

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur  
Université de Guelma  
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude M.540. 719  
Pour obtention de diplôme de Master



Filière: Chimie

Spécialité : Chimie Physique et Analytique



Présenté par :

Imane HANAFI  
Bassma SERHANE

=====  
Caractérisation et réactivité des nanoparticules  
métalliques de nickel  
=====

Sous la Direction de :

M. CHETTIBI



## Remerciements

Je tiens a remercier le Dr A .BOUDJAHM, chef d'équipe ' catalyse et cinétique chimique ' et maître de conférences a l'université de Guelma, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et dirige au cours de ce mémoire.

Je tiens a remercier le Monsieur M.CHETTIBI pour dirige au cours de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant a monsieur le professeur R .Oummedour, professeur a l'université de Guelma.

Je remercie toutes les personnes qui mont aide de près ou de loin, à réaliser ce travail.

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail a mes chers parents  
qui sans leurs aides et leurs encouragements toute ma vie

A ma mère pour ses sacrifices et l affectation quelle m a apporté, et pour sagesse elle a toujours  
su m'encourager, m'orienter a faire le bien que LMD CHIMIE

A mes sœurs : \*racha ,wahiba et sur tous notre chère \*saamra\* pour leur encouragements.

A mes frères : \*fawaz et walid\*.

A ma mari Radwane

A toutes mes amies de la vie : \*imane,Achwak,assma ,Warda ,wahida rima ,laila,.

A mes collègues : Halima,Mouna ,Hizia,Amina ,NAjat ,Lilia ,Habiba.....

A toute la promotion de chimie LMD 2011

Enfin a toutes les personnes qui m ont aide pendant mes années d études



Dédicace

Je dédie ce modeste travail a mes chers parents qui sans leurs aides  
et leurs encouragements toute ma vie

A mon père pour ses conseils son aide, il a toujours oriente dans  
Le droit chemin.

A ma mère pour ses sacrifices et l affectation quelle m a apporter,  
et pour sagesse elle a toujours su m encourager, m orienter a faire le bien que LMD  
CHILIE Lait en sa santé la grade et que sa satisfaction me soit accorde après celle de  
LMD CHIMIE.

A mes sœurs : \*Sana,Zined, et sur tous notre chère \*laila\* pour leur  
encouragements.

A mes frères : \*Sadek et Yousse\*.

A toutes mes amies de la vie : \*Besme,Achwak,assma ,Warda ,Nahed,Zahira,.

A mes collègues : Halima,Mouna ,Hizia,Amina ,NAjat ,Lilia ,Habiba.....

A toute la promotion de chimie LMD 2011

Enfin a toutes les personnes qui m ont aide pendant mes années d études  
remercié



**Sommaire**

Introduction .....	01
CHAPITRE I	
I .Généralités sur les nanoparticules .....	02
I.1. Nucléation et croissance des nanoparticules. ....	02
I.2. Stabilisation des nanoparticules .....	02
I.2.1. Stabilisation stérique .....	03
I.2.2. Stabilisation électrostatique .....	03
I.2.3. Stabilisation électrostérique .....	03
II. Synthèse de nanoparticules en solution .....	03
II .1 Décomposition de précurseur organométallique .....	04
II.2 Réduction d'un sel par voie chimique .....	04
III. Propriétés des nanoparticules .....	04
III.1 L'augmentation de la surface par rapport au volume .....	04
III.2 Propriété catalytique .....	04
IV . Définition de la catalyse.....	05
V. Définition d'un catalyseur .....	05
VI . Définition d'un promoteur.....	05
VI.1.promoteurs texturaux.....	05
VI.2. promoteurs structuraux.....	05
VII. Catalyseurs supportés ...	05
VII .1.Le choix du support .....	05
VIII. Méthode de préparation des catalyseur supportés .....	06
VIII .1.Méthode par imprégnation .....	06
VIII.2. Méthode par déposition-précipitation .....	06
VIII .3 Méthode par co- précipitation .....	07
VIII.4 Méthode par échange ionique .....	07
IX. Les propriétés des catalyseurs chimiques .....	07
IX 1. L'activité .....	07
IX.2 Sélectivité .....	07
IX.3 Stabilité .....	07
IX.4 La Regénèrabilite .....	07
IX. 5. La reproductibilité .....	07

<b>X.</b> Les phénomènes de surfaces .....	08
<b>X.1.</b> L'adsorption physique (physisorption) .....	08
<b>X.2.</b> L'adsorption chimique (chimisorption) .....	08
<b>XI.</b> Désactivation des catalyseurs .....	08
<b>XI.1.</b> Empoisonnement .....	08
<b>XI.2.</b> Encrasement .....	08
<b>XI.3.</b> Diminution de l'aire active par frittage .....	08
<b>XI.4.</b> Perte des espèces actives	08

## CHAPITRE II

1. Partie expérimentale .....	10
1.1. réactifs .....	10
II. préparation des catalyseurs .....	10
II.1. préparation des nanoparticules métalliques .....	10
III. Caractérisation des catalyseurs .....	10
III. 1 Adsorption et désorption de Ni à basse température (BET) .....	10
III.2.XRD .....	11
III.3 La microscopie électronique a balayage (SEM) .....	12
III.4 Thermodesorption sous argon (TPD) .....	13
III.5 Analyse thermogravimétrie (ATG) .....	13
III 6 Analyse thermique différentielle (ATD) .....	13
III.7. Adsorption de l'hydrogène .....	13
III.8 Désorption de l'hydrogène en température programmée (TPD) .....	13
III.9. Analyse Par Infrarouge.....	15
III.10. Réaction (testes en interface solide/liquide).....	15
III.10.1. Décomposition de l hydrazine .....	15
III.11. Etude cinétique.....	15

## CHAPITRE III

1. Etude la réduction des ions Ni <sup>+2</sup> en milieu aqueux .....	17
2. Etude structural: DRX et MET .....	18
3. FTIR des particules métalliques .....	20

## Introduction

La synthèse de nanomatériaux en grandes quantités et de manière contrôlable, constitue un enjeu important des recherches actuellement effectuées en sciences des matériaux et en catalyse. Ainsi, dans notre groupe nous avons déjà préparé des nanoparticules de nickel métalliques unsupported et supportées 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 [1-2]. L'étude de désorption sous argon des catalyseurs supportés préparés montre que les particules de nickel ont été insérées dans une matrice organique.

L'obtention de phases réduites finement divisées à des températures proches de l'ambiante, voire actives à cette température, serait d'une très grande utilité en catalyse hétérogène. Généralement, les méthodes classiques de chimie du solide, nécessitent l'utilisation de l'hydrogène moléculaire à haute température (300-500°C) pour la réduction des précurseurs oxydes [3-4]. Un grand nombre de méthodes a été récemment reportées telles que la microémulsion, la méthode hydrothermique à micro-onde assistée, la réduction chimique en milieu aqueux ou organique en utilisant l'hydrazine [5-8].

Dans ce travail, nous avons préparé des nanoparticules métalliques de nickel par réduction de sels précurseurs par l'hydrazine en solution aqueuse à la température de 80°C. Ces particules métalliques ont été caractérisées par DRX, MET et FTIR. La réactivité des particules métalliques de nickel a été examinée dans la décomposition de l'hydrazine dans l'intervalle de température de 25-80°C. Ces tests ont été suivis par une étude cinétique à la température de 40°C. Les résultats trouvés montrent que la réaction est d'ordre zéro par rapport à l'hydrazine et l'énergie d'activation est d'environ 19,2 Kcal/mol. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature.

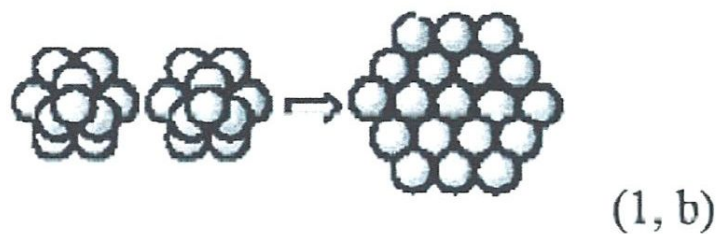


## I. Généralités sur les nanoparticules

Les nanoparticules sont généralement définies comme des entités formées d'atomes dont la taille n'excède pas 100 nm, et de cette taille infiniment petite que leurs propriétés physicochimiques en découlent. La dispersion des nanoparticules dans un solvant constitue une solution colloïdale [15-16].

### 1.1. Nucléation et croissance des nanoparticules

Une solution colloïdale est constituée par une assemblée de nanoparticules dont la distribution en taille dépend du mécanisme de croissance des nanoparticules. Deux mécanismes sont en compétition. Le premier consiste en une adsorption d'atomes sur une particule déjà formée (Figure 1 .a) alors que le second résulte de la coalescence entre deux particules suite à leurs collisions dans la solution (Figure 1 .b).



**Figure 1.** Mécanisme de croissance des nanoparticules.

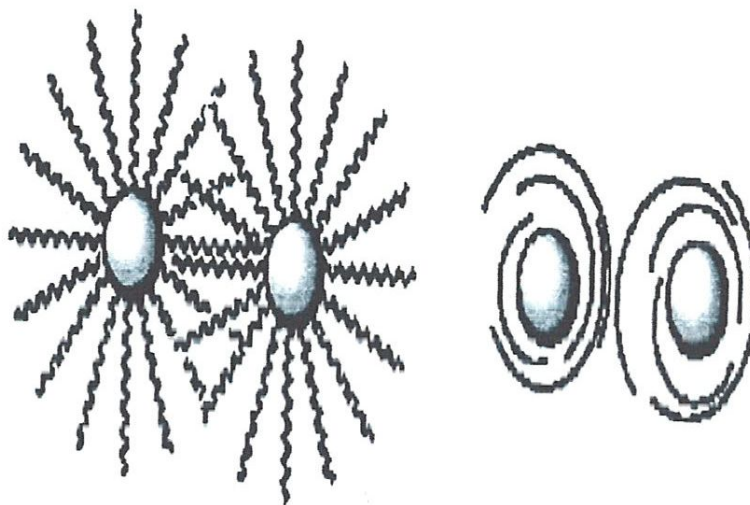
## 1.2. Stabilisation des nanoparticules

Une assemblée de nanoparticules ne constitue pas un système thermodynamiquement stable. Elles ont une tendance à l'agglomération afin de constituer une entité de moindre Énergie. De ce fait une solution de nanoparticules évolue au cours du temps pour former du Métal massif qui précipite dans la solution. Afin de contrôler le processus de coalescence, C'est-à-dire de conserver des particules nanométriques, il est nécessaire d'ajouter un agent Stabilisant (polymère ou surfactant).

Ce dernier agit comme une coque protectrice qui enrobe Les nanoparticules et limite leur coalescence. Suivant la nature de l'agent stabilisant, différents modes de stabilisation peuvent être Envisagés.

### 1.2.1. Stabilisation stérique

Ce mode de stabilisation est couramment utilisé pour stabiliser des nanoparticules en Solution. Il est caractérisé par une adsorption à la surface des nanoparticules, de polymères Organiques ou de ligands organiques. Ces molécules adsorbées à la surface des nanoparticules forment une barrière empêchant l'approche et la coalescence d'autres nanoparticules (Figure2).



**Figure 2.** Mécanisme de stabilisation de nanoparticules par un polymère ou un ligand.

### 1.2.2. Stabilisation électrostatique

Des nanoparticules en suspension dans une solution sont attirées les unes vers les autres par des forces dites de van der Waals. Des composés ioniques peuvent alors être introduits dans le milieu réactionnel pour stabiliser la suspension colloïdale. Les nanoparticules qui possèdent maintenant une charge de surface vont se repousser. La force mise en jeu dans cette répulsion est une force électrostatique. Ces composés viennent s'adsorber à la surface des nanoparticules et produisent une stabilisation dite électrostatique.

### 1.2.3. Stabilisation électrostérique

Si les agents stabilisants ioniques sont également porteurs de longues chaînes organiques (les tensioactifs ioniques par exemple), la stabilisation des nanoparticules est alors électrostatique.

## 11. Synthèse de nanoparticules en solution

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules existent dans la littérature, elles se répartissent en deux grandes catégories, les méthodes dites physiques et la méthode chimique. Ces dernières sont assez variées et généralement faciles à mettre en oeuvre. Les méthodes les plus courantes sont la réduction de sels métalliques par des techniques chimiques, électrochimiques, la photo-réduction de sels métalliques ainsi que la décomposition de complexes organométalliques. L'efficacité de la technique de synthèse de nanoparticules est mesurée par la qualité du contrôle de taille obtenu, par la qualité cristalline et la morphologie des nanoparticules ainsi que par la qualité de leur état de surface. La réduction d'un sel métallique et la décomposition de précurseurs organométalliques sont présentées ci-après.

### 11.1. Décomposition de précurseurs organométalliques

Ce procédé repose sur la décomposition, généralement en solution organique, d'un complexe organométallique de bas degré d'oxydation. Cette méthode de synthèse est une alternative intéressante aux méthodes de réduction par des réducteurs puissants générant des sous produits nocifs pour les propriétés des nanoparticules. L'avantage principal de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de synthétiser des nanoparticules avec une bonne monodispersité et que les conditions de décomposition sont douces.



## 11.2. Réduction d'un sel par voie chimique

Cette méthode consiste à réduire un sel métallique par un agent réducteur adapté en solution aqueuse ou organique. Différents réducteurs sont couramment utilisés dans la littérature comme le dihydrogène et les sels de borohydrures. Le réducteur est généralement soluble dans la solution et la réduction a lieu en milieu homogène. Dans le cas de l'utilisation de solvants organiques, notamment des alcools, la réduction peut être effectuée par le solvant. Ceci est possible si l'alcool utilisé possède un hydrogène en  $\alpha$  de la fonction alcool permettant son oxydation en aldéhyde. Une fois formées, les nanoparticules peuvent être stabilisées aussi bien par des ligands, surfactants ou des polymères.

Un des avantages majeurs de cette méthode est qu'elle fait appel à des sels métalliques accessibles commercialement et généralement stables à l'air permettant des synthèses en atmosphère non contrôlée. Le principal inconvénient provient de l'adsorption éventuelle, d'impuretés issues de l'agent réducteur, notamment le bore, à la surface des particules [16].

## 11.1. Propriétés nanoparticules

### 111.1. L'augmentation de la surface par rapport au volume

L'une des propriétés les plus importantes des nanoparticules est la grande surface qu'elles présentent par rapport à leurs volumes, cette propriété fait d'elles des matériaux distincts de ceux en bloc [15].

### 111.2. Propriété catalytique

Une autre propriété des nanoparticules qui trouve des applications intéressantes dans l'industrie chimique est la catalyse.

Suite à la réduction de leurs tailles, les nanoparticules présentent plus d'atomes en surface, et ceci fait d'elles de bons catalyseurs [15].

## VI. Définition de la catalyse

La catalyse est le phénomène au cours duquel agit le catalyseur. On la qualifie d'hétérogène lorsque le catalyseur et le milieu réactionnel ne sont pas dans la même phase (le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel) [17-18].

## **V. Définition d'un catalyseur**

Un catalyseur est une substance chimique capable d'exercer un effet accélérateur et un effet d'orientation sur une transformation chimique thermodynamiquement possible, le catalyseur doit se retrouver inaltéré à la fin de réaction, en pratique, aucune espèce ne répond rigoureusement à cette définition, car les catalyseurs vieillissent et finissent par se désactiver, on est amené souvent à les régénérer [17-18].

## **VI. Définition d'un promoteur**

Un promoteur est une substance qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité au cours de la préparation des catalyseurs, conduit à une meilleure activité, sélectivité ou stabilité de ce dernier. Selon leur mode d'action on distingue deux types de promoteurs [19].

### **VI.1. Promoteurs texturaux**

Le promoteur textural doit avoir des particules de taille plus petite que celle de la phase active du catalyseur. Elles doivent être bien dispersées et elles ne doivent pas former une solution solide avec le catalyseur.

Ce genre de promoteur agit par effet physique (exemple substance qui empêche le frittage de particules de la phase active). L'effet des promoteurs texturaux est mis en évidence par chimisorption sur des catalyseurs avec ou sans le promoteur.

### **VI.2. Promoteurs structuraux**

Ces promoteurs agissent par effet chimique et changent la composition chimique du catalyseur en produisant des défauts dans sa structure cristalline ou bien en changeant la structure électronique du catalyseur (par exemple par enrichissement ou appauvrissement en électron du métal).

Des substances peuvent agir comme des promoteurs structuraux lorsqu'elles empoisonnent des réactions secondaires parasites ou accélèrent des réactions secondaires désirées.

## **VII. Catalyseurs supportés**

Un catalyseur supporté est constitué d'une ou plusieurs espèces métalliques réparties sur un support. Il se présente sous la forme d'un solide finement divisé [16].

### **VII.1. Le choix du support**

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités du catalyseur recherchées. Il repose sur un certain nombre de critères liés à ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique) ainsi qu'aux contraintes liées à ses applications industrielles (nature de la réaction).

#### **Les principales caractéristiques d'un support sont :**

1. La nature chimique. Il s'agit ici des caractères acide ou basique des supports dépendant des traitements physiques ou chimiques qu'ils ont subit et de la présence des impuretés dans le support. Les caractères acide ou basique affectent l'activité du catalyseur supporté.
2. Les propriétés mécaniques. Elles incluent la résistance à l'attrition et la dureté du matériel.
3. La stabilité catalytique. Il s'agit ici de préserver les propriétés du catalyseur après les étapes de réaction et de régénération/activation. Notons que ces étapes peuvent s'effectuer parfois dans des conditions drastiques (haute température, milieu réactionnel agressif).
4. La surface spécifique, la porosité, le diamètre moyen et la distribution de tailles des pores. Le plus souvent une grande surface spécifique est requise, en particulier pour des catalyseurs supportés à base de métaux nobles afin d'obtenir une plus grande répartition du métal, et réduisant ainsi la quantité de métal nécessaire. Cependant, ceci n'est pas toujours vrai surtout lors de la fabrication de catalyseurs à forte teneur en métal. Une grande surface spécifique implique des pores de petites tailles (par exemple  $< 5\text{nm}$ ) qui peuvent s'obstruer par une forte teneur en métal et devenir inaccessibles aux produits ou réactifs.
5. Le faible coût, facteur non négligeable pour une production à grande échelle. Les supports communément utilisés et qui possèdent une bonne adéquation des caractéristiques mentionnées ci-dessus sont les alumines, les silices, et les charbons actifs.

### **VIII. Méthode de préparation des catalyseurs supportés**

#### **VIII.1. Méthode par imprégnation**

C'est la méthode la plus largement utilisée, elle consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur par suspension du support dans une grande quantité de la solution de sel précurseur [30].



### **VIII.2. Méthode par déposition-précipitation**

La méthode par précipitation est largement utilisée lorsque les teneurs en métal deviennent supérieures à 20 %. L'objectif de cette technique consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxydes ou de carbonates métalliques sur la surface du support en variant le pH du milieu par l'ajout d'une base telle que (KOH, NaOH et NaHCO<sub>3</sub>) [16-30].

### **VIII.3. Méthode par co- précipitation**

La méthode consiste en une co- précipitation simultanée de la phase active et du support dans la solution. Le composé basique le plus utilisé pour augmenter le pH au cours de la précipitation est le carbonate de sodium [30].

### **VIII.4. Méthode par échange ionique**

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolithes, dans laquelle des protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active [30].

## **IX. Les propriétés des catalyseurs chimiques**

### **IX.1. L'activité**

Une grande activité, c'est- à -dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité élevée [18].

### **XI.2. Sélectivité**

Un bon catalyseur est sélectif et permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction peut suivre de nombreux chemin, il permet d'obtenir de bons rendements de produit désiré en réprimant les réactions parasites[18-21].

### **XI.3. Stabilité**

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions opératoires et de régénération. En effet c'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré durant la réaction, pratiquement il est loin d'en être ainsi et parmi les causes d'évolution entraînant progressivement la perte de l'activité et la sélectivité

1. Le dépôt de coke sur le catalyseur.
2. L'attaque des sites actifs par des poisons.
3. Le frittage des particules métalliques.

#### **XI.4. La régénérabilité**

Un catalyseur régénérable est un catalyseur qui conserve son activité, sa sélectivité, et garde au maximum sa solidité au cours des régénérations ultérieures.

#### **XI.5. La reproductibilité**

Elle consiste à vérifier les caractéristiques de plusieurs catalyseurs issus d'un même procédé de préparation.

### **X. Les phénomènes de surfaces**

#### **X.1. L'adsorption**

Chaque molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui finalement peut aboutir à la liaison de cette particule avec la surface dans les conditions propices, le processus durant lequel une molécule ou un atome incident à une surface reste sur cette surface après impact est appelé adsorption. Suivant la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique[31-32].

##### **X.1.1. L'adsorption physique (physisorption)**

Dans ce cas les forces mises en jeu entre le solide (adsorbant) et le gaz (adsorbat) sont de type de Van der Waals, l'énergie d'interaction entre le solide et la molécule adsorbée est faible ( $< 10 \text{Kcal.mol}^{-1}$ ). L'adsorption physique n'est pas spécifique.

##### **X.1.2. L'adsorption chimique (chimisorption)**

Lors de l'adsorption chimique, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui se traduit par le transfert et la mise en commun des électrons (formation d'une liaison chimique ionique ou covalente), l'énergie dégagée au cours d'une chimisorption est importante, contrairement à la physisorption la chimisorption est spécifique.

### **XI. Désactivation des catalyseurs**

Les catalyseurs ont une vie longue et active mais ils ne sont pas éternels. Ils peuvent perdre leur activité ou leur sélectivité pour plusieurs raisons[19-21].

#### **XI.1. Empoisonnement**

Le poison du catalyseur est une substance qui réduit son activité en s'adsorbant sur ses sites actifs. On parle d'empoisonnement temporaire lorsque le poison est lentement désorbé et d'empoisonnement permanent lorsqu'il ne désorbé pas.

#### **XI.2. Encrassement**

L'encrassement décrit un blocage physique des sites tel que le dépôt de coke.

**XI.3. Diminution de l'aire active par frittage**

Le frittage est un processus physique irréversible qui conduit à la réduction de l'aire active, il se traduit par une migration des petites cristallites qui se rassemblent en cristaux de taille supérieure.

**XI.4. Perte des espèces actives**

Les espèces actives peuvent se convertir en espèces moins actives ou moins sélectives par exemple lorsque un catalyseur métallique forme un alliage avec les impuretés métalliques ou interaction avec le support.



## I. Partie expérimentale

### 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.

2. Hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ , 80%,  $M=50,06\text{g/mol}$ ,  $d=1.028$ )

## II Préparation des catalyseurs

### II.1. Préparation des nanoparticules métalliques.

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.

Une quantité d'hydrazine est injectée des la solution obtenu. En finité un chauffage progressif ou de la solution est effectué jusqu'à température de  $80^\circ\text{C}$ .

## III. Caractérisation des catalyseurs

### III.1. Adsorption et désorption de Ni à basse température (BET)

La physisorption des molécules gazeuses sur une surface solide est décrite par la théorie du BET. La méthode BET est largement utilisée pour déterminer l'aire spécifique des solides en utilisant l'adsorption et la désorption de  $\text{N}_2$  à basse température ( $77\text{ K}$ ), 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  $\text{N}_2$  à  $77\text{ K}$ , 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  $300^\circ\text{C}$ .

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/P<sub>0</sub> [cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>]

V<sub>m</sub>: volume adsorbé correspondant à une monocouche [cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>]

C: constante de BET

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

P<sub>0</sub>: pression de vapeur saturante à la température d'adsorption

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

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

V<sub>m</sub>: volume adsorbé correspondant a une monocouche

V<sub>M</sub>: volume molaire de gaz.

N<sub>a</sub>: nombre d' Avogadro

ω:taux,de,recouvrement.

### III.2 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 ( $\lambda_{\text{Ka}} = 1.54056\text{\AA}$ ).

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

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

K:constante égale à 0,9.

$\lambda$ : longueur d'onde de la radiation.

B: largeur à mi hauteur.

$\theta$ : angle de Bragg.

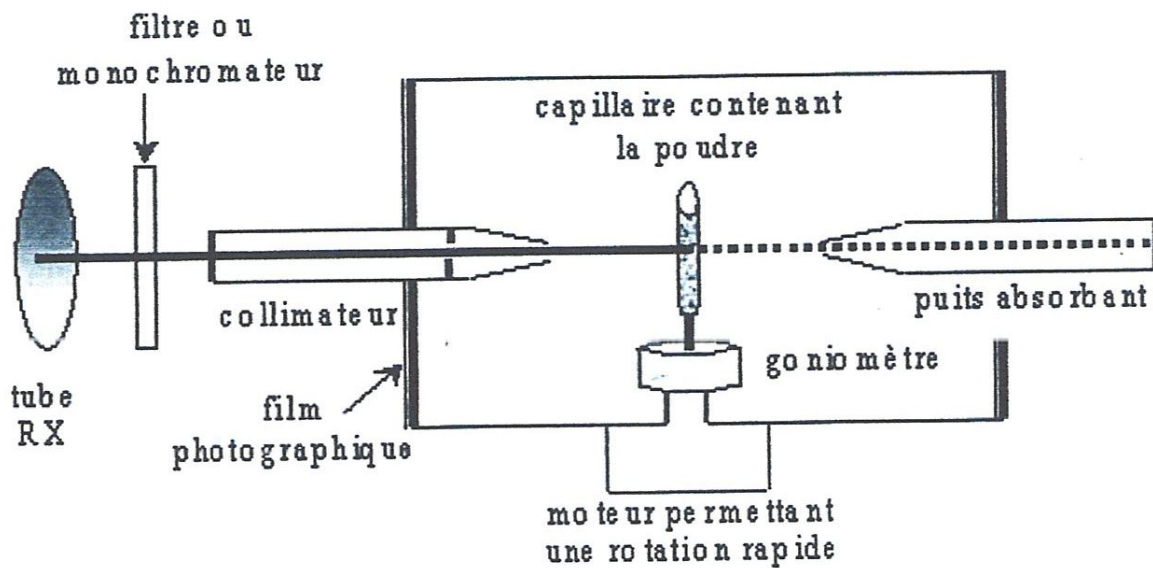


Figure 1. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres

### III.3 La microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale des matériaux, elle est basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0.5 et 35 KV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétro-diffusions et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité composition élémentaire locale).

Les images sont réalisées à *partir* d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique (sonde électronique) focalisé. En tout point de la surface balayée chacun des signaux émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons peut être détecté et transformé en un signal électrique qui, après amplification peut être visualisé sous forme d'images tridimensionnelles.

Les échantillons sont déposés sur un porte échantillon en laiton grâce à un adhésif double face en carbone.



### **III.4 Thermodesorption sous argon (TPD)**

Les thermo désorptions sous argon ont été effectuées après une purge de 20 minutes avec ce même gaz à la température ambiante et sur un échantillon de 100 mg. Elles sont réalisées avec un débit de  $50 \text{ cm}^3, \text{ min}^{-1}$  d'argon et une rampe de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $750^\circ\text{C}$ .

### **III.5 Analyse thermogravimétrie (ATG)**

Elle consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de poids.

### **III.6 Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'accéder à la variation de température d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Elle renseigne sur les effets thermiques accompagnant le chauffage de l'échantillon. Ceux-ci sont souvent associés à des transferts de masse entre la phase liquide ou solide et la phase gazeuse (ex : déshydratation, oxydation...). Ils peuvent apparaître aussi sans variation de masse dans le cas de transformation de structure (ex: transition de phase de cristaux...). Cette mesure est obtenue par comparaison de la température de l'échantillon à celle d'une référence subissant le même traitement.

### **III.7. Adsorption de l'hydrogène**

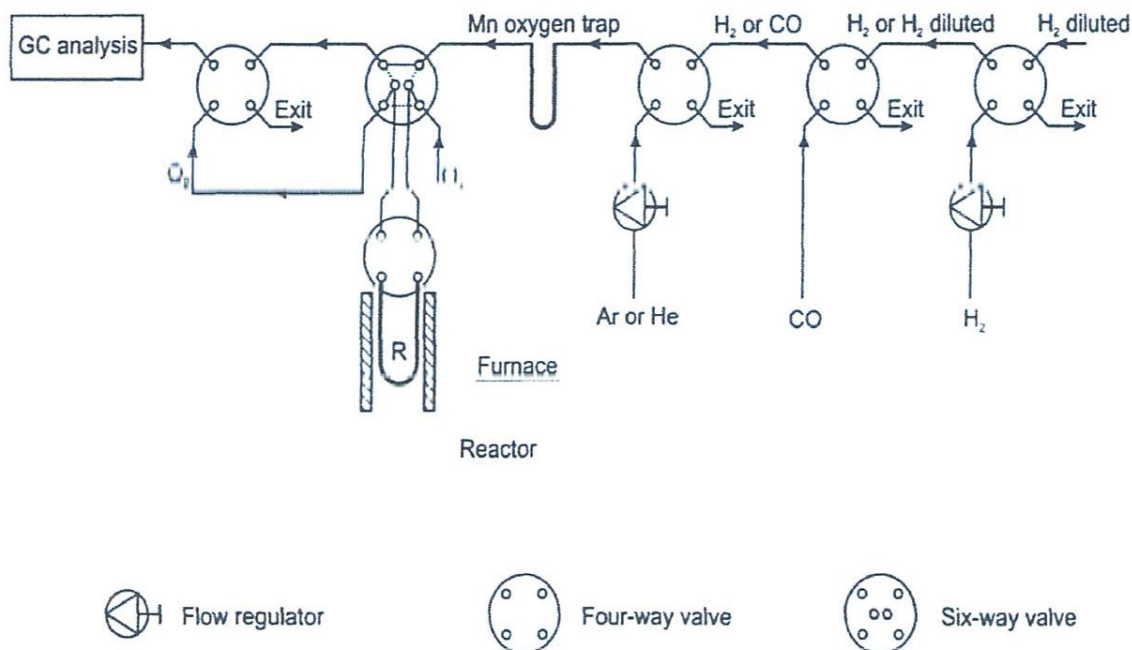
L'adsorption de l'hydrogène sur des catalyseurs a été effectuée en utilisant un mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (100 ppm de  $\text{H}_2$ ). L'échantillon est d'abord traité thermiquement sous hydrogène, après l'activation, l'échantillon est purgé sous un flux d'argon à la température d'activation, 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 de  $100 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$

### **III.8 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<sup>-1</sup> sous un flux d'argon (50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>).



**Figure 2.** Schéma de l'installation utilisée pour la chimisorption et TPD d'hydrogène.

### 1. Etude de la réduction des ions $\text{Ni}^{+2}$ en milieu aqueux.

La réduction des ions  $\text{Ni}^{+2}$  réductibilité en solution aqueuse par l'hydrazine a été étudiée avec des concentrations variant de  $1,35 \cdot 10^{-2}$  à  $3,42 \cdot 10^{-2}$  M. Dans cette étude, le pH du mélange réactionnel est maintenu à environ 10-12 grâce à un excès d'hydrazine par rapport à l'acétate de nickel. Les gaz formés sont recueillis dans une éprouvette graduée

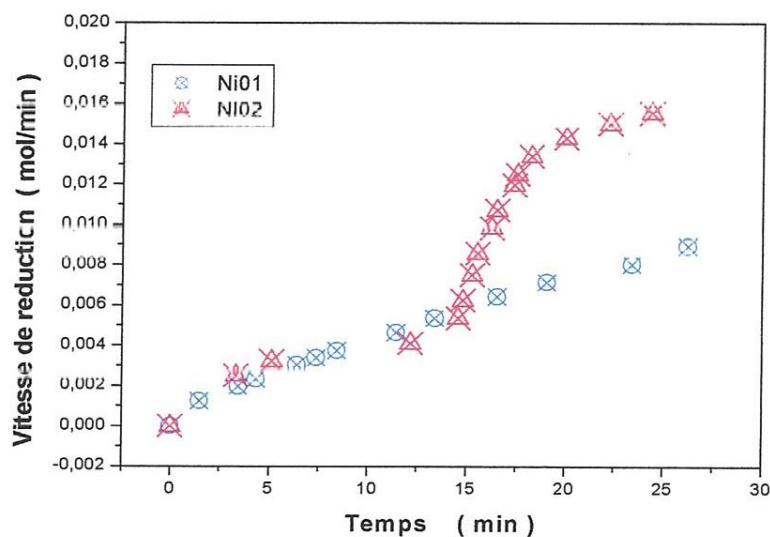


Figure 1. Vitesse de réduction des ions  $\text{Ni}^{+2}$  en milieu aqueux;

(a)  $[\text{Ni}^{+2}]_{\text{Ni01}} = 1,35 \cdot 10^{-2}$  M,

(b)  $[\text{Ni}^{+2}]_{\text{Ni02}} = 3,42 \cdot 10^{-2}$  M.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1 et sur Figure 1. Ces résultats montrent que le gaz dégagé dépend des conditions opératoires. La vitesse de la réduction des ions  $\text{Ni}^{+2}$  en solution aqueuse augmente quand la concentration des ions  $\text{Ni}^{+2}$  ou la température augmente.



Catalyseur	Concentration (mol/l)	Vitesse de réduction $10^{-2}$ (mol $\text{Ni}^+_{\text{red}}$ /s)
Ni01	$3,42 \cdot 10^{-2}$	1,42
Ni02	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,71

Tableau 1. Effet de la concentration des ions  $\text{Ni}^{+2}$  sur la vitesse de réduction.

## 2. Etude structurale : DRX et MET.

Les spectres DRX des particules métalliques fraîchement préparées (Figure 2) montrent que la structure de nickel est *fcc* et des tailles des particules variant avec les conditions opératoires mais, en moyenne, de l'ordre de 25 nm.

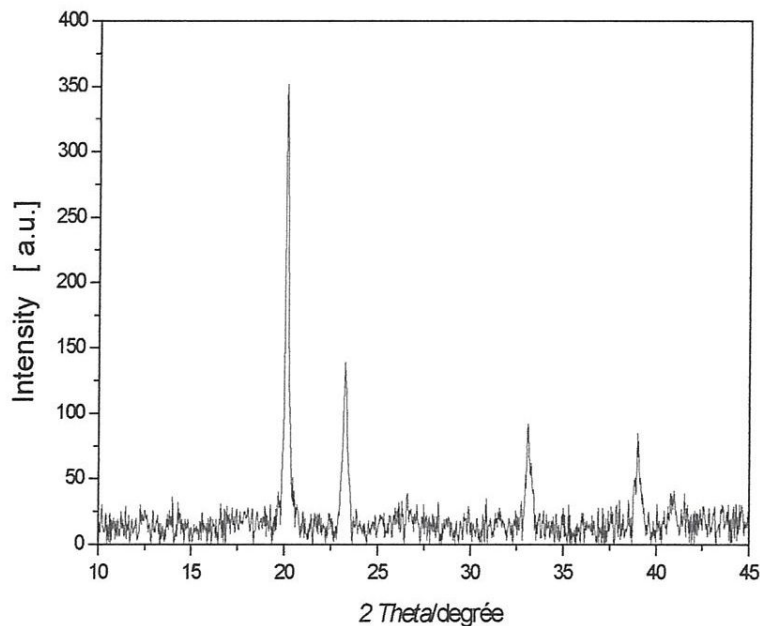


Figure 2. Spectre DRX des particules métalliques de nickel.

Le spectre de diffraction des rayons X des particules montre des pics caractéristiques de nickel métalliques aux angles de diffraction  $20,1^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $33,1^\circ$  et  $39,1^\circ$  qui sont attribués au plan réticulaire [111], [200], [220] et [311] respectivement.

Les particules métalliques ont également été étudiées par la microscopie électronique à transmission (MET). Cette technique permet de déterminer la morphologie et les tailles des particules métalliques obtenues par cette méthode de réduction. Les images (Figure 3) confirment la structure *fcc* des particules métalliques et indiquent une variation de la taille des particules entre 5 nm et 35 nm.

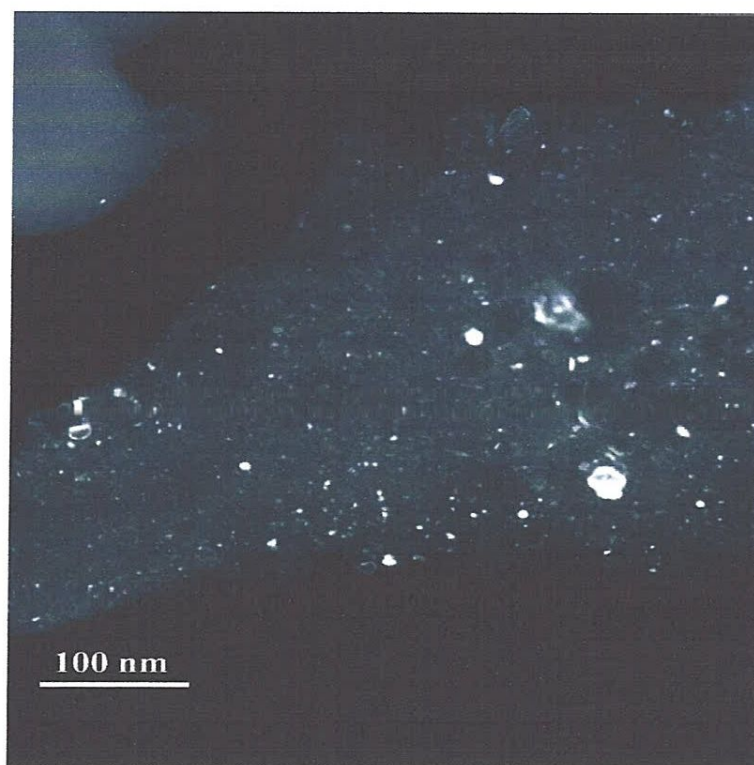


Figure 3. Image MET des particules métalliques.

### 3. FTIR des particules métalliques.

Les spectres FTIR des particules métalliques ont été effectués après lavage (avec l'éthanol) et séchage à la température de 30°C. Les résultats obtenus pour les catalyseurs sont rapportés sur la figure 4.

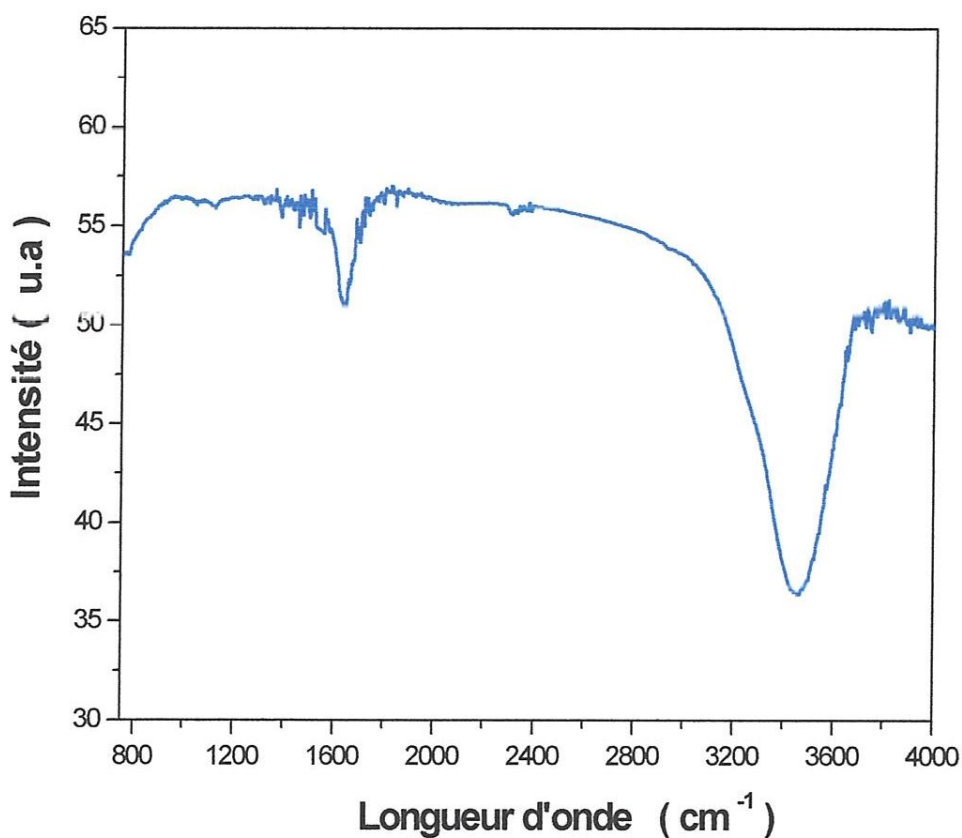


Figure 4. Spectre IR des particules métalliques de Ni 01.

Le spectre IR du catalyseur Ni 01 montre deux domaines d'absorption. Le premier domaine comporte une bande symétrique large vers 3450  $\text{cm}^{-1}$ , qui est attribué aux vibrations d'élongation du groupe O-H de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  est fortement adsorbé sur la surface des

particules métalliques synthétisées). Le deuxième domaine comporte une bande vers  $1640\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est attribuable à l'élongation du groupe N-H ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ).

#### 4. Réactivité des nanoparticules métalliques.

Les propriétés catalytiques des nanoparticules métalliques ont été évaluées dans la réaction de décomposition de l'hydrazine à différentes températures. L'objectif de cette étude est d'examiner l'effet de la température.

#### 5. Effet de la température sur la vitesse spécifique.

La figure représente les réactivités des particules métalliques en fonction de la température. La réactivité des particules métalliques dans la décomposition de l'hydrazine est très sensible à la température.

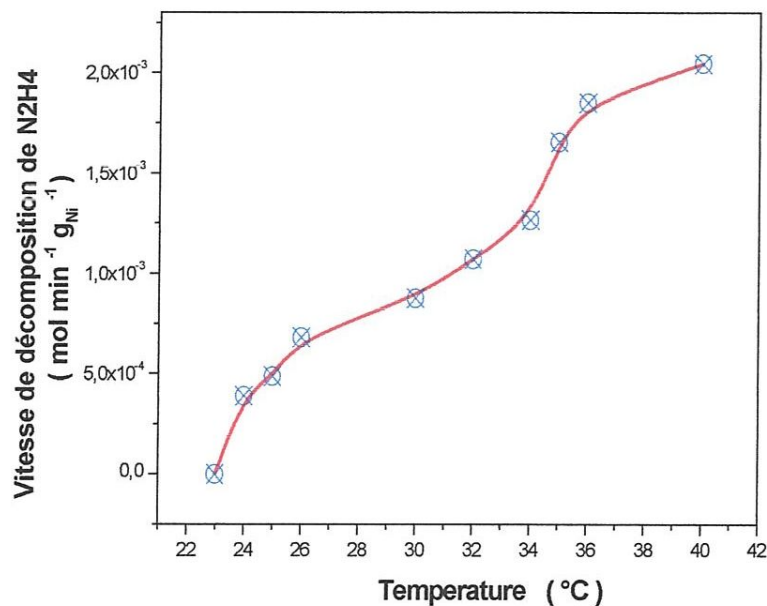


Figure 6. Effet de la température sur la vitesse spécifique.



La vitesse spécifique des particules métalliques pour les particules métalliques de nickel augmente quand la température augmente. A titre d'exemple, la vitesse spécifique augmente de  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ni}}^{-1}$  à  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ni}}^{-1}$  quand la température passe de  $30^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$ . La vitesse spécifique des particules métalliques à la température  $60^\circ\text{C}$  est presque 3 fois la vitesse spécifique des particules à la température  $30^\circ\text{C}$  ( $v_{\text{sp}}(60^\circ\text{C}) = 3 v_{\text{sp}}(30^\circ\text{C})$ ).

## 6. Etude cinétique

Nous avons effectué l'étude cinétique avec le catalyseur Ni01. L'étude a été réalisée à la température de réaction de  $40^\circ\text{C}$ . L'ordre de la réaction a été déterminé en supposant une équation empirique de la forme :  $r = k [\text{N}_2\text{H}_4]^\alpha$ , où  $k$  et  $\alpha$  sont la constante de vitesse et l'ordre de la réaction respectivement. La courbe des transformées logarithmiques de l'équation empirique de vitesse (Figure 7) permet d'accéder à l'ordre de la réaction. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 5.

Ni01	Catalyseur
$1,04 \cdot 10^{-5}$	$k$
$-0,004 = 0$	$\alpha$

Tableau 5. Ordre et constante de vitesse de la réaction à la température  $80^\circ\text{C}$ .

L'ordre de la réaction par rapport à l'hydrazine est d'environ zéro. Il est en bon accord avec les résultats obtenus sur les nanoparticules d'argent, qui montrent que la réaction de décomposition de l'hydrazine sur les nanoparticules d'argent est d'ordre zéro. En conclusion, la vitesse de la réaction de décomposition de l'hydrazine sur les nanoparticules de nickel (dans ces conditions opératoires –voir partie expérimentale-) est une constante ( $k$ ) –qui ne dépend pas de la concentration de l'hydrazine  $[\text{N}_2\text{H}_4]$ -,

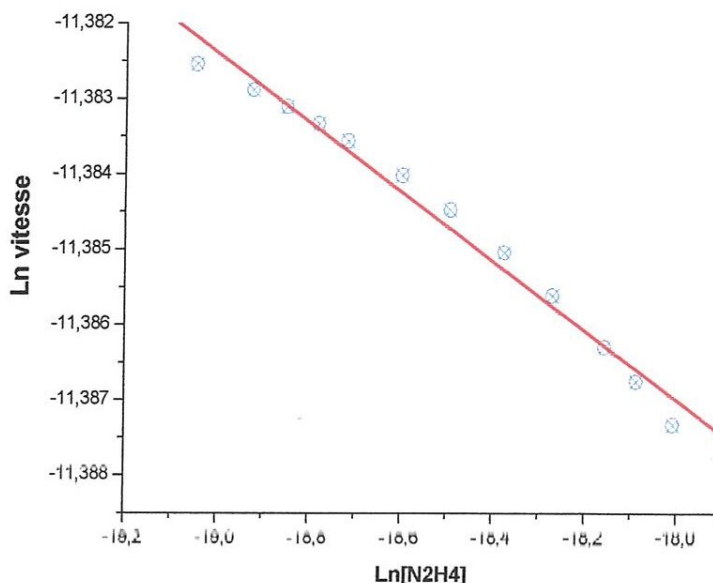


Figure 7. Détermination de l'ordre et la constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'hydrazine à la température 40°C.

### 7. Energie d'activation.

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius ( $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ ) pour les catalyseurs Ni01 dans l'intervalle de température de 25°C-65°C. Les résultats obtenus sont représentés sur La figure 8.

L'énergie d'activation pour les particules métalliques de nickel est d'environ 19,3 Kcal/mol dans le domaine de température 25°C-65°C. Cette énergie d'activation ne dépend pas de la taille de particules de nickel utilisées comme catalyseur dans la réaction. D'après les résultats obtenus, on peut dire que la réaction de décomposition de l'hydrazine est insensible à la taille des particules métalliques.



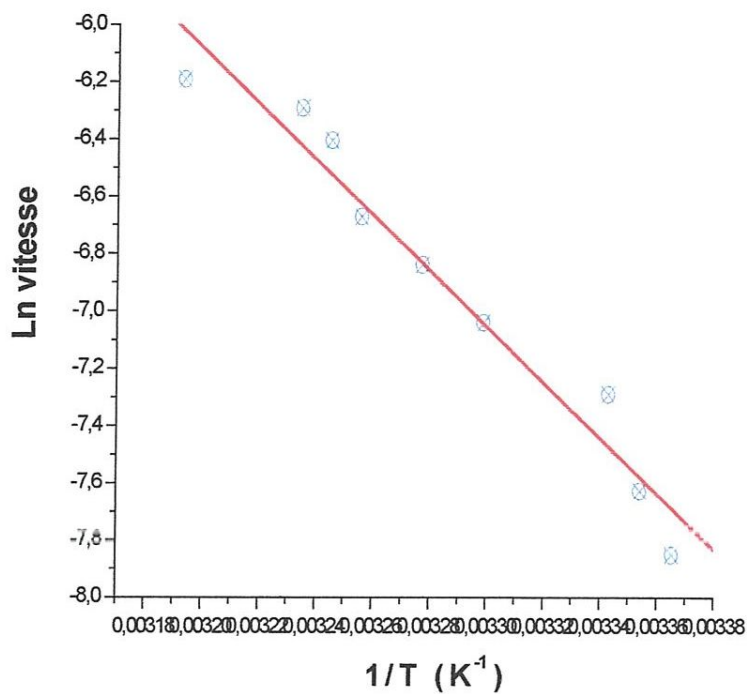


Figure 8. Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur Ni01.

La valeur de l'énergie d'activation obtenue pour la réaction de décomposition de l'hydrazine sur les particules métalliques Ni<sup>0</sup> (19,2 Kcal/mol) est en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour les particules métalliques au platine (20,6 Kcal/mol) et au palladium (21,0 Kcal/mol).

## Conclusions

Les principaux résultats obtenus dans ce travail de recherche sont résumés ci-dessous :

1. Les spectres DRX montrent une structure *fcc* pour les particules métalliques de nickel. Les images MET confirment la structure *fcc* et montrent que la taille des particules de nickel varie entre 5 nm et 30 nm.
2. Les spectres FTIR montrent que l'éthanol (utilisé dans la lavage des particules d'argent) et l'hydrazine (utilisée comme agent réducteur) sont présents sur la surface des particules métalliques de nickel (ces deux molécules sont fortement adsorbées sur la surface des particules métalliques).
3. La vitesse spécifique des particules de nickel dépend fortement de la température de la réaction. Elle augmente avec l'augmentation de la température. En plus, les résultats montrent que l'effet de la taille des particules métalliques est presque négligeable sur la réactivité des catalyseurs.
5. L'étude cinétique de décomposition de l'hydrazine sur les particules de nickel conduit à un ordre zéro par rapport à l'hydrazine. Le même résultat a été trouvé pour les particules métalliques d'argent (pour la même réaction).
6. L'énergie d'activation pour les particules métalliques de nickel 19,2 Kcal/mol dans le domaine de température 25-65°C. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature (20,6-21,0 Kcal/mol).

**Références**

- [1] J. Pellegatta, C. Blandy, V. Collire, B. Chudret, P. Cheng, K. Philippot. *J. Mol. Catal. A*. 178, 55 (2002)
- [2] A. Miyazaki, I. Balin, K. Aika, Y. Nakano. *J. Catal.* 204, 364 (2001).
- [3] W. Yu, H. Liu, X. Ma, Z. Liu. *J. Colloid Interface. Sci.* 208, 439 (1998).
- [4] F. Pompeo, N. N. Nichio, M. M. V. M. Souza, D. V. Cesar, O. A. Ferretti, M. Schemel. *Appl. Catal. A* 316, 175 (2007).
- [5] R. M. de Almeida, h. V. Fajardo, D. Z. Mezalira, G. B. nuernberg, L. K. Noda, L. F. D. Probst, N. L. V. Carreno. *J. Mol. Catal. A*. 259, 328 (2006).
- [6] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar. *J. Catal.* 221, 325 (2004).
- [7] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, G. Ghanbaja, M. M. Bettahar. *J. Catal. Lett.* 84, 115 (2002).
- [8] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. M. Bettahar. *J. Catal.* 250, 49 (2003)
- [9] J. Sehested, J. A. P. Gelten, S. Helveg. *Appl. Catal. A*. 309, 237 (2006)
- [10] G. Poncelet, M. A. Centeno, R. Molina. *Appl. Catal. A* 288, 232 (2005)
- [11] E. Sales, B. Benhamida, V. Caizergues, J. P. Lagier, F. Fièvert, F. Bozon-Verduraz. *Appl. Catal. A*. 172, 273 (1998).
- [12] S. J. Park, K. Seungsoo, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8581 (2000).
- [13] V. F. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12874 (2002).
- [14] G. Schmid, S. Emde, V. Maihack, W. Meyer-Zaika and St. Peschel, *J. Mol. Catal. A*. 107, 95 (1996).
- [15] D. De Caro and J. S. Bradley, *New. J. Chem.* 22, 1267 (1998).

- [16] C. Piqueras, S. Bottini, D. Damiani, *Appl. Catal. A.* 313,177 (2006).
- [17] A. Horvath, A. Beck, Z. Koppany, A. Sarkany, L. Gucci, *J. MOL. Catal. A.* 182-183, 295(2002).
- [18] C. Amorim, G. Yuan, P. M. Patterson, A. Keane, *J. Catal.* 234,268 (2005).
- [19] G. Yuan, M. A. Kean, *Catal. Today.* 88,27 (2003).
- [20] S. Velu, M. P. Kapoor, S. Inagaki, K. Suzuki, *Appl. Catal.* 245,317 (2003).
- [21] G. Pigozzi, thèse doctorat ,Inermetallic nanoparticles :synthesis and characterization,Swiss federal intitute Of technology Zurich,2006.
- [22] JS Desportes, thèse doctorat, imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application a la synthèse de catalyseurs supportées ,l'institut national polytechnique de toulouse,2005.
- [23] . S.J.Thomson,G. Webb.Heterogenous catalysis.Ed olivier and boyd,1968.
- [24] . J.F.Le page ,J.Cosyns,P.Courty,E.freund ,J.P.Franck,Y.Jacquin,B.Jugin ,C.Marcilly ,G.Martino, J.Miquel,R.montarnal,A.Sugier ,H.V.Landeghem.Catalyse de contact :conception ,préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels,Ed Technip,1978
- [25] G.Scacchi,M.&&&bouchy,J.F.Foucaut,O.Zahraa.Cinetique et Catalyse.Ed Tec&doc,1996
- [26] S.Ivanva,these doctorat, Formation de nanoparticules d or supportées :De la préparation a la réactivité catalytique,universite LOUIS PASTEUR de strasbourg ,2004.
- [27] G.Somorjai,M.P.Delplancke.Chimie des Surface et Catalyse. Ed déficience,1995.
- [28] J.Lynch,A.Fafeet,S.Michelert,E.Rosenberg,J.C.Roussel,DUzio,N.Zanierszydowski.Analy se physico-chimique des catalyseurs industriels :manuel pratique de caractérisation .Ed Technip,2001.
- [29] F.F.Castillon,N.Bodganchikova,S.Fuentes,M.Alavos-Borja,*Appl.Catal.A.* 175,55( 1998).
- [30] M.J.Lazaro,Y.Suelves,J.M.Palacios,R.Moliner,*Appl.Catal.A.*329,22 (2007)