Kim, and K.L.Kim, *Can. J. Chem.Eng.*, **80**, (2002), 63.
- [13] M.Boudart, *Proc. 6th Intern. Congr. Catal.*, London (1976); G. C.Bond, P.B.W ells, and F.C.T ompkins (eds.), Chemical society, London (1977), 1.
- [14] G.A.Martin and J.A.Dalmon, *J. Catal.*, **75**, (1982), 233.
- [15] P.v an der Plank and W.M.H.Satchler , *J. Catal.*, **12**, (1968), 35.
- [16] W.A.V an Barneveld and V.Ponec, *Rec. Trav. Chim.*, **93**, (1974), 243.
- [17] J.C.Rodriguez, A.J.Marchi, A.Bor gna, E.Romeo, and A.Monzon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **19**, (2001), 37.
- [18] Y.Wang, S.Qi, and Y.Hou, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **70**, (2000), 213.
- [19] G.Schmid, *Chem. Rev.*, **92**, (1992), 1709.
- [20] L.N.Le wis, *Chem. Rev.*, **93**, (1993), 2693.
- [21] B.C.Gates, *Chem. Rev.*, **95**, (1995), 511.
- [22] E.A.Sales, B.Benhamida, V.Caizer gues, J.P .Lagier , F.Fie vet, and F.Bozon-V erduraz, *Appl. Catal.*, **172**, (1998), 273.
- [23] J.H.Fendler and F.C.Meldrum, *Adv. Mater.*, **7**, (1995), 607.
- [24] F.Fie vet, F.Fie vet-Vincent, J.P .Lagier , B.Dumont, and M.Filgarz, *J. Mater. Chem.*, **3**, (1993), 627.
- [25] R.D.Rieke, *Acc. Chem. Res.*, **10**, (1997), 377.

- [26] D. Franquin, S. Monte verdi, S. Molina, M.M. Bettahar, Y.F. ort, *J. Mater. Sci.*, **34**, (1999), 4481.
- [27] S. Lefondeur, S. Monte verdi, S. Molina, M.M. Bettahar, Y.F. ort, *J. Mater. Sci.*, **36**, (2001), 2633.
- [28] A. Boudjahem, S. Monte verdi, M. Mercy, G. Ghanbaja, M.M. Bettahar, *Catal. Lett.*, **84**, (2002), 115.
- [29] A. Boudjahem, S. Monte verdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Langmuir*, **20**, (2004), 208.
- [30] A. Boudjahem, S. Monte verdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Catal.*, **221**, (2004), 325.
- [31] A. Boudjahem, S. Monte verdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Appl.Catal. A*, **49**, (2003), 250.
- [32] A. Boudjahem, S. Monte verdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Catal.Lett.*, **97**, (2004), 177.
- [33] A. Boudjahem, S. Monte verdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Mater. Sci.*, **41**, (2006), 2025.
- [34] P. Pouloupoulos, J. Linner, M.F. arle, K. Baberschke, *Surf. Sci.*, **437**, (1999), 277.
- [35] M. Agnelli, C. Mirodatos, *J. Catal.*, **192**, (2000), 204.
- [36] Y.H. Choi, W.Y. Lee, *J. Mol. Cat. A*, **174**, (2001), 193.
- [37] S.D. Robertson, B.D. Mc Nicol, J.H. de Baas, S.C. Kloet, *J. Catal.* **37**, (1975), 424.
- [38] Y.D. Li, L.Q. Li, H.W. Liao, H.R. Wang, *J. Mater. Chem.*, **9**, (1999), 2675.
- [39] J.J.F. Sholten, A.P. Pijpers, A.M.L. Hustings, *Catal. Rev. Sci.Eng.*, **27**, (1985), 151.
- [40] M.P. Sohier, G. Wröbel, J.P. Bonnelle, J.P. Marq, *Appl.Catal. A*, **84**, (1992), 169.
- [41] L. Jalo wiecki, G. Wröbel, M. Daage, J.P. Bonnelle, *J. Catal.*, **107**, (1987), 375.
- [42] D. Duprez, J. Barbier, Z. Ferhat-Hamida, M.M. Bettahar, *Appl.Catal.*, **12**, (1984), 219.
- [43] G. Wröbel, L. Jalo wiecki, J.P. Bonnelle, F. Bali, M.M. Bettahar, *New. J. Chem.* **11**, (1987), 715.
- [44] Z. Mesbah-Ben youcef, M.M. Bettahar, J. Barrault, A. Tranchant, R. Messina, *C1 Mol. Chem.*, **2**, (1987), 33.
- [45] J. Margitfalvi, L. Gucsi, A.H. Weiss, *J. Catal.*, **72**, (1981), 185.
- [46] G. Webb, *Comprehensive Kinetics*, edited by C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, Vol.20, (), 1.
- [47] R.M. Ormerod, R.M. Lambert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **20**, (1990), 1421.
- [48] C.J. Badderley, R.M. Ormerod, R.M. Lambert, *Stud. Surf. Sci.Catal.*, **75**, (1993), 371.
- [49] H. Molero, B.F. Bartlett, W.T. Tysoe, *J. Catal.*, **181**, (1999), 49.
- [50] W.T. McGown, C. Kembal, D.A. Whan, *J. Chem. Soc., FaradayTrans.*, **173**, (1977), 632.

- [51] G.A. Somorjai, K.R. McCrea, J. Zhu, *Topics. Catal.*, **18**, (2002), 157.
- [52] G.C. Bond, *Appl. Catal. A*, **149**, (1997), 3.
- [53] J.C. Bertolini, J. Massardier, G. Dalmai-Imelik, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **174**, (1978), 1720.
- [54] J.C. Rodriguez, A.J. Marchi, A. Borgna, A. Monzon, *J. Catal.*, **171**, (1997), 268.
- [55] A. Molnàr, A. Sàrkány, M. Varga, *J. Mol. Cat. A*, **173**, (2001), 185.
- [56] A. Ammar, G. Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **174**, (1978), 657.
- [57] Y. He, B.W.L. Yang, R.B. Timmons, *Energy Fuels*, **5**, (1991), 613.
- [58] Y. He, B.W.L. Yang, R.B. Timmons, *ACS Symp. Ser.*, **517**, (1993), 355.
- [59] W.T. Tysoe, G.L. Nyberg, R.M. Lambert, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, (1983), 128.
- [60] Ph. Maetzand, R. Touroude, *Appl. Catal.*, **149**, (1997), 189.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Dans cette étude nous avons préparé des nanoparticules de nickel et de nickel-cuivre supportées sur silice par la réduction de sels métalliques par l'hydrazine en solution aqueuse. Les catalyseurs supportés ont été caractérisés par XRD, TEM, ED, EDX, Chimisorption d'hydrogène et TPD-H₂. Les performances catalytiques des catalyseurs ont été testées dans l'hydrogénation du benzène et de l'acétylène. Les principaux résultats de notre travail sont résumés ci-dessous :

1. Les spectres des rayons X des catalyseurs de nickel montrent que la structure du nickel métallique est cubique à face centrée (*cfc*) et la taille moyenne des particules varie entre 4.5 nm et 25.7 nm. L'analyse EDX confirme l'état métallique du nickel. Les images TEM montrent que les particules de nickel sont bien dispersées sur le support et que la taille des particules de nickel est comprise entre 4.0 et 28.2 nm.

2. Les études de chimisorption d'hydrogène sur les catalyseurs supportés montrent que la quantité adsorbée est très sensible à la teneur en nickel. La quantité chimisorbée augmente avec la diminution de la teneur en nickel.

3. Les profils TPD-H₂ montrent deux domaines de désorption de l'hydrogène, en dessous et en dessus de 300°C. Les pics du premier domaine sont attribués à l'hydrogène fortement adsorbé sur les sites actifs. Les pics du deuxième domaine sont attribués à l'hydrogène plus fortement adsorbé sur la surface, à l'interface du métal-support ou sur le support (effet spillover). En outre, tous les catalyseurs bimétalliques présentent une capacité de stockage d'hydrogène élevée (réservoir d'hydrogène).

4. L'activité catalytique des catalyseurs de nickel augmente avec l'augmentation de la température. Tous les catalyseurs présentent un maximum d'activité autour de la température de 190°C. Cette activité maximale est attribuée à l'adsorption compétitive des molécules de benzène et d'hydrogène. En outre, l'activité catalytique des catalyseurs de nickel dépend fortement de la teneur en nickel. Elle augmente avec la diminution de la teneur en nickel.

5. L'étude cinétique de l'hydrogénation du benzène sur les catalyseurs de nickel conduit à un ordre par rapport à l'hydrogène variant de 0.77 à 0.98 ces valeurs sont en bon accord avec les données de la littérature. L'ordre par rapport au benzène est négatif ce qui signifie que le

Préparation, caractérisation et réactivité des nanoparticules de nickel supportées

benzène inhibe la réaction. Toutefois, sa valeur d'environ -2, cela suggère un mécanisme d'hydrogénation du benzène différent.

6. L'ajout de cuivre métallique au nickel entraîne une baisse des performances chimisorptives et catalytiques de ce dernier par suite de l'interaction nickel-cuivre diminuant ainsi l'accès des réactifs aux sites actifs.

7. Le catalyseur de cuivre est inactif dans l'hydrogénation de l'acétylène, par contre, les catalyseurs bimétalliques de nickel-cuivre sont actifs et la conversion atteint son maximum comme fonction avec la teneur en cuivre. Les produits de réaction d'hydrogénation sont l'éthylène, le benzène, l'éthane, le n-butane, de faibles quantités d'hydrocarbures élevés et des produits paraffine. L'éthylène et le benzène sont des produits de température assez basses, tandis que les hydrocarbures saturés, principalement l'éthane qui sont plutôt formés à des températures supérieures.

8. Les résultats obtenus par l'étude TPSR montrent que les changements observés dans la conversion et la sélectivité sont en corrélation avec la teneur en cuivre et le coke déposé sur la surface des catalyseurs supportés.

CHAPITRE 4
DESCRIPTION
DES MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES

1. Partie expérimentale

1.1 Support

L'silice utilisée est une silice (99.99%, Chempur) d'aire spécifique de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une taille de grains de 325 mesh.

1.2 Réactifs

1. L'acétate de Nickel (II) tetrahydraté ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 99.0% pur) est utilisé comme précurseur pour la préparation des catalyseurs de nickel supportés.
2. Le nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ($\geq 99.0\%$, Fluka) est utilisé comme précurseur pour la préparation des catalyseurs mono- et bi-métalliques.
3. hydrazine 24–26% ($\geq 99.00\%$, Fluka), est utilisé comme agent réducteur.
4. Le benzène (C_6H_6 , Merck, $>99.5\%$ pur, densité $d^{20} = 0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) est utilisé pour les tests catalytiques.

2. Préparation des catalyseurs

2.1 Imprégnation des catalyseurs monométalliques

L'imprégnation des catalyseurs monométallique a été effectuée en utilisant l'acétate de nickel comme sel précurseur, une quantité appropriée de ce dernier est dissoute dans l'eau distillée, ensuite 4 – 5 g de silice ont été ajoutés, la suspension ainsi obtenue est laissée sous agitation magnétique pendant plusieurs heures. Après évaporation, le solide est récupéré dans des flacons.

Le même procédé a été suivi dans le cas du catalyseur monométallique à base de cuivre.

2.2 Imprégnation des catalyseurs bimétalliques

L'imprégnation des catalyseurs bimétalliques a été effectuée en utilisant l'acétate de nickel et le nitrate de cuivre comme sels précurseurs, une quantité appropriée de l'acétate de nickel est solubilisée dans l'eau distillée, après on ajoute une quantité appropriée de nitrate de cuivre que l'on solubilise de la même manière que précédemment, ensuite 5 g de silice ont été ajoutée, la suspension ainsi obtenue est laissée sous agitation magnétique pendant plusieurs

heures. Après évaporation, le solide est récupéré dans des flacons. Les sels précurseurs sont ajoutés de manière à avoir une composition de (1% Ni-0.2% Cu), (1% Ni-0.5% Cu) et (1% Ni-0.75% Cu) pour les solides préparés.

2.3 Réduction des sels métalliques supportés

2.3.1 Réduction des sels monométalliques de nickel

La réduction chimique des solides obtenus, par imprégnation, a été effectuée dans un tri-col de 250ml, contenant 100 ml de l'eau, plongeant dans un bain d'huile, équipé d'un réfrigérant et d'un thermocouple pour contrôler la température.

La suspension est agitée pendant une demi heure à température ambiante, après l'agitation on injecte 10 ml de l'agent réducteur (hydrazine, N_2H_4) ; ensuite elle est portée progressivement jusqu'à la température $80^\circ C$, la couleur verte de la suspension s'accroît (vert sombre) ensuite devient noire. Le matériau ainsi obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'éthanol, il est séché et stocké dans des flacons.

2.3.2 Réduction des sels bimétalliques nickel-cuivre

La réduction des catalyseurs bimétalliques est réalisée de la même manière que les catalyseurs monométalliques.

3. Caractérisation des catalyseurs

3.1. Adsorption et désorption de N_2 à basse température (BET)

La physisorption des molécules gazeuses sur une surface solide est décrite par la théorie du BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET est largement utilisée pour déterminer l'aire spécifique des solides en utilisant l'adsorption et la désorption de N_2 à basse température (77 K), connaissant la quantité requise pour la formation d'une monocouche sur la surface du solide, et l'aire occupée par une molécule adsorbée, l'aire de surface peut être calculée facilement.

Les paramètres texturaux du support ont été déterminés par adsorption et désorption de N_2 à 77 K, en utilisant un appareil automatique Thermoquest Sorptomatic 1990, l'aire de surface spécifique a été déterminée selon le modèle BET.

Une masse connue du support est mise dans le réacteur, puis dégazée sous vide à 300°C. L'adsorption de l'azote commence après refroidissement du réacteur. La température du réacteur est maintenue à la température d'ébullition d'azote liquide par un bain froid. On introduit un volume d'azote connu et on suit la variation de la pression.

L'équation du BET utilisée pour déterminer la surface spécifique est exprimée par:

$$P/V (P_0 - P) = [(1/ (V_m C)) + (C-1) P/ (V_m C) P_0]$$

V: volume adsorbé à P/P₀ [cm³.g⁻¹]

V_m: volume adsorbé correspondant à une monocouche [cm³.g⁻¹]

C: constante de BET

P: la pression d'équilibre à la température d'adsorption

P₀: pression de vapeur saturante à la température d'adsorption.

La surface spécifique du solide est calculée à partir de la formule suivante :

$$S_{BET} = V_m \cdot N_a \cdot \omega / V_M$$

V_m: volume adsorbé correspondant à une monocouche

V_M: volume molaire de gaz.

N_a: nombre d'Avogadro

ω: taux de recouvrement.

3.2. Diffraction des Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est la technique la plus largement utilisée pour caractériser des matériaux solides sous forme de poudre, elle est basée sur la loi de Bragg. Elle permet d'identifier les diverses phases cristallines des catalyseurs et de déterminer la taille des cristallites. Elle consiste en l'enregistrement des positions et des intensités des pics, le spectre de raies ainsi obtenu fournit des informations concernant le solide analysé.

Les spectres de diffractions ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre Philips X'pert pro $\theta/2\theta$ avec une anticathode en cuivre Cu ($\lambda K_{\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$).

La taille des particules de nickel est estimée à partir de l'équation de Debye-Sherrer.

$$d = K \lambda / \beta \cos\theta$$

K : constante égale à 0.9.

λ : longueur d'onde de la radiation.

β : largeur à mi hauteur.

θ : angle de Bragg.

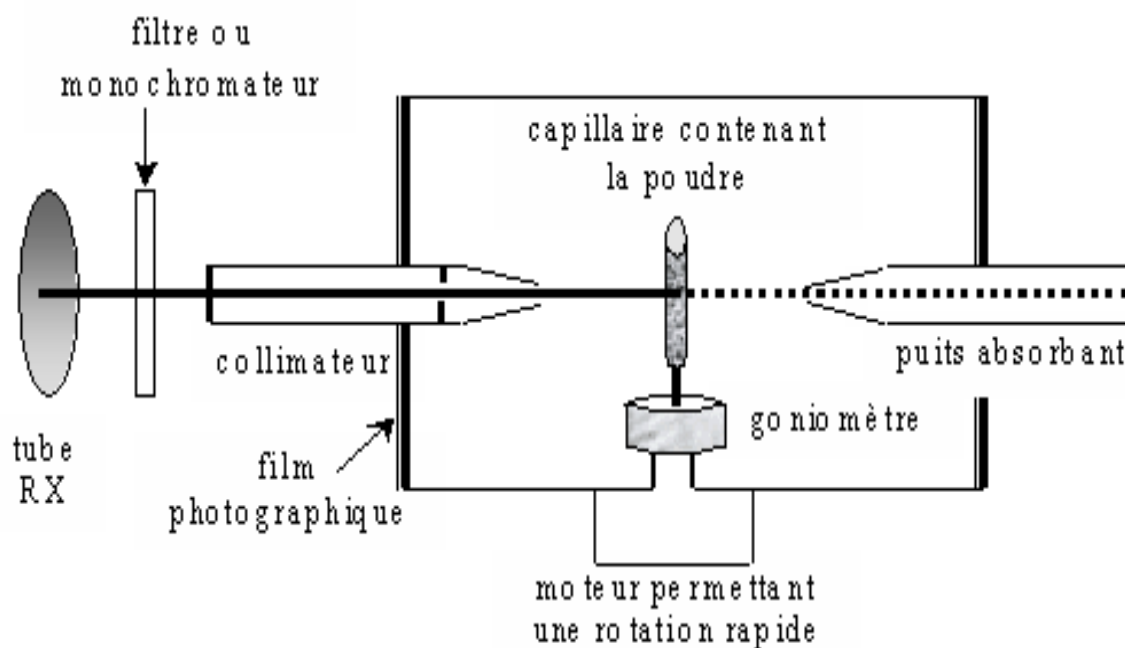


Figure 1. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres

3.3. Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

Des images à deux dimensions sont fournies à partir des clichés TEM où les particules apparaissent sous forme de tâches sombres et claires. Cette technique permet une observation directe des particules à l'échelle nanométrique. Des informations structurales (identification des phases) et morphologiques (taille, seule grandeur accessible, et forme des particules) nous sont ainsi fournies. Les échantillons, sous forme de poudres immergées dans l'éthanol, sont analysés en utilisant un microscope électronique Philips CM20 MET/STEM.

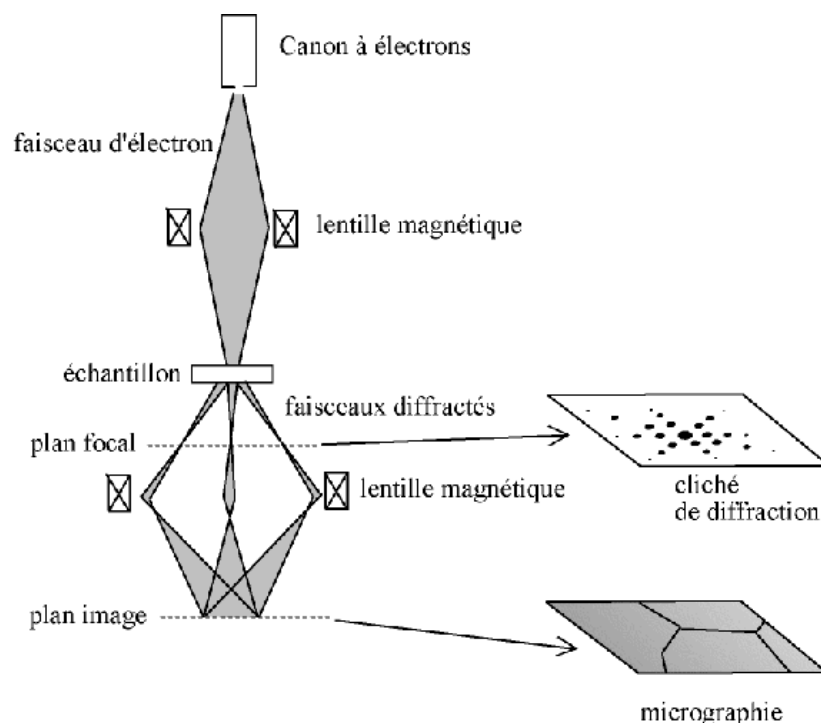


Figure 2. Schema de principe du MET

3.4 Adsorption de l'hydrogène

L'adsorption de l'hydrogène sur des catalyseurs a été effectuée en utilisant un mélange gazeux H_2/Ar (100 ppm de H_2). L'échantillon est d'abord traité thermiquement sous hydrogène, après l'activation, l'échantillon est purgé sous un flux d'argon à la température d'activation, ensuite refroidi à température ambiante sous la même atmosphère d'argon.

L'adsorption de l'hydrogène est réalisée à la température ambiante sous un flux d'hydrogène de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

3.5 Désorption de l'hydrogène en température programmée (TPD)

Cette technique consiste à suivre les molécules chimisorbées en fonction de la température, dans ce cas chaque température correspondant à un maximum de signal de désorption est représentative de la force de la liaison entre la surface et la molécule adsorbée. La présence de plusieurs maxima peut être interprétée comme une hétérogénéité de la surface qui présente alors des sites d'adsorption de forces différentes.

La désorption de l'hydrogène adsorbé en température programmée est effectuée en utilisant un flux d'argon, après l'adsorption de l'hydrogène, le catalyseur est purgé dans un flux d'argon pendant une heure, l'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 750°C avec une rampe de 7.5°C.min⁻¹ sous un flux d'argon (50 cm³.min⁻¹).

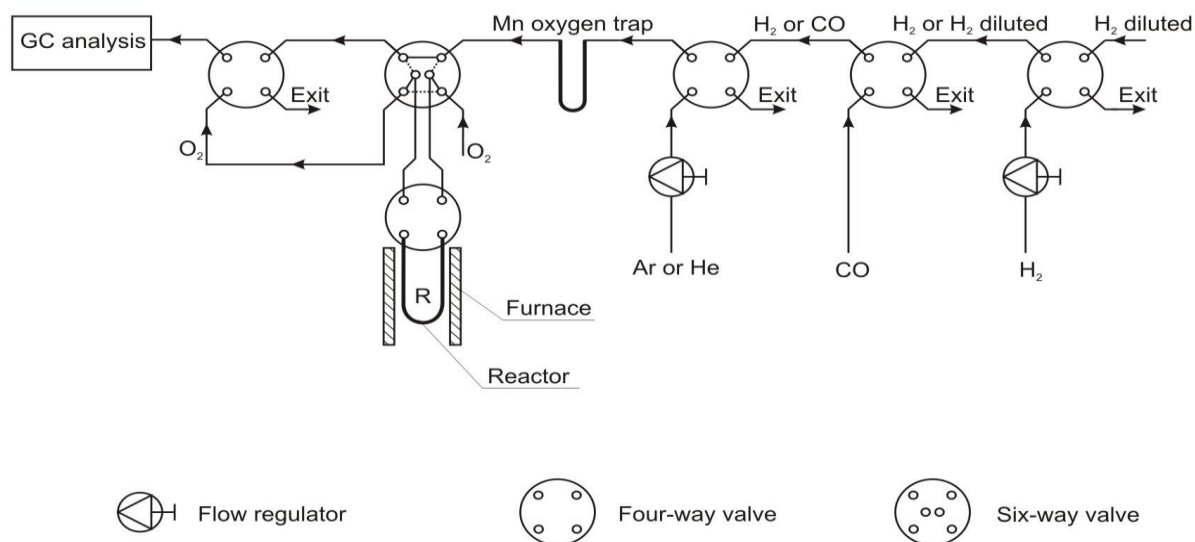


Figure 3. Schéma de l'installation utilisée pour la chimisorption et TPD d'hydrogène.

4. Hydrogénation du benzène

4.1 Tests catalytiques

L'hydrogénation du benzène a été réalisée dans un réacteur en quartz équipé d'un thermocouple. Une quantité appropriée du catalyseur a été placée dans le réacteur, elle a été activée sous hydrogène pendant 2h. Après l'activation l'échantillon est refroidi à la température de réaction, ensuite il est soumis à un mélange gazeux H₂/C₆H₆ (1% de C₆H₆ dans H₂) avec un flux de 50 cm³.min⁻¹.

Les tests catalytiques ont été effectués dans la gamme de température 75-250°C sur le même échantillon. Le benzène et les produits sont analysés à l'aide d'un chromatographe gazeux 5730A Hewlett Packard fonctionnant à température programmée et équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne TCEP (L = 2m, Φ = 1.8mm).

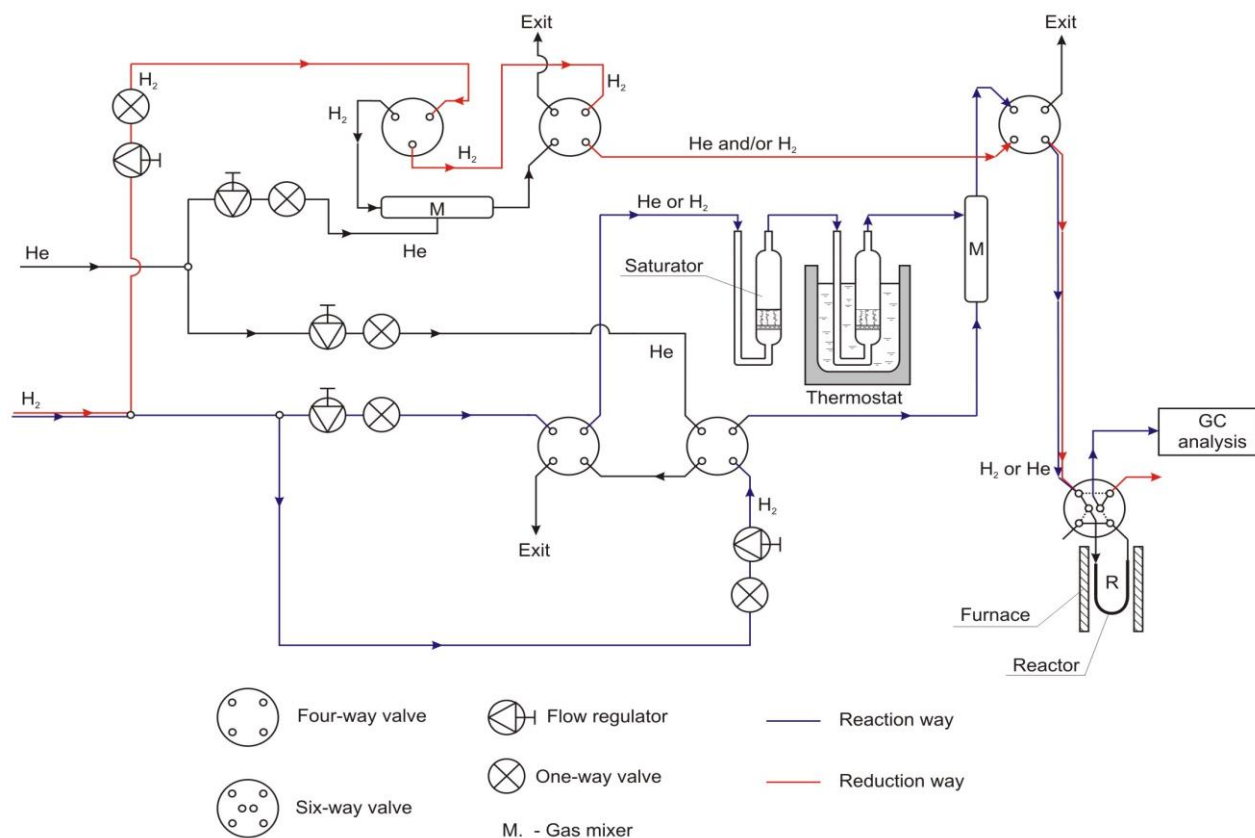


Figure 4. Schéma de l'installation utilisée pour la réaction d'hydrogénation du benzène.

5. Etude de la Réaction d'hydrogénation de la Surface en Température Programmée (TPSR).

L'étude par (TPSR) consiste à refroidir brutalement le réacteur après la phase d'hydrogénation de l'acétylène, jusqu'à la température ambiante de manière à geler la couche de carbone déposée au cours de la réaction. Le réacteur est ensuite purgé par un gaz inerte (hélium), pendant 2 heures. Puis un flux ($50\text{cm}^3/\text{min}$) d'hydrogène est établi. On porte le chauffage du réacteur à 500°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les hydrocarbures désorbés pendant cette phase du procédé sont piégés à la température de l'air liquide sauf le méthane. Ils sont analysés ultérieurement sur le chromatographe ayant servi aux tests de l'hydrogénation de l'acétylène. Le méthane produit en fonction de la température de désorption a été analysé en ligne chaque 3 minutes.

Cette opération apporte les informations sur la quantité totale de matières carbonées fixées sur le catalyseur et la matière des précurseurs superficiels qui peuvent être désorbés.

6. Etude cinétique.

L'étude cinétique a été effectuée dans un réacteur en quartz décrit dans l'hydrogénation du benzène. Une masse de 5-10mg de catalyseur est placée dans le réacteur. Le catalyseur est traité sous hydrogène à 300°C pendant 2 heures (débit 50cm³/min) avant le test.

L'étude cinétique est effectuée en utilisant un mélange de gaz réactionnel (C₆H₆/H₂/He) avec un flux de 100cm³/min et à température de 100°C. Les tests sont effectués à temps de contact constant. Le catalyseur est nettoyé après chaque test en utilisant l'hydrogène (50cm³/min). Cela permet d'éliminer les traces de carbone déposé au cours de la réaction.

7. Calcul

7.1. Surface métallique

La chimisorption sélective des différents gaz est la technique la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des catalyseurs métalliques. La mesure de la quantité du gaz chimisorbé sur la surface du métal à la monocouche permet de déterminer la dispersion et l'aire métallique, à condition que la stœchiométrie de la réaction soit connue.

1. La dispersion du nickel a été calculée comme suit :

$$D = [(V n)/(22414m)/(Wt/100M)] = 100V n m / 22414m Wt$$

V: volume du gaz chimisorbé [cm³]

n: facteur stœchiométrique [n = 2]

m : la masse de l'échantillon [g]

22414: volume molaire du gaz [cm³.mol⁻¹]

Wt : la teneur en nickel [%]

M: masse atomique du nickel [58.7g.mol⁻¹]

2. La surface métallique a été déterminée à partir de l'expression suivante :

$$S = a_m N_a D / M$$

a_m: la surface occupée par un atome du nickel (6.51Å²).

N_a : nombre d'Avogadro

D : dispersion

7.2. La vitesse spécifique de l'hydrogénation du benzène

La vitesse spécifique ou (activité catalytique) de l'hydrogénation du benzène des catalyseurs de nickel supportés a été calculée en régime stationnaire selon la formule :

$$r = [\text{Bz}] \cdot \Phi / m_{\text{cat}}$$

[Bz]: la concentration du benzène [mol.l⁻¹].

Φ : flux total [l.min⁻¹].

m_{cat} : masse du catalyseur.

7.3. Conversion.

La conversion d'une réaction chimique en catalyse hétérogène est donnée par l'expression :

$$\alpha = (Q_0 - Q_t) / Q_0$$

Q_0 : quantité totale du réactif à l'instant $t = 0$

Q_t : quantité du réactif restant à l'instant t .

7.4. Sélectivité.

La sélectivité d'un catalyseur est une mesure de l'accélération de la réaction de formation d'un ou plusieurs produits désirés. La sélectivité est définie comme le pourcentage du réactif consommé qui conduit aux produits désirés :

$$S = (Q_c / Q_s) * 100\%$$

Q_c : quantité du réactif consommé qui conduit au produit désiré.

Q_s : quantité totale du réactif consommé.

ANNEXE

ARTICLES

Synthesis of Ni/SiO₂ nanoparticles for catalytic benzene hydrogenation

Moussa Chettibi · Abdel-Ghani Boudjahem ·
Mohammed Bettahar

Received: 6 October 2010 / Accepted: 6 December 2010 / Published online: 23 December 2010
© Springer Science+Business Media B.V. 2010

Abstract Nickel nanoparticles supported on silica were prepared by hydrazine reduction in aqueous medium. The obtained solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Transmission Electronic Microscopy (TEM), Electron Diffraction (ED), hydrogen chemisorption, and Temperature Programmed Desorption of hydrogen (H₂-TPD). The catalytic properties were evaluated for benzene hydrogenation in the temperature range 75–230 °C. XRD patterns reveal presence of the metallic nickel particles with *fcc* structure. Metal dispersion and hydrogen storage increase with decreasing metal particle size. The H₂-TPD profiles exhibit two domains, one due to desorption of hydrogen from Ni metal and another due to spillover from metal to the support. The catalytic activity strongly depends on the metal loading. It increases with decreasing metal loading. This is attributed to metal surface area, which also increases with decreasing metal loading. Kinetic studies of benzene hydrogenation on the Ni catalysts showed that the benzene partial order is around -2 . This significant negative value is ascribed to a strong adsorption of benzene on the catalyst surface.

Introduction

Nanoparticles research has recently become the focus of intense work due to their unusual properties when compared to the bulk metal. The reason for such avid research arises from the drastic increase in the ratio of surface to volume, to such an extent that the material properties are determined much more by the surface atoms than by the lattice atoms. Then, the physical and chemical properties of the particles differ considerably from those of the compact solids [1, 2]. Nanoparticles hold promise for use as advanced materials for electronic, magnetic optic, and thermal properties [3–7]. They also have been applied in heterogeneous catalysis [8–10]. The chemical route of preparation of such materials is of specific interest since it allows for better structure control at the microscopic level. The chemical methods have generally involved the reduction of the relevant metal salt in the presence of a stabilizer such as linear polymers, ligands, surfactants, tetraalkylammonium salts, or heterogeneous supports, which prevent the nanoparticles from agglomerating [11–14].

Nickel-supported catalysts are widely used in heterogeneous catalysis due to their high activity in hydrogenation, hydrotreating, and steam-reforming reactions [15, 16]. The hydrogenation of aromatics is of major importance in the chemical industry because of the stringent environmental regulations governing their concentration in diesel fuels [15, 16]. Many parameters determining the catalytic activity of metal-supported catalysts in hydrogenation processes have already been considered. The activity strongly depends on the metal loading, dispersion, preparation method, temperature treatment, and the nature of the support [17–20].

In this present work, we have undertaken the study of nickel nanoparticles (0.6–5% w/w) supported on silica and

M. Chettibi · A.-G. Boudjahem (✉)
Groupe de Catalyse Hétérogène,
Laboratoire de Chimie Appliquée,
Université de Guelma, BP 401, 24000 Guelma, Algérie
e-mail: Boudjahem@yahoo.fr

M. Bettahar
Laboratoire de Catalyse Hétérogène,
UMR CNRS 7565, Faculté des Sciences,
Université Henri Poincaré, Nancy-I, BP 239,
54506 Vandœuvre Cédex, France

Acetylene Hydrogenation Over Ni–Cu Nanoparticles Supported on Silica Prepared by Aqueous Hydrazine Reduction

Abdel-Ghani Boudjahem^{1,*}, Moussa Chettibi¹,
Serge Monteverdi², and Mohammed M. Bettahar²

¹Groupe de Catalyse Hétérogène, Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Guelma, Algérie

²UMR CNRS 7565, Groupe Catalyse Hétérogène, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, Nancy-I, BP 239, 54506 Vandœuvre Cédex, France

Non conventional nickel (1%) and nickel (1%)-copper (0.2–0.75%) catalysts supported on silica, prepared by aqueous hydrazine reduction of nickel acetate at 70 °C, were studied in acetylene hydrogenation, mainly at 60 °C. The obtained results show that the metal dispersion decreases whereas the conversion passes through a maximum with increasing copper content. The reaction produces ethylene, benzene, ethane, *n*-butane, small amounts of higher hydrocarbons and a paraffinic product. Ethylene and benzene are rather low temperature products (below 80 °C) whereas the saturated hydrocarbons, mainly ethane, are rather formed at higher temperature. The presence of water in the feed gas changed the catalyst performances. The carbonaceous deposit during acetylene hydrogenation was studied by means of temperature programmed surface reaction (TPSR). Analysis of the results obtained showed that the changes observed in conversion/selectivity may be correlated with changes in Ni–Cu interactions, chemisorption equilibria or/and coke deposit. A comparative study of classical/non classical Ni/SiO₂ catalysts is reported.

Keywords: Bimetallic Catalysts, Nickel, Copper, Acetylene, Hydrogenation.

1. INTRODUCTION

A great deal of attention has been paid to Ni–Cu bimetallic catalysts for several decades by a number of groups.^{1–12} The reason is that addition of a second metal is a way to modify the structural and electronic properties of the first one. Alloying could affect both the number of metallic atoms involved in the active sites and their reactivity.¹³ Generally speaking, the addition of copper to a nickel supported catalyst decreases the activity of the nickel phase. This is the case of low temperature hydrogenation reactions: benzene,^{14–16} ethylene,³ acetylene,¹⁷ 1-3 butadiene,¹² unsaturated nitriles.⁶ However, copper increases the conversion of benzene on Ni–Cu/SiO₂ catalysts when the hydrogenation reaction is carried out at high temperatures (>200 °C).^{14, 16} The changes in selectivity upon alloying can be accounted for not only by the decrease in the number of active sites exposed to the reactant molecules but also by changes in their intrinsic reactivity and geometry. The presence of copper increases the adsorption strength

of the unsaturated substrate on the metal active site, inhibiting the hydrogen availability and thereby improving the selectivity to alkenes.¹²

The catalytic materials are usually prepared by *in situ* reduction of a metal salt or oxide. An alternative method used to obtain supported catalysts with well-defined metal particles is the preparation *via* metal colloids.^{19–27} We have undertaken a systematic study of nickel metal nanoparticles supported on silica of low surface area, prepared by reduction of nickel acetate by hydrazine in aqueous media.^{28–31} The reduction led to metal crystallites of mean particle size increasing (3 to 20 nm) with increasing nickel loading (1 to 5%). The chemisorptive and catalytic properties of the supported particles prepared have also been studied. It was shown that they stored more hydrogen and were more active in benzene hydrogenation than conventional catalysts.³⁰ Their reactivity was also different from that of classical catalysts in acetylene cyclotrimerization under hydrogen atmosphere.³¹ A close examination of the catalysts prepared showed that, strikingly, a metal whisker-like phase is formed for low nickel loadings (<2%Ni), whereas various shapes, mainly spherical,

*Author to whom correspondence should be addressed.