

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :
Série :

Thèse

**Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat d'Etat
En physique**

Option

Cristallographie

Par

CHETTIBI SABAH

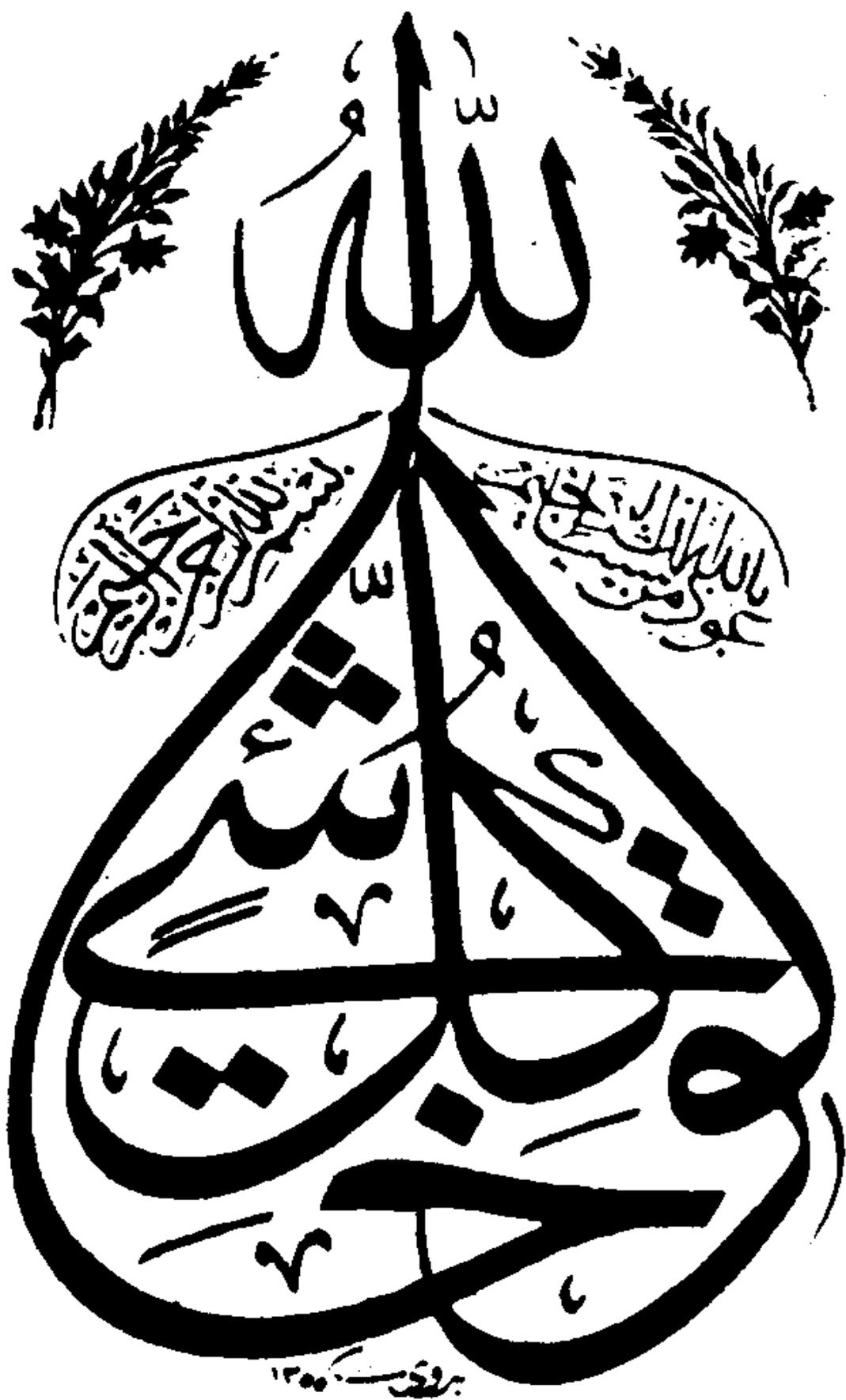
Intitulée

**ELABORATION ET CORRELATION ENTRE PROPRIETES
PHYSIQUES ET ACTIVITE CATALYTIQUE DES
NANOAGREGATS RADIOLYTIQUES À BASE DE NICKEL
SUPPORTE SUR OXYDE**

Soutenue le 14 / 05 / 2006

Devant le jury :

Président :	A. DJEMEL	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	N. KEGHOUCHE	Prof. Univ. Mentouri Constantine
Examineurs :	J. BELLONI	Prof. Emérite Univ. Paris Sud Orsay, France
	M. M. BETTAHAR	Prof. Univ. Henri Poincaré, Nancy 1, France
	B. BOUZAABATA	Prof. Univ. Baji Mokhtar Annaba
	A. ROUSTILA	M. C. Univ. Mentouri Constantine



Dédicaces

Je dédis ce travail à

Mes très chers parents, mes sœurs et frères

Mes neveux et nièces, mes beaux frères et belles sœurs

Ma petite famille :Kamel, K hadidja et Mohammed Riadh

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire Microstructures et Défauts du Département de Physique de l'Université de Constantine, sous la direction de Mme N. KEGHOUCHE, Professeur à l'Université de Constantine. Les conseils scientifiques qu'elle m'a prodigués ainsi que le temps qu'elle m'a consacré m'ont permis de mener à bien mon travail. Je suis très heureuse de lui exprimer ici mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Mme J. BELLONI, Professeur Emérite à l'Université Paris Sud, de m'avoir accueillie au Laboratoire de Chimie Physique du Centre d'Orsay et d'avoir accepté d'examiner ce travail. J'ai bénéficié de ses conseils, de ses critiques, de son savoir ainsi que de sa riche expérience. Son aide pour la rédaction de la thèse et les discussions fructueuses que nous avons eues m'ont beaucoup appris. Sa participation à mon jury de thèse me fait honneur.

Les tests catalytiques ainsi que les expériences TPD et TPR ont été réalisés en étroite collaboration avec Mr M. M. BETTAHAR, Directeur du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Professeur à l'Université de Nancy. Je lui exprime ma reconnaissance et mes vifs remerciements pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, de m'avoir initiée aux techniques expérimentales dont il dispose et de me faire l'honneur de siéger à mon jury de thèse.

Je suis sensible à l'honneur que me font Mr A. DJEMEL, Professeur à l'Université de Constantine de présider le jury de ma thèse ainsi que Mr B. BOUZAABATA, Professeur à l'université de Annaba et Mlle A. ROUSTILA, Maître de conférence à l'Université de Constantine qui ont accepté de juger mon travail en l'examinant.

Mr M. M. BETTAHAR m'a également facilité l'accès au Laboratoire du Gaz Naturel de l'U.S.T.H.B. à Alger. J'y ai effectué les tests catalytiques de vapocraquage du méthane avec l'aide de M^{ème} BELHADI, Mlle N. SALHI et Mr A. BOULAHOUARECHE, que je remercie beaucoup.

Je tiens à remercier les membres de l'équipe agrégats du LCP d'Orsay : Mr J. L. MARIGNIER, Mme H. REMITA et particulièrement Mme M. LOURSEAU pour les expériences d'irradiation.

Je remercie l'équipe du Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Nancy Mr M. MERCY, Mme E. DUMA, Mr S. MONTEVERDI, en particulier Mr R. WOJCIESZAK pour son amicale collaboration.

M^R M. MAHLOUS, Directeur du Laboratoire des Techniques Nucléaires du Haut Commissariat à la Recherche, m'a accueillie dans son Laboratoire et m'a permis d'effectuer des

irradiations. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Cette thèse doit beaucoup à Mme G. PICQ, qui a effectué de nombreuses préparations et analyses et m'a beaucoup soutenue lors de mes séjours en France. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour son aide technique, morale et amicale.

Ce travail a bénéficié de l'aide du Fond National de la Recherche. Les séjours dont j'ai bénéficié dans le cadre des accords CMEP (90 MDU 148 et 4 MDU 616) m'ont permis d'accomplir ce travail.

Que soient remerciées toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser ce travail dans les meilleures conditions morales et matérielles: mes parents, mes sœurs et frères, mon mari Kamel ainsi que toutes mes amies.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE DE CLUSTERS METALLIQUES ET L'APPLICATION A LA CATALYSE	5
I- SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE	6
I-1- Introduction.....	6
I-2- Principe de la synthèse radiolytique.....	8
I-2-a- Radiolyse de l'eau (interaction rayonnement matière).....	8
I-2-b- Réduction des ions métalliques	10
I-2-c- Coalescence d'atomes métalliques	12
I-2-d- Stabilisation de clusters.....	13
I-2-e- Nanoclusters supportés	14
I-3- Clusters bi- et multi-métalliques.....	15
I-3-a- Clusters en couches ("Core-shell").....	15
I-3-b- Clusters alliés	15
I-3-c- Effets du débit de dose	16
I-4- Techniques d'irradiation	17
I-4-a- Radiolyse gamma (radiolyse continue ou stationnaire).....	17
I-4-b- Radiolyse pulsée.....	17
II- POTENTIEL REDOX DES CLUSTERS	18
II-1- Variation du potentiel redox avec la nucléarité des clusters.....	18
II-2- Mécanisme de croissance par développement.....	20
III- CATALYSE ET CATALYSEURS	21
III-1- Définition et importance d'un catalyseur.....	21
III-2- Mode d'action d'un catalyseur et mécanisme de l'acte catalytique.....	22
III-3- Propriétés fondamentales des catalyseurs	23
III-3-a- Activité	23
III-3-b- Sélectivité.....	24
III-3-c- Stabilité.....	24

III-4- Préparation des catalyseurs.....	24
III-4-a- Co-précipitation	25
III-4-b- Imprégnation	25
III-4-b-1- Imprégnation sans interaction.	25
III-4-b-2- Imprégnation avec interaction	26
III-4-c- Précipitation	26
III-4-d- Séchage	26
III-4-e- Calcination	27
III-4-f- Réduction	27
III-5- Désactivation des catalyseurs.....	27
III-5-1- Empoisonnement.....	27
III-5-2- Dépôt de coke.....	28
III-5-3- Agglomération (sintering).....	30
III-5-4- Transformation de phases	31
III-6- Promotion des catalyseurs.....	31
IV- OBJET DE CE TRAVAIL	32
IV-1- Objectifs.....	32
IV-2- Vapocraquage du méthane.....	32
IV-3- Hydrogénation du benzène.....	34
IV-4- Radiolyse des ions de nickel.....	34
CHAPITRE II	
METHODES EXPERIMENTALES ET PROCEDE D'ELABORATION DES	
NANOAGREGATS DE NICKEL SUPPORTES SUR OXYDES.....	36
I- MATERIAUX SUPPORTS ET PRODUITS CHIMIQUES.....	37
II- OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ELABORATION DES NANOPARTICULES	
RADIOLYTIQUES DE NICKEL SUPPORTES SUR OXYDES.....	37
II-1- Principe de la méthode de préparation.....	37
II-2- Choix du contre ion du sel de nickel	38
II-3- Choix de la base : effet du pH.....	40
II-4- Choix du support.....	40
III- IMPREGNATION DU SUPPORT PAR LES IONS Ni ²⁺	40
IV- REDUCTION RADIOLYTIQUE.....	45
IV-1- Sources de radiolyse.....	45
IV-2- Dosimétrie.....	45

V- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES NANOAGREGATS.....	46
V-1- Introduction.....	46
V-2- Diffraction des rayons X (DRX).....	46
V-3- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	47
V-4- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	49
V-5- Mesures de chimisorption.....	50
V-5-1- Introduction.....	50
V-5-2- Appareillage.....	51
V-5-3- Adsorption de l'hydrogène.....	52
V-5-3-a- Mode opératoire.....	52
V-5-3-b- Exploitation des résultats de chimisorption de H ₂	53
V-5-4- Désorption en température programmée : TPD.....	53
V-5-4-a- Mode opératoire.....	53
V-5-4-b- Exploitation des résultats de désorption.....	53
V-5-5- Réduction en température programmée (TPR).....	54
V-5-5-a- Mode opératoire.....	54
V-5-5-b- Exploitation des résultats de réduction	54
V-5-6- Chimisorption de l'oxygène.....	54
V-5-6-a- Mode opératoire.....	54
V-5-6-b- Exploitation des résultats de chimisorption de O ₂	54
VI- TESTS CATALYTIQUES.....	55
VI-1- Introduction.....	55
VI-2- Hydrogénation du benzène.....	55
VI-2- a- Dispositif expérimental.....	55
VI-2-b- Mise en œuvre des tests catalytiques.....	55
VI-3- Vapocraquage du méthane.....	56
VI-3- a- Dispositif expérimental.....	56
VI-3-b- Mise en œuvre du test catalytique.....	56
VI-4- Exploitation des résultats catalytiques.....	56
VI-4-a- Taux de transformation global.....	56
VI-4-b- Activité.....	58
VI-4-c- Sélectivité.....	58
VI-4-d- Fréquence de rotation (TOF).....	58

CHAPITRE III

ELABORATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ α-Al₂O₃.....	59
I- ETUDE DU SUPPORT : α Al ₂ O ₃	60
I-1- Introduction.....	60
I-2- Traitement du support.....	61
I-3- Morphologie et structure	61
I-4- Chimisorption et TPD d'hydrogène.....	63
I-5- Activité catalytique.....	63
II- ELABORATION DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES Ni/ α -Al ₂ O ₃	63
II-1- Etude de la phase d'imprégnation.....	63
II-1-a- Optimisation du pH	64
II-1-b- Cinétique d'imprégnation.....	68
II-1-b-1-Influence de la concentration	68
II-1-b-2- Influence de la charge.....	69
II-1-b-3-Influence du pH	71
II-2- Etude de la phase de réduction : Influence de la dose et du débit de dose.....	73
III- PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ α -Al ₂ O ₃	75
III-1- Détermination par DRX des phases après l'étape d'imprégnation.....	75
III-2- Détermination par DRX des phases après l'étape de réduction.....	78
III-3- Micrographie et analyse X.....	80
IV- PROPRIETES ELECTRONIQUES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ α -Al ₂ O ₃	80
V- PROPRIETES CATALYTIQUES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE NI/ α -AL ₂ O ₃	86
V-1- Chimisorption et TPD d'hydrogène.....	86
V-2- Réduction en température programmée d'hydrogène : TPR	88
V-3- Chimisorption de O ₂	90
V-4- Vapocraquage du méthane.....	91
V-4-a- Activité.....	91
V-4-b- Sélectivité.....	94
V-5- Hydrogénation du benzène.....	97
V-5-a- Effet de la température de réaction et de la charge.....	97

V-5-b-Effet du traitement sous H ₂	98
---	----

CHAITRE IV

ELABORATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/CeO₂	101
I- ETUDE DU SUPPORT : CeO ₂	102
I-1- Introduction.....	102
I-2- Morphologie et structure.....	104
I-3- Chimisorption et TPD d'hydrogène.....	104
I-3-a- TPD d'hydrogène.....	104
I-3-b- TPR d'hydrogène	106
I-4- Activité catalytique.....	108
II- ELABORATION DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ CeO ₂	108
III- Propriétés morphologiques et structurales des nanoparticules radiolytiques de Ni/CeO ₂	109
IV- Propriétés catalytiques des nanoparticules radiolytiques de Ni/CeO ₂	113
IV-1- Chimisorption et TPD d'hydrogène.....	113
IV-2- Réduction en température programmée d'hydrogène TPR.....	116
IV-3- Hydrogénation du benzène	117
IV-3-a- Effet de la température.....	117
IV-3-b- Effet du traitement sous H ₂	119

CHAPITRE V

ELABORATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/TiO₂	122
I- ETUDE DU SUPPORT : TiO ₂	123
I-1- Introduction.....	123
I-2- Morphologie et structure.....	123
I-3- Chimisorption et TPD d'hydrogène.....	125
I-4- Activité catalytique.....	125
II- ELABORATION DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ TiO ₂	128
III- Propriétés morphologiques et structurales des nanoparticules radiolytiques de Ni/TiO ₂	128
IV- Propriétés catalytiques des nanoparticules radiolytiques de Ni/TiO ₂	131
IV-1- Chimisorption et TPD d'hydrogène.....	131

IV-2- Réduction en température programmée d'hydrogène : TPR	132
IV-3- Chimisorption de O ₂	133
IV-4- Hydrogénation du benzène.....	134
CHAPITRE VI	
ETUDE COMPARATIVE DES DIVERS CATALYSEURS SUPPORTES ET CORRELATION ENTRE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACTIVITE CATALYTIQUE.....	136
I- FACTEURS CONDITIONNANT L'ACTIVITE CATALYTIQUE.....	137
II- ETUDE COMPARATIVE DES DIVERS CATALYSEURS SUPPORTES SUR OXYDE	138
II-1-Etape de l'adsorption des ions de nickel.....	138
II-2 Etape de la réduction.....	138
II-3- Structure	139
II-4- Dispersion, surface spécifique active, diamètre des particules métallique.....	139
III- CORRELATION ENTRE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACTIVITE CATALYTIQUE DANS L'HYDROGENATION DU BENZENE.....	145
CONCLUSION GENERALE.....	152
REFERENCES	156

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années ont vu l'émergence de la nanotechnologie qui englobe le vaste domaine de l'étude de la synthèse contrôlée, des nouvelles propriétés et des applications multiples de la matière ultradivisée, basée sur des systèmes constitués d'un assemblage d'un très petit nombre d'atomes ou de molécules identiques, appelés agrégats ou aussi clusters. La nanotechnologie va bouleverser notre environnement quotidien dans de très nombreux domaines, comme l'électronique, la communication, l'imagerie, le médical, la chimie, ...

L'intérêt ainsi porté à l'étude des clusters vient du fait qu'ils constituent un état mésoscopique de la matière, intermédiaire entre l'atome ou la molécule isolée et le solide massif, et qu'il a été démontré depuis quelques décennies que toutes leurs propriétés dépendaient de leur nucléarité. En effet, les niveaux d'énergie de ces systèmes changent avec le nombre d'éléments qu'ils contiennent, ainsi que la différence entre ces niveaux qui conditionne toutes les propriétés physiques ou chimiques de ces nano-objets. Comme leur dimension est du même ordre de grandeur que les caractéristiques des propriétés physiques des matériaux, des phénomènes nouveaux sont observés qui étaient inexistantes ou négligeables à l'état massif.

Ces propriétés nouvelles en font un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique, particulièrement en catalyse. Celle-ci représente l'application la plus importante en physico-chimie de la matière ultra-divisée. Traditionnellement, en effet, la phase active des catalyseurs hétérogènes est préparée dans un état très divisé afin d'accroître le rapport surface/volume et la probabilité de rencontre avec les réactants. Mais la variation récemment découverte des propriétés thermodynamiques qui accompagne la diminution de la taille a incité à étudier aussi d'une manière approfondie quelle en serait l'incidence sur l'activité catalytique des agrégats.

Les procédés de synthèse des catalyseurs métalliques déjà existants reposent pour la plupart sur l'utilisation d'un réducteur chimique, en solution ou sous forme gazeuse, réagissant avec les ions métalliques fixés sur un support. Cependant ces méthodes ne permettent pas de contrôler suffisamment et simultanément les principales caractéristiques des clusters métalliques telles que : la localisation des agrégats métalliques dans la masse et/ou à la surface des supports, la dimension et l'homogénéité des agrégats et la charge relative en métal sur le support.

En revanche la technique de l'irradiation, qui a déjà permis de mettre en évidence la spécificité des propriétés des agrégats de petite dimension, est une méthode de réduction qui permet non seulement de contrôler ces caractéristiques, mais aussi, grâce à la pénétration profonde du rayonnement, de produire les espèces réductrices dans la proximité étroite des ions métalliques et par conséquent de générer les atomes sans aucun additif chimique, d'une façon homogène dans tout le solvant et le support. En outre, la réduction se déroule à température ambiante, ce qui est très favorable pour limiter l'agglomération et produire de très petits agrégats, et éviter la dégradation du support.

Dans les années récentes, la méthode radiolytique a été employée pour la synthèse d'un grand nombre de clusters et de nanocolloïdes de métaux nobles et non nobles dans divers solvants. Les atomes produits en solution sont obtenus par réduction induite par rayonnement des précurseurs ioniques métalliques. Les espèces résultantes de la radiolyse de l'eau, les électrons solvatés e_{aq}^- et les atomes H^\bullet , sont en effet les agents réducteurs les plus forts. Ils réduisent facilement tous les ions métalliques, jusqu'à l'état de valence zéro M^0 .

L'objectif en catalyse est l'élaboration d'un solide portant à sa surface une densité élevée de centres actifs spécifiques, afin d'atteindre une vitesse de réaction suffisante par unité de surface (activité intrinsèque). Il faut en outre une aire spécifique telle que l'activité spécifique (activité par unité de masse) soit élevée. Enfin ce solide doit être stable, notamment vis à vis des facteurs de désactivation.

L'objet donc du présent travail est l'optimisation de l'élaboration de nanoparticules à base de nickel supportées sur oxyde afin de les tester en catalyse dans les réactions de reformage du méthane et de l'hydrogénation du benzène. Celles-ci sont préparées par imprégnation avec échange ionique et réduction sous rayonnement ionisant, en mettant notamment à profit le savoir accumulé dans la réduction radiolytique des ions métalliques en solution pour synthétiser des nanoclusters de très petite taille.

L'ensemble du travail est réparti en six chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur la synthèse radiolytique de clusters métalliques et l'application en catalyse.

Le second chapitre est consacré au procédé d'élaboration des nanoparticules radiolytiques de nickel sur oxydes ainsi qu'aux méthodes expérimentales utilisées pour leur caractérisation et leur activité catalytique.

L'exposé des résultats et leur interprétation sont exposés dans les chapitres III, IV et V. Chaque chapitre traite un type de support puis le catalyseur constitué de la phase métallique sur son support, avec la préparation, la caractérisation physico-chimique grâce à diverses techniques et l'étude de l'activité catalytique.

Le chapitre VI est consacré à une étude comparative entre les divers catalyseurs supportés ainsi qu'à une corrélation entre leurs propriétés physico-chimiques et leur activité catalytique.

Une conclusion en fin du manuscrit résume les résultats obtenus et les interprétations envisagées.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE DE CLUSTERS METALLIQUES ET L'APPLICATION A LA CATALYSE

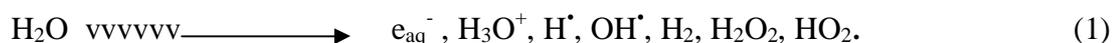
I- SYNTHÈSE RADIOLYTIQUE

I-1- Introduction

Le lien entre la physico-chimie sous rayonnement et les clusters est très ancien. Il remonte de fait à la découverte des rayons X par W. C. Roentgen en 1895 [1] et de la radioactivité par H. Becquerel en 1896 [2] grâce au noircissement de plaques photographiques, c'est-à-dire de la réduction d'ions Ag^+ en atomes. La découverte de l'électron hydraté par E.J. Hart et J.W. Boag en 1962 [3] comme produit principal de la radiolyse de l'eau et le développement de la radiolyse pulsée ont eu comme conséquence l'accumulation d'une quantité considérable d'informations sur les états de valence intermédiaires des ions métalliques.

Les effets chimiques de l'absorption du rayonnement de grande énergie par des liquides ont été mieux compris, en particulier, lorsque Fricke [4] a établi que l'énergie est essentiellement absorbée par les électrons du solvant qui sont les plus abondants. Les corps dissous sont indirectement transformés dans une étape secondaire quand ils réagissent avec les ions, les radicaux, les molécules ou les états excités produits par radiolyse du solvant. Leurs rendements ont été déterminés par un ensemble d'études comparatives par radiolyse par rayons X, rayons γ ou par radiolyse impulsionnelle.

Notamment, l'eau se décompose sous l'effet du rayonnement en donnant des produits réduits et des produits oxydés, un peu comme dans une "électrolyse sans électrodes", ainsi que le remarquait Marie Curie :



Il a été montré [5] que dans le cas où les solutés sont des ions de métaux nobles, des colloïdes métalliques de valence zéro ont été formés. Cependant, le rendement de réduction présentait une certaine irréproductibilité et diverses anomalies par rapport à certaines valeurs prévues. Baxendale et al. [6] ont observé par radiolyse pulsée en 1965 par exemple que les atomes d'argent Ag^0 ou les dimères chargés Ag_2^+ , produits par réaction des électrons hydratés e_{aq}^- et des radicaux H^\bullet avec Ag^+ , sont facilement oxydés en Ag^+ par l'oxygène.

Ces faits sont en contradiction avec le caractère noble de l'argent [5]. D'autres résultats sur la radiolyse de Cu^+ , dans l'ammoniac liquide [7], ont montré que le cuivre à l'état de

métal n'a pas été formé et que de l'hydrogène moléculaire a été produit, comme si une corrosion du cuivre dans son état naissant avait aussitôt suivi sa formation. Ces anomalies apparentes ont été expliquées par Delcourt et Belloni en concluant en 1973 [7] que les atomes et les agrégats de quelques atomes, ont, dans cet état particulier, un potentiel redox beaucoup plus négatif que le métal massif, qui les rend ainsi facilement oxydables par l'oxygène ou le solvant. Les propriétés spécifiques des clusters étaient ainsi attribuées à leur état ultra divisé, qui constitue un nouvel état de la matière, intermédiaire entre l'atome et le cristal, appelée aussi phase mésoscopique [8]. Walker et al. [9] ont montré par photoionisation de l'argent à l'état transitoire atomique que le potentiel redox était en effet plus négatif que celui du métal massif. Henglein [10] a évalué le potentiel de l'atome d'argent dans l'eau à $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -1,8 \text{ V}_{\text{NHE}}$, donc 2,6 V plus bas que le métal massif. Cela a été confirmé par des études de radiolyse pulsée dans lesquelles les atomes sont oxydés par une série de molécules modérément oxydantes [11].

Cette spécificité des propriétés, ainsi mise en évidence, peut expliquer pourquoi des clusters métalliques de taille réduite sont difficiles à stabiliser, mais aussi comment ils pourraient induire une meilleure activité en catalyse. En particulier, il a été montré [12] comment un cluster qui grâce à sa petite taille, peut acquérir un potentiel intermédiaire entre celui d'un donneur d'électron et celui d'un accepteur, peut permettre une réaction de transfert d'électron, qui sans cela n'aurait pas lieu, en jouant le rôle d'un relais d'électron (**Fig. I-1**).

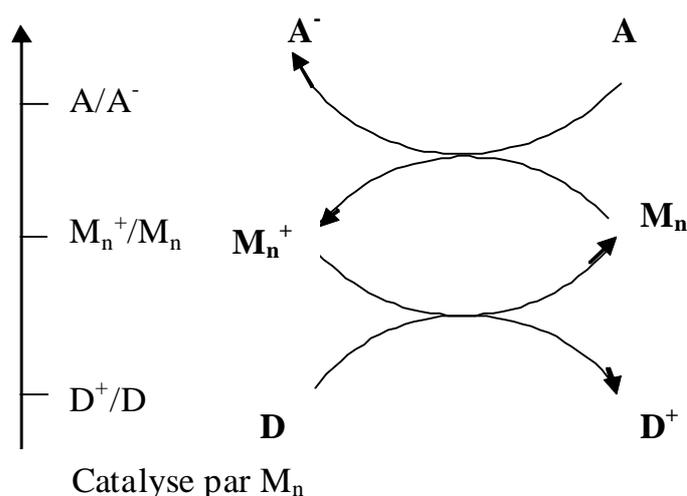


Fig. I-1 : Catalyse de transfert d'électron

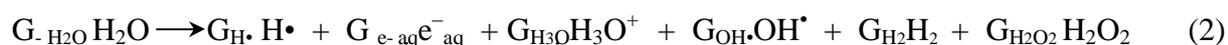
Depuis lors, la nucléation, la croissance et les propriétés de divers clusters métalliques induits par radiolyse ont été activement étudiées [13,14,15], aussi bien que les conditions dans lesquelles le métal ultra-divisé pourrait être stable afin de pouvoir l'utiliser en catalyse [13]. L'hypothèse principale à examiner est que l'efficacité catalytique d'un cluster pourrait résulter, non seulement de sa surface spécifique élevée favorisant la rencontre avec des réactifs, mais surtout des propriétés thermodynamiques spécifiques dues à sa faible nucléarité [16]. Divers types de réactions catalysées ont été étudiés [13].

I-2- Principe de la synthèse radiolytique

I-2-a- Radiolyse de l'eau (interaction rayonnement matière)

La plus grande partie des travaux de radiolyse a concerné à l'origine l'irradiation de l'eau et des solutions aqueuses. D'une part, les méthodes utilisées dès le début consistaient principalement à analyser un faisceau de données expérimentales impliquant des solutés variés : par rapport à d'autres solvants, l'eau offre à ce point de vue une chimie plus riche et mieux établie. D'autre part, du fait que l'eau est un constituant majeur de la matière vivante, les études de la radiolyse des solutions aqueuses contribuaient à mieux comprendre les phénomènes pour les applications radiobiologiques qui se développaient parallèlement. Un grand nombre de résultats expérimentaux et théoriques concernant la radiolyse de l'eau et de ses solutions a permis de développer les connaissances à ce sujet [17]. Rappelons que les effets directs du rayonnement sur le soluté sont négligeables en regard des effets qu'il supportera en réagissant avec les entités radiolytiques issues du solvant. La pénétration d'un rayonnement énergétique conduit à l'excitation et l'ionisation des molécules du solvant (réaction globale (1)).

La radiolyse de l'eau conduit donc aux espèces radicalaires (l'électron hydraté avec le cation parent H_3O^+ , l'atome H^\bullet et le radical OH^\bullet), mais implique de plus la formation des produits moléculaires H_2 et H_2O_2 (réaction (1)). Elle est représentée quantitativement par la réaction chimique suivante [18, 19, 20, 21, 22] :



dans laquelle la notation G_R représente les rendements radicalaires et moléculaires, concernant la disparition ou la formation des espèces R considérées par unité de dose absorbée, c'est-à-dire d'énergie absorbée dans le même volume de solution. Les rendements

G_R sont reliés par les deux relations stœchiométriques suivantes, traduisant le bilan de charge et de masse de la réaction globale (2) :

$$G_{e^-_{aq}} = G_{H_3O^+}$$

$$G_{e^-_{aq}} + G_{H\cdot} + 2 G_{H_2} = G_{OH\cdot} + 2 G_{H_2O_2} = G_{-H_2O}$$

L'unité d'énergie étant le Joule, la dose absorbée est mesurée en Gray = 1 Joule kg^{-1} (= 1 Joule l^{-1} pour l'eau) et les rendements sont mesurés en $mol J^{-1}$. Une unité plus ancienne de G est le nombre de molécules élémentaires détruites ou formées par 100 eV absorbés. On exprimait alors la dose en rad = $6 \times 10^{13} eV g^{-1} = 10^{-2} Gy$. Compte tenu de la densité de l'eau et du rapport entre unités, on a $G (mol J^{-1}) = 1,04 \times 10^{-7} \times G (molécules (100 eV)^{-1})$.

Les rendements de la relation (2) peuvent être déterminés d'après des données expérimentales obtenues dans des conditions expérimentales variées de concentrations, pH des solutions, acides ou alcalines, débit de dose, nature du rayonnement, présence d'oxygène, température, nature de la phase et de la pression. Ces résultats apportent ainsi un certain nombre de renseignements sur les événements se produisant depuis les temps les plus courts ($10^{-15} s$) après l'absorption du rayonnement ionisant jusqu'à la formation des produits stables.

En raison de la croissance du transfert d'énergie linéique au milieu (TEL) à partir des électrons secondaires lorsque les électrons ralentissent, les espèces radicalaires sont à l'origine concentrées dans de petits volumes, les "grappes", où les réactions mutuelles sont hautement favorisées, alors que les réactions avec un soluté sont moins probables. Mais avec le temps, les espèces des grappes diffusent, leur concentration décroît, et les réactions, après environ $10^{-7} s$, se produisent essentiellement avec le soluté. A ce moment, les rendements sont dits "primaires". Les rendements primaires dans les solutions aqueuses neutres irradiées par les rayons γ du ^{60}Co , à environ $10^{-7} s$ valent [17, 20, 21] :

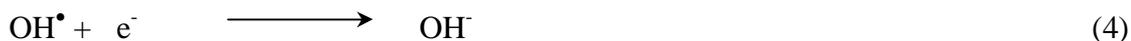
$$G_{OH\cdot} = 2,7, \quad G_{e^-_{aq}} = G_{H_3O^+} = 2,7, \quad G_{H_2} = 0,45, \quad G_{H\cdot} = 0,6, \quad G_{H_2O_2} = 0,7 \times 10^{-7} mol J^{-1}$$

Ces valeurs montrent que les espèces réductrices sont : e^-_{aq} , et $H\cdot$.

Le potentiel redox de l'électron hydraté est très bas $E^0(nH_2O/e^-_{aq}) = -2,9 V_{NHE}$. Celui-ci est susceptible de se dimériser en donnant de l'hydrogène moléculaire :



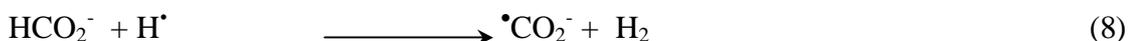
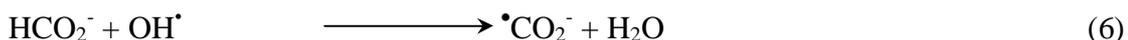
Le radical OH^\bullet est fortement oxydant puisque le potentiel standard du couple $\text{OH}^\bullet/\text{OH}^-$.



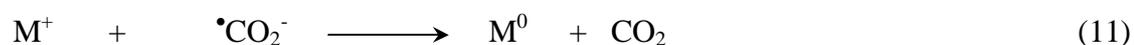
est de $E^\circ(\text{OH}^\bullet / \text{OH}^-) = 2,76 \text{ V}_{\text{NHE}}$.

I-2-b Réduction des ions métalliques

Les atomes produits en solution sont obtenus par réduction induite par rayonnement des précurseurs ioniques métalliques. Les électrons solvatés e_{aq}^- et les atomes H^\bullet , qui résultent de la radiolyse de l'eau (1), sont en effet les agents réducteurs les plus forts. Ils réduisent facilement tous les ions métalliques, jusqu'à l'état de valence zéro M^0 (**Fig. I-2**). En revanche, les premiers radicaux qui sont également formés lors de la radiolyse de l'eau, tels que OH^\bullet , peuvent oxyder les ions ou les atomes dans un état d'oxydation plus élevé. Pour empêcher cette oxydation, on ajoute à la solution un capteur de radicaux OH^\bullet tel que les alcools secondaires comme le 2-propanol (**Fig. I-2**) ou l'ion formiate. Les radicaux secondaires formés à la suite de cette capture, α -méthyl-hydroxyéthyle $\text{H}_3\text{C}^\bullet\text{-COH-CH}_3$ ou formyle $^\bullet\text{CO}_2^-$, respectivement, sont des espèces réductrices aussi fortes que les atomes primaires H^\bullet (réaction (1)), qui sont également captés :



Les électrons solvatés et les radicaux secondaires peuvent réduire facilement les ions métalliques, même à la température ambiante :



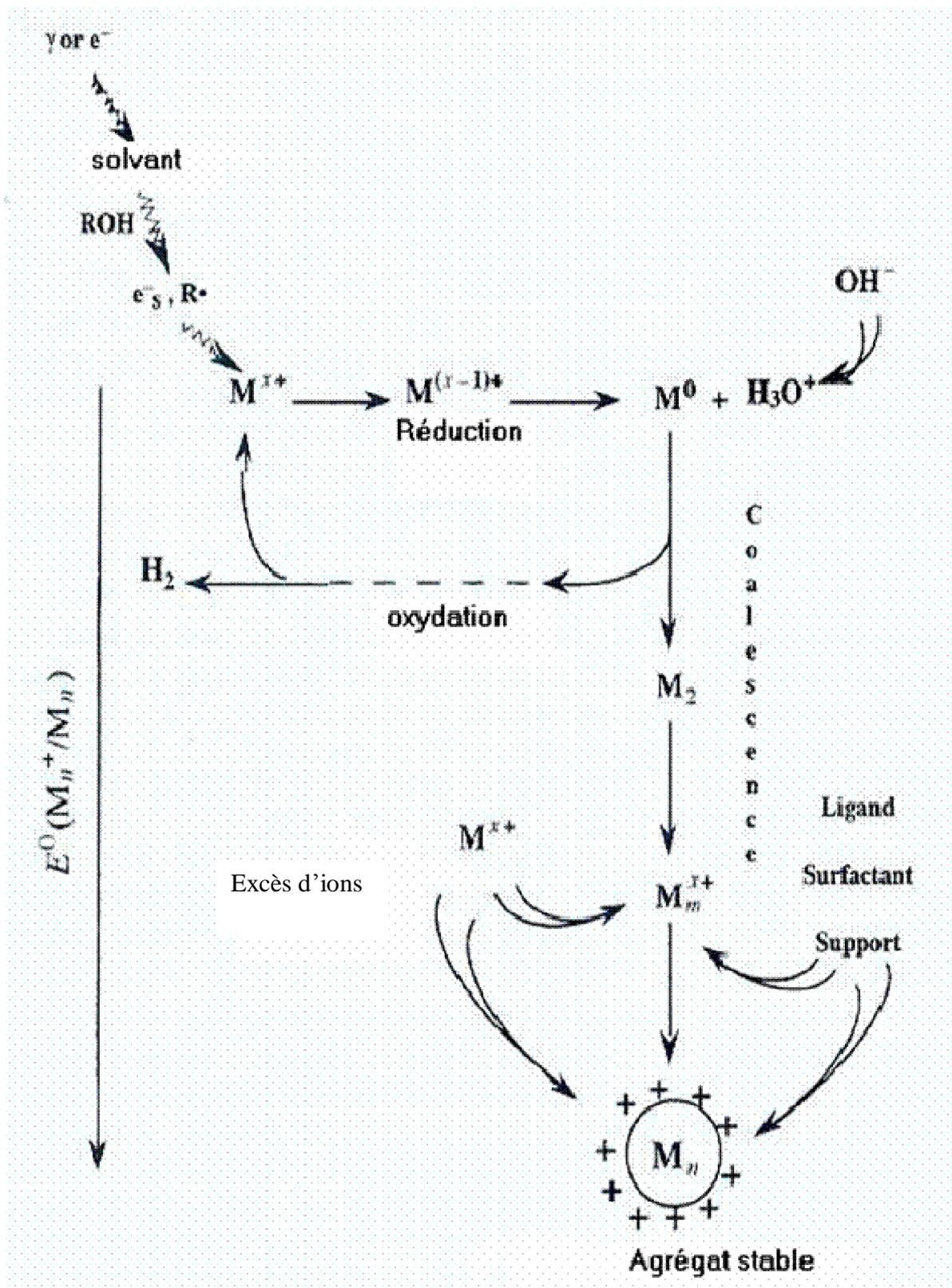


Fig. I-2 : Ensemble des processus lors de la synthèse d'agrégats métalliques excès

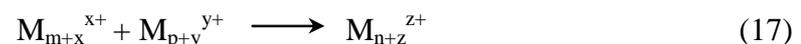
Pour protéger les atomes facilement oxydables de l'oxydation par l'oxygène ou de la corrosion par des protons, en particulier pour les métaux non nobles [23, 24, 25], les solutions sont désaérées et légèrement alcalinisées (**Fig. I-2**). Des ions polyvalents sont également réduits jusqu'aux atomes, par des processus multiples incluant probablement la dismutation des états de valence inférieurs. De telles réactions de réduction ont été observées directement par radiolyse pulsée pour beaucoup d'ions métalliques [26]. La plupart de leurs constantes de vitesse ont été déterminées et les réactions sont souvent limitées par la diffusion.

I-2-c- Coalescence d'atomes métalliques

En raison de la pénétration profonde du rayonnement, les espèces réductrices sont produites sans aucun additif chimique, d'une façon homogène dans tout le solvant et le support, dans la proximité étroite des ions métalliques. En outre, la réduction se déroule à température ambiante, favorable pour limiter l'agglomération. L'énergie de liaison entre deux atomes métalliques est plus forte que l'énergie entre atome-solvant ou atome-ligand. Par conséquent, les atomes s'associent à chaque rencontre. Puis, par des cascades de processus de coalescence, les agrégats M_2 coalescent progressivement vers des clusters de nucléarité croissante (**Fig. I-2**) :



L'énergie de liaison entre les atomes ou les clusters avec les ions non réduits est également forte et ces processus d'association sont rapides :

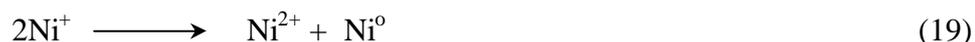


où m, n, et p représentent les nucléarités, x, y et z le nombre d'ions associés. Le mécanisme a été étudié en détail par radiolyse pulsée [27, 28,12].

De même, comme l'atome isolé de nickel n'est pas stable thermodynamiquement, il va s'agréger avec d'autres atomes selon la réaction globale:



Notons que les réactions de dismutation (19) et de dimérisation (20) sont très lentes par rapport à la réaction d'association de Ni^+ :



I-2-d- Stabilisation des clusters en solution

La méthode radiolytique a été employée pour la synthèse d'un grand nombre de clusters et de nanocolloïdes de métaux nobles et non nobles dans divers solvants, tels que l'eau [13], l'ammoniac liquide [16] et les alcools [29]. Le contrôle de la taille finale des clusters dépend des conditions appliquées pour bloquer la coalescence au delà d'une certaine nucléarité.

Pour les clusters libres tels que les nanocolloïdes en solution, la coalescence peut être limitée par l'ajout d'un polymère qui agit en tant que stabilisateur. Les groupements fonctionnels avec une affinité élevée pour le métal assurent l'ancrage des molécules sur la surface des clusters tandis que la chaîne polymérique les protège contre la coalescence qui est ainsi empêchée par répulsion électrostatique ou stériquement [13]. La taille finale des clusters métalliques dépend du métal et elle augmente avec le rapport initial ion/polymère. Le polymère ne doit pas réduire chimiquement les ions fixés sur les clusters.

L'alcool polyvinylique (PVA) par exemple remplit ces critères. En absence du capteur de radicaux, le polymère PVA, ainsi que les alcools du même groupe est capable d'intercepter OH^{\bullet} et H^{\bullet} , et peut être réticulé sous l'irradiation pendant la réduction simultanée des ions métalliques (argent, palladium, nickel...), [13]. Après séchage, les clusters formés sont enchaînés dans ce film polymérique mince, qui présente la bande d'absorption optique spécifique des nanoparticules métalliques. Dans le cas du nickel, le film est ferromagnétique.

Un autre polymère, le polyacrylate de sodium (PA), a montré la propriété à faible dose d'arrêter la coalescence seulement à quelques atomes et de stabiliser des clusters tels que les

oligomères d'argent Ag_7^{3+} [30, 31, 32] de platine Pt_{5-7} [33] ou de nickel. L'interaction métal-acrylate est comparable à une ligandation forte.

Des ligands, comme CN^- pour des clusters d'or ou d'argent, peuvent stabiliser, sans polymère supplémentaire, des particules de très petite taille, probablement parce qu'ils sont fortement liés au cluster, et ils les protègent contre la coalescence par répulsion électrostatique. Cependant, le potentiel redox de ces clusters est plus négatif et ils sont extrêmement fragiles à l'oxygène [34].

I-2-e- Nanoclusters supportés

Une des applications importantes des clusters métalliques est leur utilisation comme catalyseurs sur des supports solides. Quand la solution ionique est en contact avec le support, les ions métalliques diffusent dans les pores et s'adsorbent à la surface. La radiation ionisante pénètre dans tout le support et forme des atomes naissants *in situ* qui sont fortement fixés à la surface. Comme ils sont produits à la température ambiante, ils ne diffusent pas beaucoup, de sorte que l'agrégation est faible, et qu'ils peuvent être stables sans addition de polymère.

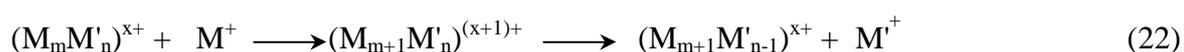
La coalescence des atomes vers des clusters est ainsi limitée à l'intérieur des pores de structures microhétérogènes de matériaux poreux tels que les zéolithes [35, 36], des systèmes microorganisés [37, 38], des gels d'aluminosilicate [39], des oxydes colloïdaux tels que TiO_2 [40], ou des membranes polymériques [41, 42]. La synthèse radiolytique a été également employée avec succès pour produire des clusters métalliques supportés. Certains ont été étudiés pour leurs propriétés catalytiques sur diverses micro-poudres d'oxydes, tels que les clusters d'iridium supportés sur alumine qui sont efficaces pour la décomposition de l'hydrazine dans les moteurs développés pour des systèmes de commande d'orbite et d'attitude de satellites [13, 43] ou de platine et les clusters alliés sur des fibres et poudres de carbone qui sont employées comme électrocatalyseurs pour l'oxydation du méthanol ou de l'hydrogène dans les piles à combustibles. Dans ce cas des nanoparticules de Pt dispersées d'une manière homogène sont obtenues. Ces composés de Pt-carbone sont électroactifs dans l'oxydation de méthanol ou d'hydrogène et dans la réduction de l'oxygène [44, 45]. Le processus a été employé pour greffer les nanoagrégats métalliques sur les contre-électrodes transparentes de SnO_2 (TCE) afin d'améliorer leur comportement électrochimique. Celui-ci est considérablement amélioré, approchant celui de l'électrode de Pt en volume. Aucune diminution de leur électroactivité n'a été observée après fonctionnement pendant un mois.

I-3- Clusters bi- et multi-métalliques

Les clusters composés d'alliages ou ségrégués en couches sont d'un intérêt capital pour la catalyse des réactions chimiques. Il est donc important de contrôler les conditions de synthèse des clusters métalliques composites contenant M et M' dans des proportions variables, avec une structure d'alliage ou en couches "core/shell". En fait, quand une solution mixte de deux précurseurs ioniques M^+ et M'^+ est irradiée, les deux situations, formation de clusters alliés ou, plus souvent, en bicouche, sont possibles sans qu'on puisse prévoir clairement la plus probable [13]. D'ailleurs, la caractérisation de la structure d'un composé nanocluster est particulièrement difficile à cause de sa petite taille et est rarement réalisée dans la littérature. L'étude progressive de la réduction d'ions à dose d'irradiation croissante d'une solution mélangée rapporte des informations plus claires.

I-3-a- Clusters en couches "Core-shell"

Dans beaucoup de cas (par exemple pour le couple Ag^+ et $Au^{III}Cl_4^-$), bien que M^+ et M'^+ aient des probabilités généralement égales de réduction par les radicaux radiolytiques (réactions 5-8), un transfert d'électron depuis les atomes moins nobles (par exemple M') aux ions plus nobles M^+ favorise systématiquement d'abord la réduction de M [13].

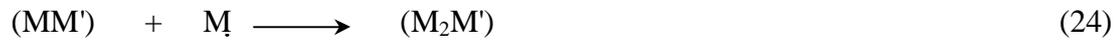


Si les précurseurs ioniques sont multivalents, un transfert d'électron est possible également entre les valences intermédiaires basses des deux métaux, augmentant ainsi la probabilité de la ségrégation [46, 47]. Les ions métalliques moins nobles agissent donc en tant que relais d'électron vers les ions nobles. Ainsi des clusters monométalliques M_n sont formés d'abord, puis, quand les ions M^+ sont épuisés, les ions M'^+ sont ensuite réduits à la surface de M_n . Le résultat final est un cluster en couches "core-shell" où le métal M le plus noble est recouvert par l'autre métal M', par exemple l'or au coeur et l'argent en surface.

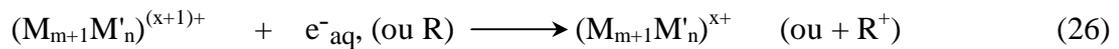
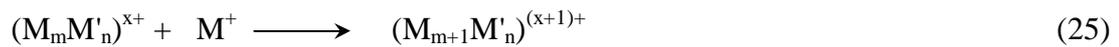
I-3-b- Clusters alliés

Dans d'autres cas (par exemple pour le couple Cu^{2+} et Pd^{2+}), le transfert intermétallique d'électron de M' à M^+ ne se produit pas, même pendant de longues heures

d'irradiation [13]. Les premières réactions de réduction (5-8) sont suivies d'une coalescence mixte :



et association des atomes et des clusters avec des ions, puis d'une réduction *in situ* :



les réactions d'association (25) et de réduction (26) construisent progressivement les clusters bimétalliques alliés selon l'abondance relative initiale des ions.

I-3-c- Effets du débit de dose

En fait, la formation possible d'un alliage ou d'un cluster en couches dépend de la compétition cinétique entre, d'une part, la désorption irréversible des ions métalliques déplacés par les ions en excès du métal plus noble après transfert d'électron (réactions (21, 22)) et, d'autre part, la réduction induite par le rayonnement des deux ions métalliques (réaction (26)) [13]. Cette compétition dépend donc des métaux et également du débit de dose. L'étude par radiolyse pulsée du mélange des cyanures d'argent et d'or a montré que le transfert d'électron peut être plutôt lent. Une réduction très rapide et totale (débit de dose élevé, hors de l'équilibre redox thermodynamique), par les moyens d'une irradiation puissante et plus soudaine comme avec un accélérateur pulsé d'électrons, pourrait donc empêcher le transfert d'électron et produire l'alliage. La réduction soudaine et complète d'une solution mixte d'ions des deux types est suivie en effet d'une coalescence des atomes M et M' en alliage. Quelques arrangements ordonnés d'atomes peuvent même être obtenus, comme cela a été observé pour plusieurs couples. C'est le cas par exemple pour la réduction des ions Ag^+ et $Au^{III}Cl_4^-$, qui à faible débit de dose donnerait des clusters en couche (§ I-4-a), et qui à fort débit de dose donne des alliages.

I-4- Techniques d'irradiation

La méthode de la radiolyse consiste à irradier un solvant contenant le soluté que l'on souhaite étudier. Les radicaux libres formés dans le solvant peuvent alors réagir sur le soluté et initier un mécanisme d'oxydation ou de réduction monoélectronique.

Deux régimes d'irradiation peuvent être employés:

I-4-a- Radiolyse gamma (radiolyse continue ou stationnaire)

Les rayons gamma issus de sources radioactives, comme ceux de ^{60}Co , d'énergie voisine de 1 MeV, sont les rayonnements couramment utilisés. Les transitoires radicalaires sont formés à l'état quasi-stationnaire, c'est-à-dire avec une vitesse d'évolution quasiment nulle (car leur vitesse d'apparition est devenue égale à leur vitesse de disparition). Dans ces conditions, comme ce sont des espèces très réactives, les concentrations radicalaires sont extrêmement faibles, en général inférieures à $0,01 \mu\text{mol l}^{-1}$. Il n'est donc pas possible d'identifier directement ces espèces et on ne peut que spéculer sur le mécanisme. En revanche, l'analyse qualitative et quantitative des produits finals stables par toutes les méthodes accessibles, qui peuvent être très précises, ainsi que l'analyse des courbes en fonction de la dose absorbée permettent de proposer des rendements à partir des résultats expérimentaux.

I-4-b- Radiolyse pulsée

Dans la méthode de radiolyse pulsée, un accélérateur d'électrons, d'énergie 0,6 à quelques MeV, délivre une dose importante dans un intervalle de temps très court. Pendant cette impulsion de quelques pico ou nanosecondes, les transitoires radicalaires ou états excités n'ont pas en général le temps de réagir et ils s'accumulent jusqu'à une grande concentration ($1 \text{ à } 100 \mu\text{mol l}^{-1}$) qui les rend détectables. Il est alors possible d'observer directement en fonction du temps (de quelques picosecondes jusqu'à la seconde), l'évolution des radicaux libres et des espèces qu'ils engendrent, par des mesures spectroscopiques ou de conductivité résolues en temps, à condition qu'ils manifestent une absorbance ou émission optique ou encore qu'ils soient chargés. L'analyse cinétique des résultats expérimentaux permet de déterminer directement les constantes de vitesse des étapes élémentaires rapides. Les résultats obtenus par radiolyse stationnaire et par radiolyse pulsée se complètent pour permettre d'établir un mécanisme réactionnel tel que ceux qui ont été décrits plus haut.

II - POTENTIEL REDOX DES CLUSTERS

Les changements les plus importants de la réactivité des clusters se produisent à faible nucléarité. Cependant, en raison de la coalescence spontanée, les petits oligomères sont généralement de courte durée de vie et sont observables seulement au cours de leur coalescence par radiolyse pulsée couplée avec la détection résolue dans le temps au cours de leur coalescence. De même, la détermination de leurs réactions est accessible seulement par des méthodes de cinétique étudiant l'influence possible sur leurs processus de coalescence d'une réaction compétitive avec un réactif ajouté de potentiel redox connu. Selon le réactif, les clusters M_{n+1}^+ métalliques peuvent se comporter comme donneurs d'électrons ou accepteurs d'électrons.

II-1- Variation du potentiel redox avec la nucléarité des clusters

Dans le cas où les clusters sont des accepteurs d'électrons comme M_n^+ , l'électron provenant d'un donneur D réduit l'ion métallique fixé sur le cluster, et la nucléarité des clusters est incrémentée d'une unité. Expérimentalement, on observe [48, 49] à quelle étape n de la cascade des réactions de coalescence (36-41), la réaction de transfert d'électron se produit d'un donneur D au cluster M_n^+ (41). En effet n est connu d'après la valeur de la constante de vitesse de coalescence et de la mesure du temps qui s'est écoulé depuis le début de la coalescence quand les atomes ont été générés par impulsion. Le donneur D (tel que les formes réduites du sulfonato-propylviologène, du méthylviologène ou de la naphthazarine) est produit par la même impulsion que les atomes M^0 . La cinétique du processus est observée par l'évolution de l'absorption optique du couple D^+/D .

Le transfert exige que $E^0(M_n^+/M_n)$, qui augmente avec n , devienne plus grand que le potentiel de référence $E^0(D^+/D)$. Le potentiel redox de référence du donneur crée ainsi un seuil pour n qui est une nucléarité critique n_c . Jusqu'à $n < n_c$, la coalescence (réactions 36-41) se produit comme en absence de D, et l'absorbance de D reste constante parce que les clusters M_n^+ ne pourraient pas être réduits. Cependant, quand $n \geq n_c$, l'absorbance de D commence à décliner en raison de sa réaction de transfert d'électron vers M_n^+ :



Simultanément, les clusters grossissent autocatalytiquement par la réduction successive des ions adsorbés (27, 29), et addition d'un ion supplémentaire (28). Une fois formé, le cluster critique se comporte en effet comme un noyau de croissance. La cascade de réactions alternatives (27) et (28) rendent son potentiel redox de plus en plus favorable au transfert, de sorte qu'une croissance autocatalytique jusqu'à la consommation totale de D ou de M^+ est atteinte.

Des études systématiques de réactions de clusters d'argent avec divers donneurs d'électrons ont permis de déterminer le potentiel redox en fonction de la nucléarité n [50] (**Fig. I-3**). On voit que ce potentiel augmente avec n , à l'inverse du potentiel d'ionisation correspondant en phase gazeuse, tel que mesuré par des expériences de jet moléculaire couplé avec un spectromètre de masse et un laser accordable pour photoioniser les clusters [51]. La différence entre $E^\circ(\text{Ag}_n^+/\text{Ag}_n)$ et $\text{PI}(\text{Ag}_n)$ résulte de l'énergie de solvation du cation Ag_n^+ conformément à la loi de Born [52].

Le processus (27-29) a des analogies avec le développement photographique dans lequel des clusters d'argent produits pendant la prise de vue fonctionnent, à condition d'être surcritiques, comme des germes de croissance qui servent à réduire par le révélateur tous les ions du cristal où ils se trouvent. Le mécanisme du développement photographique a été de ce fait expliqué comme ci-dessus en prenant en compte que le potentiel redox des clusters augmente avec n et que seulement les cristaux contenant des clusters dont le potentiel est supérieur à celui du révélateur peuvent être révélés.

Plus généralement, en raison de la valeur élevée de l'énergie de sublimation, on attend que le potentiel redox de tout atome métallique $E^\circ(M^+/M^0)$ par exemple de nickel, soit très négatif, et que le potentiel des oligomères soit plus bas que celui du métal massif.

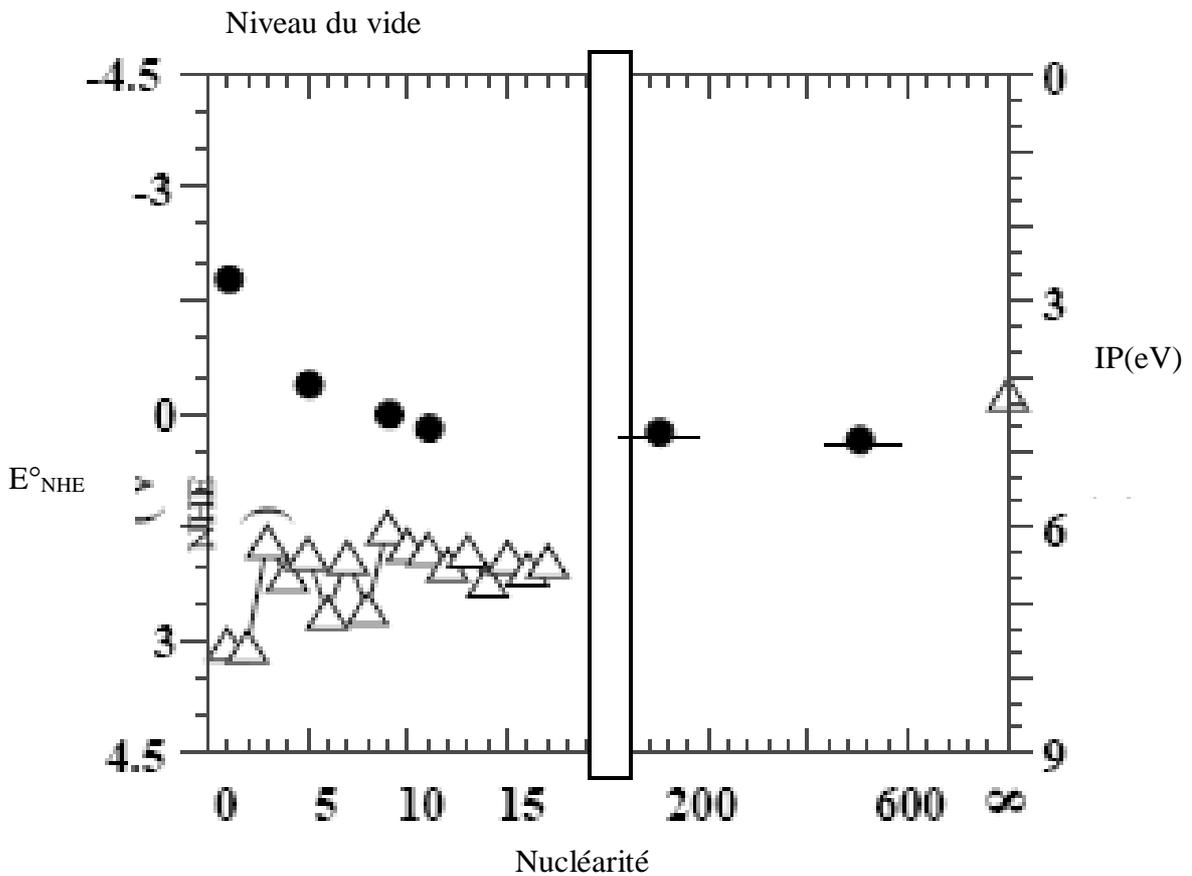


Fig.I-3 : Représentation du potentiel rédox des clusters d'Ag en fonction de la nucléarité E°_{NHE} (Ag_n^+/Ag_n) dans l'eau. Comparaison entre E°_{NHE} (ordonnée de gauche) et le potentiel d'ionisation IP des clusters en phase gazeuse.

II-2- Mécanisme de croissance par développement

Le mécanisme de croissance, par la réduction radiolytique combinée avec la réduction chimique par un donneur D, peut être exploité pour produire des clusters dans des conditions contrôlées de taille. Un nombre restreint de noyaux sont développés jusqu'à de très grandes dimensions. La taille homogène des clusters agissant en tant que germes de croissance est assurée par la synthèse induite par le rayonnement. L'agrandissement pendant la croissance est fixé par le rapport entre les concentrations des clusters supercritiques et des ions en excès

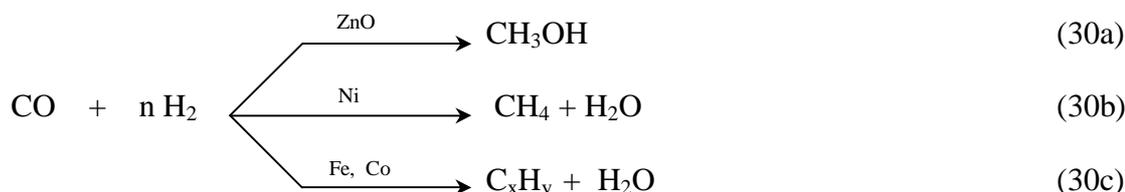
qui sont chimiquement réduits par le réducteur exclusivement une fois adsorbés sur la surface des germes [48].

La plupart des mécanismes de nucléation et de croissance basés sur une réduction chimique sont de même contrôlés par le potentiel du donneur d'électron et la dépendance du potentiel redox de clusters en fonction de la nucléarité [12]. Le potentiel redox des ions adsorbés sur des surfaces, mêmes autres que celle des clusters homologues, est également plus positif que pour les ions libres dans les solutions. Par conséquent, un agent réducteur modéré, qui ne serait pas assez fort pour réduire les ions métalliques libres à l'état de valence zéro, peut réduire les ions adsorbés et réaliser la croissance en surface des noyaux par les réactions (27-29), Ceci démontre le rôle important que l'adsorption pourrait jouer dans la réduction chimique sans irradiation. Ceci suggère que cette croissance autocatalytique qui dépend de l'adsorption en surface est un facteur important expliquant l'irreproductibilité et la grande dispersion en taille souvent observée pour les clusters qui sont chimiquement préparés en solution, alors que la réduction directe des ions libres est thermodynamiquement exclue.

III- CATALYSE ET CATALYSEURS

III-1- Définition et importance d'un catalyseur

Selon Ostwald, on appelle catalyseur "toute substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finals". Le catalyseur est donc essentiellement un accélérateur de vitesse. Lorsque le système chimique de départ peut évoluer dans plusieurs directions thermodynamiquement possibles, le catalyseur peut l'orienter sélectivement dans une direction donnée. Ainsi pour l'exemple de la réaction suivante d'hydrogénation de CO, trois réactions peuvent se produire, chacune privilégiée par un catalyseur différent :



Cette action est appelée catalyse. Il y a lieu de distinguer entre catalyse homogène où le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, et la catalyse hétérogène, comme dans l'exemple ci-dessus, où le catalyseur appartient à une phase différente. Le catalyseur est

traditionnellement indiqué au-dessus de la flèche de réaction car il n'est pas consommé dans la réaction. Dans ce qui suit, nous discuterons uniquement de la catalyse hétérogène qui est un phénomène de surface.

La durée de vie des catalyseurs hétérogènes est finalement limitée par diverses causes, soit un empoisonnement de leur surface par des substances qui empêchent les molécules qui doivent réagir de s'approcher des centres actifs, soit, du fait qu'ils sont souvent utilisés à haute température, le frittage des grains, c'est-à-dire leur agglomération, réduisant ainsi l'aire spécifique, et en général l'activité catalytique. Il faut soit les remplacer de temps à autre, soit les régénérer quand cela est possible.

Les catalyseurs sont des matériaux élaborés, composés souvent de plusieurs phases dont une prépondérante qui est le support. On classe habituellement les différentes catégories de catalyseurs ainsi:

- Les oxydes des métaux de transition. Grâce à leurs propriétés électroniques, ils sont souvent utilisés comme catalyseurs d'hydrogénation ou d'oxydation.
- Les oxydes acides ou basiques activent les molécules ionisables. C'est ainsi qu'on utilise beaucoup de catalyseurs à base de silice et d'alumine. Des argiles naturelles sont également très employées.

III-2- Mode d'action d'un catalyseur et mécanisme de l'acte catalytique

Si une réaction n'a pas lieu directement dans les conditions de température où elle se produit facilement en présence d'un catalyseur, c'est que les niveaux d'énergie des produits sont inférieurs en effet à ceux des réactants, mais que l'énergie d'activation de cette réaction sans catalyseur est trop élevée. (**Fig. I-4**). Pour faire augmenter la vitesse de cette réaction chimique, il faut supprimer l'énergie d'activation du système en faisant passer la réaction par le chemin différent d'une succession d'étapes plus faciles. Parmi ces étapes, des réactions impliquent le catalyseur qui est réversiblement régénéré par d'autres. La **Fig. I 4b** illustre le processus.

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former, avec au moins l'un des réactifs, un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cet intermédiaire réactionnel réagit,

seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et pour régénérer le catalyseur de départ.

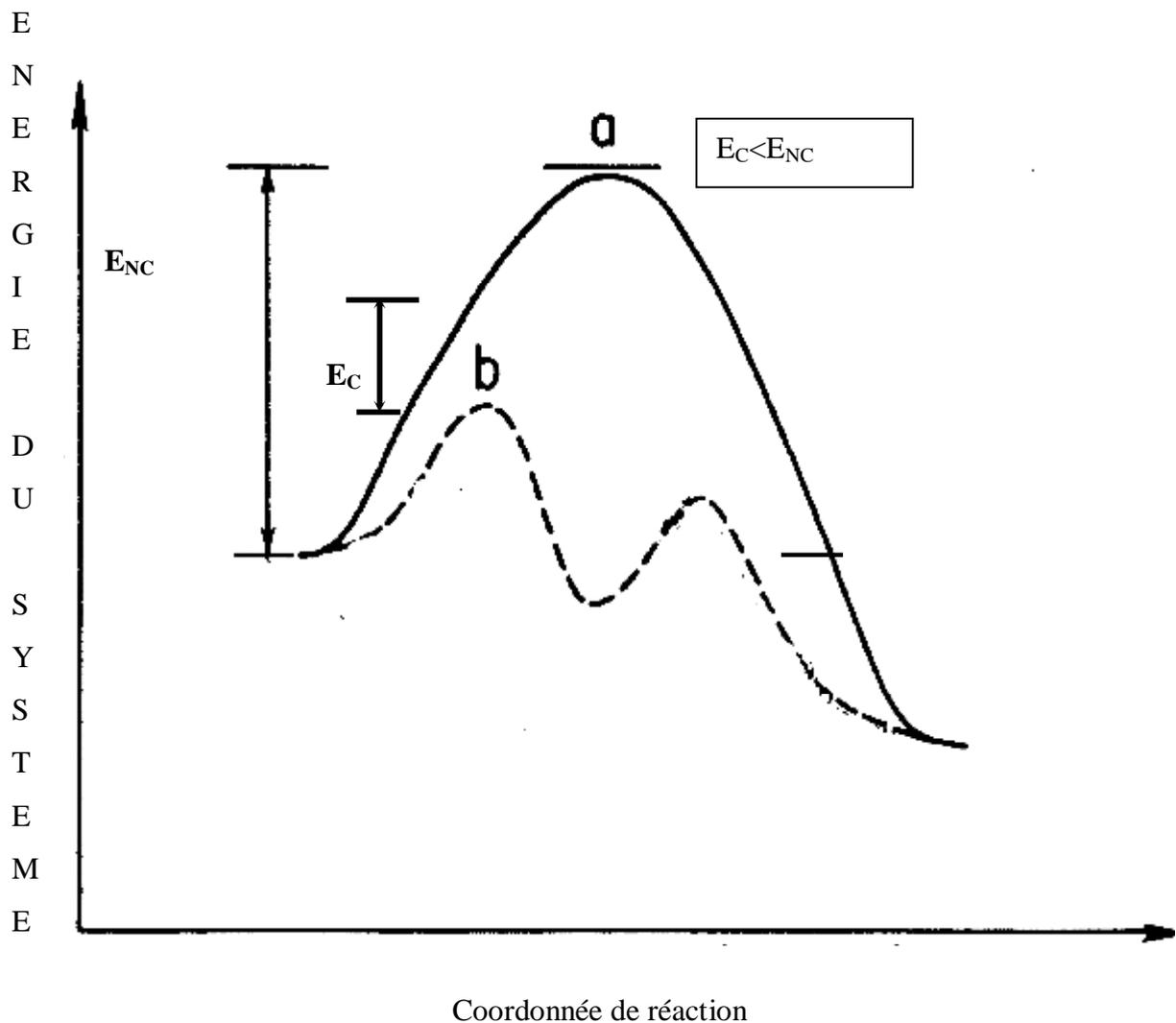


Fig. I-4 : Variation de l'énergie du système en fonction de la coordonnée de réaction [53]

a: réaction non catalysée. **b:** réaction catalysée.

III-3 - Propriétés fondamentales des catalyseurs

III-3-a- Activité

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères,

en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

III-3-b- Sélectivité

Des réactifs donnés peuvent conduire à des produits de réaction différents selon la façon de les utiliser. Aussi, si l'on souhaite fabriquer un produit déterminé dans un état assez pur, on a intérêt à mettre en œuvre un catalyseur spécifique de la réaction qui conduit au produit cherché. En augmentant la vitesse de la réaction correspondante, on évite la production de produits non désirés.

Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre. Sous l'influence du catalyseur, la direction de la réaction est modifiée. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

III-3-c- Stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

III-4- Préparation des catalyseurs

Durant ces dernières décennies, beaucoup de chercheurs dans le domaine de la catalyse ont focalisé leur attention sur l'étude de l'influence de la méthode et des conditions de préparation sur l'efficacité des catalyseurs, car elles sont apparues comme étroitement liées [54, 55, 56].

Pour préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents sélectionnés. Le processus d'élaboration comporte plusieurs types d'opérations élémentaires souvent complexes. Le but est de parvenir à mettre le catalyseur dans une forme adaptée au type de réaction que l'on désire accélérer. Suivant la nature du support et celle du produit recherché, amorphe ou

cristallisé, beaucoup de méthodes de préparation peuvent être distinguées. Les trois techniques à base de la préparation des catalyseurs métalliques supportés sont les suivantes :

III-4-a- Co-précipitation

Le sel métallique et le support sont précipités en même temps puis calcinés en milieu aéré. Il se forme ainsi un oxyde métallique finement dispersé dans la matrice du support. Comme la phase active du catalyseur est le matériau métallique à l'état de valence zéro, l'oxyde métallique obtenu est ensuite traité généralement sous hydrogène pour le réduire.

Les catalyseurs coprecipités sont très actifs et relativement stables à l'échelle du laboratoire. Cependant leur résistance mécanique dans le réacteur industriel est très faible. La réduction se fait non seulement en surface mais aussi dans la matrice, et celle-ci devient fragile et friable en fin de réduction.

III-4-b- Imprégnation

La préparation d'un catalyseur par imprégnation est l'opération de mouillage du support par la solution des sels précurseurs métalliques. En effet, l'agent actif n'est jamais introduit dans un support poreux sous sa forme définitive mais par l'intermédiaire d'un précurseur dont le choix a une grande importance sur la qualité du dépôt final, à savoir sa structure, sa granulométrie, sa dispersion... . Suivant qu'il y a ou non interaction entre le support et les précurseurs au moment du mouillage, deux types d'imprégnation peuvent être considérés.

III-4-b-1- Imprégnation sans interaction

Cette technique dite mouillage sans interaction ou "incipient-wetness impregnation", consiste à mettre le support au contact de la solution du précurseur. Dans ce cas d'imprégnation sans interaction, le volume de la solution contenant le sel précurseur ne doit pas excéder le volume poreux du support. Sous l'effet des forces de capillarité, la solution s'introduit dans les pores du catalyseur et s'y répartit.

Le solide catalytique est ensuite séché sans être lavé (le lavage entraînerait réversiblement le précurseur hors du support) afin de provoquer la sursaturation de la solution

et la cristallisation du précurseur dans les pores du support. Enfin intervient la calcination, suivie de la réduction du précurseur.

III-4-b-2- Imprégnation avec interaction

Cette imprégnation dite mouillage avec interaction ou aussi "wet-soaking" est celle où s'établit, au moment du mouillage, une liaison entre le soluté que l'on veut déposer et la surface du support. Elle permet l'obtention d'une bonne dispersion atomique de l'agent actif qui se fixe sur des sites bien définis du support.

L'interaction entre soluté et support peut être un échange ionique (anionique ou cationique), une adsorption ou une réaction chimique. Les échanges ioniques interviennent plus fréquemment que les autres types d'interaction. Cette technique est utilisée en général dans la préparation des catalyseurs des métaux précieux qui nécessite d'en employer le moins possible tout en obtenant une surface active la plus grande possible. Ceci n'est accessible qu'avec un contrôle rigoureux des paramètres suivants :

- * Le type de support et son état de surface (nature et nombre des groupements hydroxyle de surface et leurs propriétés acido-basiques).
- * La solution d'imprégnation (pH, la concentration et le type du métal précurseur, la présence d'ions en compétition).

III-4-c- Précipitation

On définit la précipitation comme étant l'obtention d'un solide à partir d'un liquide. Le précipité est en effet le précurseur du catalyseur ou du support. Le principe de cette technique consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur les particules d'un support en poudre par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Après l'étape de précipitation, le matériel est filtré, lavé et séché.

III-4-d- Séchage

Cette opération, réalisée à des températures allant de 80 à 200 °C, élimine l'eau ou le solvant contenus dans les pores du solide et éventuellement l'eau physisorbée, sans provoquer de modifications de structure. Notons que cette étape peut affecter sévèrement les résultats obtenus pendant le procédé d'imprégnation en terme de dispersion métallique. C'est ainsi

qu'un contrôle rigoureux des facteurs influençant cette opération est exigé, tel que le taux de chauffage, la température finale, le temps de traitement ainsi que le type d'atmosphère.

III-5-e- Calcination

La calcination est effectuée sous atmosphère oxydante à une température supérieure à celle de la réaction catalytique et à celle de la régénération. Les objectifs visés sont : l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support, l'ajustement de la texture et l'obtention d'une bonne résistance mécanique. Une interaction spécifique métal-support peut être créée ou renforcée. Elle peut aller jusqu'à l'insertion d'une partie des ions actifs dans le support, par exemple sous forme d'aluminates [55].

III-4-f- Réduction

Lors de cette phase finale de l'élaboration, le précurseur métallique est transformé en métal par réduction sous hydrogène ou CO. Pour certains catalyseurs, la réduction s'opère en solution à l'aide d'un réactif chimique tel que le formaldéhyde ou le citrate.

Comme dans le cas des traitements thermiques précédents, les variables telles que le taux de chauffage, la température finale, le temps de réduction, la concentration en hydrogène et son écoulement, doivent être soigneusement choisies et contrôlées.

III-5- Désactivation des catalyseurs

L'un des principaux problèmes liés à l'opération de la catalyse hétérogène est la perte d'activité du catalyseur avec le temps, c'est à dire sa désactivation. Ce processus résulte de différents mécanismes, aussi bien chimiques que physiques, et peut se produire simultanément avec la réaction principale. La désactivation est inévitable à la longue, mais elle peut être ralentie ou fortement empêchée et certaines de ces conséquences peuvent être évitées. Les causes de désactivation sont généralement divisées en quatre classes, à savoir : l'empoisonnement, le coking ou encrassant, l'agglomération et la transformation de phase [57].

III-5-1- Empoisonnement

L'empoisonnement est la perte d'activité due à une forte chimisorption des impuretés présentes dans les réactifs sur les sites actifs du catalyseur. Un exemple d'empoisonnement est la chimisorption d'un composé basique sur un catalyseur acide (catalyseur d'isomérisation). Le poison peut aussi agir simplement par effet géométrique en bloquant des sites actifs, ou essentiellement par un effet électronique après adsorption d'autres espèces. Il peut également modifier la nature chimique des sites actifs ou résulter de la formation de nouveaux composés. On distingue :

- * les poisons et les inhibiteurs : les poisons sont habituellement des substances dont l'interaction avec les sites actifs est très forte et réversible, tandis que les inhibiteurs sont généralement faiblement et réversiblement adsorbés sur la surface du catalyseur.

- * Les poisons sélectifs ou non-sélectifs : dans le premier cas, seuls quelques sites spécifiques sont concernés ; dans le deuxième cas, la chimisorption du poison se produit d'une façon uniforme sur des sites bien répartis.

- * Les poisons réversibles ou irréversibles : dans le premier cas, le poison n'est pas trop fortement adsorbé et on peut l'enlever réversiblement et régénérer le catalyseur comme c'est le cas, par exemple, des composés oxygénés tels que H_2O et CO_x pour les catalyseurs de synthèse de l'ammoniac. Ces espèces gênent l'adsorption de l'azote, et limitent ainsi l'activité du catalyseur, mais ces composés peuvent être par avance éliminés des réactifs et la réduction par l'hydrogène détruit l'oxygène adsorbé. Cependant, l'oxydation brutale par l'oxygène mène à un changement en volume qui n'est pas facile à inverser. Dans ce cas, l'empoisonnement est dit irréversible.

Lors d'un empoisonnement, l'activité globale du catalyseur peut être diminuée sans affecter la sélectivité, mais souvent celle-ci est affectée également, puisque certains des sites actifs ne le sont plus tandis que d'autres sont pratiquement inchangés. C'est le cas des catalyseurs multifonctionnels qui possèdent des sites actifs de nature différente et qui favorisent, simultanément, différentes transformations chimiques. Les catalyseurs Pt/ Al_2O_3 de reforming sont des exemples typiques : le métal participe aux réactions d'hydrogénation-déshydrogénation, tandis que l'alumine agit comme support dans ces deux premiers cas, et comme catalyseur acide dans le cas des réactions de cracking et d'isomérisation. Les composés basiques d'azote qui sont adsorbés sur les sites acides d'alumine réduisent l'activité de craquage et d'isomérisation, mais ils ont peu d'effet sur l'activité de déshydrogénation.

III-5-2- Dépôt de coke

Pour des réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures (ou même des oxydes de carbone), des réactions secondaires se produisent à la surface du catalyseur menant à la formation de résidus carbonés, désignés sous le nom de coke ou de carbone, qui tendent à couvrir physiquement la surface active. Les dépôts de coke peuvent s'élever à 15 ou même 20% (w/w) du catalyseur et ils peuvent désactiver totalement le catalyseur par recouvrement des sites actifs, ou par blocage des pores.

Habituellement, le carbone est considéré comme provenant de la dismutation de CO en C et CO₂, tandis que le coke est considéré comme venant de la décomposition ou la condensation des hydrocarbures. Les mécanismes du dépôt de carbone et la formation de coke sur des catalyseurs métalliques ont été détaillés dans plusieurs revues [58,59,60,61,62]. Ils diffèrent de manière significative des mécanismes sur des catalyseurs d'oxyde ou de sulfure [63].

Diverses techniques analytiques ont été employées afin de caractériser la nature, la quantité et la distribution des dépôts de coke. La nature chimique des dépôts carbonés a été intensivement étudiée par diverses techniques telles que absorption IR [64]UV-Vis, EPR, ¹³C-NMR. Les quantités de coke déposées dans les pores du catalyseur peuvent être estimées en brûlant le coke avec de l'air et en enregistrant la variation de poids par TG-DTA ou en surveillant l'évolution des produits de combustion CO₂ et H₂O.

Dans la pratique, le dépôt de coke peut être limité dans une certaine mesure en employant une composition optimale du catalyseur et une combinaison appropriée des conditions de processus de préparation et de fonctionnement.

Pendant la réaction, un équilibre est atteint entre le taux de production de coke et le taux de sa disparition par gazéification par des agents tels que H₂, H₂O et O₂ qui enlèvent le coke de CH₄, CO et CO_x, de sorte que des conditions d'équilibre, correspondant à un certain niveau de coke à la surface de catalyseur, soient aussi atteintes. Sinon, si la vitesse de dépôt de coke est plus élevée que celle de sa destruction, un procédé approprié de régénération doit être régulièrement appliqué.

En général, dans beaucoup de processus, la composition du mélange de gaz est maintenue aussi loin que possible des conditions dans lesquelles la formation de carbone est thermodynamiquement favorisée. Évidemment, c'est une condition nécessaire mais non

suffisante, du fait que les réactions de formation du carbone peuvent en soi devenir plus rapides que les réactions de destruction.

III-5-3- Agglomération (sintering)

L'agglomération est un processus physique fréquent, thermiquement actif, qui entraîne une perte de la surface active et une modification structurale du catalyseur. Elle se produit dans les catalyseurs métalliques supportés ou non. Elle provoque le remplacement de petits cristallites métalliques par de plus grands avec un rapport surface/volume plus petit.

Il a été proposé deux modèles pour expliquer le phénomène d'agglomération des catalyseurs métalliques supportés : la migration atomique et les modèles de migration de cristallite.

En fait, l'agglomération des métaux supportés implique des phénomènes physiques et chimiques complexes qui font de sa compréhension une tâche difficile. Les observations expérimentales ont montré que les taux d'agglomération des catalyseurs métalliques sur support sont fortement affectés par la température et, à un degré moindre, par l'atmosphère. Pour les catalyseurs de platine supporté, plusieurs auteurs [65] ont montré que sous une atmosphère oxydante l'agglomération est plus forte que sous une atmosphère inerte ou réductrice. Cependant, Bartholomew [58] a observé que ce n'est pas un cas général, puisque le taux de dispersion dépend également d'autres facteurs telle que la charge en platine. Ces effets peuvent être liés aux changements de la structure de la surface due à l'espèce adsorbée tels que H^{\bullet} , O^{\bullet} ou OH^{\bullet} dans une atmosphère contenant respectivement H_2 , O_2 ou H_2O . Ceci confirme le rôle de l'énergie de surface qui dépend de la composition en gaz et de la cinétique des réactions de surface.

En fait la présence des interactions fortes support-métal (Strong Metal Support Interaction) affecte la diffusion, le mouillage et la redispersion des métaux supportés. En conséquence, en raison de l'interaction forte de NiO avec des supports oxydes, NiO/SiO₂ est thermiquement plus stable à l'air que Ni/SiO₂ dans H₂ [66]. Le palladium stabilise Pt dans une atmosphère contenant O₂, probablement en raison des interactions fortes de PdO avec les supports oxydes [67].

La rugosité du support et la taille des pores, les impuretés présentes dans le support ou dans le métal, espèces telles que le carbone, l'oxygène, Ca, Ba, Ce ou Ge, peuvent faire diminuer la mobilité des atomes métalliques tandis que d'autres comme Pb, Bi, Cl, F ou S

peuvent faire augmenter cette mobilité. Les oxydes de terres rares comme CeO_2 et La_2O_3 ont été suggérés pour fixer les atomes de métaux nobles par une interaction chimique forte et localisée dans les catalyseurs de pots d'échappement des véhicules à moteur [68].

Non seulement les clusters métalliques, mais les catalyseurs à base d'oxydes métalliques et les supports sont également affectés par le phénomène d'agglomération. Ceci est lié, à un nombre constant de molécules, à la coalescence et à la croissance en volume des cristallites d'oxyde. Le processus est accompagné naturellement d'une augmentation de la dimension des cristallites menant à une diminution de la surface spécifique et de la porosité. Comme pour les catalyseurs métalliques supportés, les mécanismes menant à l'agglomération, à la coalescence et la croissance des cristallites sont plutôt mal compris.

III-5-4- Transformation de phases

La transformation de phase est un processus de désactivation qui peut être considéré comme une forme extrême d'agglomération irréversible se produisant à température élevée et menant à la transformation d'une phase cristalline en une autre phase distincte. Ces processus peuvent impliquer aussi bien les catalyseurs métalliques supportés que les catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Dans le premier cas, nous pouvons observer l'incorporation du métal dans le support, telle que l'incorporation de Ni métallique dans le support d' Al_2O_3 aux températures proches de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ avec formation d'aluminate de nickel inactif, ou réaction de Rh_2O_3 avec l'alumine (dans les catalyseurs des pots d'échappement) pour former $\text{Rh}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ inactif. Dans le second cas, il s'agit de la transformation d'une phase cristalline en une autre phase différente (conversion de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une diminution par étapes de la surface spécifique interne).

Plusieurs de ces transformations sont limitées par le taux de nucléation. Ce processus peut se produire en raison de la présence de quelques composés étrangers dans le réseau ou même sur la surface. Par exemple, V_2O_5 favorise l'agglomération du support TiO_2 -anatase aussi bien que la transformation d'anatase en rutile dans les catalyseurs $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$. En revanche, WO_3 inhibe efficacement ce phénomène [69].

III-6- Promotion des catalyseurs

L'adjonction de composés non actifs en très faible proportion à des composés actifs conduit dans certains cas à l'augmentation soit de l'activité et la sélectivité des catalyseurs

soit de la stabilité de l'agent catalytique en faisant diminuer le phénomène d'empoisonnement et en prolongeant ainsi sa durée de vie. Ces composés sont appelés promoteurs de catalyseurs. Ils peuvent être texturaux ou structuraux. Les premiers stabilisent une texture particulière de la masse active qu'ils divisent en changeant la composition chimique locale et en stabilisant la phase active sous une forme microcristalline qui serait autrement instable. Par exemple, les oxydes irréductibles additionnés à un oxyde réductible stabilisent la texture du métal réducteur. Ils favorisent ainsi l'apparition de faces cristallines actives, et permettent d'obtenir des solides possédant une grande aire spécifique. En revanche, les promoteurs structuraux agissent directement sur l'activité intrinsèque. Ils modifient la composition ou l'organisation d'une phase active et créent ainsi des centres actifs nouveaux.

IV OBJETS DU TRAVAIL

IV-1- Objectifs

L'objet de ce travail est d'optimiser une méthode de préparation d'un catalyseur à base de nickel supporté sur oxyde pour les réactions de reformage du méthane et de l'hydrogénation du benzène, en mettant notamment à profit le savoir accumulé dans la réduction radiolytique des ions métalliques pour synthétiser des nanoclusters de très petite taille.

Nous allons d'abord donner quelques rappels sur les réactions catalysées à étudier.

IV-2- Vapocraquage du méthane

Le gaz naturel, composé essentiellement de méthane, est l'une des ressources énergétiques naturelles les plus importantes de notre planète. Son importance est en pleine expansion dans le monde économique. Cependant, très peu de produits chimiques seulement sont directement synthétisés à partir du méthane. Pour la plupart des applications, il est transformé après réaction avec de l'eau, CO_2 ou O_2 en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), qui est à la base de la fabrication d'une grande variété de produits chimiques majeurs pour l'industrie, dont le méthanol et l'ammoniac.

Le processus de reformage du méthane est donc largement étudié en raison de son importance dans l'industrie pétrochimique [70]. D'une part, on note une demande croissante en hydrogène, d'autre part, le gaz de synthèse est la matière de base pour la chimie de C_1 et

des piles à combustibles, c'est pourquoi la production de l'hydrogène a suscité une attention considérable [71,72,73,74].



Cette réaction globale, favorisée à haute température (800 °C), est facilement suivie d'une réaction secondaire produisant CO₂, qui est un coproduit du gaz de synthèse :



Le dépôt de carbone peut également être formé par l'intermédiaire de la réaction de Boudouart et de la décomposition du méthane:



La conversion totale du méthane en CO par la vapeur exige donc de réduire au minimum la formation de CO₂ et de C. A cette fin, des catalyseurs sont employés.

Les catalyseurs utilisés sont les métaux nobles ou les métaux de transition sur divers supports (Ni, Pt, Ir, Re, Fe, Co... / SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂...). Des études ont été également consacrées à de nouveaux catalyseurs, dans un but d'élaboration de matériaux plus sélectifs, plus stables, moins chers et encore plus efficaces à une température plus basse. [73, 75, 76].

Le nickel est connu comme catalyseur très actif dans de nombreuses réactions. Il est de plus en plus étudié pour des applications spéciales de vaporeformage du méthane qui se déroule en présence de matériaux catalyseurs à base de nickel sur divers oxydes, qu'ils soient classiques (Al₂O₃, SiO₂, MgO, TiO₂) ou moins conventionnels (ThO₂, CeO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, Nb₂O₅) [55, 73, 74,75, 76, 77].

Il est évident d'après ces dernières études que, sans compter le processus d'élaboration, la nature de l'interaction entre le nickel et le support, sous forme de phases spécifiques, joue un rôle déterminant pour les propriétés catalytiques. La formation de phases d'interaction, telles que l'aluminate de nickel NiAl₂O₄ mène après réduction aux catalyseurs fortement dispersés avec une bonne sélectivité et une grande résistance à l'agglomération et l'empoisonnement. Cependant, ces phases sont partiellement réduites par les méthodes conventionnelles (réduction d'hydrogène à température élevée) et leur activité est rigoureusement basse [55]. Néanmoins, quoique le rôle de l'interaction support-metal soit

largement étudié, il est toujours sujet à discussion et bien loin d'être compris. [78,79, 55]. Les propriétés des catalyseurs peuvent être dues à une combinaison des effets intrinsèques de taille et des effets de support [80].

IV-3- Hydrogénation du benzène

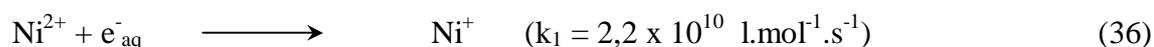


Cette réaction est catalysée par des métaux du groupe VIII. C'est une réaction très exothermique, favorisée à basse température et haute pression. L'intérêt de cette réaction est porté sur la diminution de son exothermicité et la pureté du cyclohexane obtenu. Cette réaction est souvent choisie comme test pour son insensibilité à la structure.

IV-4- Radiolyse des ions de nickel

Pour optimiser les catalyseurs au nickel de ces deux réactions importantes de l'industrie, nous avons voulu examiner comment la méthode de réduction induite par radiolyse, qui avait été mise au point pour les clusters colloïdaux de nickel [25] et quelques autres clusters métalliques supportés [13], pourrait s'appliquer dans ce cas particulier.

Depuis les travaux de Buxton [20] et de J.-L. Marignier [23, 25], on sait en effet que lorsqu'une solution métallique contenant des ions Ni^{2+} est traversée par un rayonnement γ (Co^{60}), la réaction principale qui se produit est la réduction des ions Ni^{2+} par les électrons solvatés issus des molécules excitées par ce rayonnement [17] :



L'ion Ni^+ formé n'est pas stable et peut être réoxydé à l'état initial Ni^{2+} par les radicaux OH^\bullet selon les réactions :



Afin d'éviter cette réoxydation et d'obtenir le nickel métallique, on ajoute un intercepteur de radicaux OH^\bullet , par exemple un alcool secondaire (isopropanol) qui réagit avec les radicaux OH^\bullet , (et H^\bullet) selon les réactions (36, 38).

Les ions Ni^+ sont alors protégés de la réoxydation par OH^\bullet . Cependant, cette protection est plus ou moins efficace et la quantité protégée de nickel réduit dépend de la nature de l'intercepteur utilisé [22] suivant un certain ordre qui est :



La réduction des ions Ni^+ s'effectue par une réaction intermédiaire de complexation avec les radicaux $\text{R}_2^\bullet\text{COH}$ produits par les réactions (36) et (38), suivie d'une réduction vers Ni^0 par deux voies possibles, une réaction avec un autre radical ou la dismutation :



Si, au lieu d'un alcool, l'ion formiate est utilisé comme capteur de OH et H (réactions (37) et (38)), la réduction de Ni^+ conduit aussi à un complexe et s'écrit de même :



Au stade de Ni^+ , de Ni^0 , ou de formes complexées $(\text{NiR}_2\text{COH})^+$, NiCO_2 , les ions réduits de nickel peuvent être oxydés en retour par les ions H^+ :



En présence d'oxygène les réactions deviennent :



Il en ressort qu'en présence d'oxygène, le mécanisme de formation de Ni^0 est entravé par la formation du complexe oxydé NiO_2^+ . La radiolyse des ions Ni^{2+} sera donc opérée en milieu basique et en milieu désaéré.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES
ET PROCEDE D'ELABORATION
DES NANOAGREGATS DE NICKEL
SUPPORTES SUR OXYDES

I- MATERIAUX SUPPORTS ET PRODUITS CHIMIQUES

Le solvant destiné à la préparation des échantillons est de l'eau soit bidistillée soit ultra-pure de résistivité $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ obtenue avec un appareil Alpha-Q Millipore.

Les produits chimiques commerciaux utilisés sont d'une grande pureté. Leurs provenances et caractéristiques sont résumées dans le **Tableau II-1** :

Tableau II- 1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produits	Symboles Chimiques	Provenance
Sulfate de nickel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Prolabo
Formiate de nickel	$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck
Formiate de sodium	$\text{Na}(\text{HCO}_2)$	Merck
Isopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{HCOH}$	Merck
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	Prolabo
Soude	NaOH	Prolabo
Alumine	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Merck
Cérine	CeO_2	Rhône-Poulenc
Benzène	C_6H_6	Merck

Les gaz utilisés, l'hydrogène, l'argon et l'oxygène proviennent de Air Liquide. Ils sont d'une grande pureté (99,995%). Les traces d'oxygène ont été éliminées en employant un oxytrap de manganèse Engelhardt.

II- OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ELABORATION DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE NICKEL SUPPORTEES SUR OXYDES

II-1- Principe de la méthode de préparation

Pour la préparation des nanoparticules de nickel sur support, nous avons choisi la méthode d'imprégnation du précurseur métallique par le support, afin de favoriser d'abord les échanges cationiques entre le support chargé négativement et le métal chargé positivement,

suivie de la réduction radiolytique. La méthode a été choisie plutôt que les autres méthodes car elle permet l'obtention de nanoparticules métalliques bien dispersées sur substrat.

Le protocole du procédé d'élaboration se résume ainsi comme le montre la **Fig. II-1** :

Le support oxyde (α -Al₂O₃, TiO₂, CeO₂) est mis en présence d'une solution aqueuse contenant le précurseur métallique, de concentration et charge variables selon notre choix. Le pH de la solution est alors ajusté avec une base appropriée (NaOH, NH₄OH). Afin de favoriser l'ancrage du précurseur métallique sur le support, les préparations sont placées sous agitation magnétique pendant une durée de 24 h. On suit la variation du pH et la densité optique du liquide surnageant des solutions au cours de cette étape d'imprégnation. Les solutions sont ensuite désaérées par barbotage à l'azote ou à l'argon (15 à 20 min). Puis elles sont soumises au rayonnement d'une source de cobalt 60. La réduction se déroule à température ambiante sans réducteur chimique ajouté. La réduction se fait essentiellement par les électrons solvatés de nature très réductrice issus de la radiolyse de l'eau et d'autres radicaux réducteurs. Après réduction, les solutions sont centrifugées, et le surnageant est éliminé, à nouveau sous flux d'azote sous boîte à gants. Le séchage des échantillons se fait dans un bain-marie sous gaz inerte. On obtient ainsi une poudre de coloration gris noir constituant le matériau catalyseur. Le déplacement des grains sous l'effet d'un aimant indique en effet la formation de particules métalliques à l'état de valence zéro.

Pour des études de comparaison, nous avons préparé aussi des catalyseurs classiques., Ils sont séchés après l'étape d'imprégnation comme ci-dessus, mais ensuite ils sont calcinés à l'air (300 ml /min) à T = 550 °C pendant 3 h. Enfin ils sont réduits sous H₂ (50 ml/min) à 350 °C pendant 45min.

II-2- Choix du contre-ion du sel de nickel

Afin d'éviter une oxydation en retour par les radicaux OH qui se forment pendant la radiolyse, la solution doit contenir un capteur de ces radicaux, comme l'ion formiate ou des alcools, qui produisent à la place des radicaux réducteurs (réactions (5-8)). J. L. Marignier et al [25] ont montré que le rendement de production des nanoparticules de nickel en solution libre décroît en effet avec la nature de l'anion du sel de nickel dans l'ordre : HCOO⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻. Sur la base de ces travaux, nous avons choisi d'employer le formiate de nickel. Les

autres anions ont simplement tendance à modifier la force ionique du milieu et à occuper des sites actifs de surface.

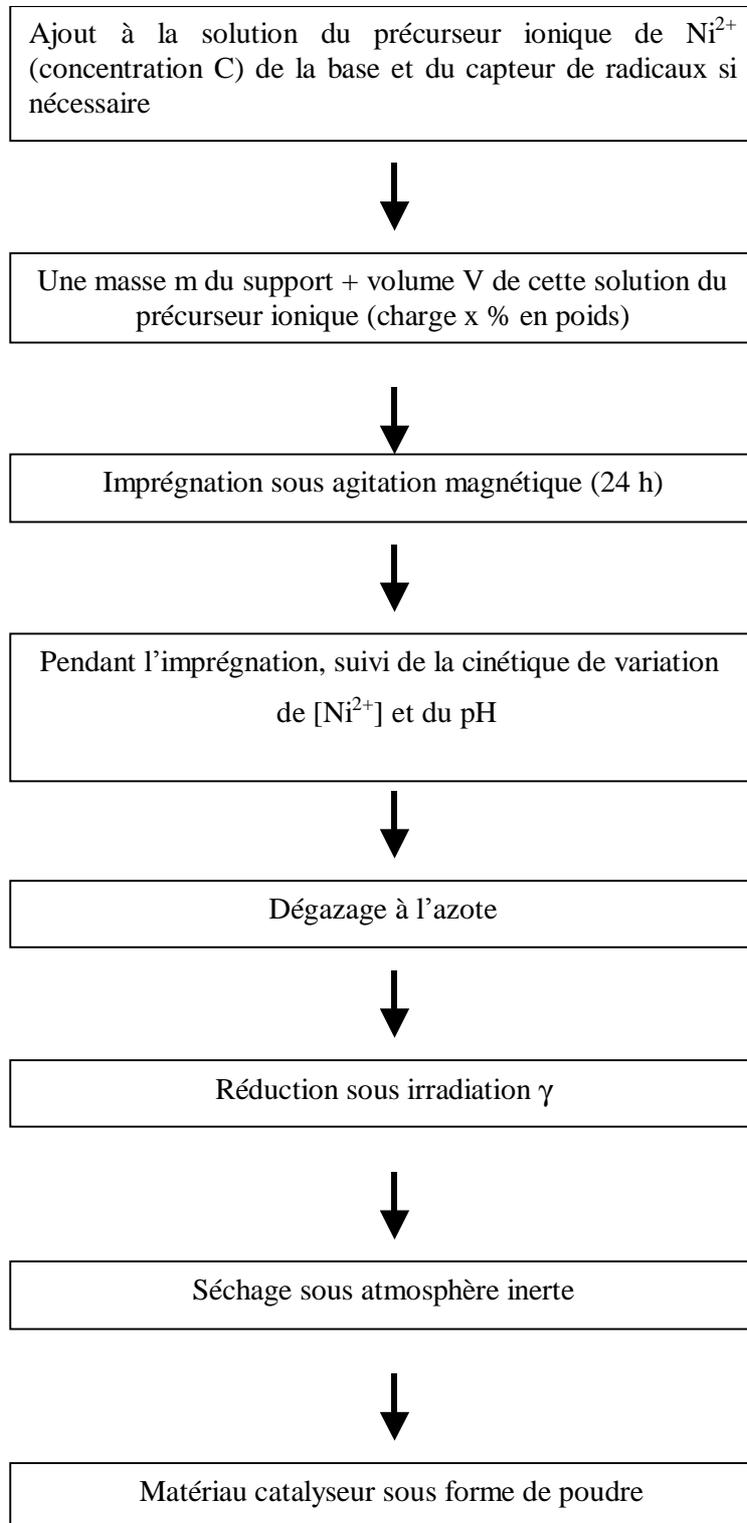


Fig. II- 1 : Protocole du procédé d'élaboration.

II-3- Choix de la base : effet du pH

Le pH optimal correspond à un compromis entre les trois facteurs suivants :

- (a)- L'état de valence et la charge du précurseur ionique en relation avec la charge de surface électrostatique du support : le meilleur pH pour fixer les ions précurseurs Ni^{2+} doit se trouver dans la zone où le potentiel de surface du support est négatif [81, 82] c'est-à-dire doit être plus élevé que le point isoélectrique.
- (b)- Les conditions de radiolyse : afin de réduire au minimum la corrosion du nickel naissant et empêcher la réoxydation des valences intermédiaires, la solution doit être alcaline [25].
- (c)- L'hydrolyse de nickel : selon les diagrammes de Pourbaix [83], il est connu que les ions de nickel s'hydrolysent jusqu'à la précipitation à $\text{pH} \geq 9$. Le précipité d'hydroxyde de nickel n'est pas facilement réductible par radiolyse, car la concentration des particules d'hydroxyde et la probabilité de rencontre avec les radicaux réducteurs deviennent très faibles. La valeur du pH de précipitation dépend également de la concentration ionique du milieu. Le pH est ainsi choisi basique tout en empêchant par complexation la formation de précipité qui est défavorable à la dispersion et à la réduction.

II-4- Choix du support

La caractéristique essentielle de la méthode radiolytique est la formation d'atomes initialement isolés. Ils tendent thermodynamiquement à former des agrégats de taille croissante. Mais l'agrégation peut être limitée à quelques dizaines ou centaines d'atomes par l'ajout d'agents tensioactifs ou des supports comme dans cette étude. Le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance et favorise la formation du nombre de sites actifs accessibles en surface avec une bonne dispersion et une grande stabilité mécanique et thermique [82,84]. Nous avons étudié trois supports différents : l'alumine α , la cérine et l'oxyde de titane.

III- IMPREGNATION DU SUPPORT PAR LES IONS Ni^{2+}

La cinétique de fixation du précurseur métallique par le support est suivie par spectrophotométrie UV-visible. Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type SGUMADZU (UV3101PC) de l'Université de Constantine. Il est assisté par ordinateur et sa gamme de travail s'étend entre 190 et 1200 nm. Le traitement des

spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC. Les cellules utilisées sont en quartz et le parcours optique est de 2 ou 10 mm. La solution de référence est de l'eau bidistillée.

Le spectre caractéristique des ions Ni^{2+} présente trois pics peu intenses situés aux longueurs d'onde $\lambda = 390, 660$ et 730 nm (**Fig. II-2**). Le coefficient d'extinction optique à 390 nm est égal à $\epsilon_{390} = 4,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Celui du complexe hexamine $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ est caractérisé par deux bandes aux longueurs d'ondes $\lambda = 365$ et 590 nm (**Fig. II-3**). A partir des spectres à différentes concentrations de Ni^{2+} , on établit l'étalonnage de l'absorbance et on vérifie la loi de Beer-Lambert qui s'écrit :

$$\text{DO} = \epsilon \times l \times C \quad (51)$$

où DO : densité optique ou bien A : absorbance

ϵ : coefficient d'extinction optique en $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

l : parcours optique en cm

C : concentration en mol l^{-1}

Le calcul de la pente de la courbe DO (ou A) = f(C) (**Fig. II-5**) obtenue à partir des spectres UV-visibles du précurseur métallique à pH 11,4, pour différentes concentrations (**Fig. II-4**), permet de déterminer le coefficient d'extinction optique du complexe hexamine formé à la longueur d'onde $\lambda = 364$ nm, $\epsilon_{364} = 8,25 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en bon accord avec la littérature [85].

Pour l'étude de la cinétique d'imprégnation, le précurseur métallique est mis en présence du support sous agitation magnétique. L'évolution au cours du temps de la concentration du précurseur dans le liquide surnageant est suivie par spectroscopie UV visible. La densité optique maximale à $\lambda = 364$ nm, qui est caractéristique du complexe hexamine, permet de calculer la concentration du nickel dans le liquide surnageant. Elle permet donc de déterminer le pourcentage de nickel en solution à l'instant t. La quantité de nickel déposée sur le substrat est estimée par différence avec la quantité initiale.

La **Fig. II-6** représente les spectres UV visibles du surnageant d'un échantillon ($2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 11,3$) mis en présence du support (5 % de charge en poids) à divers temps. Après le début de l'imprégnation, nous observons l'atténuation du pic caractéristique du complexe hexamine de nickel (**Fig. II-6**) au cours du temps. Sur la **Fig. II-7** nous avons porté les quantités de nickel fixé au cours du temps qui sont déduites des courbes de la **Fig. II-6** et qui correspondent à l'augmentation de la quantité de nickel déposé sur le support.

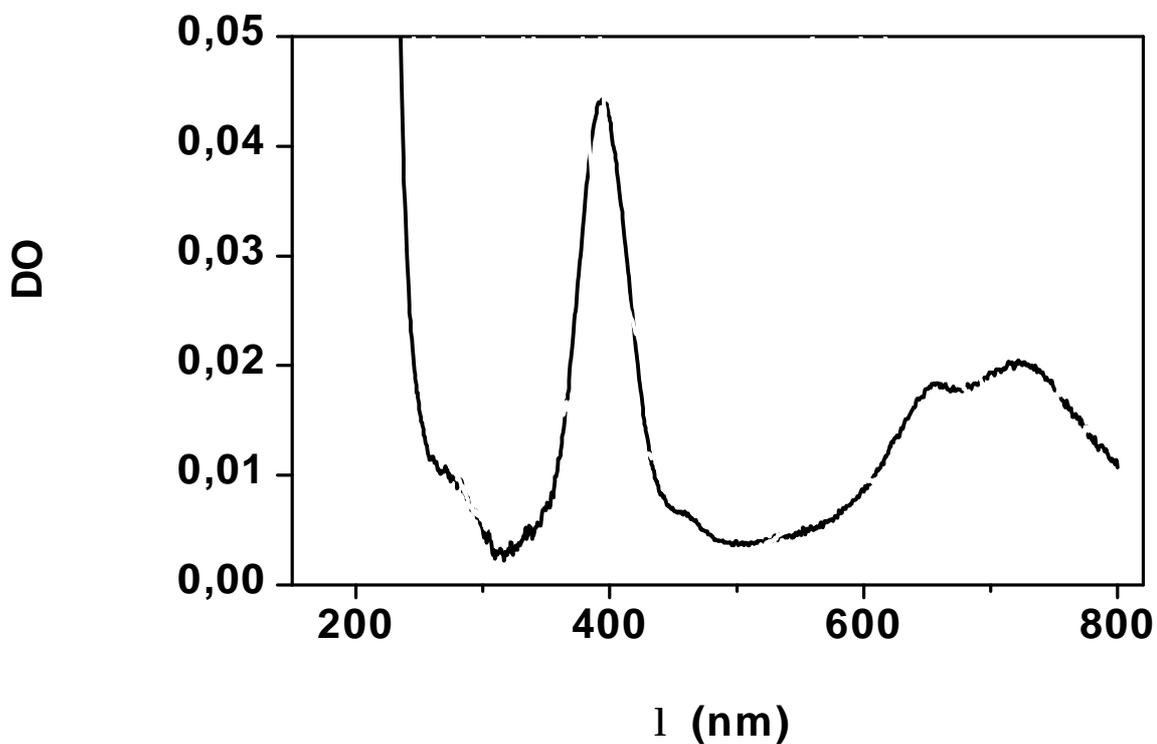


Fig. II-2 : Spectre UV visible caractéristique de Ni^{2+} de concentration $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ pH neutre. Parcours optique $l = 1 \text{ cm}$. Référence : eau distillée.

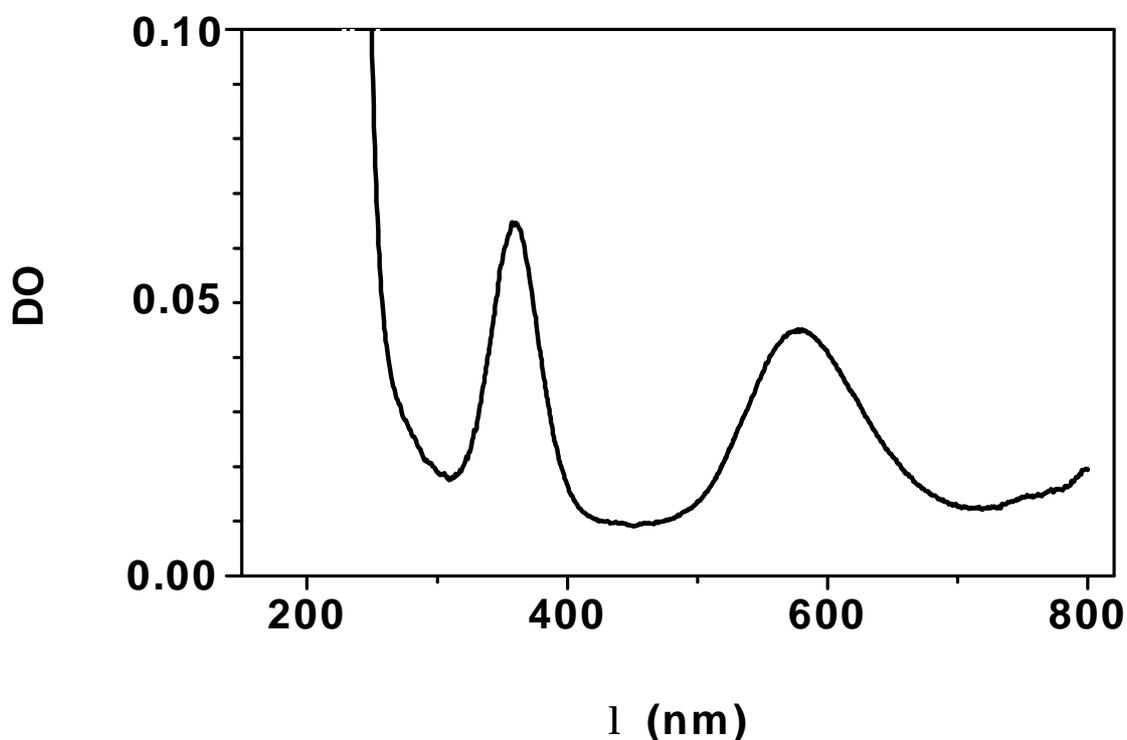


Fig. II-3 : Spectre UV visible caractéristique de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ de concentration $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ pH = 11,0. Parcours optique $l = 1 \text{ cm}$. Référence : eau distillée.

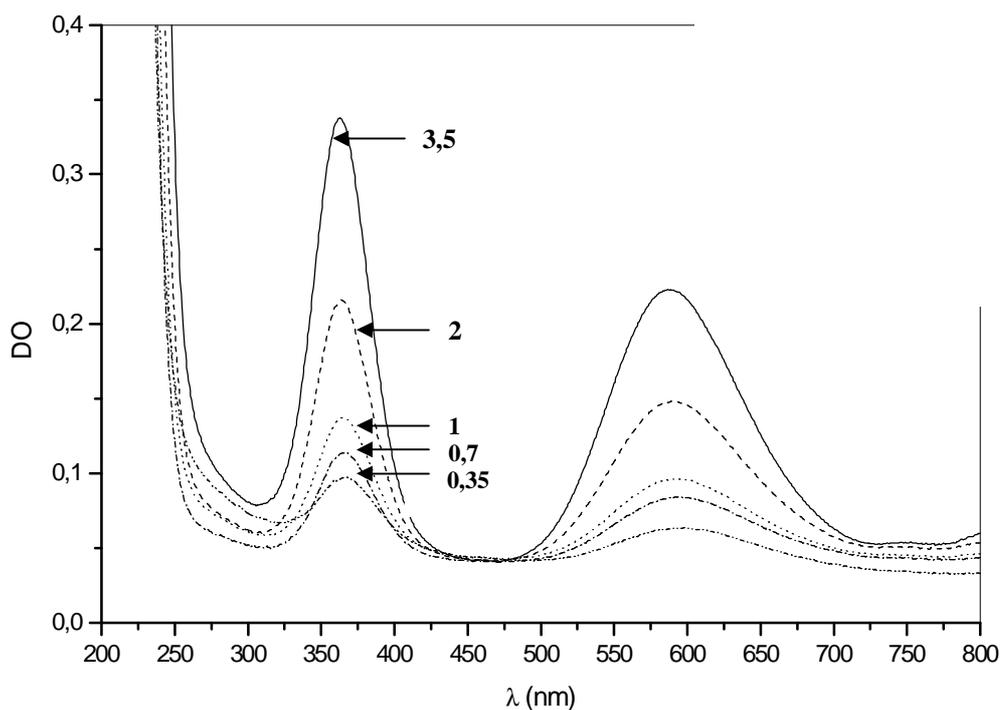


Fig. II-4: Spectres UV-visibles du précurseur formiate de nickel à pH = 11,4 (NH_4OH) à différentes concentrations et $l = 1$ cm. Les chiffres indiquent les concentrations en $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

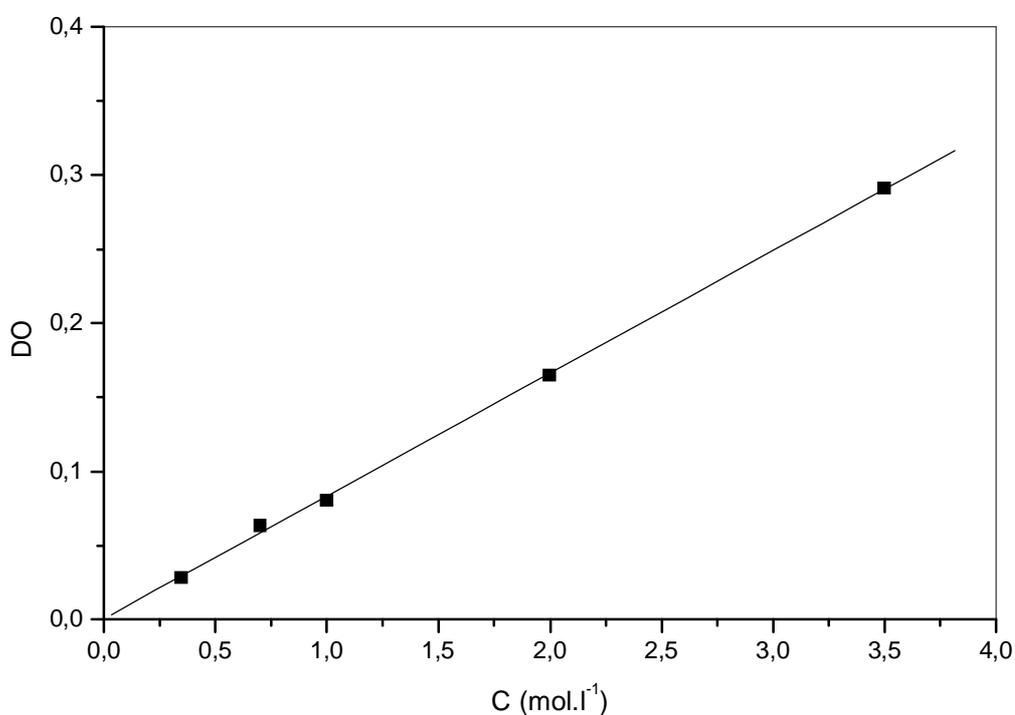


Fig. II-5 : Variation de la densité optique (absorbance) du précurseur formiate de nickel à pH = 11,4 en fonction de la concentration à la longueur d'onde $\lambda = 364$ nm et $l = 1$ cm.

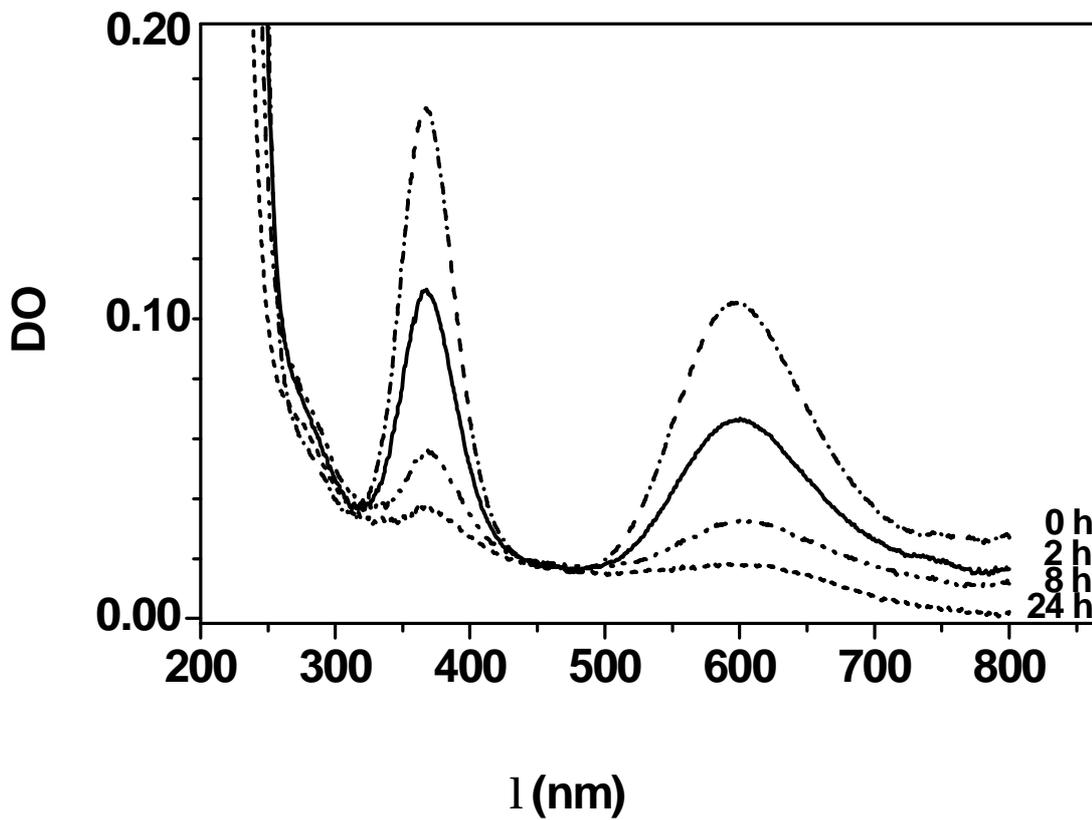


Fig. II-6 : Evolution au cours du temps du spectre d'absorption UV-visible d'une solution surnageante contenant le précurseur métallique (volume de 20 ml, 2×10^{-2} mol.l⁻¹, pH_{initial} 11,3) en présence d'alumine à 5 % (480 mg), $l = 1$ cm.

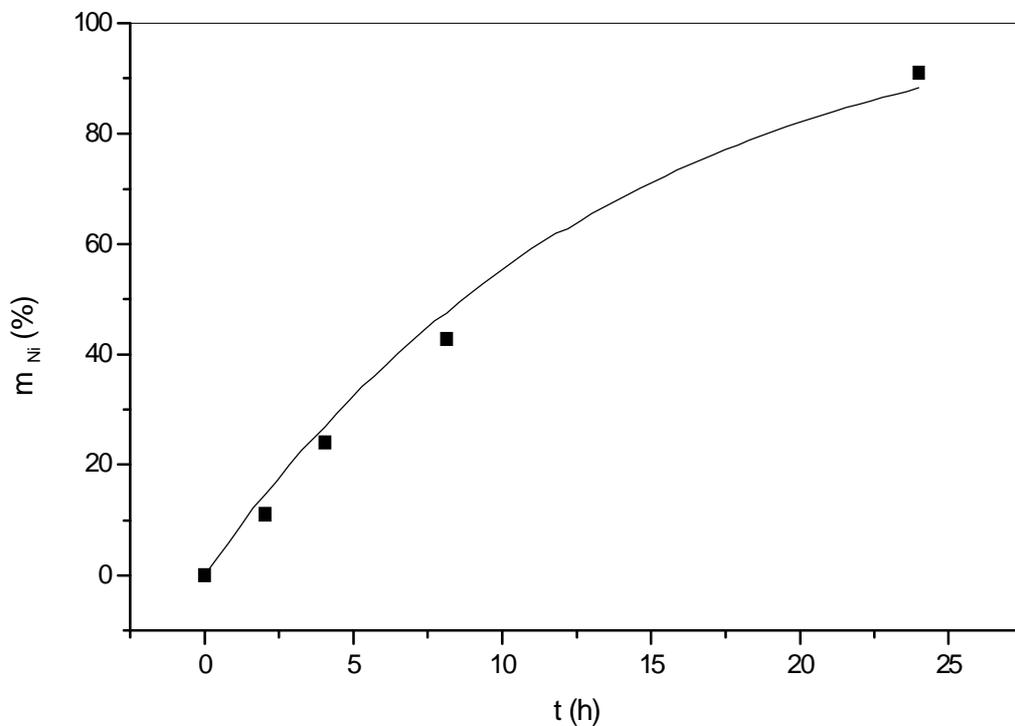


Fig. II-7 : Variation de la quantité de nickel (sous forme de sulfate) déposé sur alumine (5 % - 2×10^{-2} mol l⁻¹) en fonction du temps d'imprégnation.

IV- REDUCTION RADIOLYTIQUE

IV-1- Sources de radiolyse

Pour l'irradiation des ions de nickel imprégnés sur le support, nous avons eu recours à l'utilisation de plusieurs sources de rayonnement γ . Pour chacune, nous avons déterminé le débit de dose grâce au dosimètre de Fricke basé sur l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Dans un premier temps, nous avons utilisé la source du laboratoire CDTN à Alger. L'irradiation pilote est constituée de trois sources cylindriques de type COP4 ayant une activité de 12400 Curies et caractérisée par une hauteur de 60 cm, une distance source-échantillon de 20 cm, et un débit de dose de 100 krad h^{-1} (1 kGy h^{-1}). Ensuite nous avons utilisé la source PAGURE de 19000 Curies de ^{60}Co du Commissariat à l'Energie Atomique à Saclay, dont le débit de dose est de 3500 krad h^{-1} (35 kGy h^{-1}) au centre et 500 krad h^{-1} (5 kGy h^{-1}) pour la position la plus éloignée. Pour l'étude de l'effet de dose et du débit de dose, nous avons utilisé un accélérateur d'électrons du centre CARIC à Orsay ayant un débit de dose de 600 Mrad h^{-1} (6 MGy h^{-1}). Enfin, nous avons utilisé la source panoramique de 3000 Curies de ^{60}Co du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay. Chaque position d'échantillon indique un débit de dose bien défini.

IV-2- Dosimétrie

Le dosimètre chimique le plus fréquemment utilisé est celui de Fricke basé sur la transformation en solution aqueuse d'ions ferreux (Fe^{2+}) en ions ferriques (Fe^{3+}). Le principe de la méthode consiste, en partant d'une solution des ions ferreux, à relier la concentration des ions ferriques après irradiation à la dose absorbée dans la solution. Cette opération nécessite au préalable l'étalonnage du système, c'est-à-dire la détermination du rendement G exprimé comme étant le nombre d'ions Fe^{3+} formés pour une énergie absorbée de 100 eV. Cette grandeur vaut $G = 15.6 \text{ ions Fe}^{3+} (100 \text{ eV})^{-1}$ pour le rayonnement du Co^{60} . La mesure de la concentration des ions ferriques est effectuée par spectrométrie d'absorption optique à 340 nm

Le débit de dose de la source γ du LCP varie entre 98 et 3700 Gy h^{-1} selon la distance source-échantillon ainsi que l'indique la dosimétrie donnée dans le **Tableau II-2** :

Tableau II-2 : Dosimétrie de la source de ^{60}Co du LCP en juillet 2004

Positions	Dose (Gy h ⁻¹)	Positions	Dose (Gy h ⁻¹)	Positions	Dose (Gy h ⁻¹)
3	2420	8	3600	506	520
4	2880	9	3400	101	400
5	3300	48	2600	503	360
6	3660	209	1700	602	130
7	3700	205	1600	907	98

V- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES NANOAGREGATS

V-1- Introduction

L'interprétation des performances d'un catalyseur et l'approche du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent l'étude des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques des nanoagrégats et l'établissement de corrélations entre ces caractéristiques et les performances catalytiques. Nous décrivons dans cette section les diverses techniques employées.

V-2- Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction X constitue une méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques. Elle permet de déterminer les paramètres de maille à partir des distances interréticulaires. Celles-ci sont déduites grâce au fichier international ASTM (American Society of Testing Material) de la valeur de l'angle de diffraction 2θ par la loi de Bragg:

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (52)$$

où n : nombre entier qui est l'ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau incident

d_{hkl} : distance interréticulaire

2θ : angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet aussi d'évaluer la taille des cristallites d à partir de l'équation de Debye Scherrer.

$$d = \frac{0,9 \times \lambda \times C}{B \times \cos\theta} \quad (53)$$

Cette méthode n'est applicable qu'aux échantillons bien cristallisés et de dimension variant de 3 à 100 nm, suivant les caractéristiques de l'appareillage.

Le principe de la technique de diffraction X consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ . Après interaction rayonnement-matière, le matériau devient lui-même source de rayonnements diffractés qui sont collectés par un détecteur sous forme d'intensités.

Les spectres de diffraction $I(\theta)$ ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de marque (SIEMENS D8 automatisé), de l'Université de Constantine, opérant dans les conditions de 40 mA, 40 kV et comprenant un ensemble divisé en trois parties essentielles:

- * Un tube de rayons X avec anticathode de cuivre (raie $K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$).
- * Un goniomètre avec détecteur à rayons X, qui permet de mesurer les angles et l'intensité des plans réticulaires diffractés.
- * Une baie de mesure électronique traitant le signal obtenu au niveau du détecteur. L'enregistrement du diffractogramme de l'échantillon analysé est porté en fonction de sa position donnée par la valeur 2θ

V-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements

électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Si un faisceau d'électrons est suffisamment énergétique, il peut provoquer une émission de rayonnements X caractéristiques des atomes constitutifs du matériau cible. Les rayonnements sont alors analysés, soit en fonction de leur longueur d'onde (WDS : Wave Length Dispersive Spectrometry), soit en fonction de leur énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry).

Notons que les deux types d'appareils (WDS et EDS) permettent d'analyser en sonde fixe, de tracer des profils de composition et d'obtenir des images X qui donnent la répartition des éléments détectés. Le dispositif (EDS) est d'emploi souvent plus aisé. Il est constitué d'un détecteur solide refroidi à l'azote liquide, connecté à un ensemble électronique d'amplification, discrimination et comptage. Lorsque les photons X émis par le matériau atteignent le cristal détecteur (silicium dopé au lithium), ils créent un nombre de paires électron-trou proportionnel à leur énergie incidente. Un analyseur multicanal permet d'afficher l'histogramme des événements détectés, classés en fonction de leur nombre (en ordonnée: CPS: Coups Par Seconde), et de leur énergie de 0 à 40 keV (en abscisse). Connaissant les énergies auxquelles correspondent les pics du spectre enregistré, un programme d'identification fournit la composition élémentaire et les proportions de tous les éléments constituant le matériau analysé.

En ce qui concerne les observations de ce travail sur des nanoagrégats de nickel sur oxydes, nous avons utilisé un microscope JEOL JSM 840 du Laboratoire d'Electronique Fondamentale d'Orsay. Celui-ci est couplé à un microanalyseur X de type Link. Nous avons en outre utilisé un microscope TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire Microstructure et Défauts de l'Université de Constantine. Il est couplé à un système d'analyse travaillant en énergie dispersive EDS qui fonctionne avec le logiciel RONTEC Edwin NT.

Pour la cartographie X on effectue une acquisition point par point selon une matrice et on reporte l'intensité du pic mesuré, attribuées à chaque élément, l'intensité du pic mesuré pendant un temps donné sous forme de niveaux de couleurs. On obtient ainsi une cartographie de la répartition des éléments, très représentative dans le cas d'échantillons fortement hétérogènes

La microscopie électronique à balayage avec EDS a donc l'avantage de pouvoir donner une image topographique de la surface. L'étude de l'image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules ainsi qu'une description morphologique et structurale. Les résultats obtenus par cette technique sont performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille est d'environ un micromètre pour la morphologie et de quelques nanomètres pour la structure.

Dans le cas des catalyseurs supportés, ces derniers comportent généralement une phase minoritaire en métal, éventuellement sous forme d'oxyde ou autre, qui est répartie sur la surface d'un support (oxyde, carbone,...) qui est la phase majoritaire. L'objectif principal de l'étude par MEB-EDS de ces dépôts est de déterminer leur répartition spatiale sur le support. Ces études ne sont évidemment possibles que dans le cas où la différence de contraste entre la phase métallique et le support est suffisante. L'élément supporté doit avoir un pouvoir diffusant des électrons (lié au numéro atomique Z) nettement supérieur à celui du support. Ceci est le cas de nombreux catalyseurs, en particulier pour les métaux lourds (Pb, Pt, Ru, ou Ni ...) déposés sur des supports composés d'éléments légers et de grande surface spécifique. Ainsi, il est possible d'observer du nickel déposé sur de l'alumine ou autres oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO ,...).

La surface des échantillons n'étant pas plane et les oxydes sans Ni n'étant pas de bons conducteurs, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. L'observation des échantillons électriquement isolants est donc effectuée grâce à un dépôt préalable d'une couche conductrice d'or très fine et transparente aux électrons.

V-4- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons X est basée sur une mesure à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons situés sur les orbitales atomiques, à partir d'un effet photoélectrique induit par irradiation de l'échantillon à l'aide d'un rayonnement X monochromatique. L'intérêt suscité par cette technique résulte de la mise en évidence de la variation de ces énergies de liaison en fonction de l'environnement chimique des atomes photoionisés et de leur degré d'oxydation. L'énergie cinétique E_C de l'électron émis est donnée par la relation :

$$E_C = hv - W_S - E_L \quad (54)$$

Hv : énergie incidente des photons

E_L : énergie de liaison d'un électron d'un atome de l'échantillon

W_S : travail de sortie de l'élément

A chaque orbitale atomique distincte d'un élément donné correspond une énergie de liaison E_L distincte. De plus, le libre parcours moyen de l'électron émis, de l'ordre de 20 Å, limite la profondeur d'analyse aux premières couches de surface. Ceci permet donc d'analyser chimiquement des éléments présents en surface et de déterminer leur état électronique par le déplacement de l'énergie de liaison des électrons.

Les mesures XPS ont été effectuées sur un générateur ESCA VSW (HA 150) en employant la raie monochromatique $K\alpha$ (1253,6) de Mg. Les échantillons ont été dispersés sur un ruban adhésif. La surface analysée est environ 1 cm².

V-5- Mesures de chimisorption

V-5-1- Introduction

La chimisorption est fréquemment utilisée dans le cas où l'agent actif est un métal. Cette méthode consiste à adsorber sur les atomes superficiels d'agent actif une molécule susceptible de donner lieu en surface à une réaction conduisant à la formation d'une monocouche complète chimisorbée. La mesure de la quantité adsorbée permet alors d'apprécier le rapport entre atomes superficiels et dans le volume, donc l'état de dispersion ainsi que la taille des cristallites de l'agent actif. Le nombre d'atomes métalliques superficiels N_S et la surface du métal S_m pour un échantillon donné peuvent se déduire des relations suivantes :

$$N_S = \frac{V \times N_A \times n}{V_M} \quad (55)$$

$$S_m = N_S \times s \quad (56)$$

N_S : nombre d'atomes métalliques superficiels

V : volume de gaz chimisorbé

V_M : volume molaire de ce gaz

s : surface occupée par un atome métallique = $6,51\text{\AA}$

n : stoechiométrie de la réaction de chimisorption = 2

N_A : nombre d'Avogadro

Il est aussi possible de définir la dispersion D du métal, la surface active S_m et le diamètre d des particules supposées sphériques à partir des équations suivantes [86] :

$$D = \frac{N_S \times 100}{N_T} = \frac{V \times n \times M}{V_m \times m \times wt} \times 100 \quad (57)$$

$$S_m = \frac{s \times N_A \times D}{M} \quad (58)$$

$$d = \frac{6000}{\rho \times S_m} \quad (59)$$

N_T : nombre d'atomes métalliques total

M : poids atomique du métal = 58,67

wt : charge en métal en %

m : poids de l'échantillon

ρ : densité du métal = $8,9 \text{ g cm}^{-3}$

Dans le cas où le gaz utilisé est l'hydrogène, la quantité d'hydrogène chimisorbé par le métal suit la réaction suivante :



L'analyse des isothermes obtenues est souvent accompagnée par l'étude de la désorption en température programmée (TPD) de l'hydrogène chimisorbé. Cette étude permet de déterminer la nature des espèces chimisorbées.

V-5-2- Appareillage

Le montage de la **Fig. II-8** est composé d'un réacteur en quartz à lit fixe placé dans un four, et d'un chromatographe équipé d'un catharomètre (AT M200, Hewlett Packard) pour la détection des gaz. Un thermocouple est monté sur la paroi du réacteur au niveau du lit catalytique. Les gaz utilisés sont l'argon, l'oxygène dilué et l'hydrogène pur ou dilué.

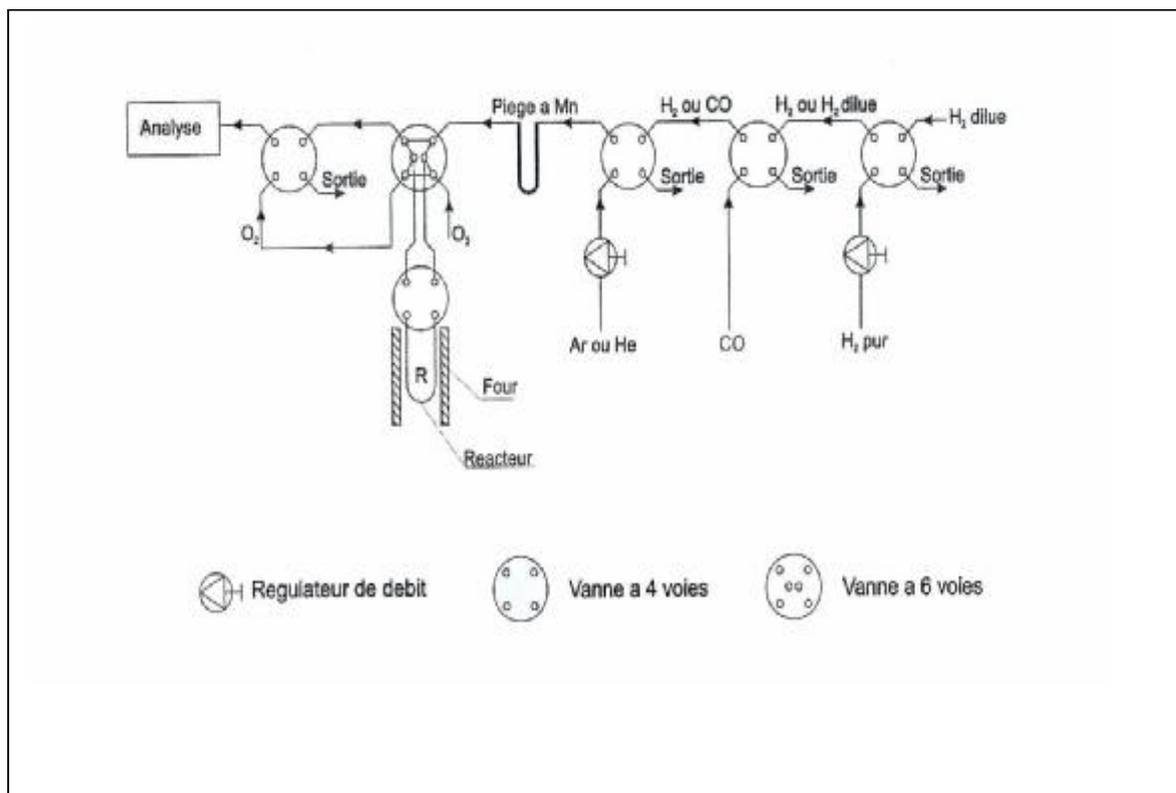


Fig. II-8 : Dispositif expérimental de chimisorption et H-TPD

V-5-3- Adsorption de l'hydrogène

V-5-3-a- Mode opératoire

La chimisorption est effectuée avec un catalyseur de masse variant de 50 à 100 mg à la température ambiante. On envoie dans le réacteur de l'hydrogène dilué dans l'argon (100 ppm H₂/Ar). On analyse les gaz chaque deux minutes à la sortie du réacteur grâce à un chromatographe (AT M200, Hewlett Packard) jusqu'à la saturation.

On purge ensuite sous argon avec un débit de 50 ml min⁻¹ jusqu'à ce que l'on ne détecte plus que des traces d'hydrogène à la sortie du réacteur. On effectue ensuite un traitement thermique à température de 350 °C sous H₂ pur pendant 45 min. On purge une seconde fois sous argon et on effectue une deuxième adsorption à température ambiante après refroidissement de l'échantillon.

V-5-3-b- Exploitation des résultats de chimisorption de H₂

Les résultats chromatographiques sont enregistrés puis transformés selon l'équation suivante :

$$V = \frac{[H_2] \times V_{H_2/t} \times 10^{-9}}{m_{cat}} \quad (61)$$

avec $V_{H_2/t}$ = débit de H₂ en ml min⁻¹.

Celle-ci permet de tracer la quantité d'hydrogène adsorbé en fonction du temps de chimisorption (courbe d'adsorption). La quantité totale d'hydrogène adsorbé est déterminée par intégration sur le temps de la courbe d'adsorption.

A partir de ces valeurs, qui correspondent aussi à la quantité d'atomes superficiels du métal qui adsorbe, on détermine la taille des agrégats ainsi que l'état de dispersion du métal en surface (dispersion, surface métallique, surface métallique par gramme de catalyseur, nombre total d'atomes en surface).

V-5-4- Désorption en température programmée : TPD

V-5-4-a- Mode opératoire

La TPD de l'hydrogène est effectuée après chimisorption de ce dernier puis purge sous argon à la température ambiante jusqu'à disparition totale de l'hydrogène. Lors de la montée en température, une analyse de l'hydrogène est faite toutes les deux minutes par injection sur le chromatographe. Le traitement sous hydrogène en température programmée est effectué avec un débit de 50 ml min⁻¹ et une rampe de 5 °C min⁻¹ jusqu'à 700 °C. L'analyse des gaz est faite toutes les 2 min.

V-5-4-b- Exploitation des résultats de désorption

On trace la quantité d'hydrogène désorbé en fonction de la température et on obtient ainsi le profil de TPD. La quantité totale d'hydrogène désorbé est déterminée par intégration de la courbe de désorption.

V-5-5- Réduction en température programmée (TPR)

V-5-5-a- Mode opératoire

L'étude en température programmée de réduction TPR des échantillons a été effectuée en utilisant un mélange de gaz réducteur H₂/Ar (1000 ppm débit = 80 ml min⁻¹). L'échantillon (50 à 100 mg) est placé dans un réacteur en quartz et traité sous argon à température ambiante pendant 1 h. Il est ensuite traité sous gaz réducteur depuis la température ambiante jusqu'à 700 °C avec une rampe de 5 °C min⁻¹. La consommation d'hydrogène est mesurée à l'aide d'un chromatographe Agilent G2890A travaillant à 60 °C et équipé d'un catharomètre.

V-5-5-b- Exploitation des résultats de réduction

La quantité d'hydrogène consommé est tracée en fonction de la température de réduction. La quantité totale d'hydrogène consommé N_H est déterminée par intégration de la courbe d'adsorption. Elle permet de déterminer les températures de réduction et la nature des phases formées et d'évaluer la quantité du métal réduit.

V-5-6- Chimisorption de l'oxygène

V-5-6-a- Mode opératoire

Pour tous les catalyseurs, l'échantillon est d'abord traité sous H₂ pur avec un débit égal à 50 ml min⁻¹ à température de 350 °C pendant 45 min et une rampe de 10 °C min⁻¹. Après traitement, l'échantillon est purgé sous argon avec un débit de 100 ml min⁻¹ à la même température pendant une heure.

La chimisorption d'oxygène est effectuée à 350 °C. On envoie un flux d'oxygène dilué dans l'argon (100 ppm O₂/Ar) avec un débit de 100 ml min⁻¹. La quantité d'oxygène consommé est analysée par le détecteur chromatographique Agilent G2890A.

V-5-6-b- Exploitation des résultats de chimisorption de O₂

Dans le cas du nickel, l'adsorption de O₂ a lieu selon la réaction suivante :



Le degré de réduction est donné par la relation :

$$R (\%) = \frac{2 N_{O_2}}{\text{Nombre d'atomes total du métal}} \times 100 \quad (63)$$

Dans le cas de nos échantillons nous avons déterminé le degré de réduction du métal par différence entre les quantités consommées par le catalyseur et par le support seul.

VI- TESTS CATALYTIQUES

VI-1- Introduction

Les performances catalytiques des nanoagrégats sont testées dans les réactions de l'hydrogénation du benzène et du vapocraquage du méthane (Ni/ α -Al₂O₃). Les tests sont effectués en phase gazeuse et à pression atmosphérique.

VI-2- Hydrogénation du benzène

VI-2- a- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental du test d'hydrogénation du benzène est représenté sur la **Fig. II-9**. Il est composé d'un saturateur utilisant un cryostat, d'un réacteur en quartz à lit fixe placé dans un four, d'un chromatographe Hewlett Packard 5730A avec deux détecteurs FID et d'une acquisition de données Kontron. Le chromatographe est équipé de deux colonnes l'une pour l'analyse des hydrocarbures aliphatiques et l'autre pour l'analyse des produits aromatiques. Le montage permet de faire des analyses des gaz avant et après passage dans le réacteur. Un thermocouple est monté dans le réacteur au niveau du lit catalytique

VI-2-b-Mise en œuvre des tests catalytiques

Une masse de 15 à 100 mg de catalyseur est placée dans le réacteur où il subit un traitement sous H₂ pur si nécessaire (débit = 50 ml min⁻¹). Un mélange de gaz (débit = 50 ml min⁻¹) contenant du benzène et de l'hydrogène H₂ (1 vol.% de benzène) est préparé par passage du jet d'hydrogène à travers le benzène (Merck, > 99%) placé dans un saturateur maintenu à 5,4 °C. L'essai catalytique est effectué aux diverses températures sur le même

catalyseur. Celui-ci est chauffé ou refroidi par paliers de 10 °C. Le benzène et les produits de réaction sont analysés chaque 10 min, quatre fois pour la même température.

VI-3- Vapocraquage du méthane

VI-3-a- Dispositif expérimental

Les tests sont réalisés dans le catatest de la **Fig. II-10**. Celui-ci est constitué d'un réacteur en quartz disposé à l'intérieur d'un four électrique de type Hermann Moritz. Ce dernier est relié à un régulateur de température. Les températures de travail sont connues par le millivoltmètre relié à un thermocouple Chromel-Alumel, dont une branche est plongée dans le four, et l'autre dans la glace. L'analyse des produits et réactifs est effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur catharométrique.

VI-3-b-Mise en œuvre du test catalytique

Le mélange CH₄/H₂O est obtenu en faisant barboter CH₄ dilué dans l'argon à 10 % dans un saturateur d'eau thermostatée à 65 °C de façon à obtenir un rapport molaire H₂O/CH₄ supérieur à 1. Le mélange gaz-vapeur est envoyé vers la vanne à quatre voies puis vers celle à six voies. La vanne à quatre voies sélectionne le passage soit du gaz réducteur soit du mélange réactionnel. La vanne à six voies sélectionne le parcours des réactifs en les envoyant soit vers le réacteur puis le chromatographe, soit directement vers le chromatographe ensuite vers le réacteur

VI-4- Exploitation des résultats catalytiques

VI-4-a- Taux de transformation global

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

$$TT_G = \frac{Q_0 - Q_t}{Q_0} \quad (64)$$

TT_G : taux de transformation global du réactif en régime stationnaire.

Q₀ : quantité totale du réactif à l'instant t = 0.

Q_t : quantité du réactif à l'instant t.

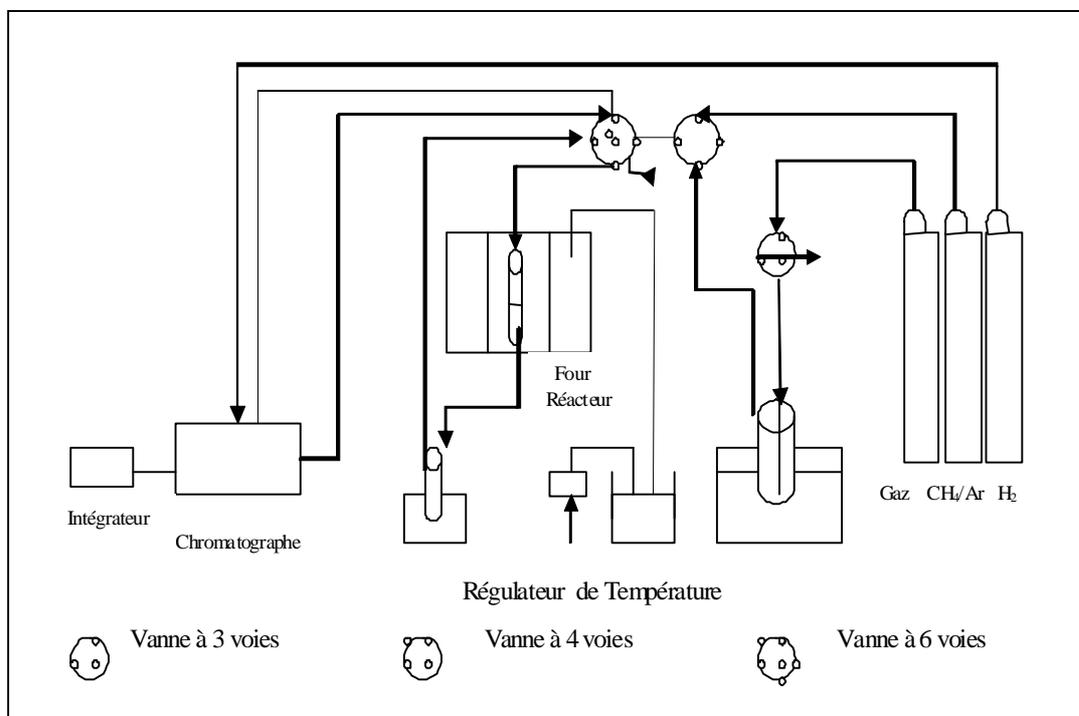
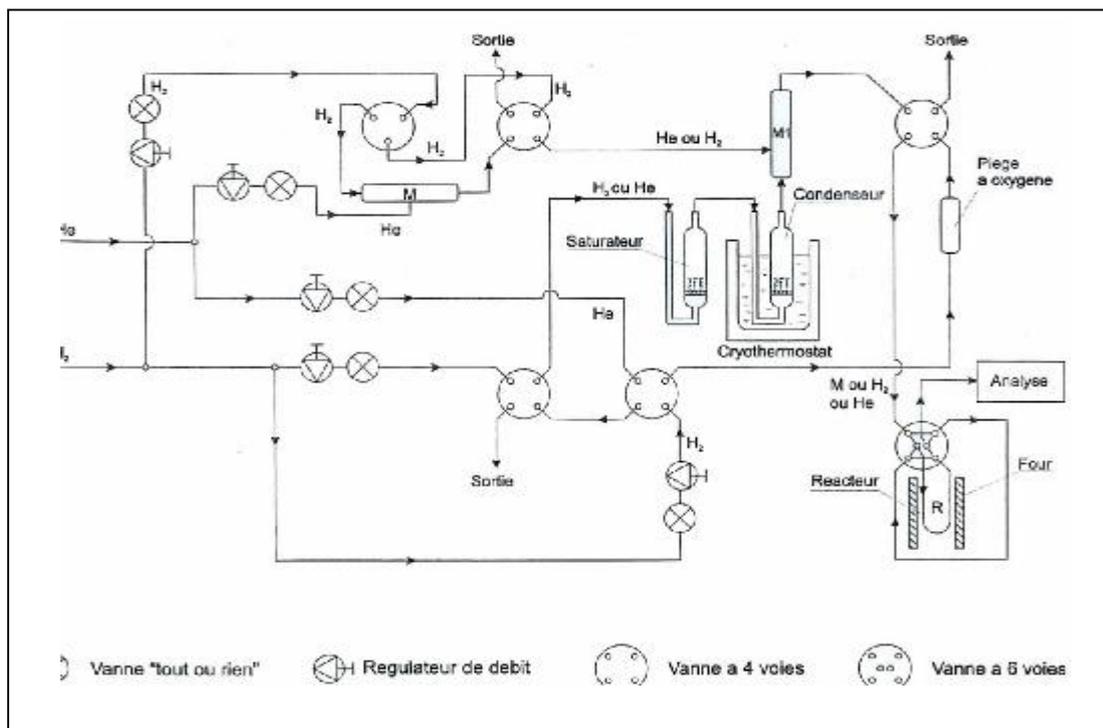


Fig II-10 : Dispositif expérimental de vapocraquage de méthane.

VI-4-b- Activité

L'activité catalytique par gramme de nickel (ou vitesse spécifique) a été calculée en régime stationnaire selon la formule :

$$A = \frac{\Phi \times T \times P_g \times TT}{V_0 \times T_0 \times P_0 \times m} \quad (65)$$

A : activité catalytique (en moles de réactif transformé par minute et par gramme de nickel).

Φ : débit gazeux total (en l min⁻¹).

T₀ : température ambiante (en K).

T : température de la réaction (en K).

P_g : pression partielle du benzène ou du méthane.

V₀ : volume molaire CNTP (22,4 l mol⁻¹).

P₀ : pression atmosphérique.

VI-4-c- Sélectivité

La sélectivité d'un catalyseur est une mesure de l'accélération de la réaction de formation d'un produit désiré particulier. En effet, au cours de la réaction, des produits intermédiaires sont souvent formés donnant naissance à des produits divers, au détriment de la formation de ceux souhaités comme par une réaction totale (produits finals). La sélectivité est définie comme le pourcentage du réactif consommé qui conduit au produit désiré :

$$S = \frac{Q_c \times 100}{Q_s} \quad (66)$$

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

Q_s : quantité totale du réactif consommé.

VI-4-d- Fréquence de rotation (TOF)

L'activité par atome métallique exposé, ou fréquence de rotation (en anglais Turn Over Frequency), permet de comparer de façon immédiate les résultats de différents travaux. Elle est liée à l'activité catalytique ou vitesse spécifique A par la relation suivante :

$$\text{TOF} = \frac{A \times M}{D} \quad (67)$$

TOF : fréquence de rotation (s⁻¹).

M : masse molaire du nickel (58,71 g mol⁻¹).

D : dispersion.

CHAPITRE III

ELABORATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ α -Al₂O₃

I- ETUDE DU SUPPORT : α Al₂O₃

I-1- Introduction

En raison de ses propriétés physico-chimiques très variées, l'alumine s'avère être le substrat le plus utilisé comme support de catalyseurs dans le raffinage du pétrole ou l'industrie pétrochimique. L'alumine présente des phases de transition qui existent dans un large domaine de température. L'alumine- α est la phase finale que l'on peut extraire à partir de toutes les phases primaires (Gibbsite, Boehmite, Bayerite). Elle se forme à très haute température (1000 °C – 1200 °C), Sa structure est hexagonale, compacte, dense et stable en comparaison avec les autres phases (δ , γ , η ,) [84]. L'alumine α est largement utilisée dans l'industrie des céramiques, des réfractaires, des abrasifs et dans la catalyse en tant que support et composé actif. C'est un matériau très stable et très résistant. Il est classé juste après le diamant en terme de dureté et de stabilité à haute température de travail (température de fusion légèrement supérieure à 2000 °C).

La surface de l'alumine se compose d'une combinaison des ions d'aluminium et d'oxygène qui ont chacun un nombre de coordination plus bas que celui qui existe dans le volume. Ces ions superficiels constituent des sites vides qui sont toujours occupés à la température ambiante par des groupements hydroxyle résultant de l'adsorption dissociative de l'eau ou par les molécules d'eau. Ceci les renvoie à un état de coordination normale octaédrique ou tétraédrique pour les ions aluminium et octaédrique pour les ions oxygène. La déshydratation et la déhydroxylation de la surface de l'alumine cause l'apparition d'oxygène insaturé (site de Lewis basique) et d'aluminium (site de Lewis acide) et la surface acquiert ainsi des propriétés catalytiques dans un certain nombre de réactions [82, 84].

L'alumine est un oxyde amphotère : il peut agir comme base faible en milieu acide et comme acide faible en milieu basique. Cette dernière caractéristique est très importante pendant l'étape d'imprégnation des ions précurseurs du métal. En effet, la surface de l'alumine forme en milieu basique des ions aluminate, qui, d'après le principe de neutralité, sont compensés par une couche de cations de la base et du métal avec des charges opposées autour des particules d'alumine. Après réduction, leur thermostabilité est favorable au maintien des particules des matériaux catalytiques finement dispersées et séparées les unes des autres pendant le cours de la réaction. Elle empêche ainsi les phénomènes spontanés d'agglomération et de coalescence (sintering).

I-2- Traitement du support

Afin d'obtenir une grande résistance du substrat, celui-ci a été soumis à un cycle de traitement thermique le faisant passer de la phase γ à la phase α . Le cycle est le suivant :

- maintien de la température de 1200 °C pendant huit heures.
- un deuxième recuit est effectué à 1100 °C pendant une nuit, suivi d'une trempe à l'air.
- toute l'opération est réalisée sous courant d'air (1 à 2 l/h).

On obtient ainsi l' α -alumine réfractaire, de structure très dense, extrêmement stable à haute température, aux pressions élevées, et très résistante aux chocs thermiques.

I-3- Morphologie et structure

Le support se présente sous forme de plaquettes variant entre 2 et 5 μm (**Fig. III-1a**), sa surface spécifique est relativement faible ($3,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) et son point isoélectrique (PIE) ou point de charge zéro est situé autour de pH 8.

Un diffractogramme X confirme l'existence de la phase $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$ et l'analyse X ne révèle la présence d'aucune impureté (**Fig. III-1b**).

Le spectre de diffraction X (**Fig. III-1c**) correspond bien à celui de l'alumine α déjà identifiée par les fiches ASTM dont les pics les plus intenses sont situés à :

$$2\theta = 35,16 - 37,78 - 43,36 - 52,56 - 57,52 - 66,52 - 68,20^\circ$$

La structure est hexagonale. Les paramètres de maille calculés expérimentalement sont égaux à : $a = 4,759 \text{ \AA}$ $c = 12,99 \text{ \AA}$

Le spectre de diffraction X de l'alumine après irradiation sous rayonnement γ est identique à celui de l'alumine non irradiée.

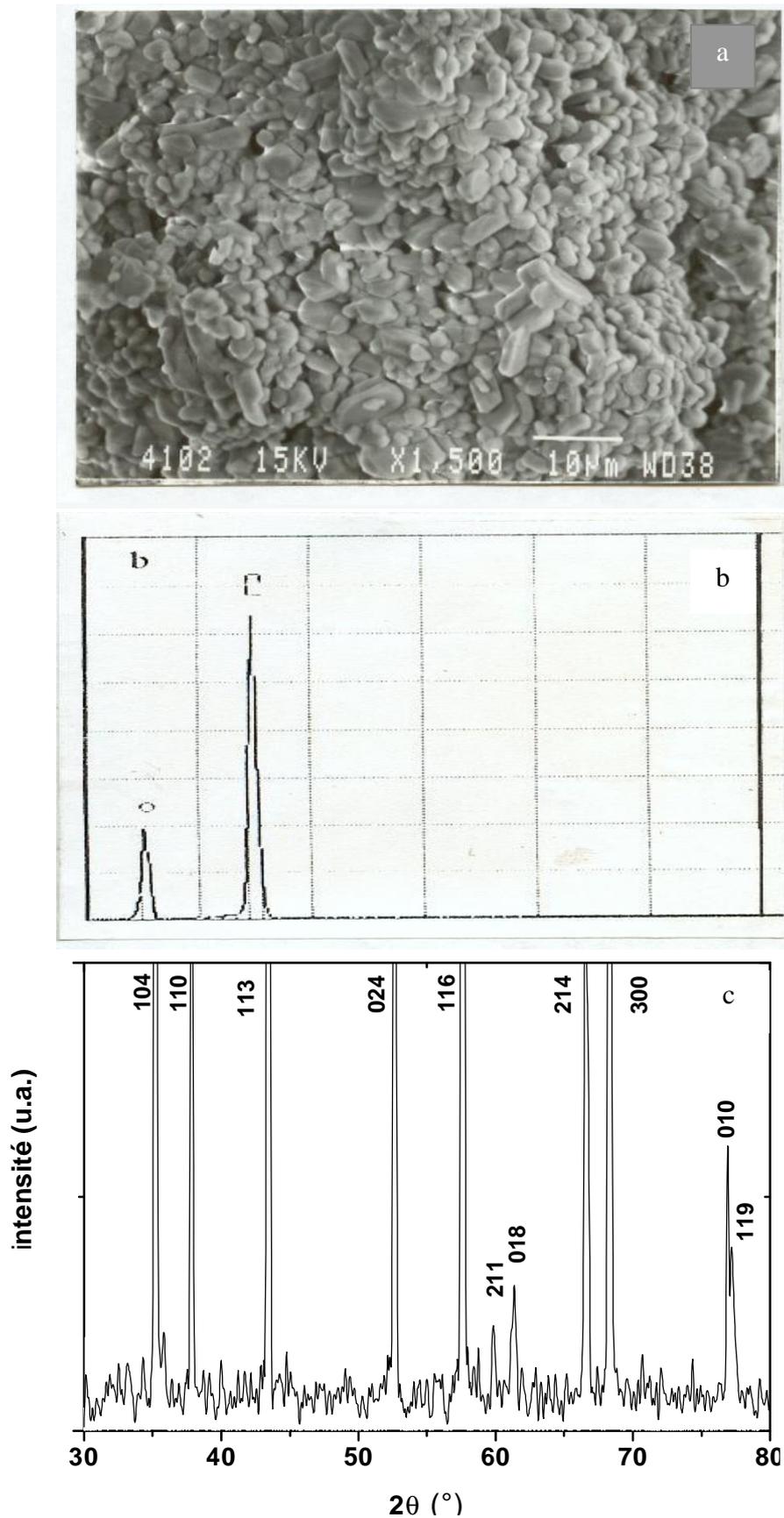


Fig. III-1 : Morphologie et structure du support α Al_2O_3 :

(a) Micrographie MEB

(b) Micro-analyse X

(c) Spectre de diffraction X

I-4- Chimisorption et TPD d'hydrogène

L'alumine α irradiée sous rayonnement γ ou non irradiée, traitée sous H_2 ou non traitée, n'adsorbe pas l'hydrogène à température ambiante. Au contraire, celle-ci désorbe des quantités de l'ordre de plusieurs $\mu\text{mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$. Avant irradiation, elle désorbe $12,5 \mu\text{mol H}_2 \text{g}_{(\text{sup})}^{-1}$ et après irradiation, elle désorbe $17 \mu\text{mol H}_2 \text{g}_{(\text{sup})}^{-1}$.

Le profil de TPD d'hydrogène du support est illustré par la **Fig. III-2**. L'alumine présente deux pics à haute température situés vers 500 et 600 °C mettant en évidence deux types de sites d'adsorption du support [87, 88] irradié ou non. Après irradiation, le premier est bien prononcé vers 450 °C et le second est plus plat vers 600 °C. On constate une augmentation de l'intensité du premier pic et une atténuation du second et un décalage vers des températures plus basses (400 et 600 °C), signifiant que l'énergie de liaison entre le support et l'hydrogène a diminué. Les espèces d'hydrogène sont capables de passer en surface plus aisément et ainsi la désorption est plus facile et importante.

I-5- Activité catalytique

L'alumine α seule, irradiée sous rayonnement γ ou non irradiée, n'est pas active dans la réaction d'hydrogénation du benzène.

II- ELABORATION DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ α -Al₂O₃

II-1- Etude de la phase d'imprégnation

La phase d'imprégnation du support par le précurseur métallique est une étape déterminante. Elle dépend de plusieurs facteurs dont le pH et la nature, la concentration et la charge du précurseur. Ces facteurs sont interdépendants et influent sur l'ancrage des ions et plus tard après irradiation sur la dispersion des particules métalliques. C'est pourquoi, nous avons étudié l'influence de chacun d'eux sur la fixation du précurseur, la nature et la morphologie des particules métalliques après chaque étape de l'élaboration.

II-1-a- Optimisation du pH

L'imprégnation par les ions de nickel pour les catalyseurs classiques réduits chimiquement à l'hydrogène chaud est généralement effectuée en milieu basique obtenu par la soude pour multiplier les sites d'adsorption de l'alumine. Dans un premier temps, nous avons utilisé de même la soude pour alcaliniser les solutions. Une masse d'alumine α est mise en présence d'une solution de sulfate de nickel de concentration $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, charge de 10 % en nickel et de formiate de sodium de concentration $3,4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Le pH est ajusté avec NaOH. Plusieurs échantillons sont préparés avec des pH variables entre un pH naturel de 6,5 et jusqu'à pH = 11,7.

L'évolution des spectres UV-visibles des solutions surnageantes dans les échantillons précédents pour divers pH est donnée sur la **Fig. III-3** après 24 heures de contact. Nous avons ainsi déterminé, par différence avec le spectre initial, la proportion du nickel déposé sur substrat en fonction du pH du milieu après 24 heures au plateau (**Fig. III-4**). Le pic caractéristique des ions du nickel situé à $\lambda = 390 \text{ nm}$ ($\epsilon_{390} = 4,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) subsiste jusqu'à pH = 8,3. A partir de cette valeur, il commence à s'atténuer jusqu'à ce que son intensité devienne nulle à pH = 11,5.

La variation avec le spectre initial augmente très faiblement entre pH 7 et 8 puis varie très nettement. Elle atteint une valeur d'environ 90 % à pH = 11,7. Mais la formation du précipité d'hydroxyde de nickel est visible à l'œil nu. Cette variation est donc due à la précipitation et non à l'ancrage des ions du précurseur sur le support.

La réaction d'hydrolyse étant prépondérante dès pH = 8, nous avons procédé à un deuxième protocole. Celui-ci consiste à pré-basifier le substrat dans le but de minimiser la formation du précipité et de favoriser la création des sites O^{2-} à la surface du support.

Le pH d'une série d'échantillons d'alumine α hydratée est ajusté à différentes valeurs (pH = 6,8 à 10,9). Après pré-basification du support, nous avons additionné le précurseur métallique (charge = 10 %). L'alcool capteur de radicaux, est rajouté en fin de phase d'imprégnation, juste avant dégazage des solutions.

Nous avons constaté que pour des pH supérieurs à 8, la réaction d'hydrolyse et de précipitation du nickel ne peut pas être empêchée. En effet, la quantité de nickel fixé varie très

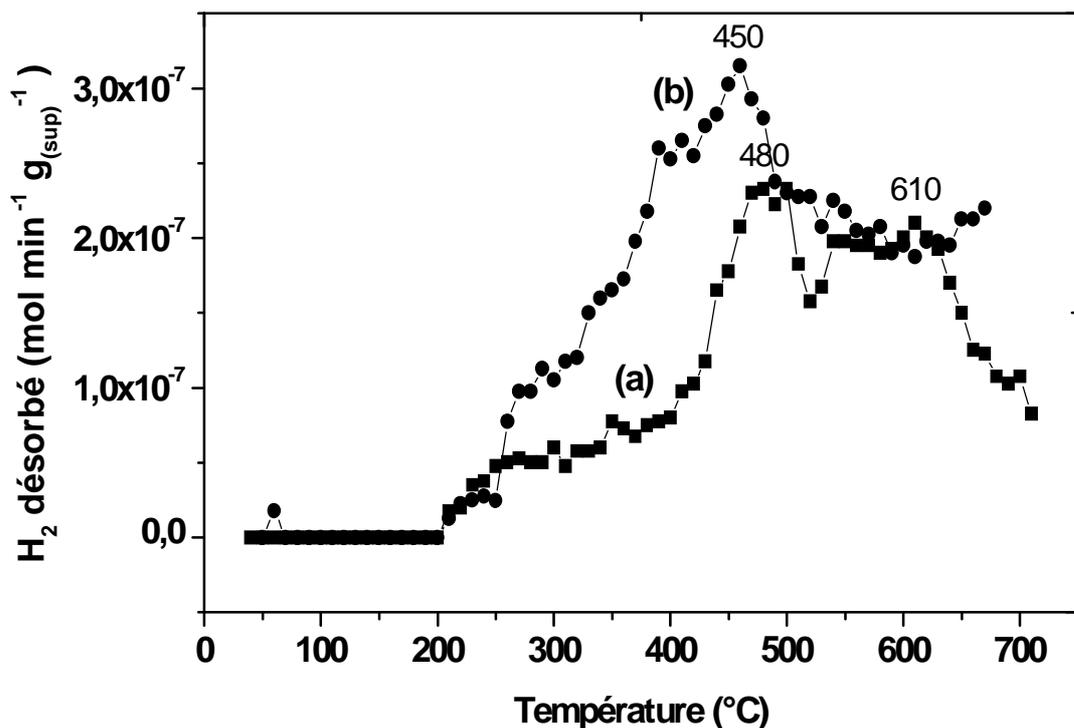


Fig. III-2 : TPD d'hydrogène du support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(a) : Non irradié. (b) : Irradié avec une dose = 3,2 kGy, débit de dose = 5 kGy h^{-1} .

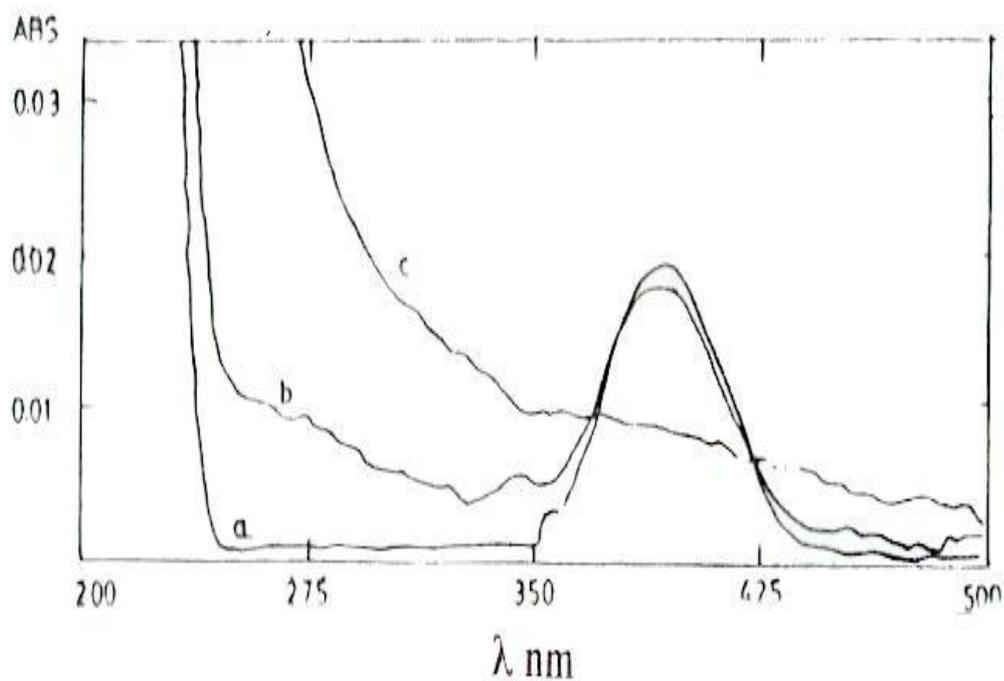


Fig. III-3 : Spectres UV-Visibles de la solution surnageante du précurseur NiSO_4 ($3,4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$), en présence d'alumine, après 24 heures de contact, pour divers pH initiaux ajustés avec NaOH (a : 6,5 , b : 7, c : 10,9). Parcours optique = 1 cm.

peu pour des pH entre 6,5 et 8,5. Pour des pH supérieurs, la totalité du nickel s'hydrolyse et forme un précipité qui se dépose en une couche distincte du support.

L'utilisation de la soude pour la basification des solutions a mené dans les deux protocoles précédents, soit à une fixation très minime d'ions de nickel sur alumine, soit à une précipitation et formation de l'hydroxyde de nickel. Il est évident que le support doit avoir la charge de surface adéquate afin d'interagir avec le précurseur et que par ailleurs celui-ci ne doit pas se trouver sous forme d'hydroxyde. En effet, ce dernier est non seulement défavorable à la radiolyse mais il est aussi défavorable à une bonne dispersion de la phase active.

Dans le but de trouver le pH optimal pour une bonne fixation du précurseur par le substrat, tout en évitant la formation d'hydroxyde, nous avons donc modifié le protocole d'imprégnation et eu recours à l'utilisation d'une base capable de complexer les ions de nickel sans les précipiter telle que l'hydroxyde d'ammonium. Pour cela nous avons préparé une série de solutions contenant du formiate de nickel de concentration 10^{-2} mol l⁻¹ en présence d'alumine (5 % de charge en métal) à divers pH (NH₄OH). Nous avons ensuite suivi l'évolution des spectres UV visible du surnageant des solutions (**Fig. III-5**).

A pH naturel 6,7, le spectre de la solution présente les pics caractéristiques des ions de nickel Ni²⁺ ($\lambda_1 = 728$ nm; $\lambda_2 = 658$ nm; $\lambda_3 = 390$ nm). Lorsque le pH augmente, les intensités des pics diminuent et on observe à l'œil l'apparition d'un fond continu de diffusion dû au début de l'hydrolyse des ions d'hydroxyde en nickel Ni(OH)₂.

Pour des pH supérieurs à 10, nous observons l'apparition d'un spectre dont les pics d'absorption se situent aux longueurs d'onde $\lambda_1 = 364$ nm et $\lambda_2 = 590$ nm. Ces pics sont caractéristiques du complexe hexamine de nickel [Ni(NH₃)₆²⁺]. Son intensité augmente avec le pH. Elle atteint son maximum entre pH 11 et 11,4. L'imprégnation à pH = 11,4 montre une bonne fixation du précurseur métallique par le support sans précipité d'hydroxyde.

Quand le pH augmente encore, au-delà de 11,4, une certaine proportion du complexe hexamine disparaît pour former un autre complexe de nickel. En effet, les pics caractéristiques du complexe hexamine de nickel sont de moins en moins intenses et se déplacent vers des longueurs d'onde plus grandes. L'étude de la cinétique d'imprégnation indique que seule une très faible quantité de précurseur est fixée par le substrat à ces pH.

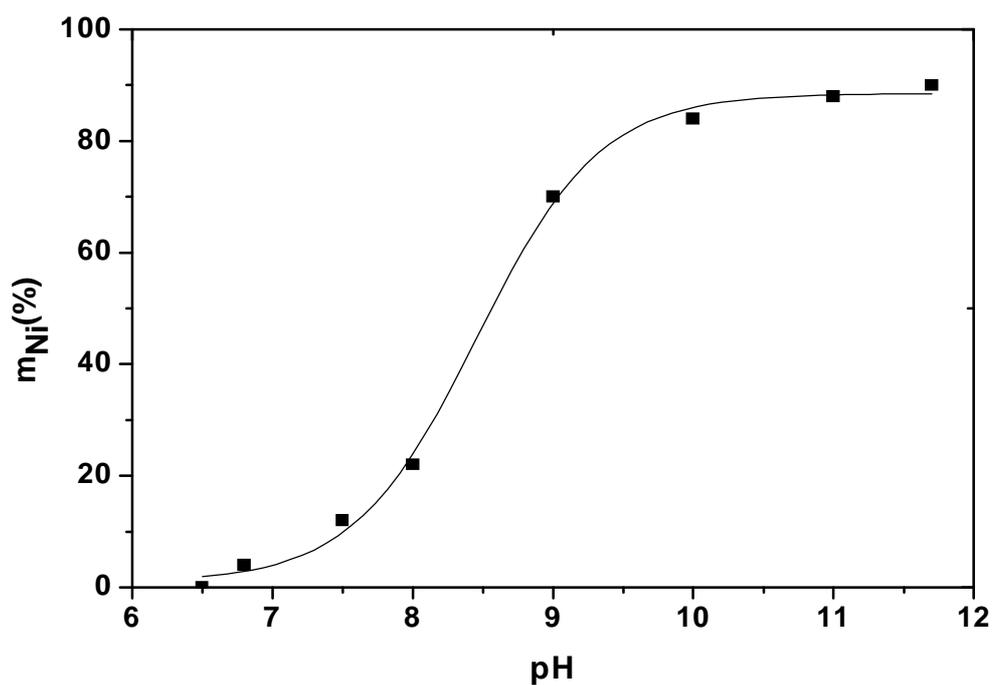


Fig. III-4 : Variation de la quantité de nickel disparu de la solution sous forme de précipité en fonction du pH du milieu précurseur basifié avec NaOH.

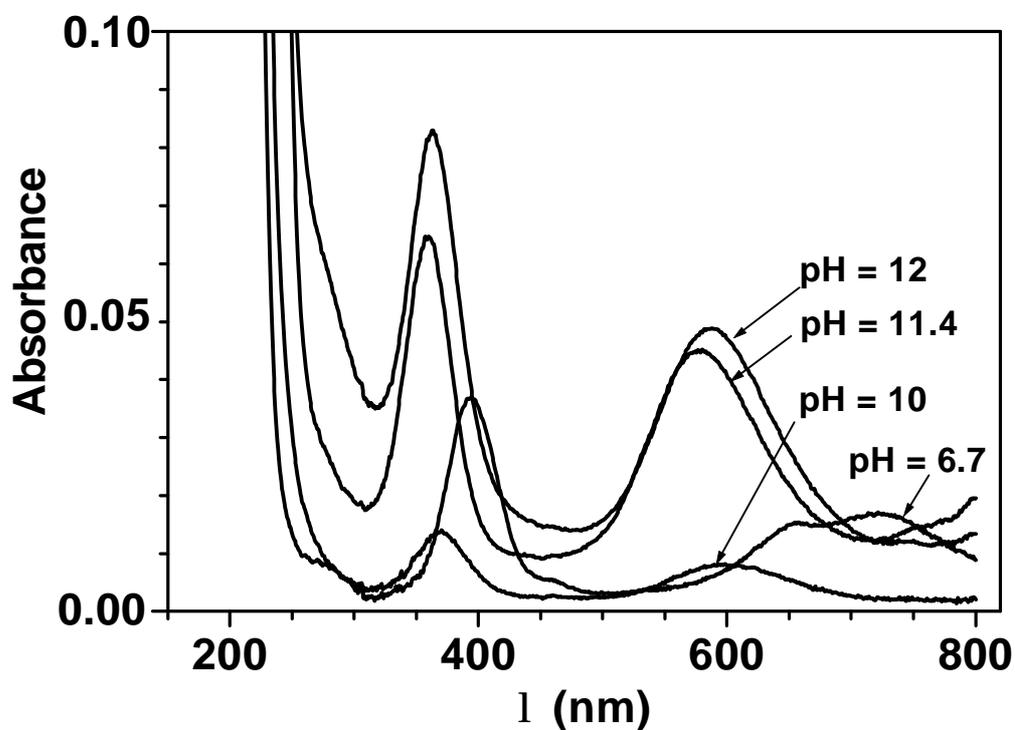


Fig. III-5 : Spectres UV visibles de la solution surnageante de formiate de nickel de concentration initiale $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ (charge 5 %) à divers pH initiaux (NH_4OH) en présence d'alumine, $l = 1 \text{ cm}$.

Cette étude montre que le pH le plus adéquat, d'une part à la formation du complexe hexamine de nickel seul (sans formation d'hydroxyde de nickel), et d'autre part à son bon ancrage par le substrat, se situe autour de 11,4. En effet, dans ces conditions l'alumine est chargée négativement et le précurseur reste ionique et est chargé positivement. Ceci constitue de bonnes conditions à l'interaction support-ions du métal, conduisant à une bonne fixation du précurseur par le substrat. Par la suite, dans la préparation de nos échantillons nous avons systématiquement utilisé NH_4OH à ce pH de 11,4.

II-1-b- Cinétique d'imprégnation

Afin de bien connaître la cinétique d'imprégnation du substrat par le précurseur, nous avons étudié l'influence des divers facteurs intervenant lors de cette étape d'élaboration.

II-1-b-1-Influence de la concentration

La concentration en précurseur est un facteur important en cours d'imprégnation et pendant la réduction. Dans le cas des suspensions nanocolloïdales de nickel, J. L. Marigner [89] a montré que le rendement radiolytique des agrégats de nickel (Ni_{ag}) croît avec la concentration de la solution en Ni^{+2} . Cependant ceci entraîne une augmentation de la force ionique en solution favorisant le processus de croissance. Bien que cet effet soit intéressant pour la réduction, il présente l'inconvénient de favoriser la coalescence des agrégats et la formation de grosses particules, néfastes à une bonne dispersion et une bonne activité de la phase active des catalyseurs.

Afin d'étudier l'influence de la concentration sur la cinétique d'imprégnation, nous avons préparé une série d'échantillons de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à pH optimal 11,4, de même charge en nickel 5 % et à différentes concentrations ($3,5 \times 10^{-2}$; 2×10^{-2} ; 10^{-2} ; 7×10^{-3} ; $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$), en faisant varier la quantité du support ou le volume final des solutions.

Sur la **Fig. III-6**, nous avons représenté la cinétique de fixation du précurseur métallique par le support pour diverses concentrations, calculée d'après la variation par rapport à la concentration initiale. Ces courbes montrent que la quantité de nickel déposé sur le support augmente rapidement durant les premières heures d'imprégnation. Cette fixation est ralentie au cours du temps puis elle se stabilise après une durée qui est d'autant plus grande que la concentration est importante.

Cette étude montre que dans le mode d'imprégnation utilisé (excès de solution par rapport au volume poreux du support), le greffage du précurseur métallique sur le substrat s'effectue par échange ionique. Pendant les premières heures d'imprégnation le précurseur s'accroche aux sites de surface. Lorsque le nombre de sites offerts en surface devient insuffisant (occupation totale des sites de surface), le précurseur diffuse dans les pores du support vers des sites internes plus profonds. Cette dernière situation se produit lorsque la concentration du précurseur est très grande. Ce dernier phénomène de diffusion ralentit la cinétique d'imprégnation et peut être activé thermiquement.

II-1-b-2- Influence de la charge

Afin d'étudier l'effet de la charge, nous avons préparé une série d'échantillons à pH optimal 11,4 de même concentration en nickel ($2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) et pour diverses charges en nickel (1 %, 3 %, 5 %, 7,5 %, et 10 %), en faisant varier la quantité du support ou le volume final des solutions au contact.

Sur la **Fig. III-7**, nous avons reporté l'évolution de la cinétique d'imprégnation du substrat par les ions précurseurs pour diverses charges en nickel. Celle-ci montre que la proportion du précurseur déposé atteint presque 100 % pour les charges 1 et 3 % en Ni en 24 h d'imprégnation, alors qu'elle est de ≈ 70 % pour les charges 7,5 et 10 % pour la même durée. Comme plus haut pour la concentration, la cinétique d'imprégnation est d'autant plus rapide que la charge en précurseur est faible. En valeur absolue, cela représente néanmoins une quantité d'ions adsorbés au plateau supérieure, lorsque la charge est de 7,5 ou 10 %.

Ces observations sont en bon accord avec celles de l'étude de l'effet de concentration (les courbes 5 %, $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ sont identiques dans les deux séries). Comme précédemment, les sites surfaciques offerts par le support sont occupés en premier. Par la suite, la cinétique se ralentit car les ions diffusent à l'intérieur du support. Pour les faibles charges, les sites offerts par le support sont suffisants pour fixer la totalité du précurseur. Pour un échantillon de 100 mg d'alumine et 3 ml de solution à $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ pour 3 %, cela représenterait 6×10^{-5} moles de sites/100 mg.

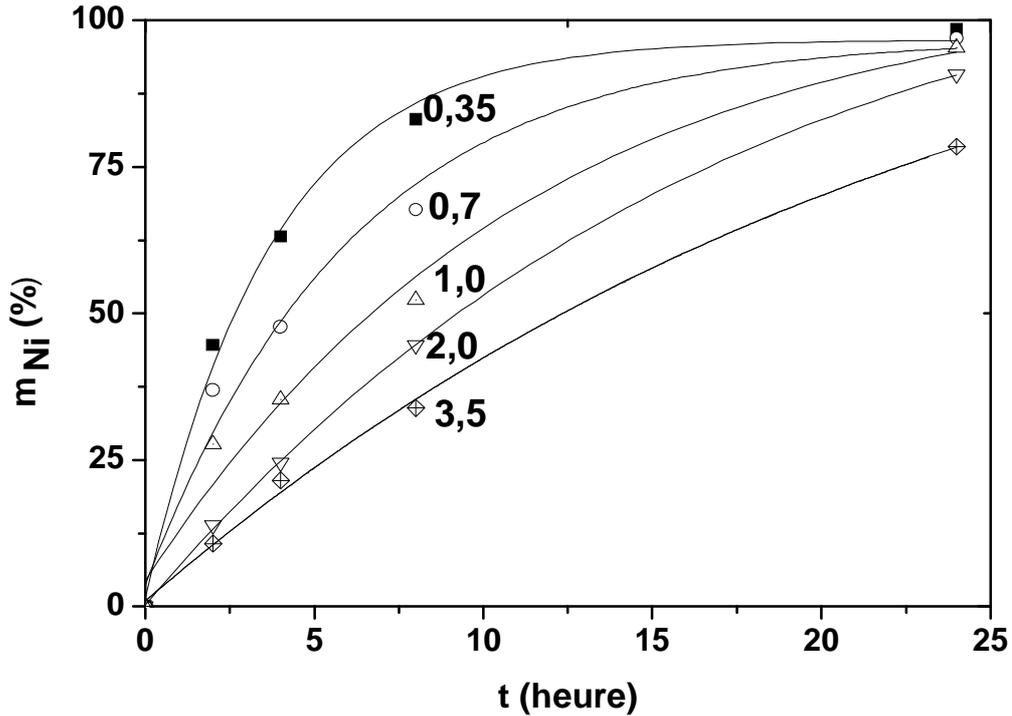


Fig. III-6 : Evolution de la quantité de nickel déposé sur le support en fonction du temps d'imprégnation pour une charge de 5 % et diverses concentrations (en $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ sur les courbes).

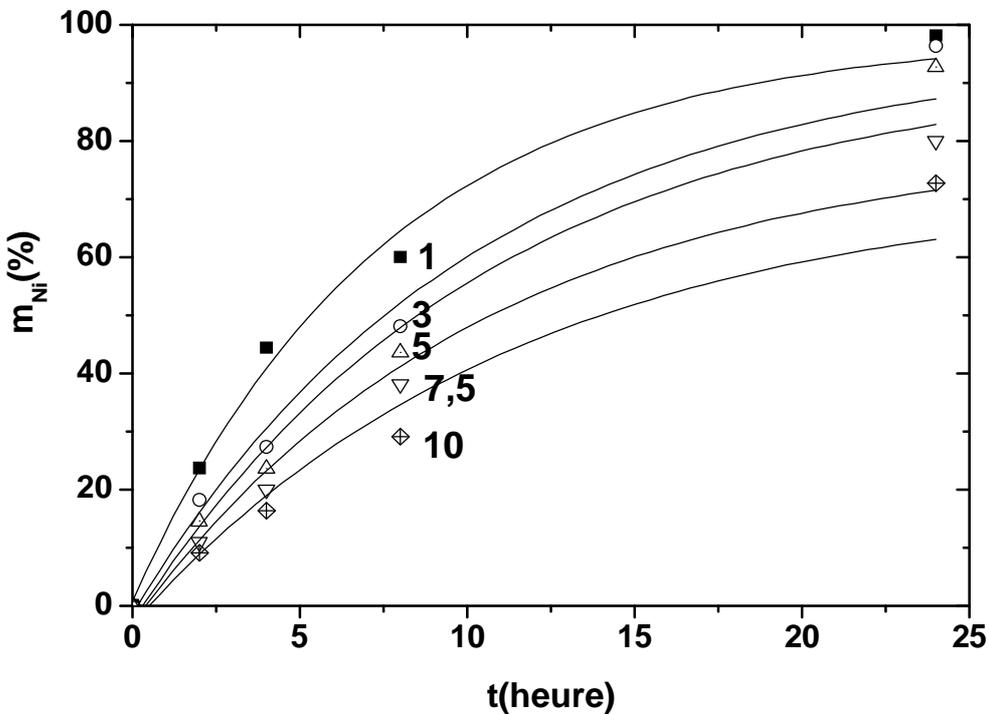


Fig. III-7 : Evolution de la quantité de nickel déposé sur le support en fonction du temps d'imprégnation pour une concentration de $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ et diverses charges (en % sur les courbes).

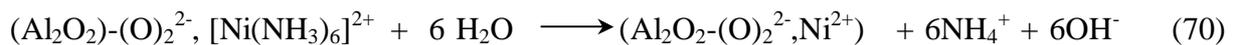
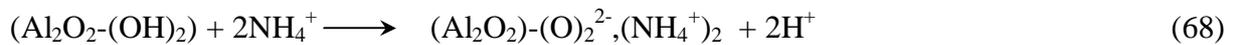
II-1-b-3- Influence du pH

La connaissance de la variation du pH en fonction du temps d'imprégnation est importante en raison de l'influence de la charge électrostatique du support sur la fixation du précurseur [82]. Parallèlement donc à la mesure de la proportion de nickel déposée au cours du temps d'imprégnation, nous avons mesuré la variation du pH du surnageant des solutions.

La **Fig. III-8** donne la variation du pH (initialement à 11,4) en fonction du temps d'imprégnation pour diverses concentrations et diverses charges en nickel. Celle-ci montre une diminution du pH qui devient de moins en moins basique avec le temps d'imprégnation. Le pH varie très vite pendant les premières heures puis diminue de plus en plus lentement, pour atteindre un palier. Cette diminution de pH est d'autant plus rapide que la concentration et la charge sont plus faibles.

La diminution du pH du surnageant de 11,3 environ à 7 (pour les fortes concentrations) indique qu'un échange ionique ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{H}^+$) se produit sur les sites S-H (avec $\text{S} = \text{Al}-\text{O}^{2-}$) de la surface du support [82]. Cependant, l'échange total produirait deux fois plus de H^+ qu'il n'adsorbe de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Or la quantité de H^+ libéré est plus faible. Ceci suggère que le complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ est décomposé, une fois adsorbé et que NH_3 est libéré. Mais cette dissociation est partielle, puisque chaque complexe dissocié libère 6 NH_3 .

Le pH initial étant fortement basique, le support est donc chargé négativement et présente des sites O^{2-} en surface. Ceux-ci sont occupés essentiellement à pH 11,4 par des ions NH_4^+ . En présence du précurseur, les ions NH_4^+ qui occupaient les sites de surface (O^-) cèdent leur place aux ions complexes de nickel. La réaction intervenant lors de l'étape d'imprégnation se résume ainsi :



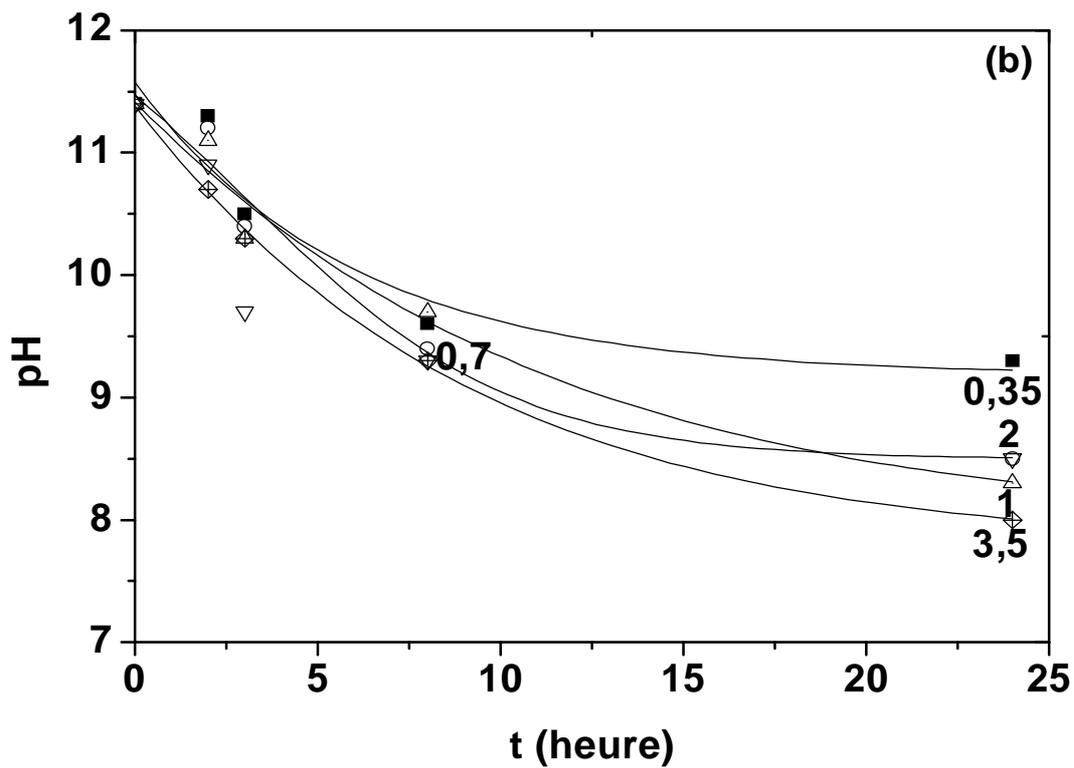
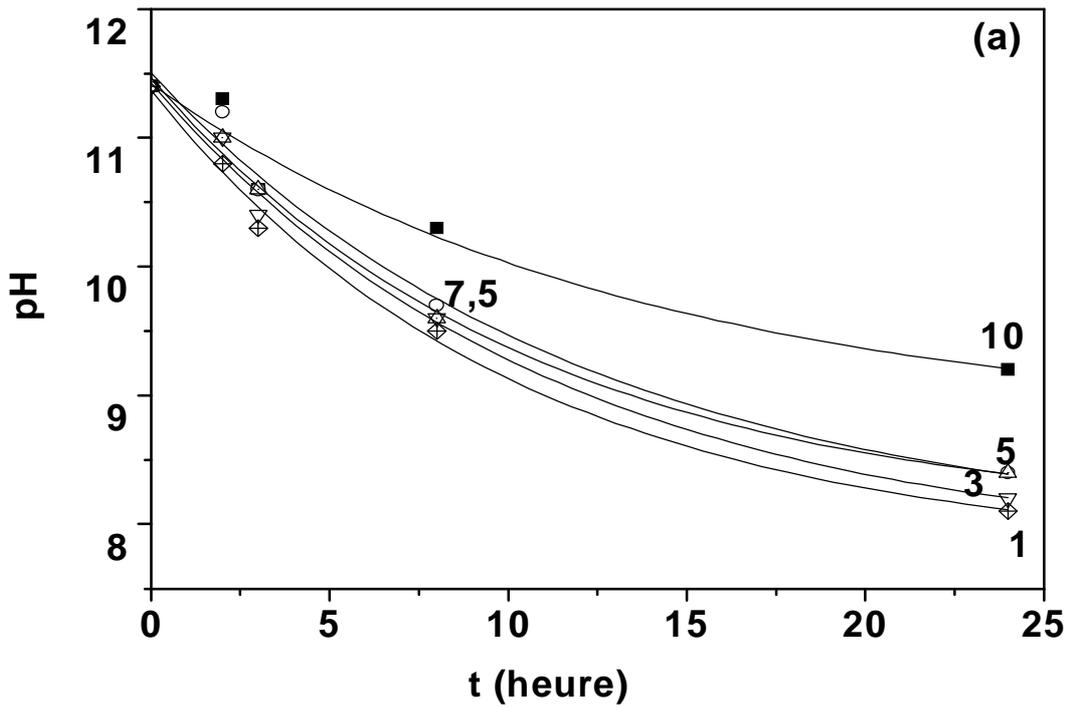


Fig. III-8 : Variation du pH en fonction de la durée d'imprégnation sur alumine pour : (a) diverses charge (%), (b) diverses concentrations de $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (en $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ sur les courbes).

II-2- Etude de la phase de réduction : Influence de la dose et du débit de dose

Dans le procédé radiolytique, les transformations sont évaluées par le rendement radiolytique G qui est le nombre de réductions de moles par unité d'énergie absorbée, mesuré en moles J^{-1} , (ou en molécules élémentaires par 100 eV d'énergie déposée dans le milieu). Celui-ci est relié à la dose d'irradiation D , à la valence z et à la variation de la concentration ΔC de l'ion métallique par la relation :

$$G = (z \times \Delta C) / D \quad (71)$$

c'est-à-dire avec les unités appropriées, ainsi que le nombre d'Avogadro N_A :

$$G (\text{mol } J^{-1}) = (z \times \Delta C (\text{mol } l^{-1})) / D (J l^{-1}) \quad (71')$$

$$G (\text{moléc } (100 \text{ eV})^{-1}) = (z \times \Delta C (\text{mol } l^{-1}) \times N \times 100) / D (\text{eV } l^{-1}) \quad (71'')$$

Théoriquement, en tenant compte de toutes les espèces réductrices présentes dans le milieu après le dépôt d'énergie, ce rendement est de $G = 6,4 \times 10^{-7} \text{ mol } J^{-1}$ (ou 6,2 réductions élémentaires $(100 \text{ eV})^{-1}$ d'énergie déposée). Cependant, dans le cas du nickel, en raison des réactions de réoxydation des valences intermédiaires et des oligomères du nickel durant les premiers stades de croissance, le rendement est beaucoup plus faible et il est d'environ $G = 10^{-7} \text{ moles } J^{-1}$ ou 1 réduction $(100 \text{ eV})^{-1}$ [25, 89].

La dose d'irradiation à appliquer est la quantité d'énergie nécessaire pour réduire la totalité du précurseur métallique qui est sous forme ionique. En supposant que le rendement est de $G = 10^{-7} \text{ moles } J$, la dose devrait être de 40 kGy (4 Mrad).

La méthode consiste à réduire par irradiation γ en présence d'eau les complexes de nickel précédemment ancrés sur l'alumine. Puisque la concentration du support est plutôt grande, l'énergie du rayonnement est également en partie absorbée par les électrons de l'alumine [90]. Des paires d'électron-trou sont ainsi formées dans le solide :



Elles migrent à la surface et réagissent avec l'eau pour donner ainsi e^-_{aq} et OH^\bullet [101] :



Par la suite, l'alumine devient plus acide et son pH diminue. Il y a une création de nouveaux sites actifs (sites de Lewis) à la surface, en particulier sur les ions aluminium.

Les espèces produites par radiolyse de l'eau ou à la surface de l'alumine interagissent avec des ions métalliques se trouvant à proximité.

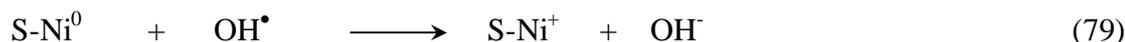
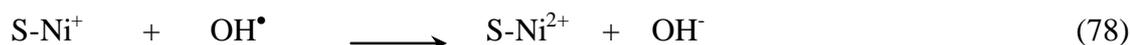
Les ions de nickel sont réduits par les espèces radiolytiques, principalement par $e^-(\alpha-Al_2O_3)$ ou par l'électron solvaté.



En milieu basique, une partie des atomes H^\bullet produits lors de la radiolyse de l'eau donne également e^-_{aq} :



Les radicaux OH^\bullet sont très oxydants. Ils peuvent oxyder Ni^+ et corroder les atomes et oligomères du métal naissant [25] :



C'est pourquoi la solution est additionnée d'un alcool ou bien du formiate de nickel. Les ions de nickel sont complexés et réduits en Ni^+ , puis en Ni^0 par les radicaux CO_2^\bullet ou $(CH_3)_2C^\bullet OH$, formés par les réactions (5) et (8) [24, 25] :



Les ions Ni^+ , complexés ou pas, peuvent également se dismuter :



Intervient ensuite la dimérisation des atomes de Ni (54), l'association avec les ions chargés de nickel (55) et les réactions de coalescence (56) qui mènent finalement à l'agrégation:



III- PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE NI/ α -Al₂O₃

III-1- Détermination par DRX des phases après l'étape d'imprégnation

À la fin de l'étape d'imprégnation, les échantillons sont séchés à température modérée. Les conditions de préparation des échantillons et les résultats des phases identifiées par DRX sont résumés dans le **Tableau III-1**.

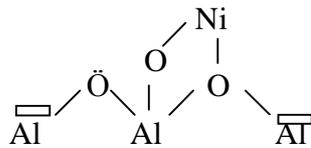
Tableau III-1 : DRX des phases identifiées après l'étape d'imprégnation

Ech N° :	Charge en Ni (%)	Concentration initiale (mol l ⁻¹)	Phases identifiées
N 3	3		Ni ₂ Al ₁₈ O ₂₉
N7	7	2 × 10 ⁻²	NiAl ₃₂ O ₄₉ ; Ni ₂ Al ₁₈ O ₂₉
N10	10		NiAl ₃₂ O ₄₉ ; Ni ₂ Al ₁₈ O ₂₉
N53		3,5 × 10 ⁻²	NiAl ₃₂ O ₄₉ ; Ni ₂ Al ₁₈ O ₂₉
N52	5	2 × 10 ⁻²	Ni ₂ Al ₁₈ O ₂₉
N51		3,5 × 10 ⁻³	Ni ₂ Al ₁₈ O ₂₉

La diffraction des rayons X des échantillons indique, pour des concentrations et charges faibles en nickel, outre la phase α - Al₂O₃, la présence d'une nouvelle phase Ni₂Al₁₈O₂₉. Pour des concentrations et charges élevées en nickel, en plus de la phase α -Al₂O₃

et $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$, on observe la présence d'une deuxième nouvelle phase $\text{NiAl}_{32}\text{O}_{49}$ (**Fig. III-9**, **Tableau III-1**).

Ces phases ont une structure lamellaire avec un axe d'ordre 2. La phase spinelle NiAl_2O_4 , observée généralement après calcination [77], n'a pas été détectée dans nos échantillons. Ces résultats montrent que les ions de nickel sont adsorbés primitivement sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous forme de NiO. En effet, à la surface de l'alumine, les ions Al occupent des sites acides de Lewis et les ions oxygène occupent des sites basiques de Lewis [82].



En conséquence, à la surface de l'alumine se produit la formation des phases avec deux rapports différents entre NiO et Al_2O_3 de: $(\text{NiO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{16}$ et $(\text{NiO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_9$. Ce type de phases contenant en même temps NiO et Al_2O_3 en interaction forte est connu pour favoriser particulièrement la dispersion du nickel, les performances et la stabilité du catalyseur pendant son utilisation, même à température élevée [55].

Il est connu [91] que les différences principales dans la réduction des catalyseurs de nickel résultent des interactions de l'oxyde de nickel avec la surface de supports réactifs tels que SiO_2 et Al_2O_3 , en particulier quand la formation du composé se produit après traitement à haute température. Ainsi, les différentes espèces de silicate et d'aluminate de nickel sont sensiblement plus difficiles à réduire que NiO lui-même [92].

La plupart des publications au sujet de NiO/ Al_2O_3 se sont focalisées sur la formation où NiAl_2O_4 est favorisé [93, 94, 95]. Lo Jacono et al. [96] ont employé l'analyse de rayons X, la réflectivité spectroscopique et les mesures magnétiques pour étudier l'imprégnation des ions de nickel sur alumine et ont montré l'existence de NiO et d'une forme spinelle de surface dans laquelle des ions Ni^{2+} sont distribués dans des sites tétraédriques et octaédriques. Ross et al. ont démontré des effets semblables pour des catalyseurs NiO coprécipités [97] Ces auteurs suggèrent que NiO libre est plus facilement réduit pour former de grosses cristallites de de nickel, étant donné que les sites de type NiAl_2O_4 sont difficilement réduits bien qu'ils favorisent la stabilité et empêchent le phénomène d'agglomération.

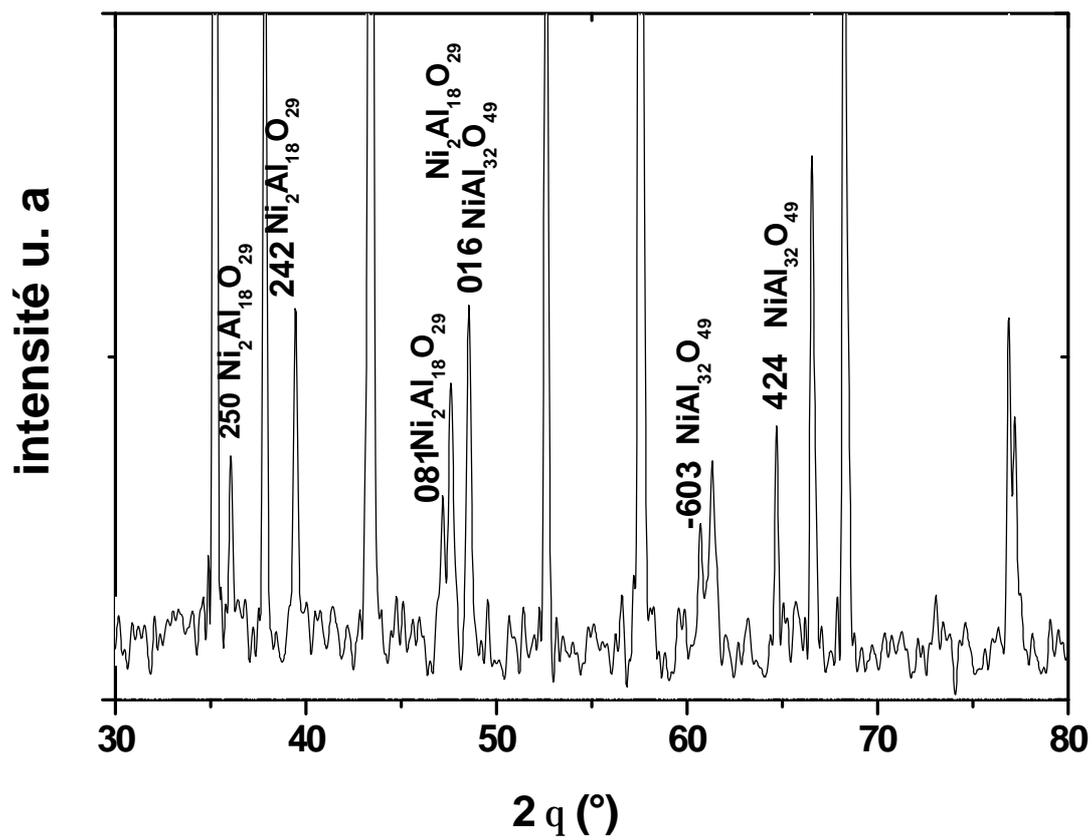


Fig. III-9 : Spectre DRX d'un échantillon Ni/ α -Al₂O₃ (5 % de charge en Ni, 2×10^{-2} mol.l⁻¹). après imprégnation et avant irradiation.

III-2- Détermination par DRX des phases après l'étape de réduction

Le **Tableau III-2** récapitule les résultats obtenus par DRX sur la nature des phases observées pour différents échantillons après irradiation. Le spectre XRD (**Fig. III-10a**) de l'échantillon A3 de charge 3 % en Ni présente, en plus des pics caractéristiques de l'alumine, un autre pic faiblement intense situé à $2\theta = 43,18^\circ$ qui correspond à la phase NiO. Pour cette charge, on n'a observé aucun pic de nickel Ni⁰. Pour des concentrations plus élevées en nickel (5 % et 10 %), nous observons la présence de la phase Ni⁰ en plus des phases Al₂O₃ et NiO (**Fig.III-10b**). Remarquons que les mesures de DRX sont effectuées à l'air et que l'oxydation superficielle des nanoparticules de Ni⁰ aurait également comme conséquence la formation de NiO.

Tableau III-2 : DRX des phases identifiées après l'étape de réduction.

Concentration (mol l⁻¹)	$3,8 \times 10^{-3}$	2×10^{-2}	$3,4 \times 10^{-2}$	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}
Charge (%)	10	10	10	3	5	10
Dose (kGy)	56	56	56	100	100	100
Phases	NiO, α -Al ₂ O ₃	NiO, Ni, α -Al ₂ O ₃	NiO, Ni, α -Al ₂ O ₃	NiO, α -Al ₂ O ₃	NiO, Ni, α -Al ₂ O ₃	NiO, Ni, α -Al ₂ O ₃

Bien que ces données résultent d'échantillons secs, nous pouvons dire que dans les échantillons irradiés en solution à faible charge, les atomes de Ni ont été principalement liés à Al-O⁻. Leur dispersion plus élevée favorise également l'oxydation des atomes extérieurs dans les nanoparticules, ce qui explique l'intensité relative élevée de NiO. Mais aux fortes charges, plus d'atomes de Ni sont inclus dans les nanoparticules sous forme Ni-Ni, probablement parce que les sites occupés de l' α -alumine hydratée étaient tous saturés et la coalescence des atomes a été favorisée. L'oxydation/passivation diminue lorsque la charge croît vraisemblablement lorsque, la dimension des agrégats augmente et le rapport surface/volume diminue.

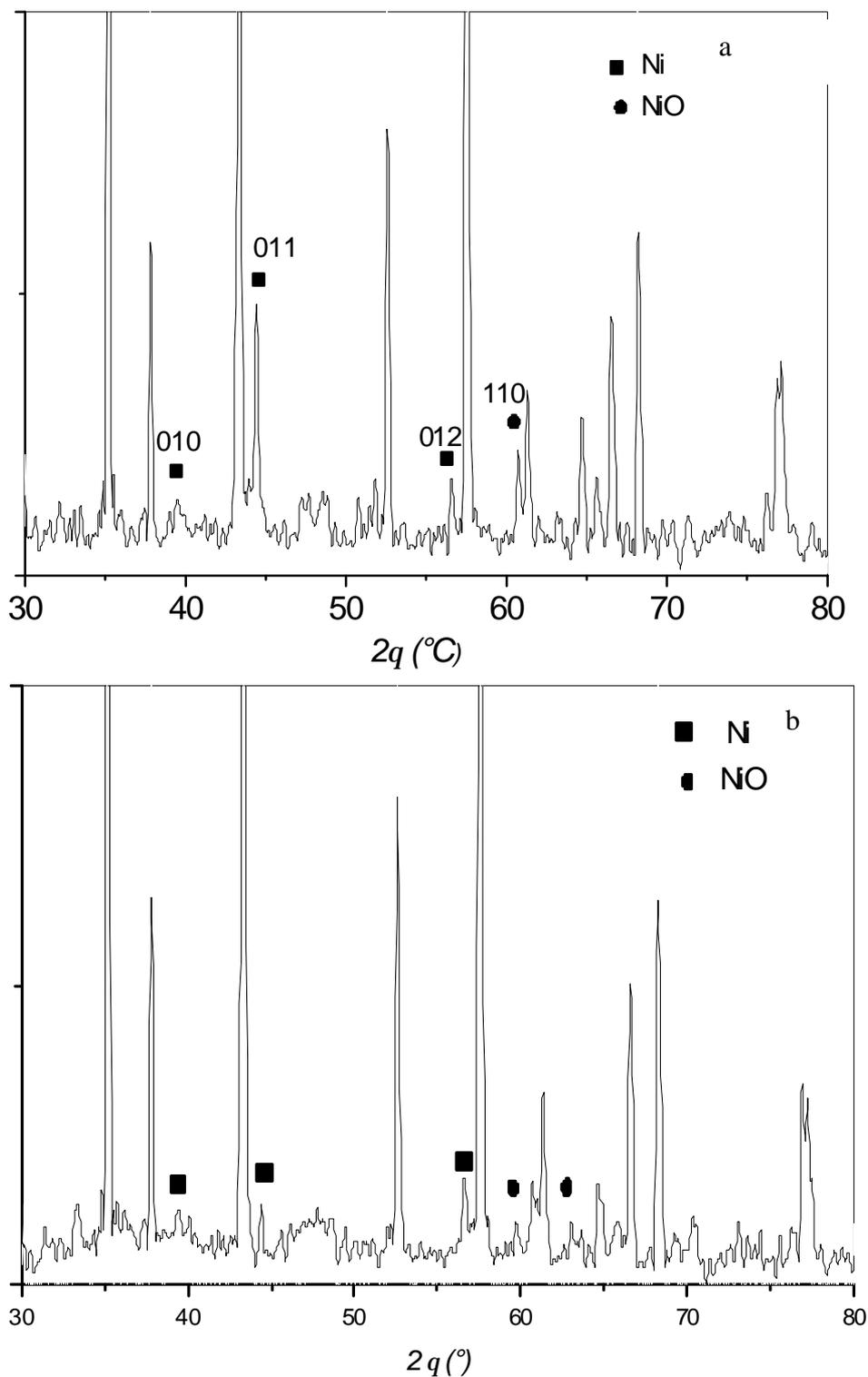


Fig. III-10 : Spectres DRX de l'échantillon (a) : N3 irradié (3 % de charge en Ni, $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, dose d'irradiation 100 kGy). (b) : N5 irradié (5 % de charge en Ni, $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, dose d'irradiation 100 kGy)

III-3- Micrographie et analyse X

Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse de rayons X a été employé pour l'observation de la morphologie des échantillons.

Dans le premier cas où le pH du milieu est ajusté par l'addition de soude, l'image montre une ségrégation des phases Ni(OH)_2 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, par suite de la précipitation d'hydroxyde de Ni. La taille moyenne des grains d'alumine est environ $5 \mu\text{m}$ (**Fig. III-11**).

Quand le pH est ajusté avec une solution d'ammoniac ($\text{pH} = 11,3$), les particules finement dispersées de nickel sont fixées sur les grains de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, avec une taille plus faible que la limite de la résolution (environ 100 nm) (**Fig. III-12**). Dans le dernier cas en effet, les ions de nickel sont individuellement fixés, sont réduits *in situ*, et fusionnent à un degré assez faible. Les conditions sont ainsi favorables à une dispersion élevée et durable.

IV- PROPRIETES ELECTRONIQUES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE NI/AL₂O₃

Les spectres XPS du nickel, de l'aluminium et de l'oxygène de l'échantillon irradié A3 (3 % en charge) sont représentés sur la **Fig. III-13**. Les données correspondantes sont récapitulées sur les **Tableaux III-3, III-4 et III-5**.

Tableau III-3 : Données XPS pour Ni_{2p} de l'échantillon A3 ($\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 3 \%$), $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, dose = 100 kGy , débit de dose = 25 kGy h^{-1} .

	Ni (A3 après irradiation)		NiO (A3 après traitement sous H_2)		NiO Pure [98]	
	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
E_b	872,8	854,9	873,6	855,5	872,5	854,0
DE_s	6,4	6	5,6	5,8	6,8	6,5
g_i	1,0	0,7	1,1	0,8	1,3	0,9
DE_{2p}	17,9		18,1		18,4	

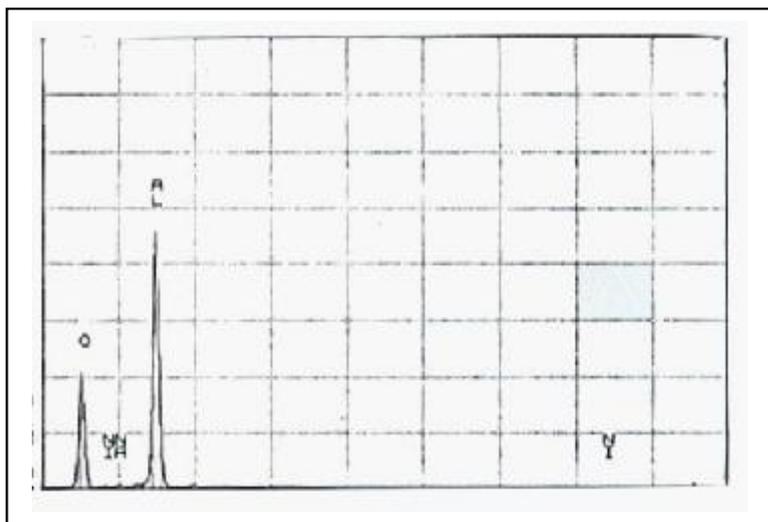
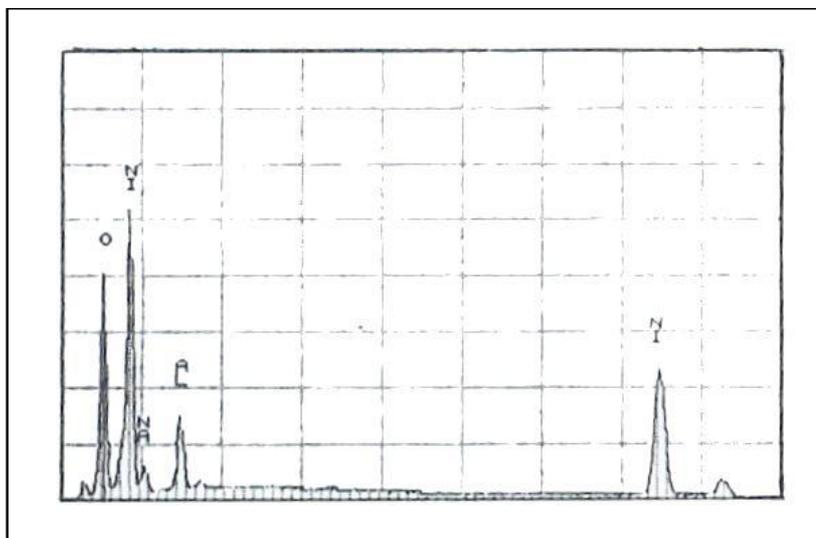
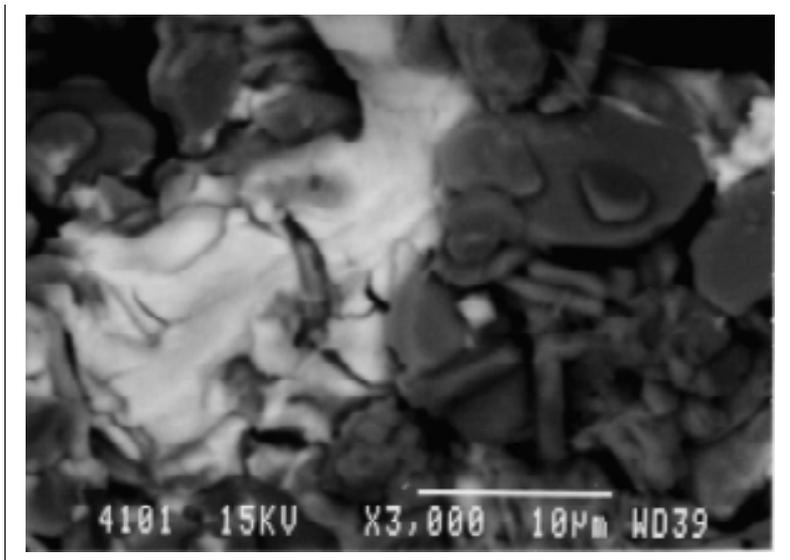


Fig. III-11 : Dépôt radiolytique de Ni sur α -Al₂O₃. Précurseur basifié avec NaOH :
(a) Micrographie MEB, (b) et (c) analyses X (phases blanche et noire pour b et c respectivement)

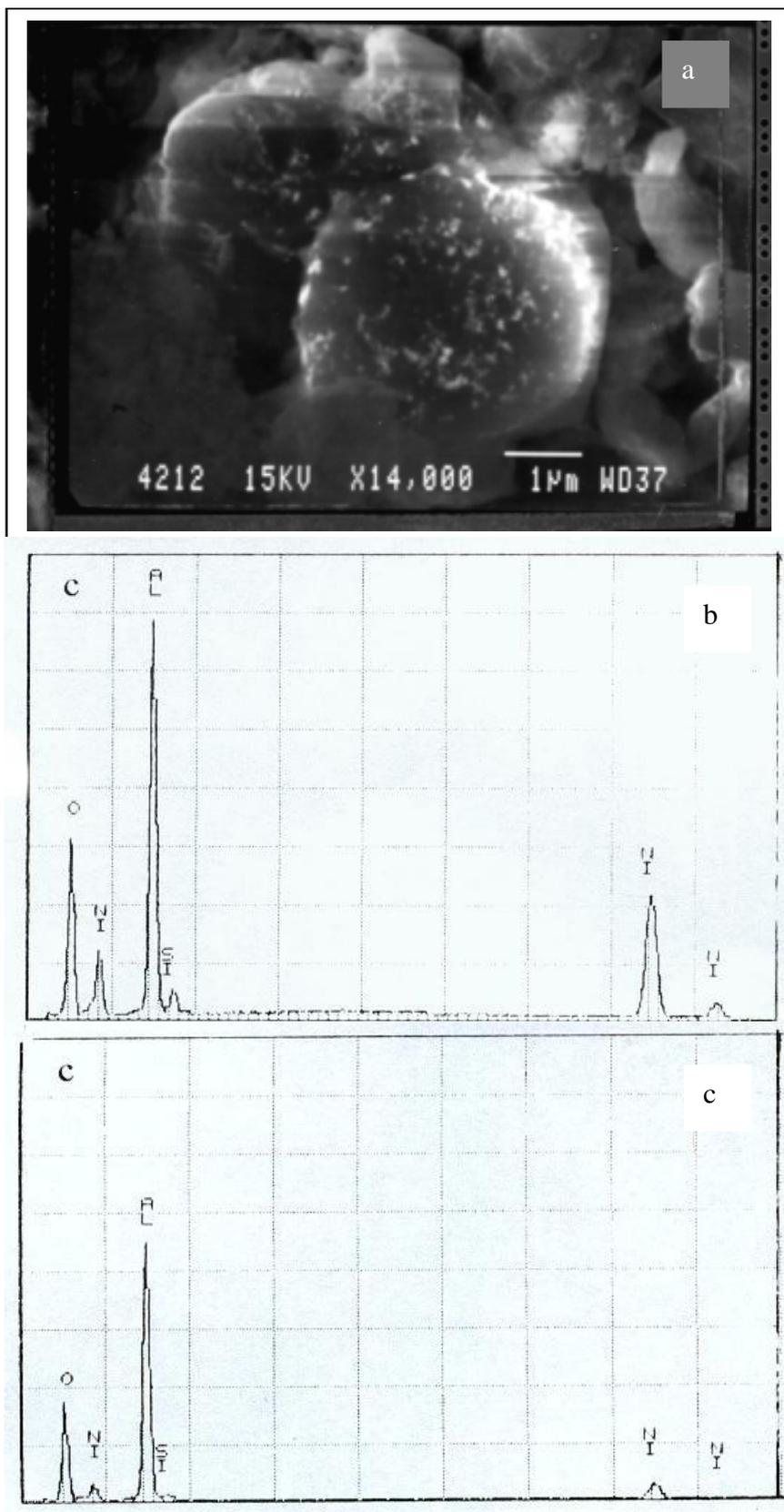


Fig. III-12 : Nanoparticules radiolytiques de Ni sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Précurseur basifié avec NH_4OH : (a) Micrographie MEB, (b) et (c) analyses X (phase blanche pour les grains de nickel et phase noire pour le support respectivement)

E_b est l'énergie de liaison; ΔE_s est la séparation entre les pics satellite et primaire; γ_i est le rapport des intensités des pics satellite et primaire ; ΔE_{2p} est la différence entre $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$

Tableau III-4 : Données XPS de Al_{2p} . (Ni/ α - Al_2O_3 = 3 %)

Al_{2p}	Al (A3 après irradiation)	Al (A3 après traitement sous H_2)	Al (Al^0) [99]	Al (Al_2O_3)[99]
E_b	73,95	73,95	72,9	75,5
ΔE_s	6,3	6,3	6,35	-

Tableau III-5 : Données XPS de O_{1s} . (Ni/ α - Al_2O_3 = 3 % wt)

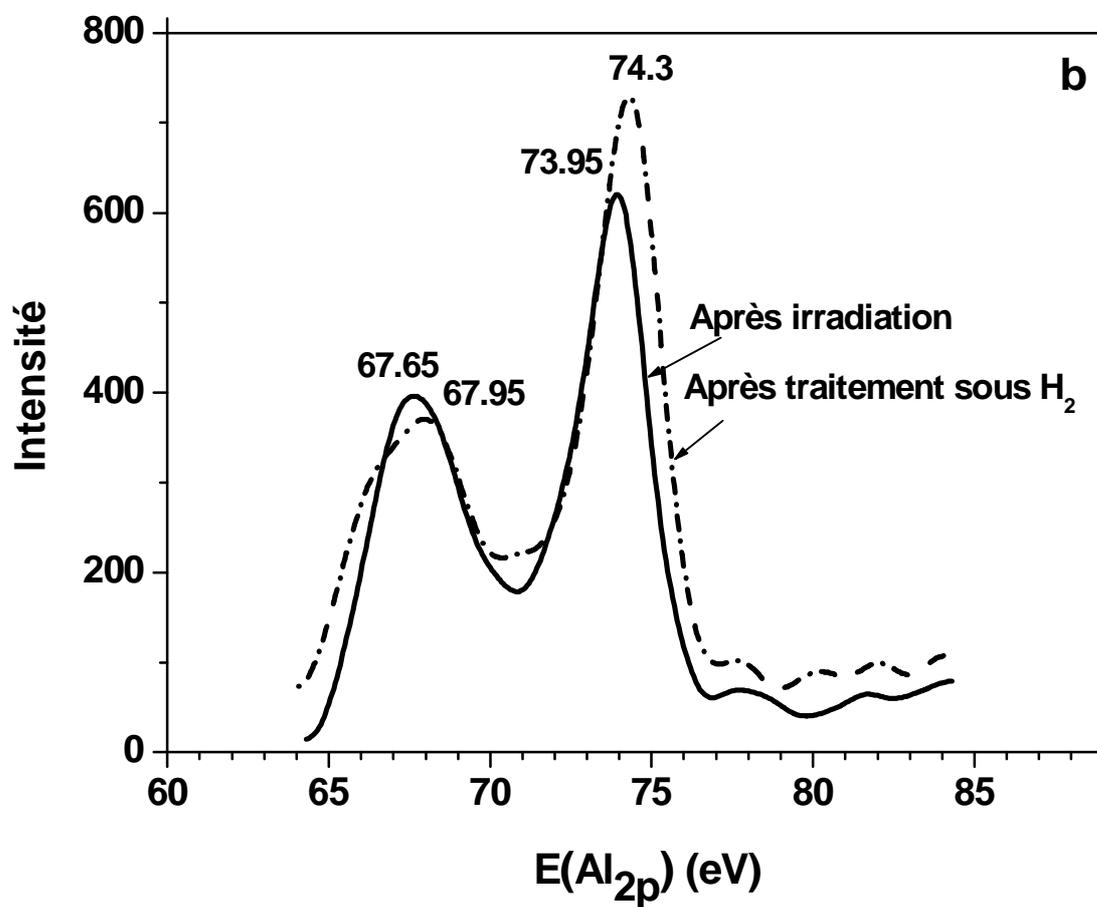
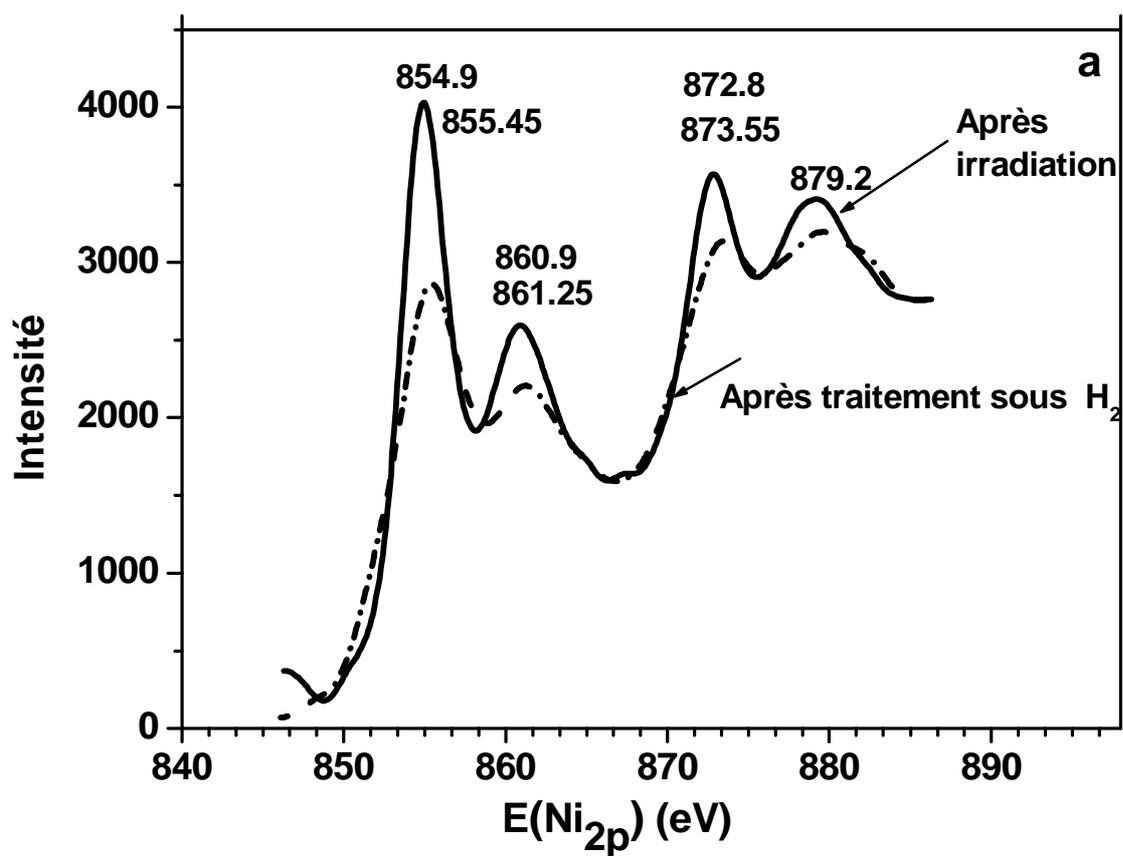
O_{1s}	O (A3 après irradiation)	O (A3 après traitement sous H_2)	O(NiO/SiO ₂) []	O_{1s} [99]
E_b	531,1	531,5	532,6	531,0 – 531,8

Les énergies de liaison des niveau de Ni_{2p} sont légèrement plus hautes dans A3 irradié que pour Ni^{2+} dans NiO pur (854,9 eV par comparaison à 854,0 eV). Les paramètres de XPS (ΔE_s et $\Delta E_{(2p_{1/2} - 2p_{3/2})}$) sont inférieurs.

Ces résultats prouvent que, en dépit de la dose élevée d'irradiation, le nickel sur la surface de l'échantillon A3 est toujours essentiellement sous forme de Ni^{2+} . La liaison dans NiO est moins covalente que dans NiO pur. Cependant, les valeurs plus basses des paramètres de XPS indiquent que le transfert d'électron à partir des atomes qui environnent le Ni est plus facile. Ce fait peut être dû à l'interaction nickel/support.

Quand on compare les énergies de liaison de Ni_{2p} à celles rapportées dans la littérature [80,98], il semble que le nickel dans l'échantillon A3 irradié est dans un état intermédiaire entre NiO pur et nickel supporté des catalyseurs classiques (réduits sous H_2).

En fait, ces caractéristiques indiquent un état quasi-atomique du nickel. C'est en accord avec un degré élevé de dispersion du nickel dans les échantillons irradiés qui est en partie oxydé de nouveau au contact avec l'air.



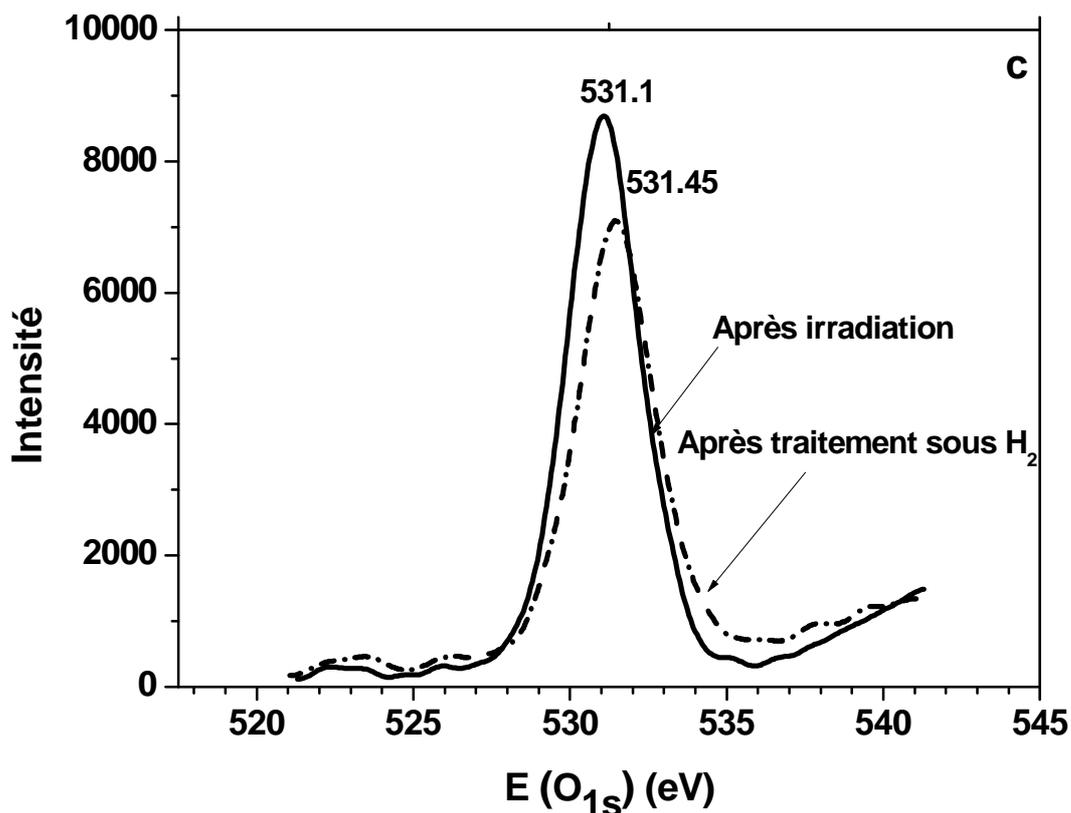


Fig. III-14 : Spectres XPS de A3 (Ni/ α -Al₂O₃, charge de 3 %) après irradiation et après traitement sous H₂. (a) Ni_{2p}, (b) Al_{2p}, (c) O_{1s}.

L'énergie de liaison de l'aluminium Al_{2p} (73,9 eV) suggère que l'aluminium est partiellement réduit aussi. Il est à un état intermédiaire de valence entre l'état trivalent (Al³⁺ dans Al₂O₃) et un état de valence zéro (le volume d'Al⁰ / Al) [99].

Après traitement sous H₂, l'énergie de liaison de Ni_{2p} est plus grande que celle de l'échantillon non traité. Elle a un caractère plus ionique. ΔE_{2p} et γ convergent vers les caractéristiques du Ni dans NiO pur. L'énergie de liaison d'Al_{2p} diminue et tend vers celle de l'aluminium dans Al₂O₃. L'intensité du pic d'oxygène diminue quand sa valeur augmente, indiquant un état plus réduit de l'échantillon. Ces valeurs indiquent que le nickel est dans un état quasi-atomique, qui favorise sa dispersion élevée.

V- PROPRIETES CATALYTIQUES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/Al₂O₃

V-1- Chimisorption et TPD d'hydrogène

Les échantillons irradiés n'adsorbent pas l'hydrogène à température ambiante. Ceci signifie que les sites de surface, capables d'adsorber l'hydrogène, sont déjà saturés par H₂ à la fin de la préparation ou sont empoisonnés par l'oxygène après contact avec de l'air.

Le profil TPD sous Ar d'un échantillon Ni/Al₂O₃ irradié (A3) présente un seul pic à haute température situé à 450 °C (**Fig. III-15**). Cette température correspond à la désorption de l'hydrogène fortement lié [100]. La quantité d'hydrogène désorbé calculée à partir de l'intégration de la courbe de TPD est de 65 μmol g_(Ni)⁻¹. Ce phénomène est attribué à l'hydrogène produit et adsorbé pendant la synthèse radiolytique de l'échantillon et qui n'a pas été perdu pendant le séchage.

En fait, la réduction radiolytique des ions Ni²⁺ est en compétition avec la corrosion du nickel Ni⁰ naissant qui évolue avec une production élevée de H₂. En outre, il a été montré que l'irradiation des oxydes hydratés produit également de l'hydrogène gazeux [101]. Le pic à 450 °C est attribué à la désorption en surface d'espèce hydrique en interaction avec les ions non réduits de nickel et le support. L'intercalation d'hydrogène dans les oxydes de Mo ou de V est bien établie [102, 103]. La formation de H_xNi_yMg_{1-y}O a été récemment observée [103].

En revanche, les échantillons thermiquement traités à 300 °C sous H₂ adsorbent l'hydrogène à la température ambiante. Par exemple, l'échantillon A3, adsorbe 9 μmol g_(Ni)⁻¹ (260 μmol g_(cat)⁻¹) et il désorbe 22 μmol g_(Ni)⁻¹ (664 μmol g_(cat)⁻¹). Pour 100 mg d'échantillon, cela représente 2,6 × 10⁻⁵ mol et 6,6 × 10⁻⁵ mol, respectivement, à comparer avec 5,1 × 10⁻⁵ mol de nickel. Si 1 molécule de H₂ est adsorbée sur 2 atomes de Ni, on voit que tous les nickel sont réduits et accessibles, donc dans un état de dispersion extrême (D ≈ 100 %). L'échantillon A7 adsorbe 19 μmol g_(cat)⁻¹, pour 50 mg alors que la quantité de nickel est de 1280 μmol g_(cat)⁻¹ de nickel. La dispersion est donc de D ≈ 3 %. Les clusters de nickel sont donc plus gros que dans l'échantillon A3 de charge plus faible.

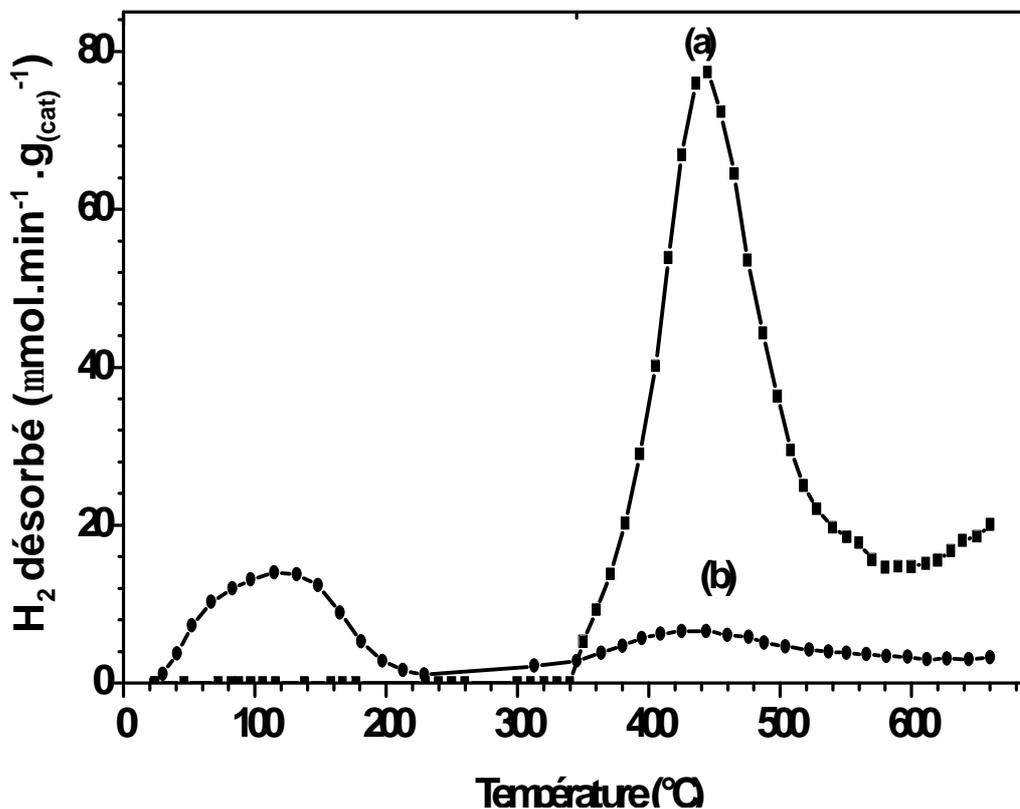


Fig. III-15 : TPD d'hydrogène de l'échantillon (A3) ;
 (a) : après irradiation, (b) après traitement sous H₂.

Le profil de TPD (**Fig. III-15b**), obtenu après traitement thermique, montre l'apparition d'un nouveau pic à basse température situé à 100 °C, en plus d'un pic à haute température d'intensité faible situé à 450 °C. Le pic situé à 100 °C est attribué aux molécules d'hydrogène faiblement liées à la phase métallique, par rapport au pic situé à 450°C. Ces molécules peuvent résulter des sites superficiels oxydés produits par contamination atmosphérique et ils sont libérés par chauffage pour adsorber ensuite l'hydrogène.

Les sites superficiels oxydés peuvent également être dus à l'espèce de nickel non réduite pendant l'irradiation. Quant à la diminution de l'intensité du pic situé à 450 °C (**Fig. III-15b**), comparée à l'échantillon thermiquement non traité (**Fig. III-15a**), elle correspond à la quantité de H₂ désorbé pendant le traitement à 300 °C. En d'autres termes, le traitement thermique réduit l'échantillon irradié et fait désorber les molécules de H₂ produites et adsorbées pendant la synthèse radiolytique à la surface.

Le profil de TPD de A3 irradié est en bon accord avec le comportement des catalyseurs classiques de nickel supporté. Ces catalyseurs, réduits par l'hydrogène gazeux, donnent des profils de TPD comportant deux pics ou plus de réduction en raison de la

formation de plusieurs sites actifs [104,105]. Cependant, les quantités d'hydrogène adsorbé et désorbé montrent que le nombre de sites accessibles dans les catalyseurs radiolytiques est plus important, et ceci est dû à la dispersion élevée du nickel. En effet, l'échantillon A3, contenant en tout $5,1 \times 10^{-5}$ mole de nickel pour 100 mg d'alumine désorbe $6,7 \times 10^{-5}$ mole de H_2 . Ceci montre que le nickel est dans un état quasi-atomique.

V-2- Réduction en température programmée d'hydrogène : TPR

Pour les catalyseurs de nickel supportés, la réduction des ions de nickel est difficile, et l'équilibre entre l'oxyde de Ni et H_2 change selon l'interaction entre le Ni et le support. Par conséquent l'interaction Ni-support peut être caractérisée par la réductibilité du nickel. Des études sur des catalyseurs réduits par l'hydrogène [55, 77, 106] ont indiqué que le nickel supporté sur l'alumine n'est pas complètement réduit à l'état métallique en raison de l'interaction forte oxyde-support. Cette réduction dépend de la charge en métal et de la température de calcination. Ceci a été attribué à la formation de l'aluminate spinelle de nickel, ou des ions de nickel dans les sites tétraédriques et octaédriques de l'alumine, ou à une modification des propriétés électroniques de l'oxyde de nickel dues à la réduction de l'alumine. Zielinski [107] a étudié l'effet de la morphologie de l'oxyde de nickel sur des catalyseurs d'alumine. L'oxyde de nickel existe sur le support dans deux états : oxyde de nickel libre et sous forme aluminate de nickel stoechiométrique et/ou non stoechiométrique fixe. Le processus de réduction donne une structure bi dispersée de grosses et petites cristallites de nickel sur le support. Les petites et grosses particules d'oxyde de nickel sont facilement réduites.

En général, l'interaction entre l'oxyde métallique et le support peut être classée en trois catégories: (a) interaction très faible dans laquelle le support agit seulement en tant qu'un agent dispersif, (b) la formation de solution solide, et (c) interaction forte ou formation de composés à la surface.

Les interactions support-métal affectent sensiblement les propriétés de surface des catalyseurs et par conséquent leurs propriétés catalytiques. Ceci résulte de la migration des ions de nickel dans des sites d'alumine de symétrie octaédrique ou tétraédrique.

Rynkowski et al.[108] ont étudié par TPR l'effet du ruthénium sur des catalyseurs de Ni/ Al_2O_3 calcinés à 400 °C. Ils ont observé pour Ni/ Al_2O_3 monométallique un pic à 577 °C

avec un épaulement au-delà de 752 °C. Le premier maximum est attribué à la réduction de la phase oxyde NiO amorphe et le second à la réduction de la phase non stoechiométrique de type spinelle Ni-Al. Des études [109] sur l'effet de la méthode de préparation (imprégnation, co-précipitation et sol-gel) par TPR des catalyseurs Ni/Al₂O₃ et de l'effet de charge en nickel ont donné des résultats similaires. Un large pic apparaît autour de 510°C et si la charge de Ni augmente, le pic commence à apparaître à environ 250 °C et l'intensité relative de ce pic augmente. En outre, ce pic est décalé vers les basses températures à mesure que la charge de nickel augmente. Le lien entre le maximum du pic à basse température et celui de l'oxyde de nickel de volume est attribué aux larges particules de l'oxyde de nickel bien dispersé par l'alumine, ne formant pas de liaisons chimiques avec la surface d'alumine. Cependant, aucun des pics de TPR à n'importe quelle charge de Ni ne ressemble à celui pour NiAl₂O₄ ($T_{m-x} = 790$ °C). Ceci indique que NiAl₂O₄ en masse n'est pas formé dans le cas des catalyseurs Ni/Al₂O₃ imprégnés. Ceci est dû probablement à la basse température de calcination utilisée ou au fait que l'aluminate de nickel en surface a une réductibilité différente que le volume.

Au-dessous de 12%, les espèces de nickel interagissent avec les sites tétraédriques de Al₂O₃, tandis qu'au-dessus de 12% de nickel, l'échantillon Al₂O₃ est saturé avec du Ni et NiO en bloc est formé. En outre, Ni(tetra) n'est pas réductible aux températures au-dessous de 400 °C.

Dans la littérature NiO a un pic de réduction autour de 385 °C, le catalyseur Ni/Al₂O₃ a un pic à 410 °C, qui indique la présence de NiO sur le catalyseur Ni/Al₂O₃. Tous les autres pics de réduction étaient au-dessus de 600 °C. Il est connu que le profil de TPR de l'oxyde de nickel pur non supporté présente un pic situé à 220 °C, celui de NiAl₂O₄ est situé vers 800 °C.

L'état de réductibilité des catalyseurs radiolytiques a été étudié par température programmée de réduction (TPR). Le profil de TPR du catalyseur Ni7 (7,5 %) est représenté sur la **Fig. III-16**. Celui-ci présente deux pics bien prononcés à basse température situés à 185 et 330 °C mettant en évidence deux espèces différentes de nickel.

Les pics à haute température n'ont pas été observés, particulièrement la phase spinelle NiAl₂O₄ (en effet les échantillons n'ont pas été calcinés) ni les phases d'aluminates observées par DRX après l'étape d'imprégnation. Ceci met en évidence le pouvoir réducteur du rayonnement car ces phases sont difficilement réduites à haute température.

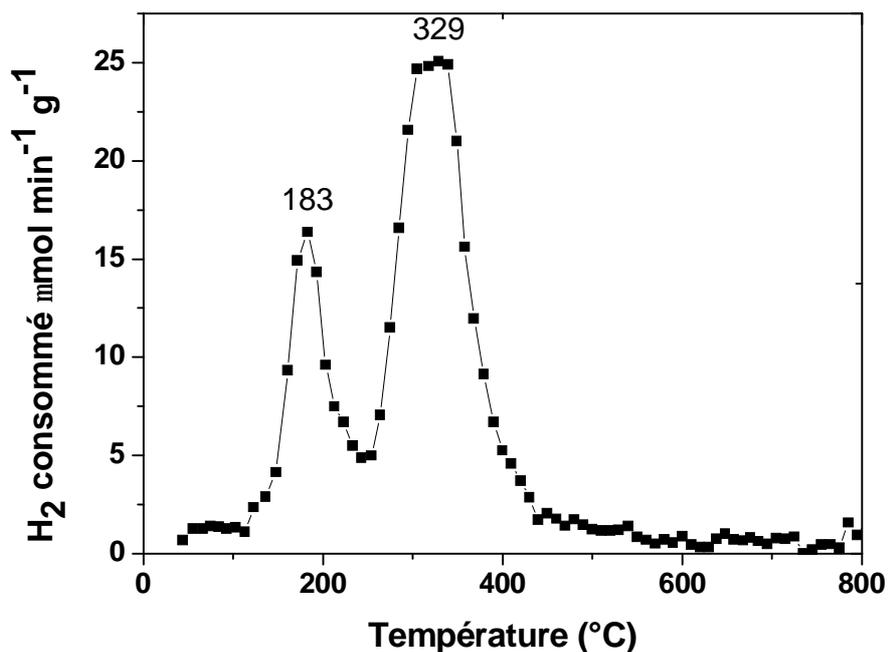


Fig. III-16 : TPR d'hydrogène de l'échantillon (A7) (Ni/Al₂O₃ 7,5 %)

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de DRX et XPS où il a été observé uniquement l'existence de nickel sous forme métallique Ni⁰ ou oxydé NiO sinon à l'état quasi-atomique.

V-3- Chimisorption de O₂

En utilisant la chimisorption d'oxygène, nous avons pu déterminer la quantité d'oxygène consommé sur le catalyseur A7 irradié et traité à H₂, qui est de 990 μmol g_(cat)⁻¹. Cette quantité est bien plus élevée que celle de l'hydrogène adsorbé (9 mmol g⁻¹) (§ IV-1) et que la quantité en équivalent (1980 mmol g⁻¹) de Ni sur l'échantillon A7 qui est de 1280 mmol g⁻¹ pour 15 mg. La quantité d'oxygène consommé concerne donc non seulement les atomes de nickel supposés tous réduits après traitement (à 2 Ni pour 1 O₂), mais aussi des sites autres que les atomes de nickel, probablement des sites d'oxyde non stoechiométriques qui avaient été réduits pendant la radiolyse ou le traitement.

V-4- Vapocraquage du méthane

V-4-a- Activité

Les performances catalytiques des échantillons irradiés Ni/ α -Al₂O₃ (A3, A5 et A10, de charge 3, 5 et 10%, respectivement) ont été testés dans la réaction de vapocraquage du méthane, en mesurant en fonction de la température la conversion de CH₄, la formation de CO, CO₂, et également de C déduit de l'équilibre stœchiométrique. Le même échantillon a été progressivement chauffé et la conversion a été mesurée à plusieurs températures. Notons que les performances du catalyseur ont été mesurées quand une certaine quantité du mélange (CH₄+H₂O) a été déjà convertie. Il est probable que l'hydrogène ainsi produit ait été employé au début de la réaction après chauffage pour compléter la réduction des ions de nickel, non encore réduits par irradiation ou réoxydés par l'oxygène de l'air.

La conversion du méthane en gaz de synthèse augmente avec la température (**Fig. III-17**). Elle atteint un palier de 80 à 90% pour une température qui dépend de la charge. Pour des charges de 5% et de 10%, la transformation commence à une température de 500 °C (50% de transformation) pour atteindre 80% à 750 °C (**Fig. III-17**). Notons que le taux de transformation global TT_G est très proche pour ces deux charges. Pour une charge de 3%, l'évolution commence à une température beaucoup plus élevée (≥ 700 °C) et à 800 °C la transformation est presque totale (**Fig. III-17 a**).

L'activité catalytique varie d'une façon brusque entre les charges 3 et 5% en précurseur métallique. Mais pour des charges supérieures, elle n'augmente plus (**Fig. III-17**). En effet, le taux de transformation global est le même pour les charges 5% et 10% en Ni pour toutes les températures. Cependant, relativement à la charge en Ni, il est clair qu'à un débit donné en méthane (1,2 dm³ h⁻¹), l'échantillon A5 est beaucoup plus efficace que A10.. L'échantillon A3 présente un comportement particulier par comparaison avec A5 et à A10 La réaction est inefficace jusqu'à 700 °C et commence soudainement à 750 °C. Puis le rapport global de transformation atteint des valeurs meilleures (90 %) que pour A5 et A10.

À 800 °C, la conversion globale du méthane est presque totale. Avec un débit de 1,2 dm³ h⁻¹ (0,05 mol h⁻¹) et un catalyseur de 100 mg à 3% en Ni, la vitesse de conversion rapportée à la masse de métal est de 270 μmol min⁻¹g_(Ni)⁻¹ (**Tableau III-6**), qui est particulièrement élevée [76]. En effet, ceci correspond à une consommation de 0,05 moles de CH₄ h⁻¹ sur seulement les 5 × 10⁻⁵ moles de Ni, c'est à dire à une fréquence de rotation (TOF) de 0,3 molécules CH₄ (atome de Ni)⁻¹ s⁻¹, qui est particulièrement élevée.

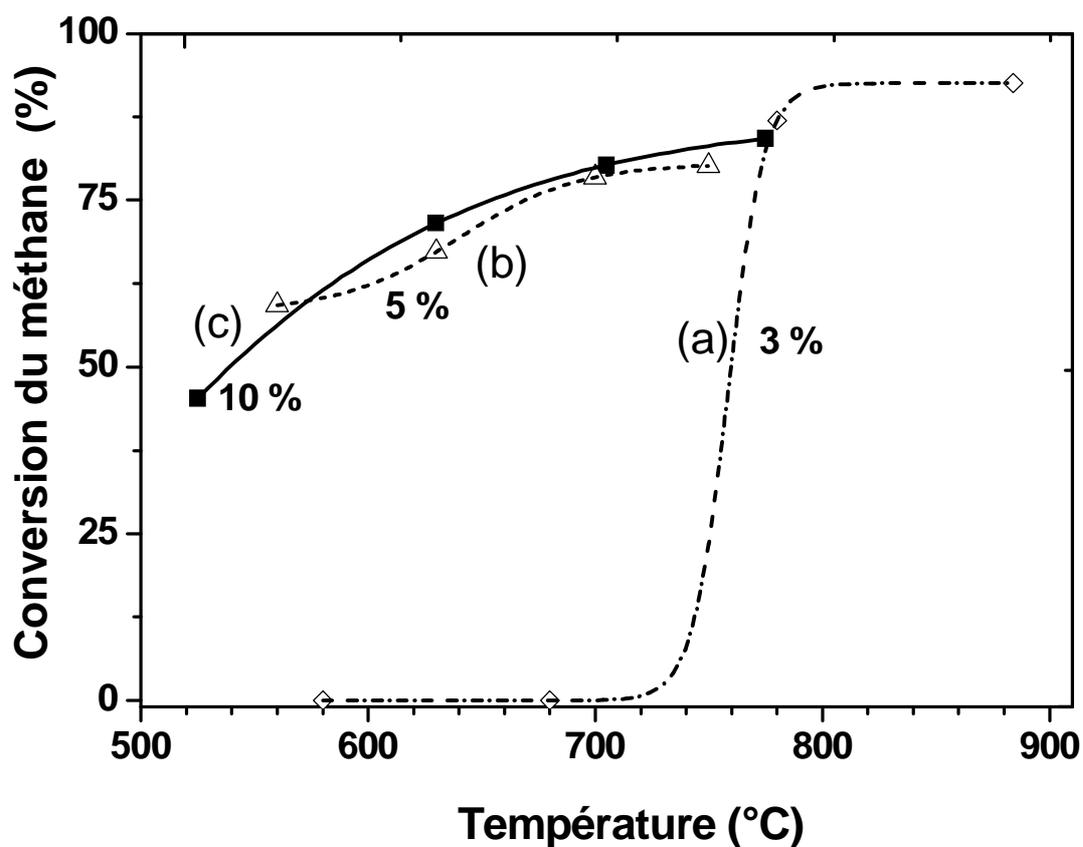


Fig. III-17 : Variation du taux global de conversion du méthane en fonction de la température pour diverses charges. Débit de méthane = 1,2 dm³ h⁻¹. Echantillon de catalyseur = 100 mg.

Tableau III-6 : Taux et vitesse de conversion de la réaction de reformage de méthane sur les nanoparticules radiolytiques de Ni// α -Al₂O₃ = (3, 5, et 10%). ([Ni²⁺] = 2 × 10⁻² mol l⁻¹, dose = 100 kGy, débit de dose = 25 kGy.h⁻¹). Débit gazeux: 1,2 dm³ h⁻¹. Echantillon de catalyseur = 100 mg

Echantillons	T(°C)	Taux de conversion globale de CH ₄ (%) TT _G	Conversion en CO (%)TTCO	Conversion en CO ₂ (%)TTCO ₂	TTC	Vitesse de conversion globale de CH ₄ (mmol.min ⁻¹ .g _(Ni) ⁻¹)
A10 (10%)	525	45,27	27,57	10,51	7,19	40,4
	630	71,59	50,11	4,08	17,3	63,9
	705	80,24	60,31	0	9	71,6
	775	84,28	68,16	1,03	19,9	75,2
					3 15,0 9	
A5 (5%)	560	59,3	35,18	18,09	6,02	105,8
	630	67,28	44,30	4,29	18,6	120,1
	700	78,47	57,02	0,85	8	140,1
	750	80,19	57,89	0,47	20,5	143,1
					9 21,8 3	
A3 (3%)	580	0	0	0	0	0
	680	0	0	0	0	0
	780	87,02	70,69	6,78	9,54	258,9
	880	92,57	75,35	0	17,2	275,5
				2		

V-4-b- Sélectivité

La variation en fonction de la température des sélectivités relatives dans le mélange gazeux formé, en CO ($X_{CO} = CO / CO + CO_2$) et CO₂ ($Y_{CO_2} = CO_2 / CO + CO_2$) est présentée sur la **Fig. III-18**. La sélectivité relative en CO augmente avec la température, contrairement à la sélectivité relative en CO₂ qui diminue. A température supérieure à 750 °C, où l'échantillon A3 devient actif, la valeur de X_{CO} atteint jusqu'à 90 %. À 800 °C, la sélectivité en CO est la même pour les trois échantillons A3, A5 et A10 et atteint l'optimum de 100 % des gaz formés.

Dans le cas des catalyseurs de nickel réduits chimiquement, les mécanismes de la formation de carbone à partir d'oxyde de carbone ont été étudiés par Bartholomew [58]. La dissociation de CO mène à la formation de diverses formes de carbone, à savoir : carbone atomique adsorbé, carbone amorphe, carbone en filament, carbure de nickel en volume et carbone cristallisé et graphitisé. La formation de telles espèces dépend des conditions de fonctionnement, de la composition et de l'élaboration du catalyseur. Dans le cas du vapocraquage ou "steam reforming" des hydrocarbures sur des catalyseurs à base de nickel, trois espèces différentes de carbone ou de coke ont été observées [110],

Aux températures inférieures à 500 °C : encapsulation des hydrocarbures constitués par polymérisation lente de C_xH_y à la surface de Ni.

Aux températures supérieures à 500 °C : carbone filamenteux ou « whisker » produit par diffusion de C dans les cristallites de Ni, détachement de Ni et croissance des filaments avec Ni à la surface du support et le carbone de type pyrolytique obtenu par cracking de l'espèce C_xH_y et ainsi dépôt des précurseurs de carbone.

Dans le cas des catalyseurs radiolytiques étudiés ici, il se peut également qu'il y ait formation, outre les gaz, de carbone qui se dépose pendant la réaction catalytique. On estime cette quantité d'après le bilan stœchiométrique, entre la consommation de méthane d'une part et la formation des produits CO et CO₂ d'autre part dans chaque condition (**Tableau III-6**). Les valeurs calculées sont reportées sur la (**Fig. III-19**). On peut voir que la quantité de carbone varie dans un intervalle de 6 - 21 % et passe par un maximum en fonction de la température de réaction. Ce maximum est autour de 700 °C pour les catalyseurs A5 et A10 ou 900 °C pour A3, respectivement. La structure de ce coke n'a pas encore été étudiée. La discussion sur le mécanisme de réduction des ions Ni²⁺ sous irradiation montre que la formation des protons (en tant qu'hydroxyle surfacique acide) est induite

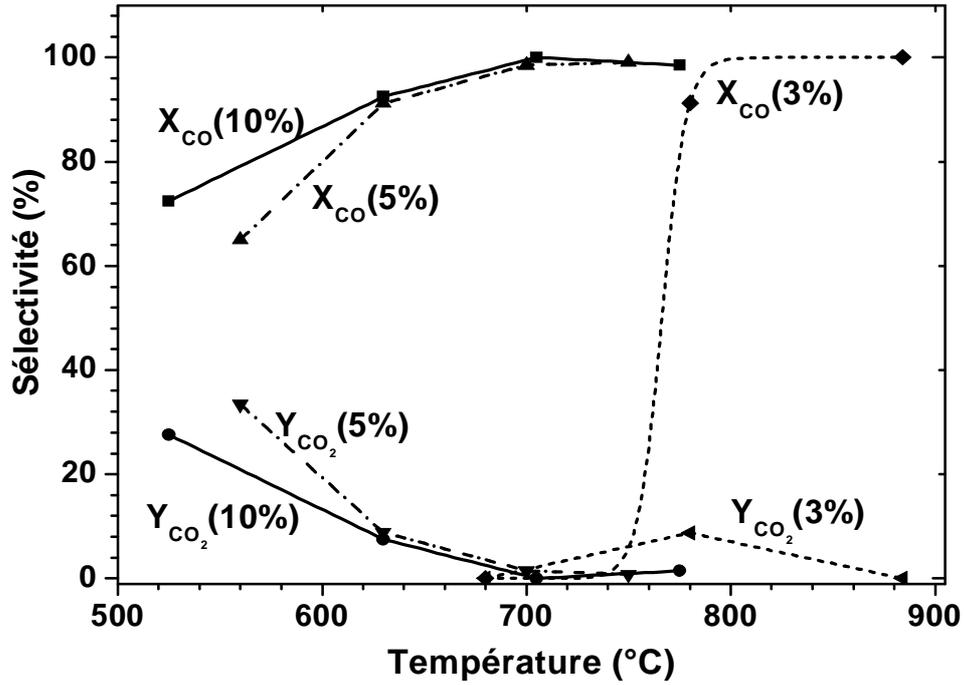


Fig. III-18 : Variation dans la formation des gaz des sélectivités relatives en CO (X_{CO}) et CO_2 (Y_{CO_2}) en fonction de la température

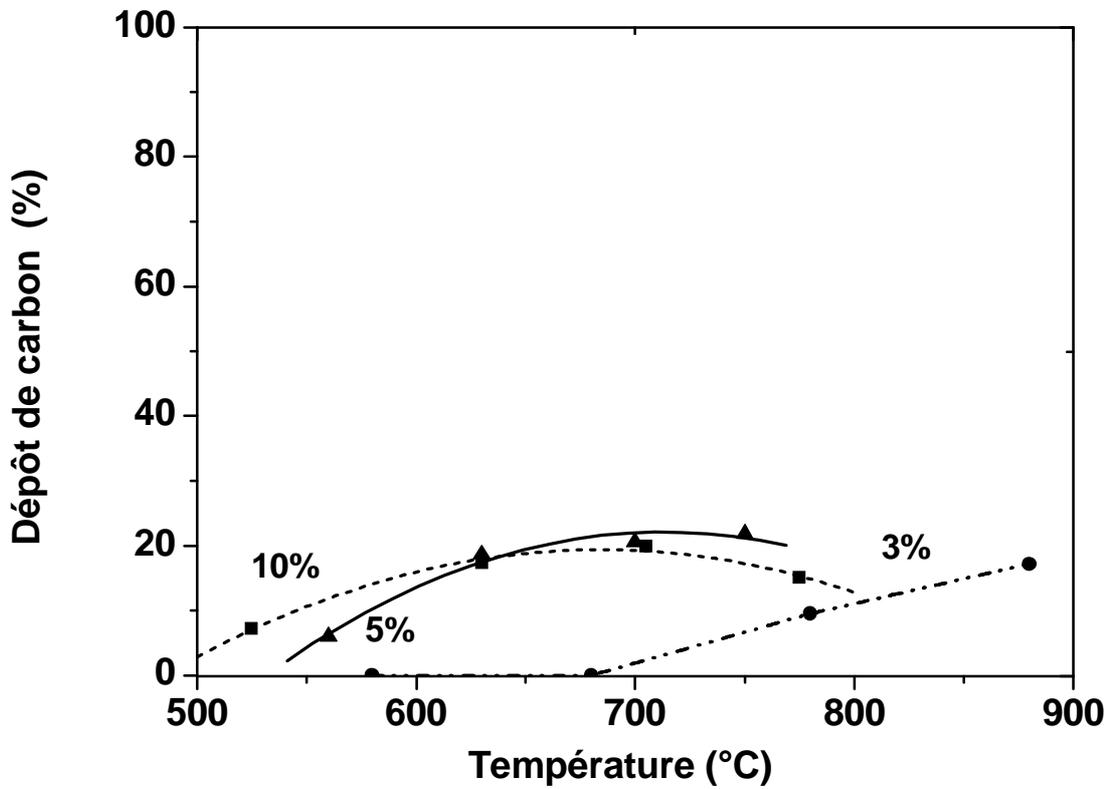


Fig. III-19 : Variation en fonction de la température du dépôt de carbone, calculé d'après le bilan, en % de la conversion globale du méthane pour A3, A5, et A10.

pendant les processus chimiques impliqués. Ceci peut induire ou augmenter l'acidité de la surface des catalyseurs. En conséquence, elle a favorisé le dépôt de coke sur les sites acides formés. Ceci c'est produit probablement sur les catalyseurs A5 et A10, qui montrent un dépôt de carbone dans une gamme de température plus basse.

À haute température, la concentration en surface des groupements hydroxyle du catalyseur peut être diminuée et, par conséquent, les espèces de carbone en surface sont probablement formées par le procédé de diffusion dans la phase de nickel. Ce serait le cas pour le catalyseur A3.

Il est remarquable que les catalyseurs A5 et A10 sont très actifs (40-60 %) et sélectifs en CO (70-80 %) à 500-600 °C (**Fig. III-17**). La sélectivité en CO dans les gaz formés est totale à 750-800 °C. Bien que les conditions utilisées ne soient pas les mêmes, des études récentes [111, 72, 73, 74] sur le reformage du méthane sur des catalyseurs classiques de Ni/alumine rapportent des conversions de 0-60% à 500-600 °C et des sélectivités en CO de 0-60 % seulement. Les propriétés catalytiques particulièrement intéressantes des catalyseurs radiolytiques peuvent être dues à deux raisons. La première est la possibilité de synthétiser par radiolyse des clusters hautement dispersés avec des tailles bien contrôlées. Dans le cas des agrégats supportés, il est possible d'obtenir l'état ultra-divisé à condition que le précurseur métallique soit précédemment dispersé d'une manière très homogène sur la surface. Cette condition est atteinte quand il est fixé par échange ionique à l'état de complexe hexamine, et la surface spécifique accessible est atteinte. La deuxième raison est la nature des sites. Dans le cas des échantillons radiolytiques, la majeure partie du nickel se trouve sous forme de NiO dans les phases dièdres. Ces phases sont connues pour favoriser la sélectivité en CO. En outre, l'irradiation du support, avec la création d'une concentration appréciable des paires électron-trous sur la surface d'oxyde, peut avoir un rôle déterminant sur les propriétés du catalyseur [112]. On sait aujourd'hui que pendant l'irradiation d'un oxyde en contact avec le soluté, il y a une séparation de charges à l'interface. Les électrons sont injectés dans la solution et les trous réagissent avec l'eau pour former OH[·] ou directement avec le formiate pour former CO₂^{·-}, également réducteur. L'alumine devient plus acide à cause de la réduction des ions métalliques et son point isoélectrique est décalé vers des valeurs plus faibles. Il y a création de nouveaux sites actifs (sites de Lewis) sur la surface, en particulier sur les ions d'aluminium. La capacité d'adsorption sur la surface de l'oxyde, et par conséquent la dissociation des molécules, dépend de son acidité [125].

L'inactivité catalytique de A3 à basse température ($< 750\text{ }^{\circ}\text{C}$), contrairement à une conversion de CH_4 et une sélectivité de CO élevée à une température au dessus de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Fig. III- 19**), est intrigante puisque l'étude d'adsorption après un traitement de $\text{H}_2/300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a montré l'existence des atomes de nickel superficiels accessibles. Cependant, les résultats de XRD et de XPS prouvent que sur ce catalyseur le nickel est essentiellement sous forme de NiO. Il semble que la réaction catalytique n'ait lieu que sur les sites de nickel de la phase métallique (Ni^0 , résultant de la réduction de H_2 à température élevée ($700\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$) de NiO en contact intime avec de l'alumine) [75].

V-5- Hydrogénation du benzène

Nous avons étudié l'activité des nanoparticules $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans la réaction d'hydrogénation du benzène en fonction de la température de réaction, de la charge en nickel et de l'effet du traitement sous H_2 . Notons que l'activité des échantillons testés dépend des conditions de réaction et de préparation.

V-5-a- Effet de la température et de la charge sur la réaction

La réaction, avec un échantillon de 100 mg de catalyseur sous un débit de gaz de 30 ml min^{-1} , commence à une température basse (**Fig. III- 19**). Notons que les échantillons $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, A5 et A7 sont actifs dès $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ alors que l'échantillon A3 n'est actif qu'au-delà de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'activité augmente avec la charge en nickel. C'est ainsi qu'à $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ la conversion en benzène est de 80 % pour l'échantillon A7 (7,5% Ni), et qu'elle est de 20 % pour A3 (3% Ni). Il est évident selon la figure que le taux de conversion pour la charge à 5% est meilleur qu'à 3%. Mais quand on passe à 7,5%, le taux de conversion est meilleur qu'à 5% seulement dans un faible intervalle de température.

Malgré le faible taux d'activité de l'échantillon A5 (5% Ni), son maximum d'activité offre de bonnes conditions de travail sur une large gamme de température. De ces résultats, on peut conclure que l'optimum de charge en nickel, offrant des conditions de travail favorables en température, serait situé entre 5 et 7,5 %. Le taux de conversion est d'autant plus important que la charge donc la quantité de nickel présente dans le catalyseur, est grande.

V-5-b- Effet du traitement par H₂

Après un premier test, les échantillons sont soumis à un traitement sous H₂. La température est augmentée par palier de 10 °C. min⁻¹ jusqu'à 350 °C pendant 45 min. Les échantillons sont ensuite testés une seconde fois dans la réaction d'hydrogénation du benzène. La **Fig. III-19b** montre le taux de conversion en benzène après prétraitement. Sur cette dernière, remarquons que les échantillon Ni/a-Al₂O₃ sont actifs dès 100 °C. Le maximum de conversion est de 70 % pour le catalyseur A7 et de 35 % pour les catalyseurs A3 et A5

Dans des conditions de réaction différentes (débit du gaz = 50 ml min⁻¹) la **Fig. III-21** montre la variation de la conversion du benzène dans un cycle de température de 75 à 225 °C puis de 225 à 75 °C ainsi que la conversion après prétraitement direct. A température décroissante le catalyseur A7 est plus actif qu'à température croissante. La conversion est de 95% et subsiste sur un large domaine de température (100-180 °C). A 75 °C la conversion est de 70 %. La courbe (c) montre une conversion de 100 % dès 150 °C et subsiste jusqu'à 200 °C.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'étude de réductibilité (TPR) des catalyseurs où il a été montré que les températures de réduction sont situées à 180 et 330 °C correspondant à deux espèces différentes de nickel. Lors du prétraitement (350 °C pendant 45 min), tout le nickel, qui était réoxydé ou non totalement réduit par radiolyse, est complètement réduit et une conversion de 100 % est obtenue, sauf que l'excès de température a peut-être fait augmenter la taille des particules en comparaison avec la conversion à 75 °C qui est faible (10%) par rapport au catalyseur ayant subi un cycle de traitement (75-225 °C) qui est de 70 %.

L'observation par MEB couplé à l'analyse X d'un tel échantillon après test catalytique montre toujours une distribution homogène et a mis en évidence la présence de nickel sans aucun autre élément supplémentaire tel le carbone.

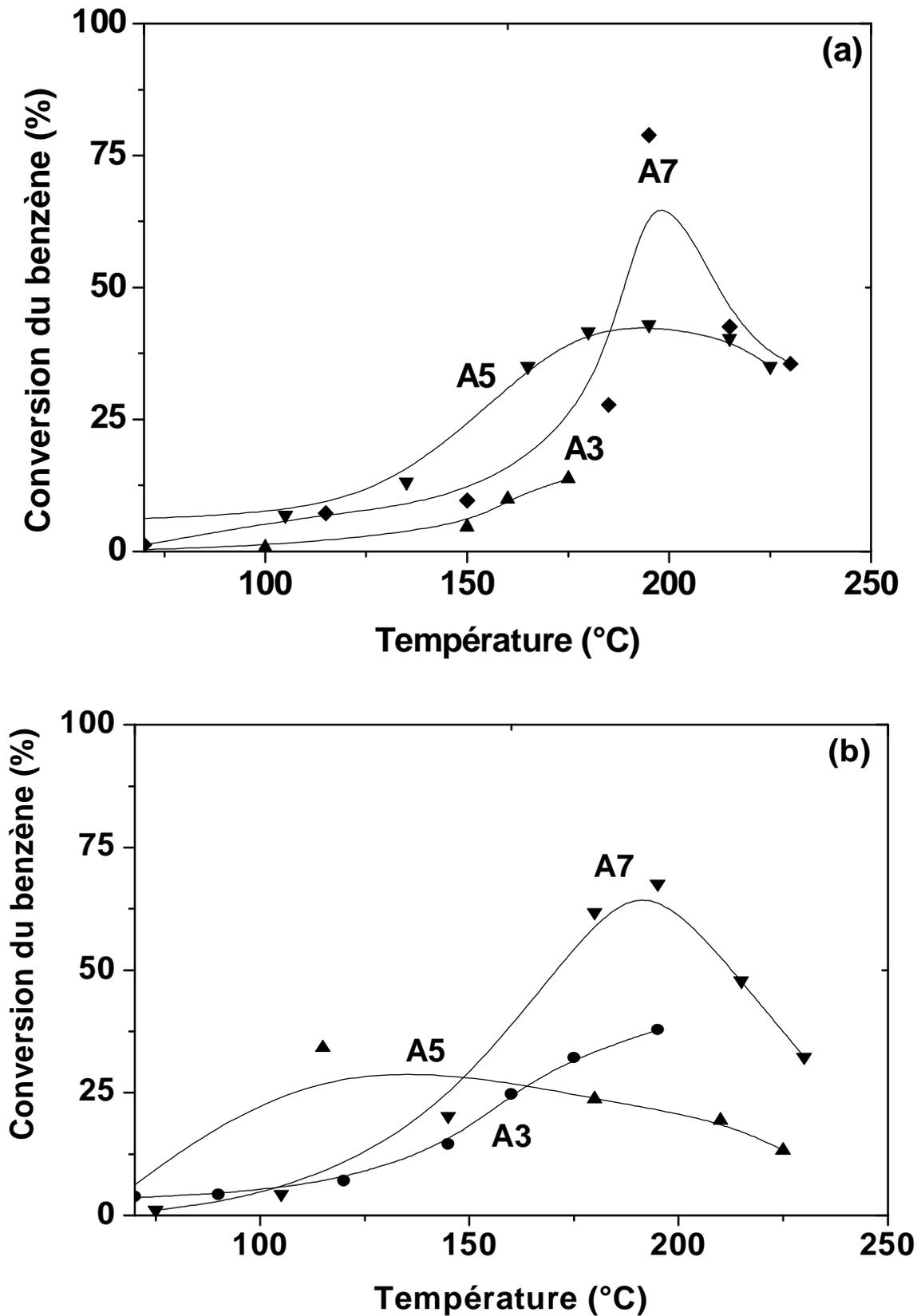


Fig. III-19 : Variation de la conversion du benzène en fonction de la température pour trois catalyseurs Ni/Al₂O₃ (charges en nickel A3 = 3%, A5 = 5% et A7 = 7,5 %) (a) frais, (b) après traitement sous H₂.

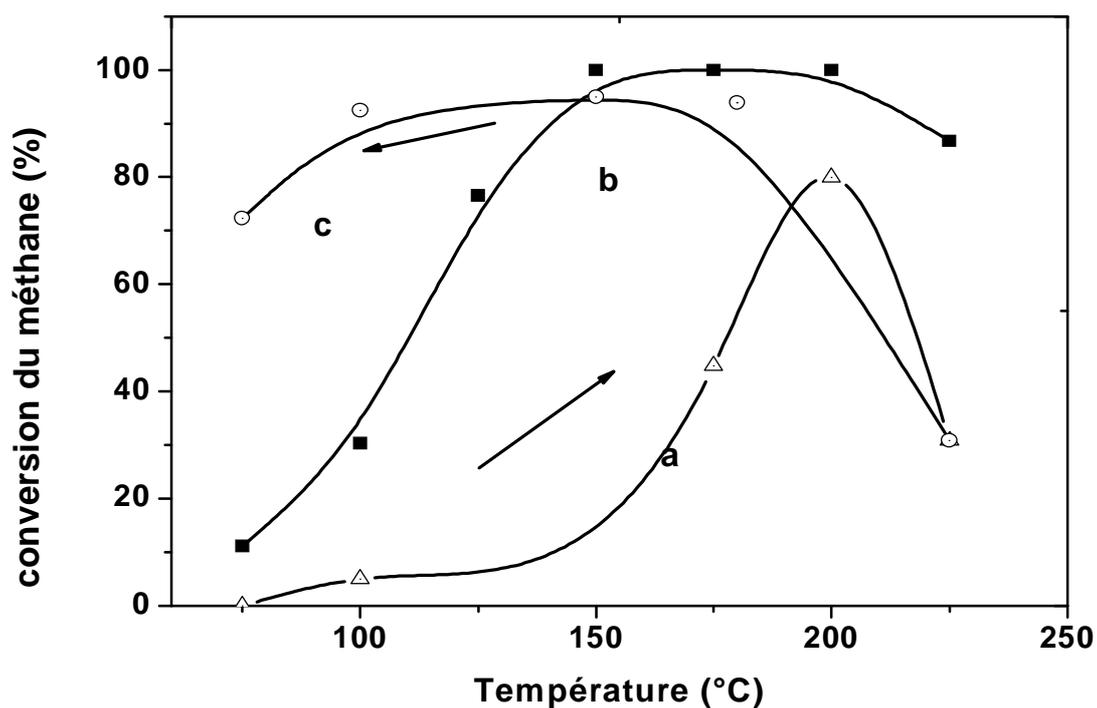


Fig. III-20 : conversion du benzène en présence du catalyseur Ni/Al₂O₃ 7,5 wt % (dose = 92 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹). (a) Catalyseur frais dans la gamme de température croissante de 75 à 225 °C puis (b) à température décroissante de 225 à 75 °C. (c) Catalyseur irradié puis traité sous H₂ à 350 °C pendant 45 min à température croissante. Flux du réactant : 50 ml min⁻¹. Echantillon de 50 mg.

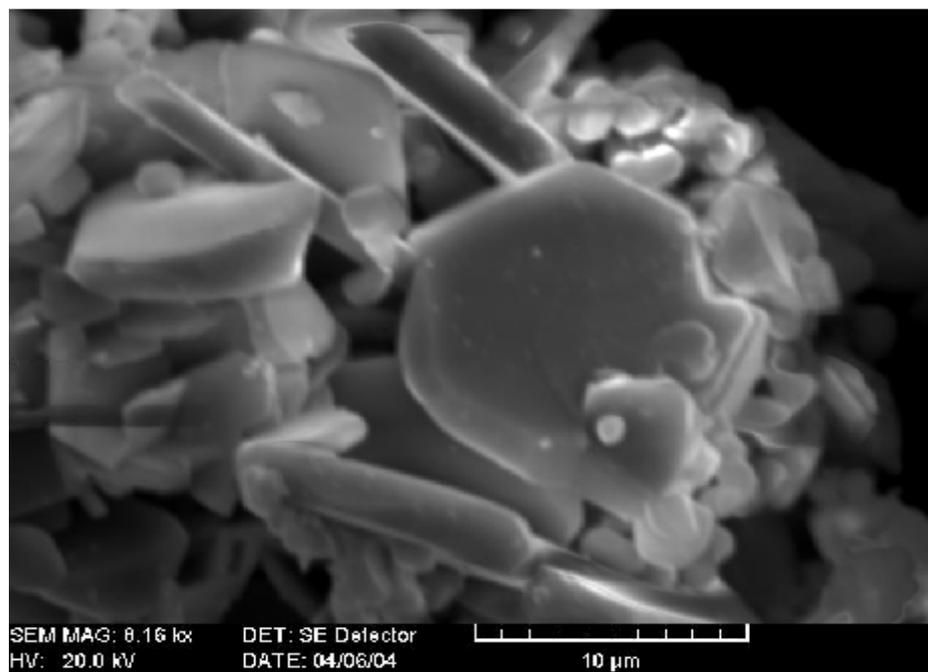


Fig. III-21 : Micrographie MEB sur le catalyseur Ni/Al₂O₃ (5%) après test catalytique (hydrogénation du benzène).

CHAPITRE IV

ELABORATION, CARACTERISATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/CeO₂

I- ETUDE DU SUPPORT : CeO₂

I-1- Introduction

Le cérium est l'un des quatorze éléments que compte la famille d'éléments désignée par le nom de terres rares ou lanthanides dont le nombre atomique est compris entre 58 et 71. Quatre éléments à eux seuls constituent une proportion de 90 à 95 % des minerais. Ces éléments sont le lanthane (⁵⁷La), le cérium (⁵⁸Ce), le praséodyme (⁵⁹Pr) et le néodyme (⁶⁰Nd). Malgré la similitude de leurs propriétés électroniques externes, les différences d'insaturation de la sous-couche *f* confèrent à ces éléments des propriétés physicochimiques un peu différentes [84]. Sous forme d'oxydes, ils sont, en catalyse, de bons supports et parfois des agents ou promoteurs actifs grâce à certaines de leurs propriétés telles que :

- * un point de fusion élevé.
- * une bonne stabilité thermique.
- * une réactivité à l'état solide.
- * une disponibilité comme sels purs ou en tant que mélanges.

Les oxydes de ces éléments ont des propriétés amphotères. Ils peuvent exister sous la forme cationique ou anionique. Par exemple, l'oxyde de cérium peut former des nitrates de cérium mais il peut aussi former des cérates dans un milieu basique. Les espèces cristallines de l'oxyde de cérium et leur structure cristalline correspondante sont les suivantes [84] :

- * CeO₂ de structure cubique, nommée cérine.
- * Ce₂O₃ de structure hexagonale.
- * Ce₆O₁₁ de structure monoclinique.
- * CeO de structure cubique.

L'espèce cristalline à laquelle on s'intéresse dans notre travail est la cérine (CeO₂). Elle a une structure cubique à faces centrées (cfc) semblable à celle de la fluorine (CaF₂) comme le montre la "**Fig.IV-1**" [113]. Cette structure est un empilement compact d'atomes métalliques Ce sur les sommets et les centres des faces du cube. Les sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'oxygène. Notons que les atomes d'oxygène sont plus grands que ceux du cérium et que les sites octaédriques, qui sont plus grands que les sites tétraédriques, restent vacants dans cette structure, l'un d'entre eux étant le centre de la maille. Ceci montre l'importance de ces sites pour le libre mouvement des atomes du réseau d'oxygène qui est une caractéristique de cet oxyde de cérium [113].

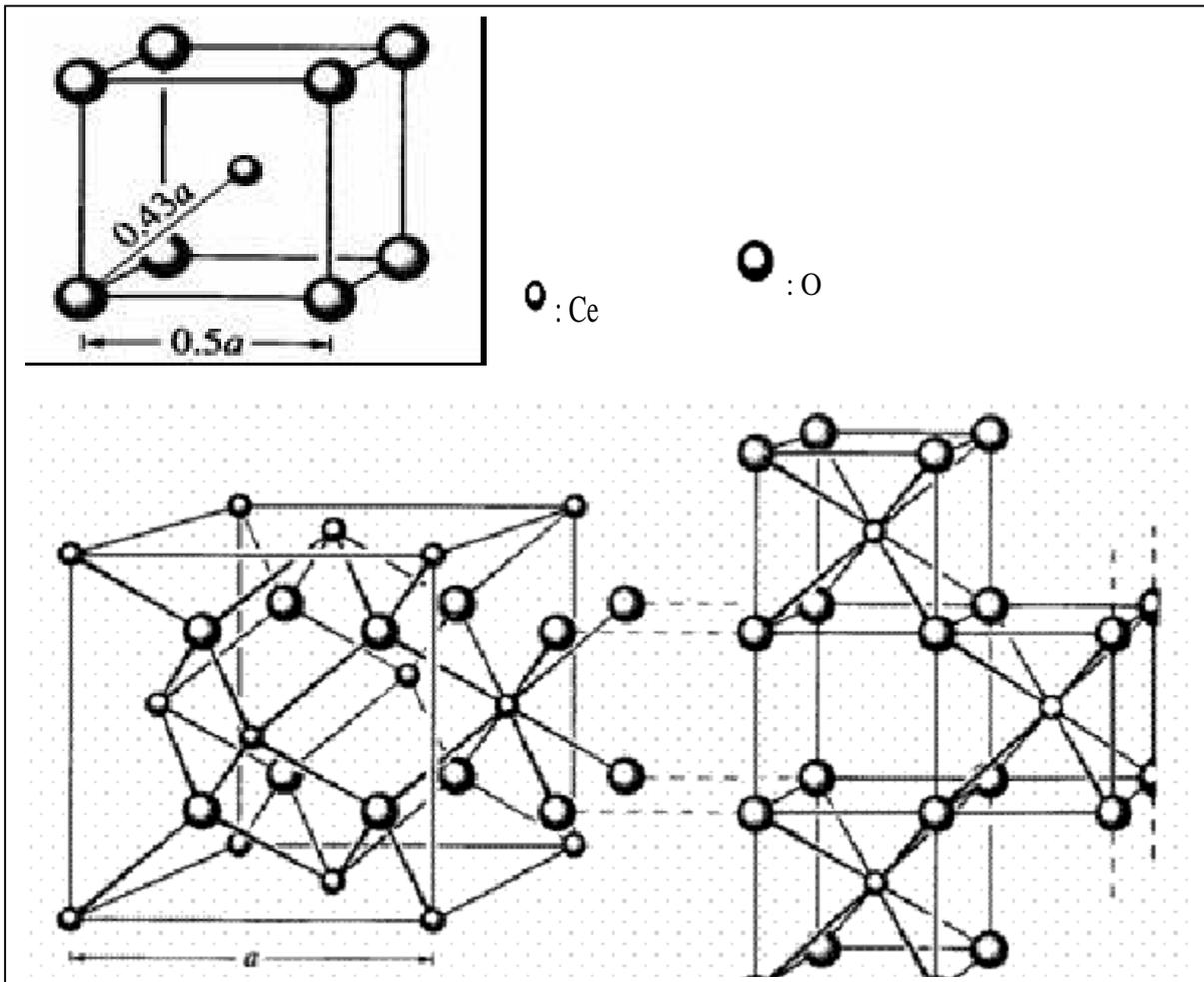


Fig. IV-1 : Structure de CeO₂ [113]

Lorsque l'oxyde de cérium CeO₂ est traité sous une atmosphère réductrice à haute température, il se forme des oxydes ayant un déficit d'oxygène (CeO_{2-x}) avec ($0 < x \leq 0,5$). En revanche, aux températures faibles ($T < 723$ K), CeO₂ forme une série d'espèces de composition discrète suivant son diagramme de phase [114].

En catalyse, l'utilisation de l'oxyde de cérium comme support ou promoteur et parfois même comme agent actif est liée à ses deux principales caractéristiques qui sont [84, 114]:

- * des effets bénéfiques des interactions métal-support.
- * une activité d'interconversion du couple redox Ce⁴⁺-Ce³⁺ qui est très importante en raison du passage de Ce⁴⁺ (CeO₂) sous conditions oxydantes à Ce³⁺ (Ce₂O₃) sous conditions réductrices et vice-versa.

D'autre part, l'utilisation de l'oxyde de cérium est liée aux processus secondaires qu'il induit et qui peuvent affecter les performances catalytiques dans diverses applications. Ces processus sont :

- * une amélioration de la dispersion des métaux supportés.
- * un bon agent promoteur notamment dans les réactions de reformage.
- * une augmentation de la stabilité thermique du support.
- * un bon agent promoteur dans les processus de réduction et d'oxydation des métaux nobles.
- * un stockage et une libération de l'oxygène, de l'hydrogène, du soufre, à partir de ses lacunes de surface et de ceux de la masse (volume), et aussi à partir des composés intermétalliques M-Ce formés.

I-2- Morphologie et structure

L'observation par microscopie électronique à balayage du support CeO₂ (**Fig. IV-2**) montre un empilement de petits grains sphériques de taille d'environ 5 µm. On constate que la surface externe de ces grains est assez lisse et nette.

La diffraction des rayons X (**Fig. IV-3**) a bien mis en évidence la présence de la phase CeO₂ de l'oxyde de cérium dont les pics les plus intenses sont situés à :

$$2\theta = 28,66 - 33,22 - 47,54 - 56,54 - 59,28 - 69,48 \text{ }^\circ.$$

Ils correspondent aux plans diffractés :

(111), (200), (220), (311), (222), (400).

La structure est cubique à faces centrées, de paramètre de maille déterminé expérimentalement $a = (5,401 \pm 0,012) \text{ \AA}$.

I-3- Chimisorption et TPD d'hydrogène

I-3-a- TPD d'hydrogène

La cérine irradiée sous rayonnement γ ou non irradiée, traitée ou non sous H₂ n'adsorbe pas l'hydrogène à température ambiante. Au contraire, celle-ci désorbe des quantités assez importantes de ce gaz. Avant irradiation, elle désorbe $53 \mu\text{mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$. Cette quantité est triplée après irradiation et s'élève à $151 \mu\text{mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$. Après irradiation et traitement sous H₂ à 350 °C pendant 45 min, elle vaut $186 \mu\text{mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$.

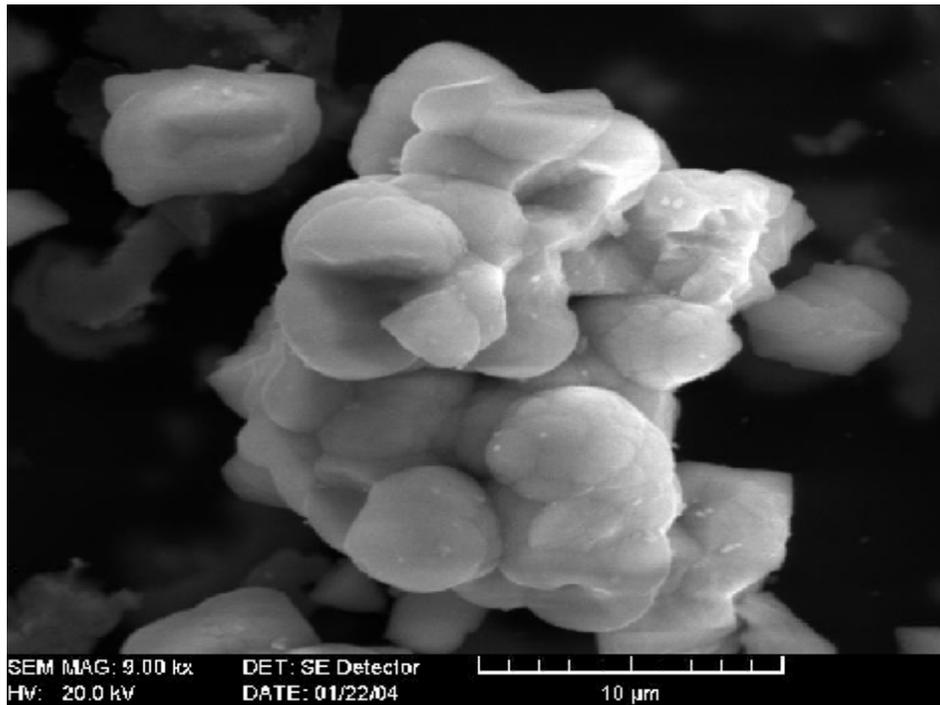


Fig. IV-2 : Micrographie MEB du support oxyde CeO₂.

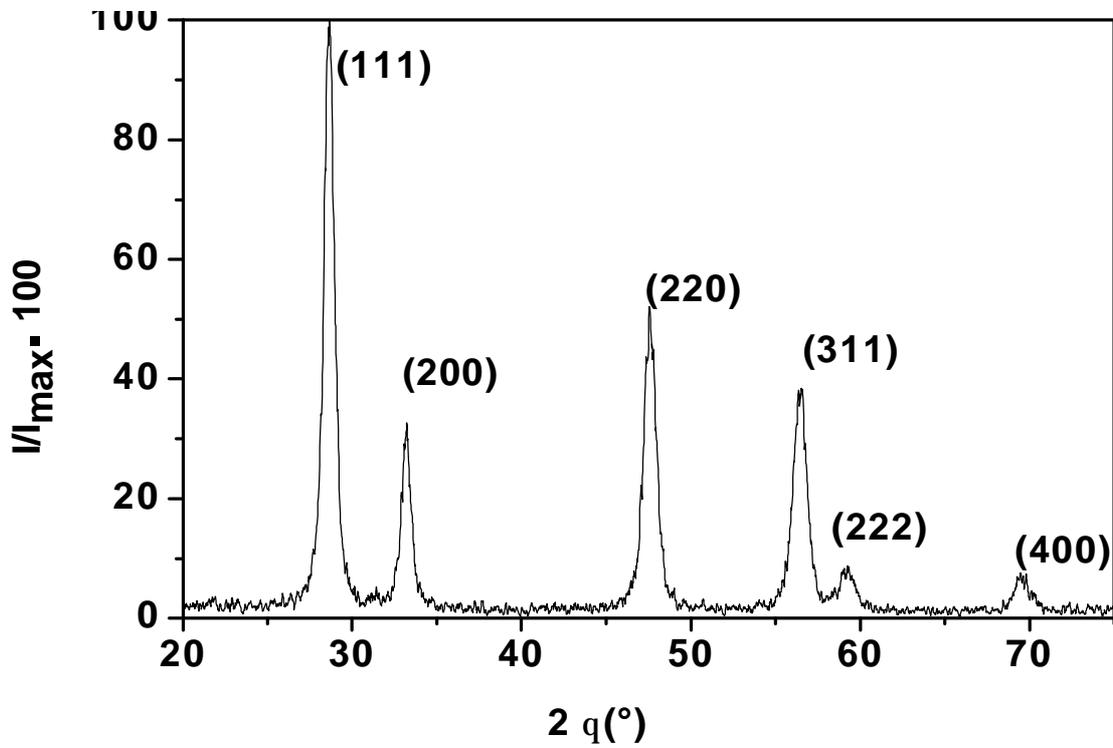


Fig. IV-3 : Spectres DRX du support oxyde CeO₂

Le profil de TPD d'hydrogène est représenté par la **Fig. IV-4**. Avant irradiation, celui-ci présente deux pics à haute température situés à 400 et 600 °C et un pic à basse température situé à 242 °C. Après irradiation, la cérine présente uniquement des pics à haute température vers 400 et 550 °C. Après traitement sous H₂, le premier pic est décalé vers une température plus basse tandis que le second pic plus large diminue en intensité.

Le profil de TPD et les quantités d'hydrogène désorbé sont en bon accord avec des études précédentes [76], où il a été montré que la cérine non irradiée désorbe de l'hydrogène et les valeurs les plus importantes ont été obtenues après réduction à 400 et 600 °C [115]. Les pics observés peuvent être attribués à deux types d'adsorption CeO₂-H₂. L'adsorption de H₂ qui est réversible à haute température, et probablement une diminution du nombre de sites d'adsorption par déshydratation et déshydroxylation, donc perte des groupements actifs OH situés à la surface.

L'augmentation de la quantité d'hydrogène désorbé après irradiation provient de la radiolyse de l'eau superficielle. Elle est conforme aux études où il a été montré que l'irradiation de l'oxyde de cérium en présence d'eau produit de l'hydrogène [116].

Les quantités plus élevées d'hydrogène désorbé après traitement par l'hydrogène peuvent être attribuées à une réduction supplémentaire du support ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) [114]. Le support constitue ainsi un réservoir d'hydrogène, dont la capacité dépend du prétraitement.

I-3-b- TPR d'hydrogène

Le profil de TPR sous H₂ du support irradié sous rayonnement γ , non traité sous H₂, est donné par la **Fig. IV-5**. Il présente deux pics à haute température (500-700°C). Ceux-ci sont attribués à la conversion de CeO₂ en Ce₂O₃ (la quantité totale d'hydrogène consommé est de $8 \times 10^{-4} \text{ mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$). La réduction se produit d'abord à la surface (l'oxygène dans un site de coordination tétraédrique, fixé sur un ion Ce^{IV}), puis progressivement en volume. Ainsi le pic à basse température est attribué à l'oxygène de surface de CeO₂ facilement réductible tandis que le pic à haute température, résulte de la réduction de l'oxygène dans la masse [114, 126].

Bien que le profil de TPR de l'oxyde de cérium irradié soit assez semblable à celui de la cérine non irradiée, qui est rapporté dans la littérature [114, 117, 118], il présente deux principales différences : d'une part, l'intensité relative du premier pic est plus importante; d'autre part, le deuxième pic est décalé à une plus basse température pour l'oxyde de cérium

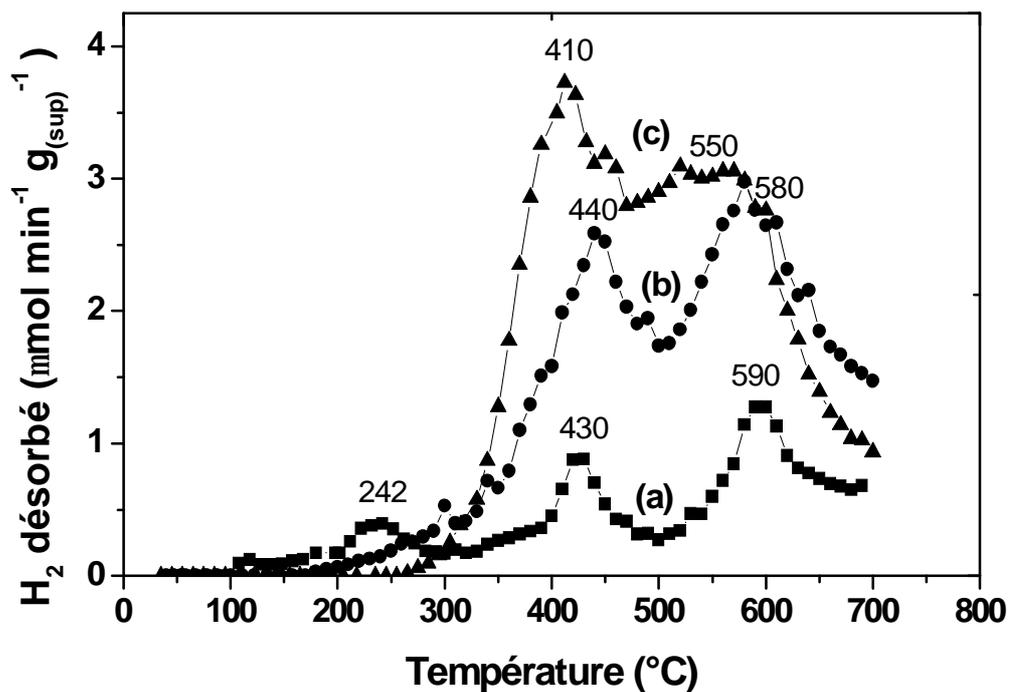


Fig. IV-4 : TPD d'hydrogène du support CeO₂

(a) : non irradié (b) : irradié (dose = 3,2 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹)
(c) : irradié puis traité sous H₂ à 350 °C

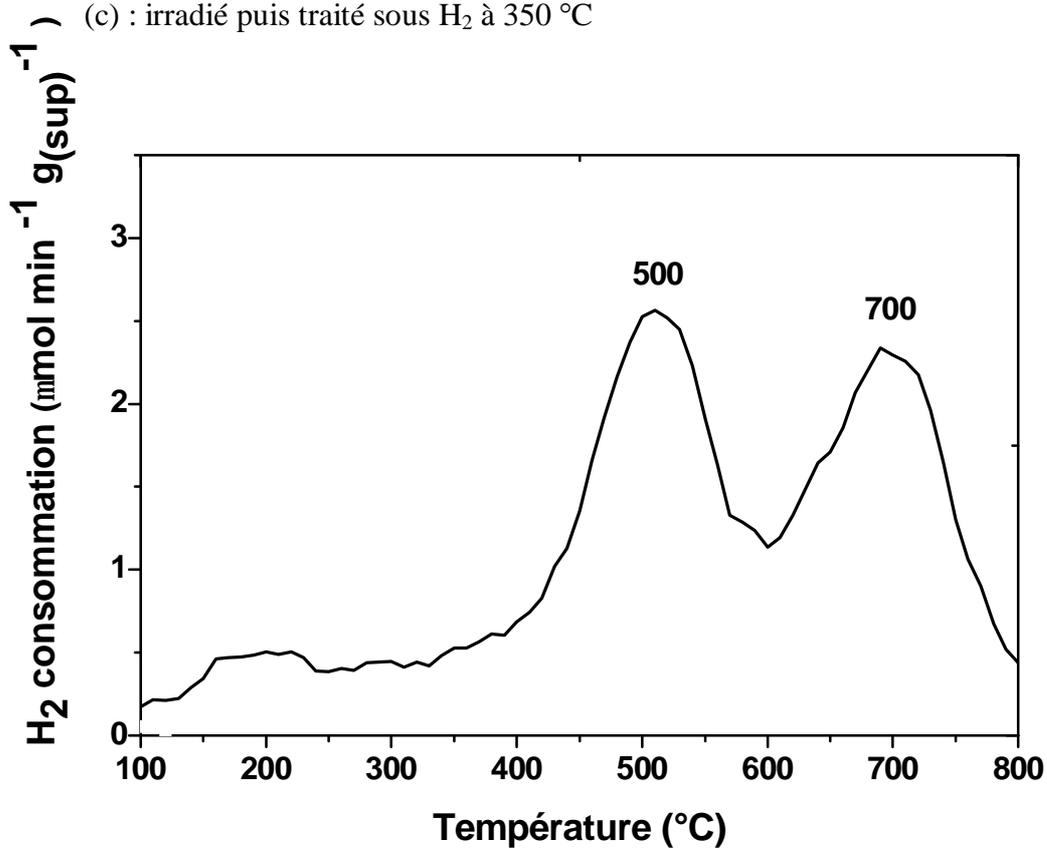


Fig. IV-5 : TPR sous H₂ du support CeO₂ irradié
(dose = 3,2 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹).

irradié, ce qui indique une plus grande fraction des atomes d'oxygène en surface et une chimisorption de H₂ plus facile, due probablement à une grande porosité.

I-4- Activité catalytique

La cérine seule, irradiée sous rayonnement γ ou non irradiée, n'est pas active dans la réaction d'hydrogénation du benzène.

II- ELABORATION DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/CeO₂

Nous avons suivi les mêmes étapes d'étude et de préparation pour les nanoparticules de Ni/ CeO₂ que celles décrites dans le cas de Ni/ α -Al₂O₃ (cf. Chap. III. II-1).

Pour l'optimisation du pH, nous avons eu recours directement à l'utilisation de l'hydroxyde d'ammonium afin de complexer le nickel car la formation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ rend difficile sa fixation par le substrat, puis sa réduction (cf. Chap. II-II). Elle ne permet donc pas d'obtenir des nanoparticules de nickel de bonne dispersion. Les résultats obtenus pour l'optimisation du pH sont résumés dans le (**Tableau IV-1**) suivant :

Tableau IV-1 : Optimisation du pH dans le cas de l'oxyde de cérium CeO₂

pH initial	pH final après 24 h	Observations
8,26	7,74	Formation de précipité de Ni(OH) ₂
10,09	8,10	
11,01	8,42	Formation et fixation du complexe hexamine
11,36	8,41	Formation d'autres complexes instables
11,77	8,32	
12,00	8,95	

Suite à cette étude d'optimisation, nous avons conclu que le pH optimal pour le bon ancrage du précurseur métallique sous forme de complexe hexamine est proche de 11.

L'étude de la cinétique d'imprégnation pour diverses charges et concentrations donne des courbes similaires à celles de l'alumine. Elles sont représentées sur la **Fig. IV-6**.

Au début de l'imprégnation, les sites surfaciques du support sont libres et l'accrochage du précurseur est immédiat. Lorsque l'occupation des sites de surface est totale (saturation), le précurseur diffuse dans les pores du support vers des sites internes plus profonds. Ce dernier processus intervient fréquemment aux fortes charges et concentrations et il peut être activé thermiquement.

Le mécanisme de greffage du précurseur métallique se produisant sur l'oxyde de cérium est le même que sur l'alumine. En effet, la fixation se fait essentiellement par échange ionique entre un ion H^+ sur un groupement ionique de surface du support et un ion complexe de nickel.

Au fur et à mesure que la cérine fonctionne comme un acide faible, le pH du milieu diminue (**Fig. IV-7**) et la concentration de la solution en OH^- diminue. Ceci est la conséquence de la neutralisation des sites de la cérine par NH_4OH , avec autant de sites de surface $S-O^-$ créés. Mais la diminution du pH est en partie compensée par la libération de NH_3 lors de la dissociation partielle des complexes échangés.

III- PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ CeO₂

Après imprégnation et avant réduction radiolytique ainsi qu'après radiolyse, l'exploitation des spectres de diffraction X ne nous a pas permis de mettre en évidence de nouveaux pics correspondant à de nouvelles phases métalliques ou d'interaction métal-support ou bien elles se trouvent en quantités très faibles au dessous du seuil de détection. Les phases observées sont uniquement celles de l'oxyde de cérium sans aucune altération.

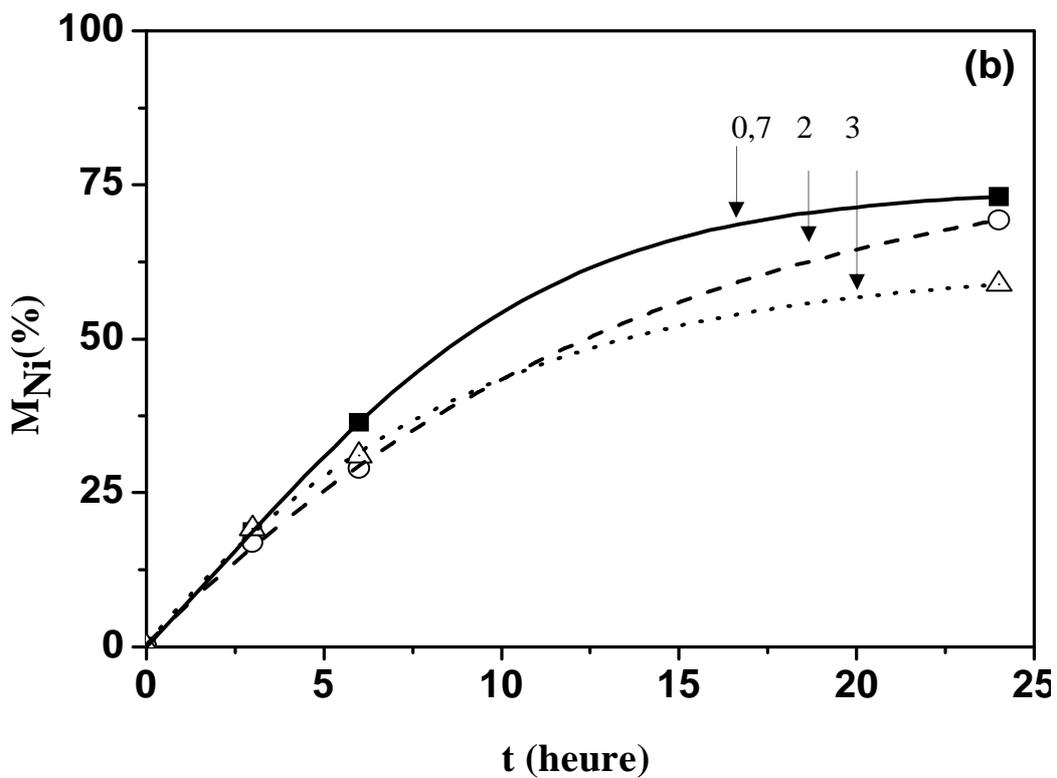
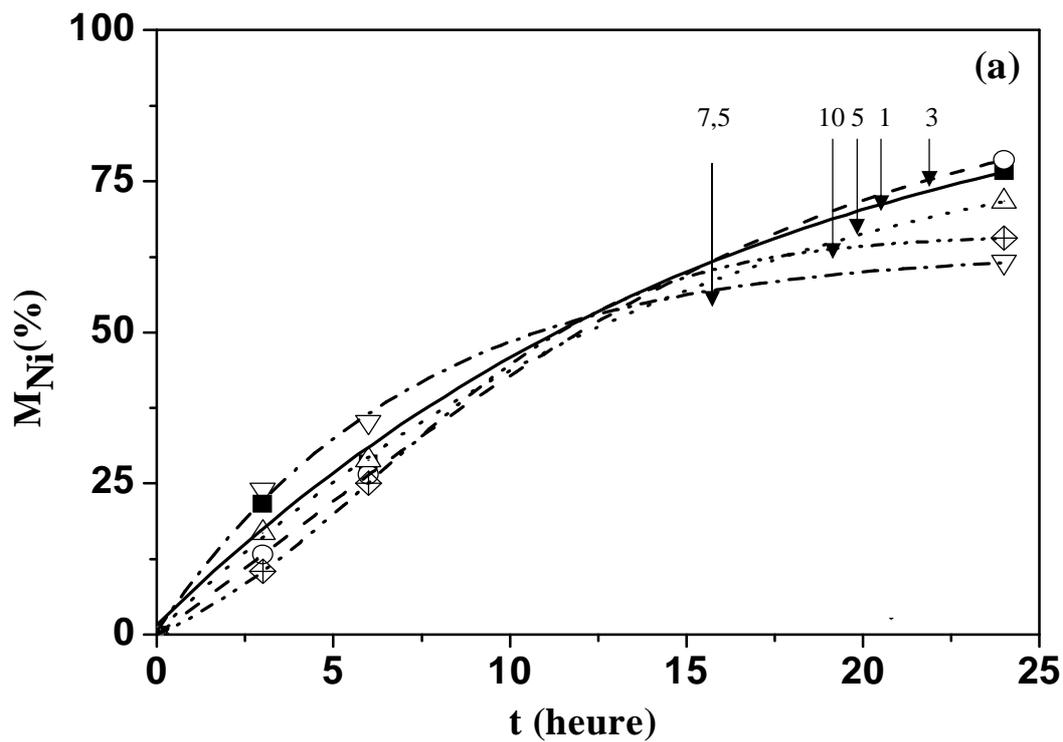


Fig. IV-6 : Evolution de la quantité de nickel déposé sur le support en fonction du temps d'imprégnation pour : (a) diverses charges exprimées en % ($2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ en concentration), (b) diverses concentrations exprimées en $10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \cdot 10^{-2}$ (5 % en charge) .

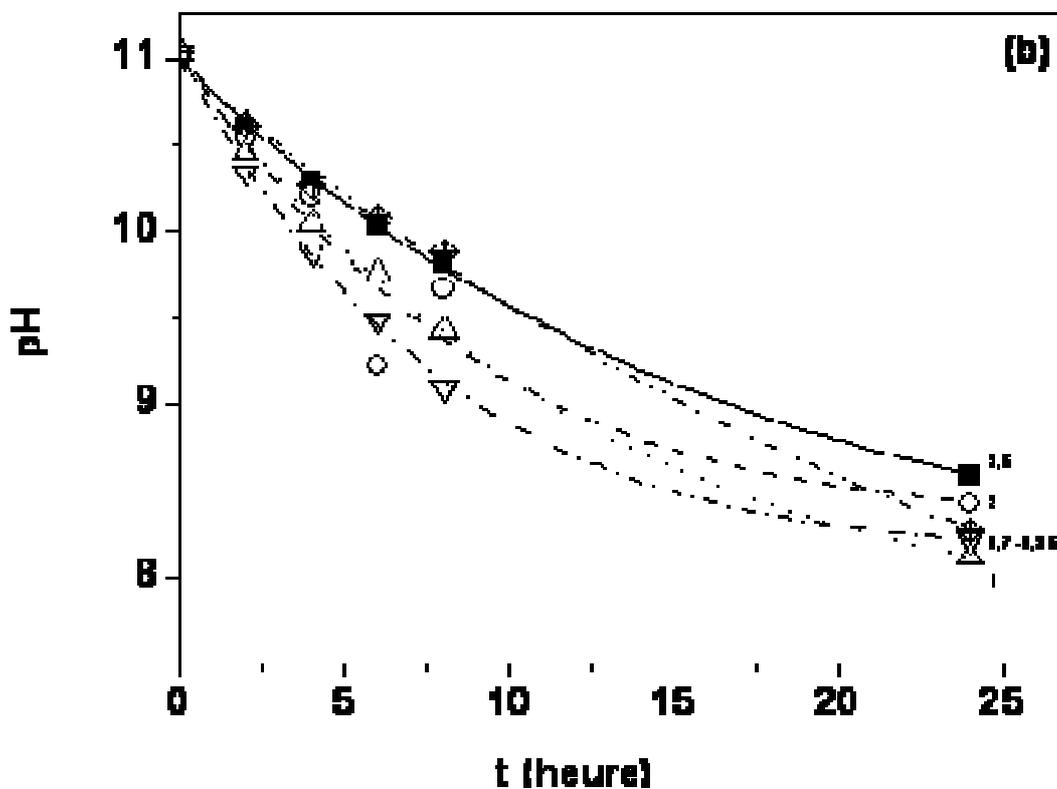
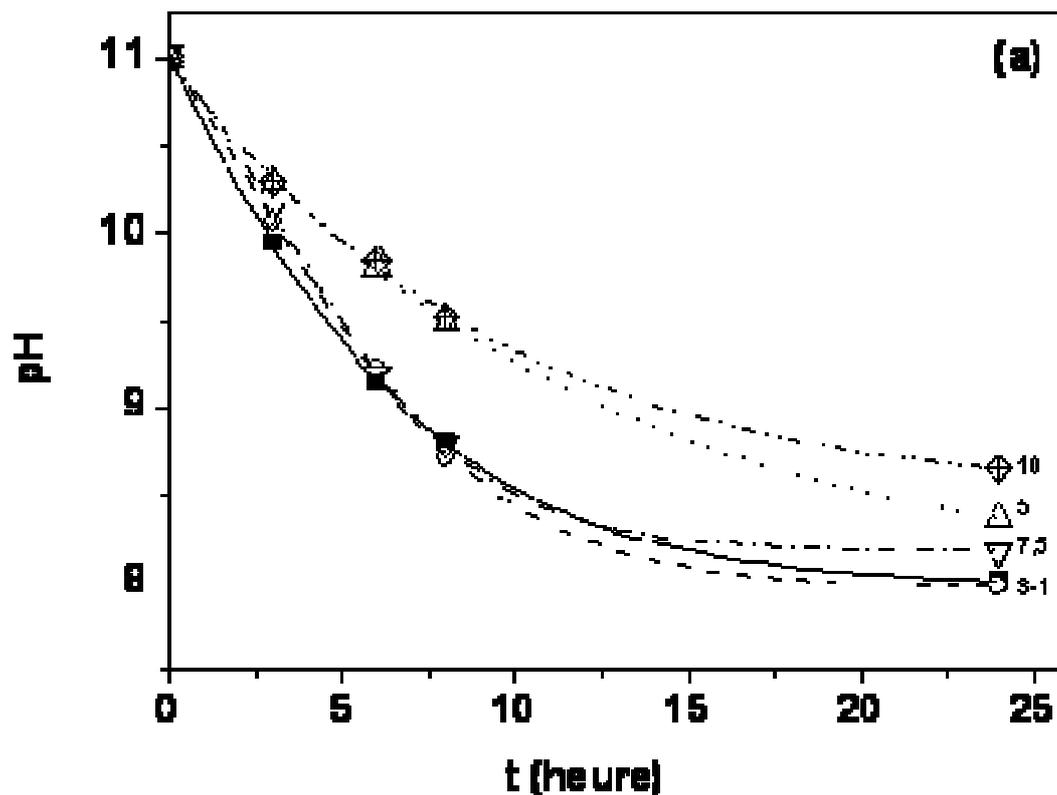


Fig. IV-7 : variation du pH en fonction du temps d'imprégnation : (a) pour diverses charges exprimées en % ($2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ en concentration), (b) pour diverses concentrations exprimées en $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ (5 % en charge)

L'observation par microscopie électronique à balayage des échantillons après imprégnation du support par le précurseur métallique et avant réduction radiolytique (**Fig. IV-8a**) montre une surface externe des grains de l'oxyde de cérium recouverte d'une couche rugueuse. Après réduction, l'observation par MEB (**Fig. IV-8b**) montre un aspect assez spongieux des petites particules. L'analyse X montre que le nickel est distribué d'une façon homogène.

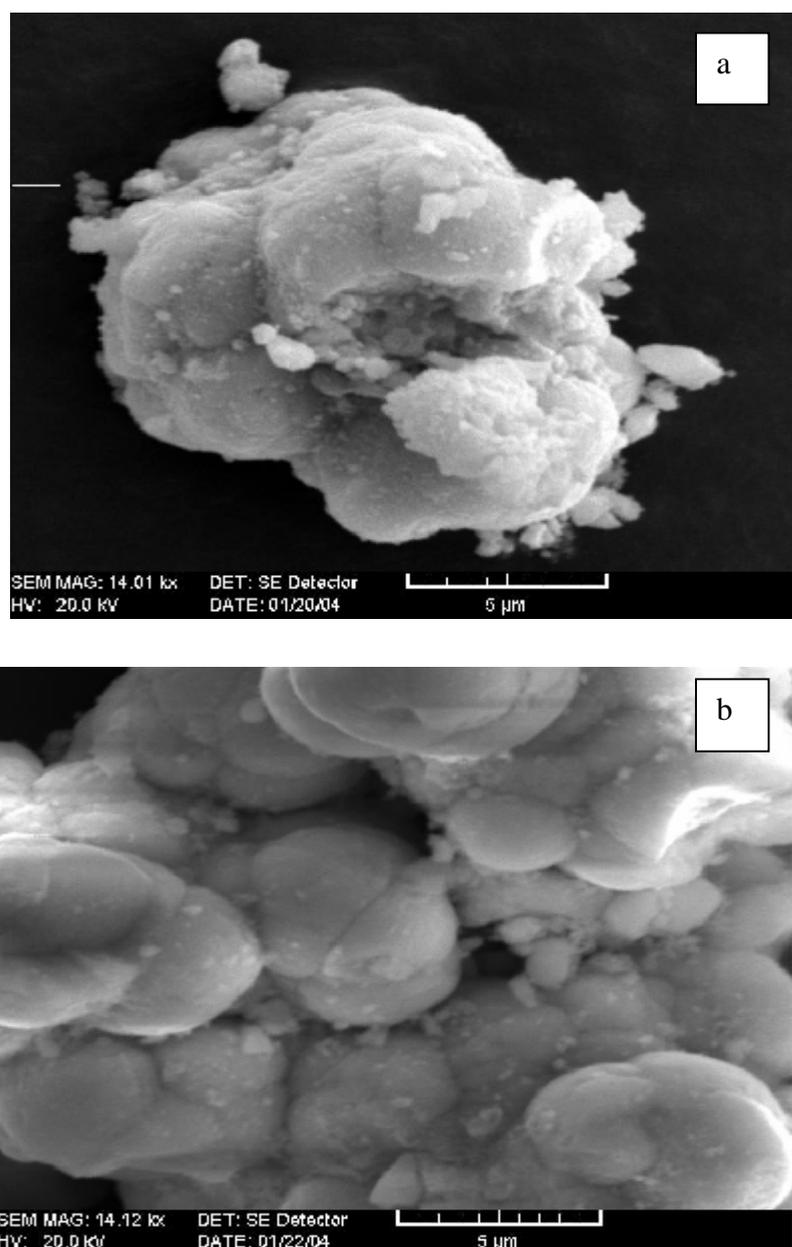


Fig. IV-8 : Micrographie MEB d'un échantillon Ni/CeO₂ : (a) après imprégnation (5 % et $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$), (b) après réduction (7,5 % et $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$)

La micro-analyse X a été effectuée sur deux grains différents d'un même échantillon (positions 1 et 2 sur la **Fig. IV-9**). Malgré la faible résolution de la technique MEB qui ne permettrait pas d'observer les agrégats métalliques de nickel, son couplage avec l'analyse d'EDS indique une dispersion homogène du nickel sur la surface (**Tableau IV-2**). En analysant les proportions des éléments identifiés, on remarque que les proportions du nickel sont très proches dans les deux endroits de l'échantillon.

Tableau IV-2 : Proportions atomiques de Ni, Ce et O dans le catalyseur Ni /CeO₂ (5 %) après irradiation (dose = 92 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹) et après test catalytique.

Positions Eléments	proportion atomique (%)		
	Après irradiation		Après test catalytique
	1	2	
O	62,7	62,1	64,3
Ce	34,4	34,9	32,8
Ni	2,9	3,0	2,8
O/Ce	1,82	1,78	1,96

IV- PROPRIETES CATALYTIQUES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ CeO₂

IV-1- Chimisorption et TPD d'hydrogène

Les catalyseurs Ni/CeO₂ fraîchement préparés et réduits sous irradiation, sans aucun traitement sous H₂, n'adsorbent pas l'hydrogène à température ambiante. Après traitement sous H₂, l'échantillon à 5% (C5) adsorbe 67,74 μmol g_(cat.)⁻¹.

Le profil TPD de température du catalyseur irradié est complexe : il comprend un pic principal à environ 300 °C et un plus large et presque plat situé dans la gamme de température de 400 - 600 °C (**Fig. IV-10a**). La déconvolution du profil de ce dernier suggère l'existence de trois pics situés à approximativement 400, 500 et 600 °C. Le pic à 300 °C est plus important que dans d'autres études où les catalyseurs sont réduits par d'autres méthodes que la radiolyse [114,]. Il peut être attribué à l'hydrogène primitivement adsorbé sur des sites de

nickel qui se désorbe. Quant aux trois autres pics à haute température, ils sont attribués à l'hydrogène adsorbé sur les composés d'interaction métal-support, parce qu'ils diffèrent du profil de TPD du support seul.

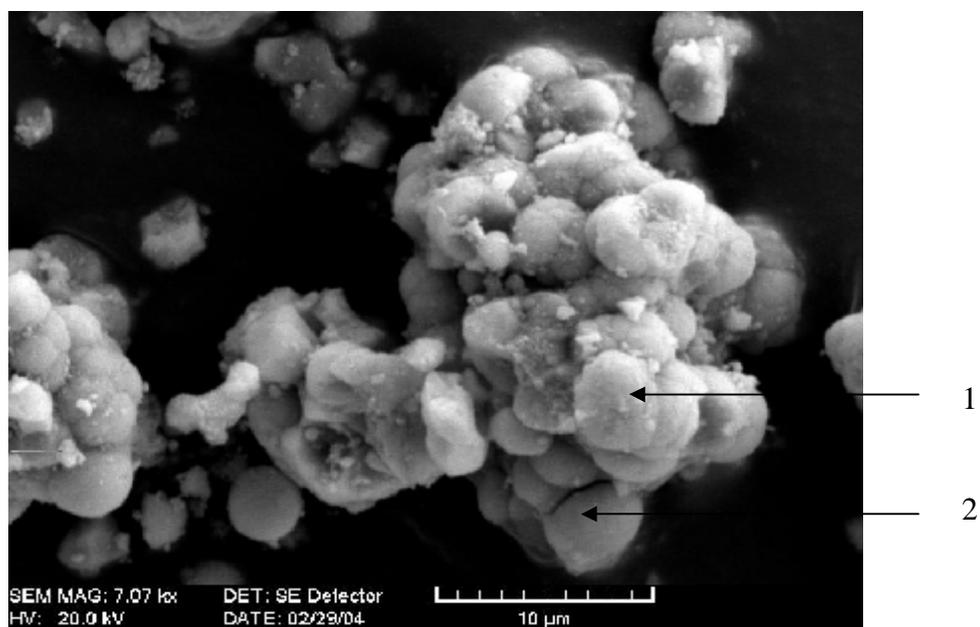


Fig. IV-9 : Micrographie MEB d'un échantillon Ni/CeO₂ (7.5%, 2 x 10⁻² mol.l⁻¹ en nickel), après réduction, sur lequel l'analyse X est effectuée en deux points différents (1, 2).

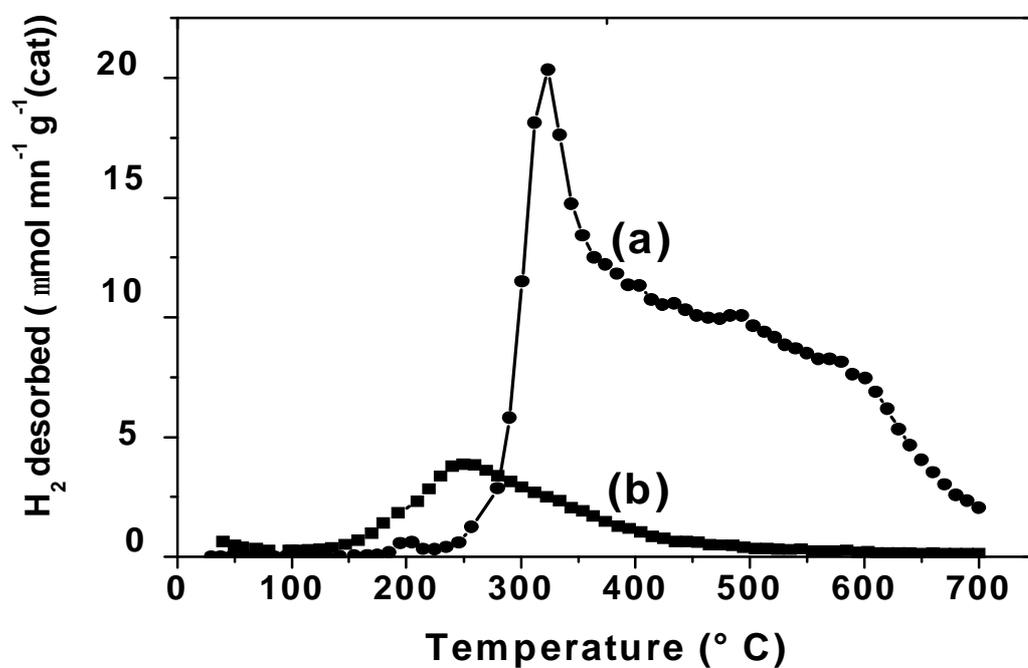


Fig. IV-10 : TPD d'hydrogène de l'échantillon (C5) ; (a) : après irradiation (b) après traitement sous H₂.

En revanche, l'échantillon Ni/CeO₂ irradié, et prétraité thermiquement à 350 °C sous flux d'hydrogène, adsorbe à la température ambiante $0,68 \times 10^{-4} \text{ mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$ seulement, et désorbe des quantités plus élevées d'hydrogène ($1,85 \times 10^{-4} \text{ mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$). Les quantités d'hydrogène désorbé sont inférieures à celles obtenues pour le catalyseur irradié et non traité (**Tableau IV-3**). En outre, le profil de TPD montre seulement un pic simple, moins intense et à une plus basse température (250 °C) (**Fig. IV-10b**). Ce pic est attribué aux molécules d'hydrogène faiblement liées au nickel. On n'observe pas de pics à haute température parce que la quantité d'hydrogène a déjà été désorbée pendant le traitement à 350 °C. En d'autres termes, le traitement thermique finit de réduire l'échantillon irradié et fait en partie désorber de la surface les molécules d'hydrogène produites et adsorbées pendant la synthèse radiolytique. Ceci induit de nouveaux sites de nickel actifs pour l'adsorption d'hydrogène.

D'abord, la quantité de H₂ désorbé provient seulement de la radiolyse. La partie de nickel du catalyseur désorbe environ $(7,8 - 1,5) \times 10^{-4} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$ en plus du support irradié. Notons que Ni²⁺ initial est de $8 \times 10^{-4} \text{ mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$. Supposant qu'une molécule de H₂ est adsorbée par 2 atomes de Ni, la surface spécifique accessible du catalyseur est donc de $106 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Ni}}^{-1}$.

Tableau IV-3: Propriétés de surface et réductibilité du catalyseur Ni / CeO₂

Catalyseur		H ₂ adsorbé ($\mu\text{mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$)	H ₂ desorbé ($\mu\text{mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$) et pic de température maximale (°C)
Ni/CeO ₂	Irradié	0	784,0 (300, 400, 500, 600)
	Irradié puis traité sous H ₂ /300 °C pendant 45 min	67,7	145,8 (250, large)

Quand l'échantillon a été traité préalablement sous H₂ à 350 °C, les quantités adsorbées sont plus importantes alors que les quantités désorbées sont moins importantes que sans traitement, parce que les molécules d'hydrogène faiblement liées qui apparaissent à faible température sans traitement ne sont plus prises en considération. La fraction de molécules fortement adsorbées est environ 20 % du total.

Le catalyseur irradié désorbe d'une façon réversible des quantités d'hydrogène plus importantes ($7,84 \times 10^{-4}$ moles g_(cat)⁻¹) que le support seul. La quantité correspond presque à la même quantité que la consommation d'hydrogène pendant le traitement sous H₂ (8×10^{-4} moles g_(cat)⁻¹). Ceci correspond à toute la capacité d'adsorption d'hydrogène de l'échantillon Ni/CeO₂. La présence du nickel sur le support augmente nettement la capacité de stockage d'hydrogène du catalyseur. Puisque NiO n'adsorbe pas l'hydrogène, la quantité de H₂ adsorbé est due essentiellement à Ni⁰.

IV-2- Réduction en température programmée d'hydrogène : TPR

Le profil de TPR du catalyseur C5 est représenté sur la **Fig. IV-11**. Celui-ci présente seulement des pics à basse température situés à 195, 275 et 300 °C. Il est connu [119] que les pics à basse température sont attribués à la réduction des particules de l'oxyde de nickel tandis que les pics à haute température sont attribués à la réduction des phases d'interaction support-métal. La réduction partielle de support est située à 500 °C. Dans le cas de nos catalyseurs, on constate un déplacement des pics à basse température vers des valeurs plus faibles. Dans la littérature [115, 117, 120, 121, 122], les catalyseurs Ni/CeO₂ préparés par calcination et réduits sous H₂ présentent aussi deux pics. Cependant, le premier pic du catalyseur élaboré par radiolyse se trouve situé à 195 °C, à une température nettement plus basse que les valeurs rapportées dans la littérature pour les catalyseurs NiO non irradié (sur support ou non). Le deuxième pic autour de 300 °C est légèrement décalé à une température plus basse que dans la littérature. Il est généralement attribué à la réduction en deux étapes de NiO en Ni⁰, en interaction forte avec l'oxyde de cérium. Ceci signifie que H₂ interagit avec deux sites différents du catalyseur. Le premier type à 195 °C est un site fortement lié du catalyseur radiolytique. Le nickel et le cérium sont probablement au moins partiellement réduits pendant l'irradiation, et ces espèces rendent la réduction supplémentaire de l'oxyde de nickel plus facile. La consommation d'hydrogène pour le premier pic est inférieure à celle du second pic, ce qui suggère que NiO pourrait être réduit surtout pendant la deuxième étape. Le pic à 300 °C résulte de la réduction partielle de CeO₂, ce qui peut se produire à une plus basse

température que pour l'oxyde seul (500-700 °C) grâce au rôle promoteur des particules de nickel.

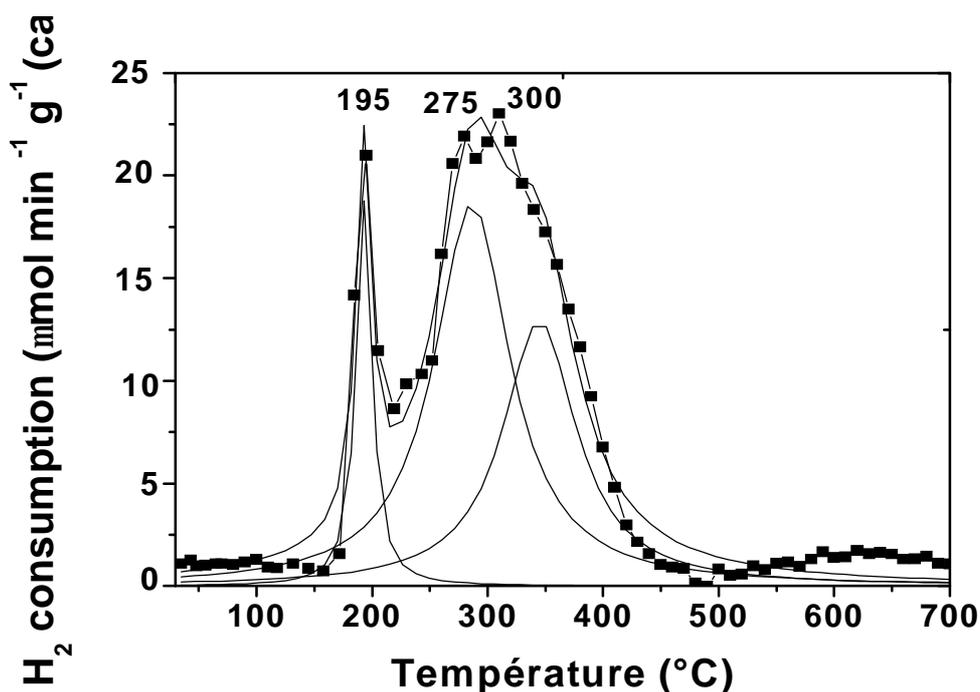


Fig. IV-11 : TPR d'hydrogène de l'échantillon (C5) et déconvolution en 3 pics

IV-3- Hydrogénation du benzène

L'activité des nanoparticules radiolytiques a été examinée dans la réaction d'hydrogénation du benzène en fonction de la température dans la gamme de température 75 -225 °C (**Fig. IV-12a**) et du prétraitement sous H₂ (**Fig. IV-12b**). Afin d'étudier les conditions de l'efficacité et de la désactivation du catalyseur, la température de réaction a été graduellement augmentée jusqu'à 225 °C (**Fig. IV-12a et IV-12c**), puis diminuée jusqu'à 75 °C (**Fig. IV-12b**). Dans les conditions de la réaction, seul le cyclohexane est trouvé dans l'analyse des produits des gaz de sortie. La réaction est donc parfaitement sélective.

IV-3-a- Effet de la température

En faisant augmenter la température de réaction du catalyseur irradié et non prétraité sous H₂, on constate que la conversion du benzène a lieu à une température remarquablement basse, autour de 100 °C. Elle est totale vers 175 °C, puis constante au moins jusqu'à 240 °C. Lorsque la température décroît, la conversion est totale dans un large domaine de température (225-100 °C) et vaut 60 % à 75 °C.

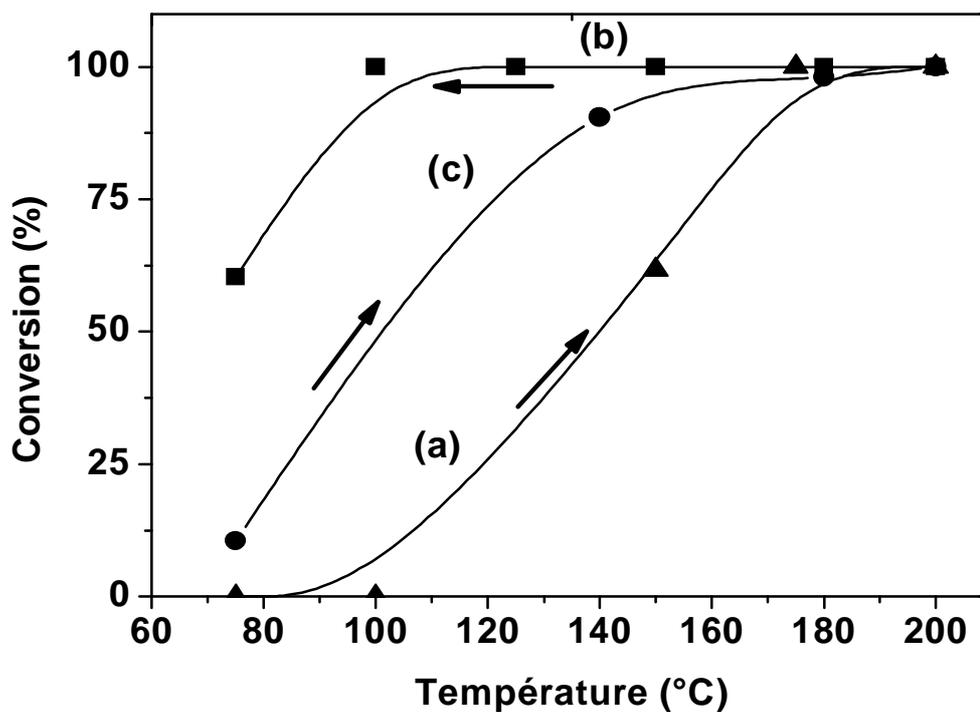


Fig. IV-12 : Taux de conversion du benzène en présence du catalyseur Ni/CeO₂ 5 wt % (dose = 92 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹). (a) catalyseur frais dans la gamme de température croissante de 75 à 225 °C puis (b) à température décroissante de 225 à 75 °C. (c) Catalyseur irradié puis traité sous H₂ à 350 °C pendant 45 min à température croissante Flux du réactant : 50 ml min⁻¹. Echantillon de 50 mg.

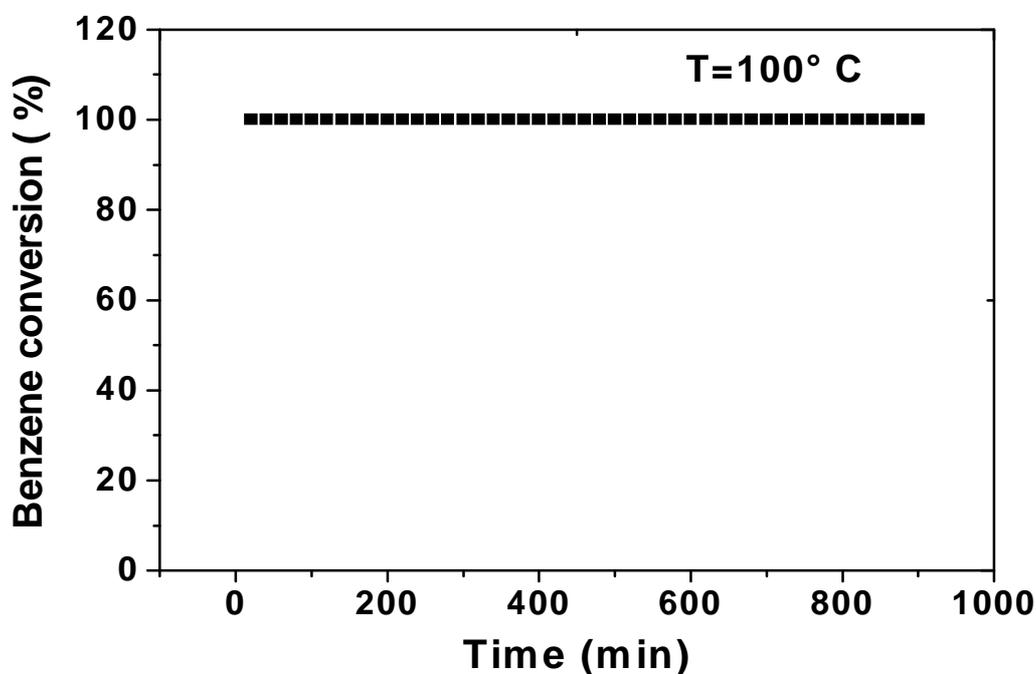


Fig. IV-13 : Taux de conversion du benzène. Essai de stabilité en fonction du temps à 100 °C sur le catalyseur Ni/CeO₂ (5%) après l'essai en température. Autres conditions comme ci-dessus.

IV-3-b- Effet du traitement sous H₂

Le taux de conversion obtenu à température croissante quand le catalyseur, après irradiation, est traité préalablement sous H₂ à 350 °C (**Fig. IV-12c**) est intermédiaire entre ceux des courbes (a) et (b) d'un catalyseur non traité. L'activité augmente jusqu'à 75 °C et atteint la valeur maximale au-dessus de 140 °C. Le fait que l'activité est plus importante dans la direction de la température décroissante que sur la courbe de température croissante montre que le catalyseur est activé pendant la réaction d'hydrogénation du benzène quand la température augmente.

L'essai de stabilité à 100 °C (**Fig. IV-13**) prouve que l'échantillon est stable au cours du temps au moins pour 20 h.

Le prétraitement sous H₂ à 350 °C fait donc augmenter l'activité, de sorte que la conversion totale est atteinte à une température légèrement plus basse. Mais ces résultats sont inférieurs à ceux de l'échantillon irradié et non prétraité avec seulement un seul cycle jusqu'à 225 °C. Ceci semble indiquer qu'une réduction complémentaire du catalyseur se produit pendant cette étape parallèlement à l'étape initiale d'hydrogénation du benzène. Cependant, l'activité remarquable à basse température des catalyseurs sans prétraitement est clairement due à la méthode de réduction induite par rayonnement.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'étude par TPR qui a montré que la consommation d'hydrogène par le catalyseur radiolytique se produit à basse température.

Après réaction, le catalyseur a été observé par microscopie à balayage (**Fig.IV-14**). Celui-ci présente toujours une répartition homogène avec des petites particules sur lesquelles l'analyse X a révélé l'existence du nickel seulement et non d'autres éléments tel que le carbone (**Tableau II-1**).

Après l'essai d'hydrogénation du benzène par le catalyseur irradié Ni/CeO₂ (5%), de nouvelles phases sont détectées dans le spectre de diffraction X en plus de celles de l'oxyde de cérium (**Fig.IV-15**), notamment Ni⁰, NiCe et NiCe₂. Les ions de nickel ont été réduits pendant le test catalytique, ou les particules de Ni⁰ ont grossi, favorisant ainsi leur détection. Les pics de diffraction à 2θ = 44,6 et 57,6° suggèrent que le nickel cristallise dans la structure hexagonale. Le pic suivant situé à 71° n'a pas été observé. Il est peut-être caché par l'intense

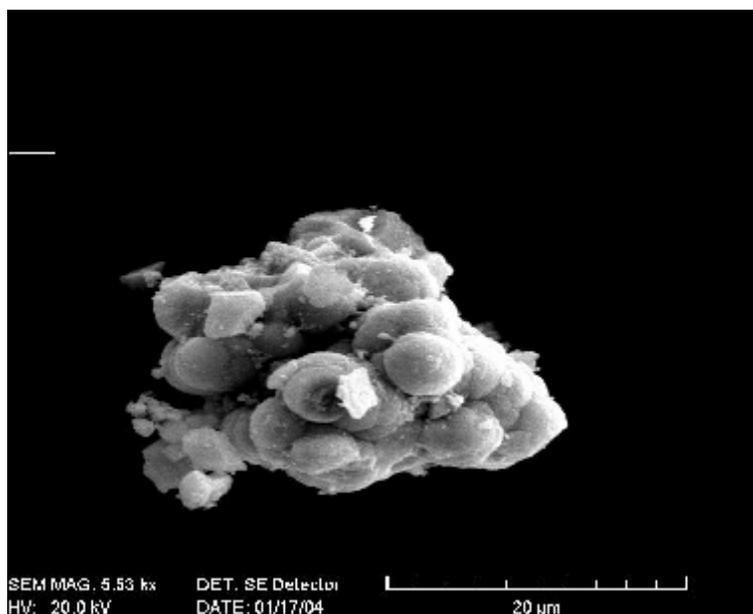


Fig. IV-14 : Micrographie MEB sur le catalyseur Ni/CeO₂ (5%) après test catalytique

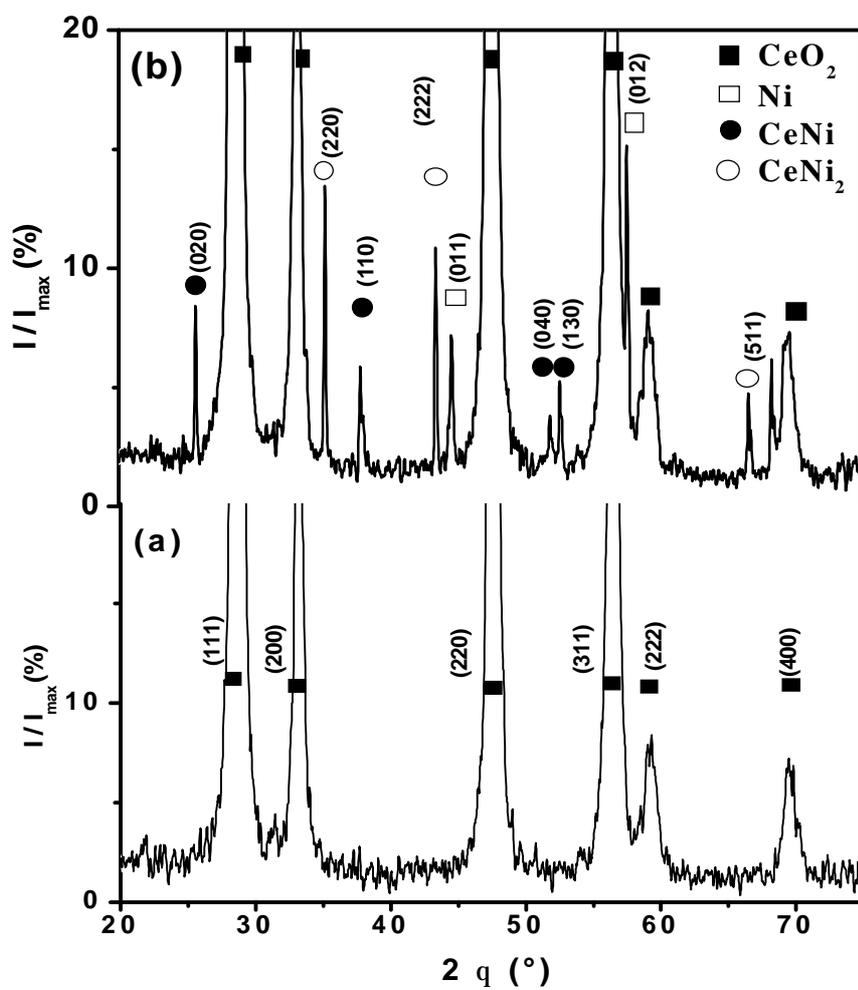


Fig. IV-15 : Spectre DRX (a) Support seul CeO₂. (b) Catalyseur Ni/CeO₂ (5%) après test catalytique.

pic du cérium situé à $69,6^\circ$, ou bien il a été décalé vers une valeur plus basse ($2\theta = 68,3^\circ$). Dans ce cas la maille est relaxée ($a' = 0,274$ nm obtenu à partir du pic observé à $44,6$ et $57,6^\circ$ au lieu de $0,265$ nm). La réflexion à $68,3^\circ$ peut être attribuée à la face (022) de la phase NiCe. Celle-ci est caractérisée par $2\theta = 69,0^\circ$. Ceci nous permet d'estimer le paramètre de maille de NiCe ($c = 0,298$ nm). Les intensités relatives de ces phases naissantes sont toutefois différentes de celles rapportées dans les fiches A. S. T. M.

La face (021) du nickel est plus intense que (011), et la face (130) de NiCe est la seule observée. D'autre part, certaines réflexions comme (111), (131) et (002) de NiCe et aussi (311) de Ni_2Ce ne sont pas observées. Ces résultats correspondent aux phases intermétalliques. Ces intensités de diffraction qui sont beaucoup plus faibles par rapport à celles du support indiquent que les particules métalliques sont de taille très petite. NiO n'a pas été observé. Ceci montre que le nickel se trouve dans un état de degré de réduction élevé. Ceci est en accord avec les résultats de TPR et les tests d'hydrogénation du benzène.

CHAPITRE V

ELABORATION, CARACTERISATION
ET PROPRIETES CATALYTIQUES
DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES
DE Ni/TiO₂

I- ETUDE DU SUPPORT : TiO₂

I-1- Introduction

Le dioxyde de titane (TiO₂) a été et continue d'être un matériau qui suscite un grand intérêt de la part des chercheurs de différents domaines, car il y trouve des applications diverses [123, 124], et particulièrement dans le domaine de la catalyse sur métaux supportés, photocatalyse, environnement,...

Comme pour l'alumine et la cérine qui apparaissent sous différentes espèces selon les conditions de pression et de température, le dioxyde de titane, se présente également sous trois espèces différentes :

- * Brookite de structure rhomboédrique.
- * Rutile de structure tétragonale compacte [125] (**Fig. V-1a**).
- * Anatase de structure tétragonale quadratique [125] (**Fig. V-1b**).

Cependant, le rutile est de loin le polymorphe le plus abondant de TiO₂. Les catalyseurs supportés de grande surface spécifique sont la plupart du temps préparés en utilisant l'anatase, qui est plus stable que le rutile à basse température. Au moment du chauffage de tels supports aux températures de 1000 K, l'anatase est converti en rutile et la surface spécifique est rigoureusement réduite.

Les faces les plus stables de TiO₂ (rutile) et TiO₂ (anatase) sont représentées sur la **Fig. V-2** [126]. Les surfaces sont différenciées par la coordination des ions de Ti insaturés. Dans la surface de la phase rutile, ceux-ci sont entourés par l'excès des atomes d'oxygène de charge zéro, tandis que deux des atomes d'oxygène entourant les ions de Ti dans la surface d'anatase ont un excès de charge d'ion de $-2/3$. Par conséquent, les deux surfaces montrent une réactivité chimique différente.

I-2- Morphologie et structure

L'observation par microscopie électronique à balayage de l'oxyde de titane TiO₂ comme support seul est montrée sur la **Fig.V-3**. Les grains ont une surface externe qui est très rugueuse et possèdent donc un volume poreux beaucoup plus élevé que les autres oxydes.

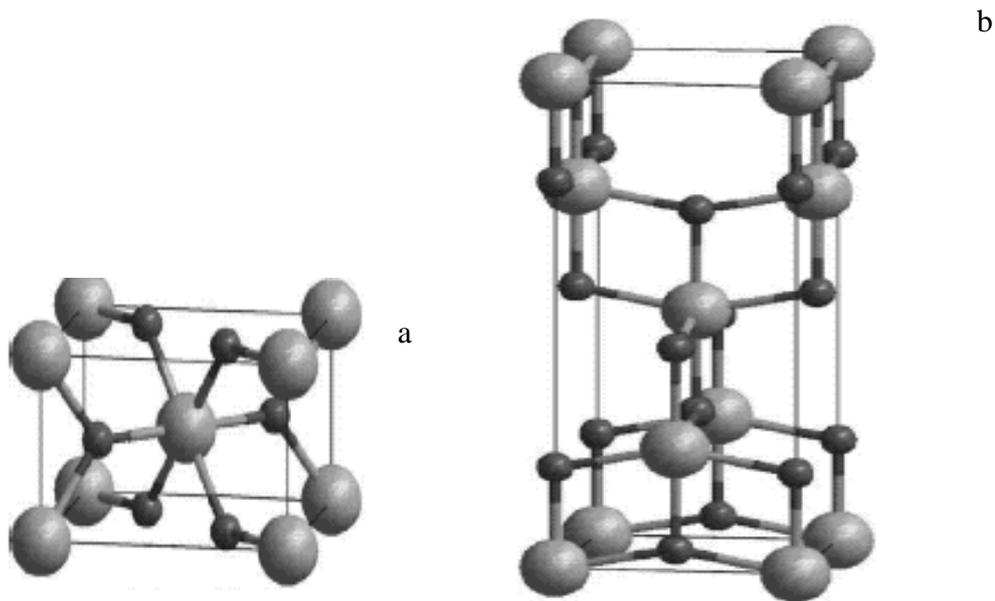


Fig. V-1 : Structure du l'oxyde de titane [125]

(a):TiO₂ rutile. (b):TiO₂ anatase

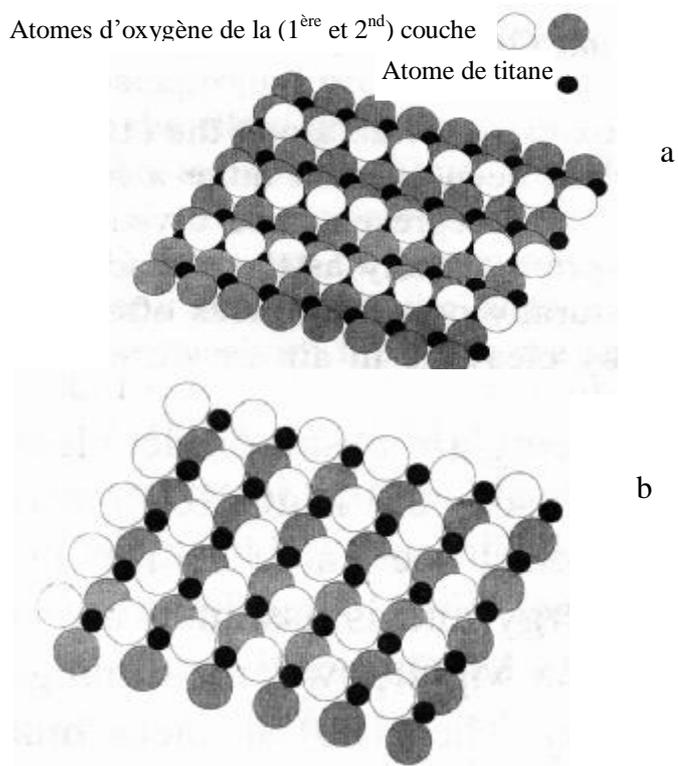


Fig. V-2 : Schéma des faces les plus stables du TiO₂ [125, 126].

(a) : structure rutile (110) (b) : structure anatase (001).

La diffraction des rayons X (**Fig.V-4**) a mis en évidence que l'oxyde de titane (TiO_2) de l'échantillon examiné est composé de deux phases (80 % d'anatase et de 20 % de rutile) dont les pics les plus intenses sont situés à :

* Phase anatase : 2θ ($^\circ$) = 25,38 - 37,1 - 37,92 - 38,76 - 48,16 - 55,2 - 62,9 - 69,02 - 70,42.

dont les plans réticulaires diffractés sont :

(101), (103), (004), (112), (200), (211), (204), (116), (220).

* Phase rutile : 2θ ($^\circ$) = 27,52 - 36,16 - 41,36 - 44,3 - 54,2 - 56,72 - 64,24 - 70,1.

Et les plans diffractés sont :

(110), (101), (111), (210), (211), (220), (310), (112).

I-3- Chimisorption et TPD d'hydrogène

L'oxyde de titane seul, irradié ou non sous rayonnement γ , traité ou non sous H_2 , n'adsorbe pas l'hydrogène à température ambiante. En revanche, celui-ci désorbe des quantités d'hydrogène de l'ordre de dizaines de $\mu\text{mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$. Avant irradiation, la quantité est de 30 $\mu\text{mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$. Après irradiation, cette quantité est seulement de moitié et égale à 15 $\mu\text{mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$.

Le profil de TPD d'hydrogène du support est représenté sur la **Fig. V-5**. Avant irradiation, celui-ci présente deux pics à haute température situés à 500 et 700 $^\circ\text{C}$. Ce dernier a une intensité supérieure en comparaison avec le premier. Après irradiation, l'oxyde de titane présente uniquement le pic situé à 700 $^\circ\text{C}$ qui diminue en intensité. Les quantités d'hydrogène désorbé sont résumées dans le **Tableau V-1**. Les espèces d'hydrogène adsorbé sont fortement liées au support.

I-4- Activité catalytique

L'oxyde de titane irradié par γ ou non irradié, et testé dans la réaction d'hydrogénation du benzène, montre qu'il n'est pas actif dans cette réaction.

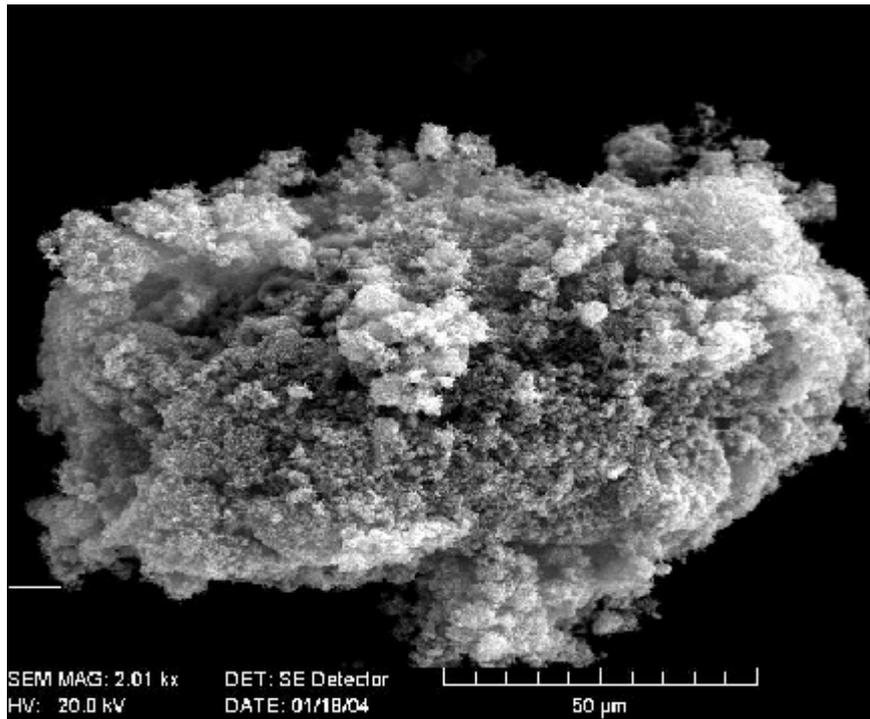


Fig. V-3 : Micrographie MEB de l'oxyde de titane TiO₂

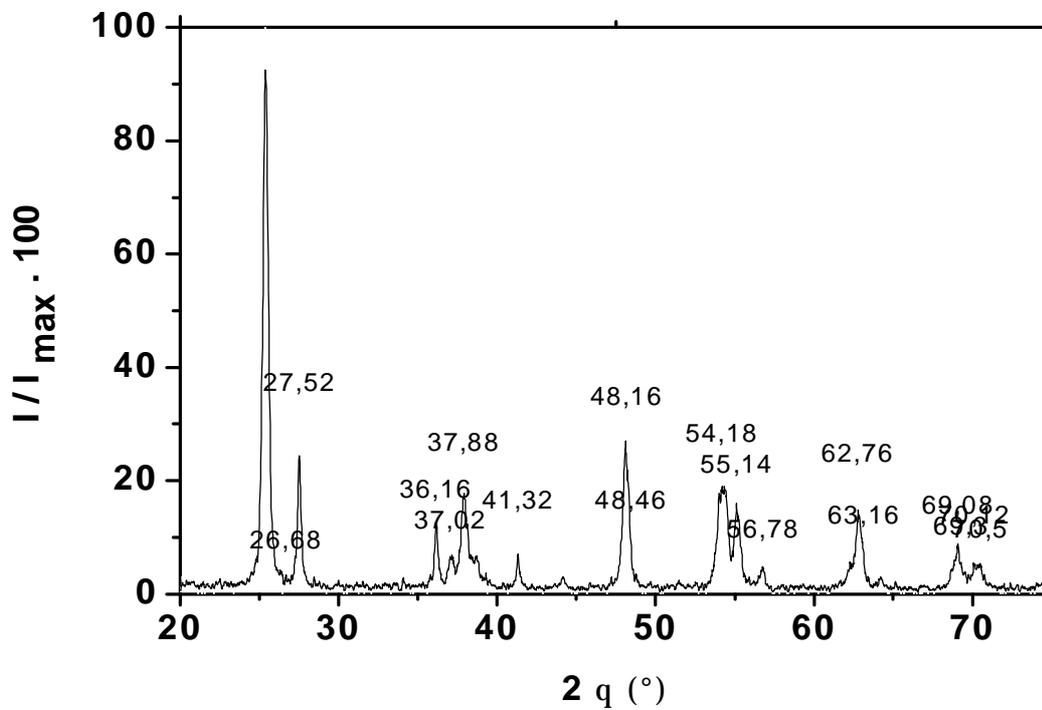


Fig. V-4 : Spectres DRX du support oxyde (TiO₂).

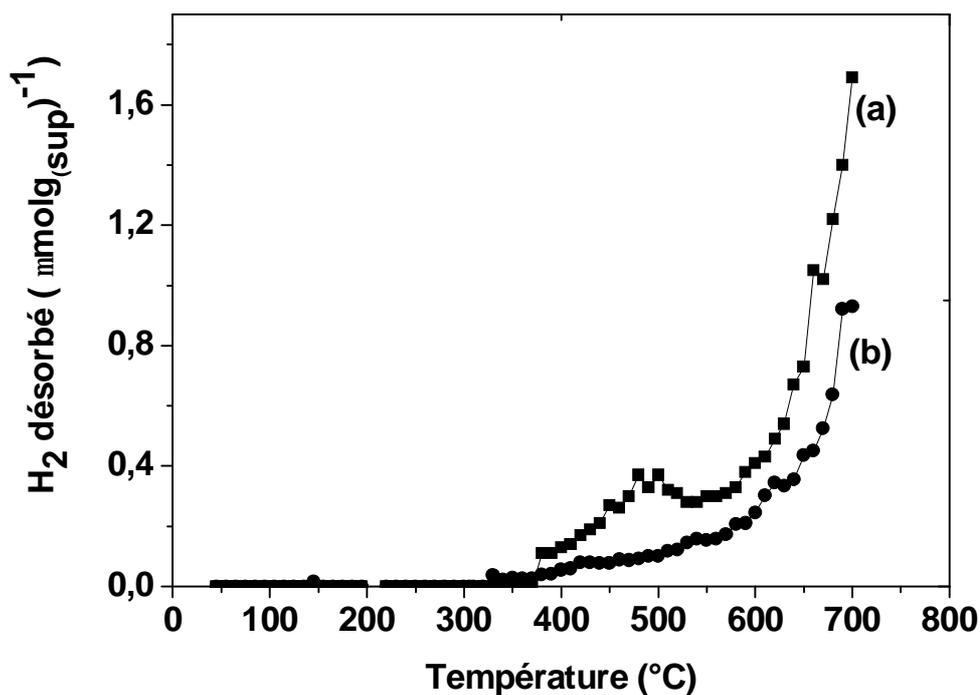


Fig. V-5 : TPD d'hydrogène du support TiO₂

(a) : non irradié (b) : irradié avec une dose = 3,2 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹)

Tableau V-1 : Propriétés de surface et réductibilité de TiO₂ et Ni/TiO₂.

Matériau		H ₂ adsorbé (mmol g _(cat) ⁻¹)	H ₂ désorbé (mmol g _(cat) ⁻¹) et température maximale des pics (°C)
TiO ₂	Non irradié	0	30 (500, 700)
	Irradié	0	15 (700)
Ni/TiO ₂	Non irradié	-	-
	Irradié (T5 5%)	0	470 (250, 350, 550)
	Irradié puis traité sous H ₂ /300 °C (T7 7,5%)	40,78	490 (150, 500 large)

II- ELABORATION DE NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/TiO₂

Suite à l'élaboration des nanoparticules de Ni/Al₂O₃ et Ni/CeO₂, nous avons réalisé celle de Ni/TiO₂ de la même façon. Le suivi de la phase d'imprégnation par spectrophotométrie UV-Visible fut délicat en raison du problème de diffusion de la lumière par les fines suspensions du support dans l'eau. Les mesures de pH en fonction du temps d'imprégnation du support par le précurseur métallique (**Fig. V-6**) ont donné des variations similaires à celles obtenues avec les deux autres supports. Au fur et à mesure que la fixation du complexe hexamine de nickel se poursuit, le pH de la solution diminue de la valeur optimisée 11 pour atteindre une valeur autour de 8,5 selon la concentration et la charge initiale en précurseur métallique.

III- PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/ TiO₂

La diffraction des rayons X des échantillons après l'étape d'imprégnation et l'étape de réduction n'a révélé la présence d'aucune autre phase supplémentaire que celles du support.

L'observation d'un échantillon par microscopie électronique à balayage, après l'étape d'imprégnation du support par le précurseur métallique, suivie du séchage et avant irradiation (**Fig. V-7a**), montre une surface rugueuse avec de petits grains dont la taille a un peu augmenté par rapport au support seul. La **Fig. V-7b** montre la micrographie MEB d'un échantillon après l'étape de réduction radiolytique. L'analyse X en différents points de l'échantillon montre une bonne dispersion du nickel sur le support.

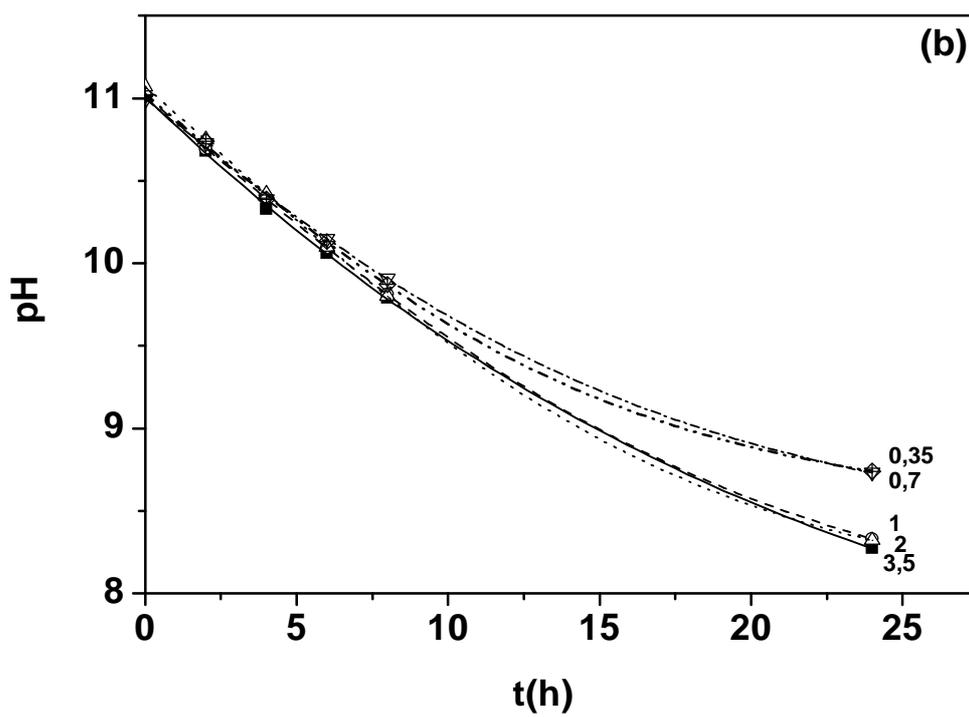
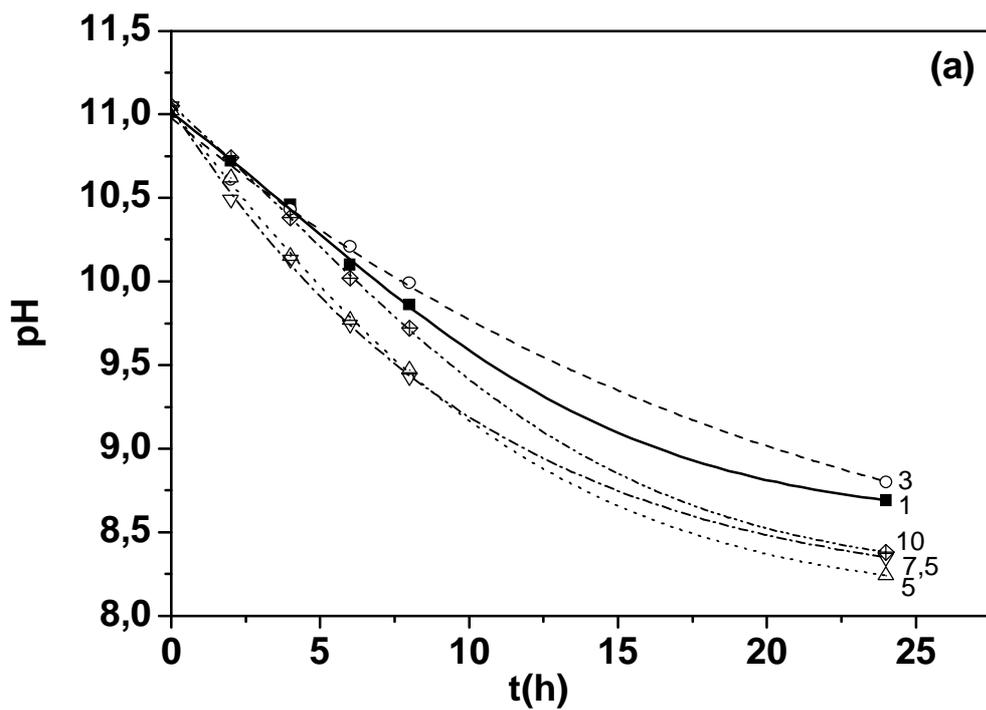


Fig. V-6 : Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation
 (a) diverses charges en Ni (b) diverses concentrations 10^{-2} mol/l

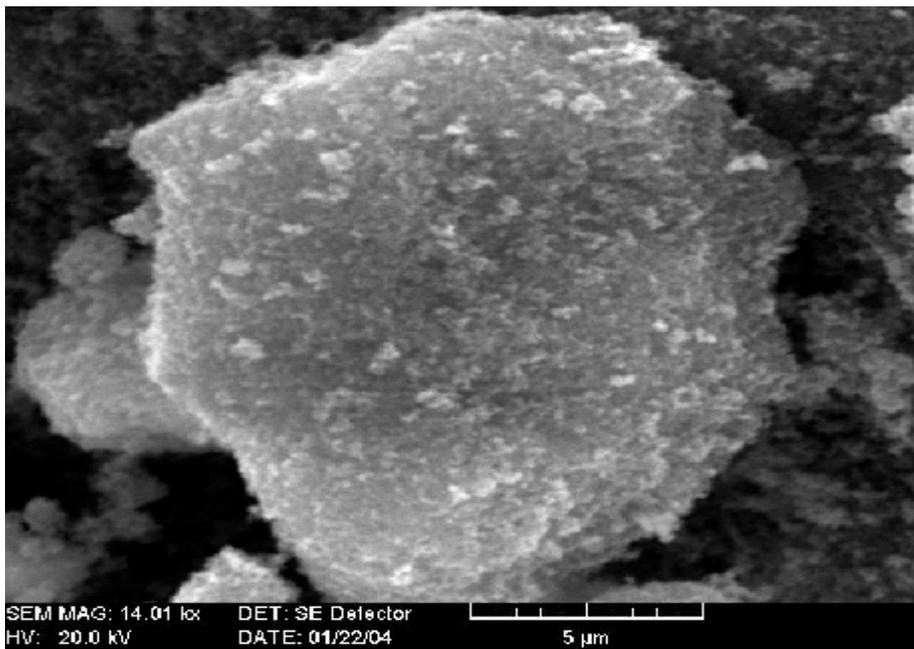
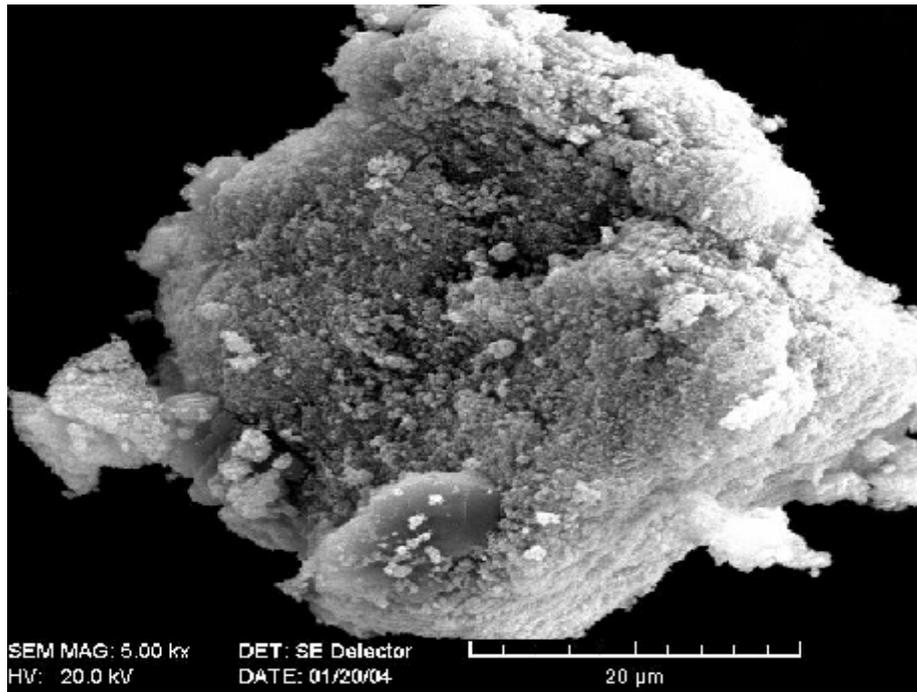


Fig. V-7 : Micrographie MEB d'un échantillon Ni/TiO₂ (T7)
(a) après l'étape d'imprégnation (b) après l'étape de réduction

IV- PROPRIETES CATALYTIQUES DES NANOPARTICULES RADIOLYTIQUES DE Ni/TiO₂

IV-1- Chimisorption et TPD d'hydrogène

Les nanoparticules radiolytiques de Ni/TiO₂ fraîchement préparées sans traitement sous H₂ n'adsorbent pas l'hydrogène à température ambiante. Suite à un traitement sous H₂ à 350 °C, l'échantillon T7 (Ni/TiO₂ 7,5 %) adsorbe 40,8 μmol g_(cat)⁻¹ (**Tableau V-1**).

Le profil de désorption d'hydrogène en température programmée TPD de l'échantillon T5 (5 %) fraîchement préparé et réduit sous irradiation est donné sur la **Fig. V-8a**. Celui-ci présente deux pics étroits à basse température situés à 250 et 350 °C. Un autre pic à plus haute température présente un épaulement vers 450 °C et une crête plus large vers 550 °C. Ce profil est complètement différent de celui de l'oxyde de titane seul ou que de Ni/TiO₂ (Ni/TiO₂

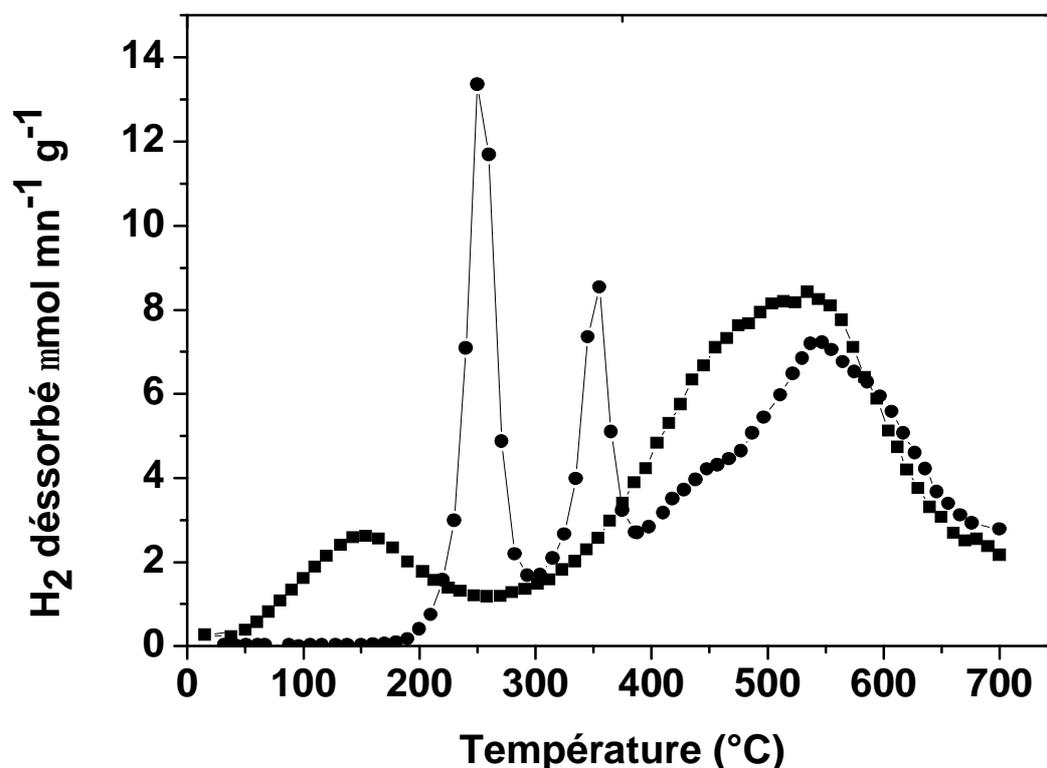


Fig. V-8 : TPD d'hydrogène d'un échantillon Ni/TiO₂ ((a)T5 (b) T7)

(a) : Après irradiation. (b) : Après irradiation suivie d'un traitement sous H₂

7,5%) après un traitement sous H₂ (**Fig. V-8b**). En effet, ce dernier montre une bande large à basse température centrée à 150 °C, et un pic plus large et plus intense à haute température couvrant le domaine 450-550 °C.

Avant traitement par H₂, les pics à haute température sont similaires à ceux du support seul, alors que les pics à basse température sont particuliers aux échantillons radiolytiques. Après traitement, le pic à haute température (500 °C) subsiste. Il correspond à de l'hydrogène fortement lié au catalyseur. A basse température, on constate l'apparition d'un pic spécifique à Ni⁰. On peut penser que l'hydrogène produit par radiolyse est facilement libéré puis capté par des sites de nickel métallique.

Les quantités d'hydrogène désorbé par les catalyseurs irradiés, sans prétraitement par H₂ ou ayant subi un prétraitement sous H₂ (470 et 488 μmol g_(cat)⁻¹), sont nettement supérieures à celles de l'hydrogène désorbé par le support ayant subi un prétraitement (30 μmol g_(cat)⁻¹) (**Tableau V-I**), ce qui indique bien que H₂ est adsorbé essentiellement sur le nickel déposé. Comme la quantité de nickel dans un échantillon à 7,5% est de 1289 × 10⁻⁶ mol g_(cat)⁻¹, et qu'elle adsorbe 41 × 10⁻⁶ mol g_(cat)⁻¹ de H₂, le degré de dispersion ou d'accessibilité des atomes de nickel est donc de $D = N_s/N_T = 6,4 \%$, si 2 atomes de Ni adsorbent un H₂. La dimension des agrégats est donc de 16 nm. Ces valeurs nous ont permis de calculer que la surface du nickel métallique vaut 42,6 m² g_(Ni)⁻¹.

IV-2- Réduction en température programmée d'hydrogène : TPR

Il est connu que les pics à haute température (400-600 °C) sont attribués à la réduction de l'oxyde de titane, du titanate de nickel, et d'autres espèces de nickel fortement adsorbées [127], alors que les pics à basse température sont attribués à la réduction de NiO en Ni⁰. Deskin et al. [75] ont trouvé que le profil de TPR des catalyseurs Ni/TiO₂ préparés par la réduction à l'hydrogène montre trois pics situés à 315, 434 et 496 °C. Le dernier pic est attribué à la réduction partielle du support. Ce phénomène peut être attribué à une interaction de Ni avec TiO₂ sachant que TiO₂ peut être partiellement réduit en TiO_x (x < 2) à température élevée. Ceci pourrait bloquer les sites actifs de Ni sur la surface métallique et les sites du support [128], Ceci pourrait être la raison pour laquelle l'activité et le dépôt de carbone sur Ni/TiO₂ sont tous deux très bas après réduction à 600 °C. Les deux premiers pics de réduction

observés aussi par ces auteurs pour Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃ et Ni/ZrO₂ correspondent à la réduction de NiO en volume et NiO en interaction étroite avec le support.

Ces résultats montrent clairement que les températures maximales de réduction diffèrent nettement entre les divers catalyseurs, c'est-à-dire que la température de réduction de NiO volumique et NiO en interaction forte est modifiée de l'un à l'autre. La variation du pic à basse température peut être attribuée à la réduction de NiO massif (en volume), et elle peut être expliquée par des différences dans la dimension des particules de NiO, tandis que les pics à haute température peuvent être reliés aux différents degrés d'interaction des phases métalliques avec le support.

Le profil de TPR du catalyseur T7 (7,5 %) montre un seul pic aigu à basse température, situé à 330 °C (**Fig. V-9**). Ce pic de réduction de Ni/TiO₂ est décalé vers les températures basses par rapport aux catalyseurs réduits sous H₂ cités plus haut. Il est également étroit, ce qui signifie que la consommation de H₂ est basse et que la nature de l'espèce de nickel formé est unique et bien dispersée à la surface du support. Les pics à haute température n'ont pas été observés. Les catalyseurs radiolytiques sont facilement réductibles.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats DRX où la phase cristalline de nickel (NiO ou Ni) n'a pas été détectée. Ceci implique que l'interaction de Ni avec le support TiO₂ est faible et que le nickel est seulement dispersé "à l'état libre", en tant que particules nanocristallines à la surface du support. Elles peuvent être réoxydées par l'air facilement après réduction radiolytique.

IV-3- Chimisorption de O₂

La chimisorption de l'oxygène, par le support seul et par le catalyseur Ni/TiO₂ T7 (7,5 %), nous a permis par différence de déterminer le degré de réduction total de l'échantillon. La quantité d'oxygène consommé par l'échantillon ($1070 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$) excède celle consommée par le support seul ($410 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{(\text{sup})}^{-1}$). La différence correspond à $1320 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$ (avec 2 Ni par O₂) utilisés par l'oxydation du nickel (avec 2 Ni/O₂) ceci indique que le nickel avait donc bien été totalement réduit (100%) le reste a servi à l'oxydation des sites sous-stoechiométriques de l'oxyde qui ont été réduits pendant l'irradiation.

IV-4- Hydrogénation du benzène

En faisant varier de 75 à 225 °C la température de réaction du catalyseur Ni/TiO₂ T5 (5 %), non prétraité sous H₂, on observe que la conversion en benzène commence à une température assez élevée (100 °C) mais elle atteint 100% et cela dès 175 °C (**Fig. V-10a**). Au retour, quand la température passe de 225 à 75 °C (**Fig. V-10b**), la conversion en fonction de la température correspond à un taux de transformation de 97% à 150 °C et présente un plateau de conversion plus large. A 100 °C la conversion est encore de 30 %. Compte tenu du flux de réactifs de 50 ml min⁻¹ totalement convertis à 140°C, sur un échantillon de 50 mg, on trouve une fréquence de rotation (TOF) de 33,5 molécules B_z Ni_{at}⁻¹ s⁻¹.

Ces résultats sont justifiés par ceux de TPR où un complément de réduction est favorisé à 330 °C. Après prétraitement, tout le nickel est à l'état de valence zéro (Ni⁰) et contribue à la réaction, contrairement aux catalyseurs frais où ils commencent à être actifs vers 175 °C même avec un seul cycle. Une partie du nickel est donc réduite au cours de la montée initiale en température sous l'effet des conditions réductrices de réaction (T°, H₂ et C₆H₆).

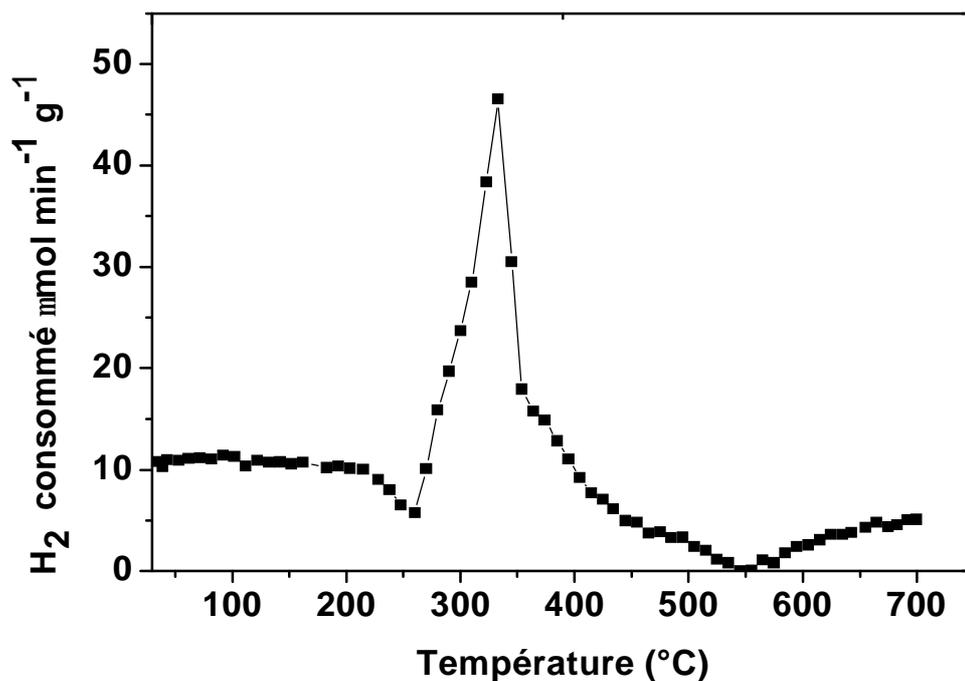


Fig. V-9 : TPR d'hydrogène de l'échantillon Ni/TiO₂ (T7)

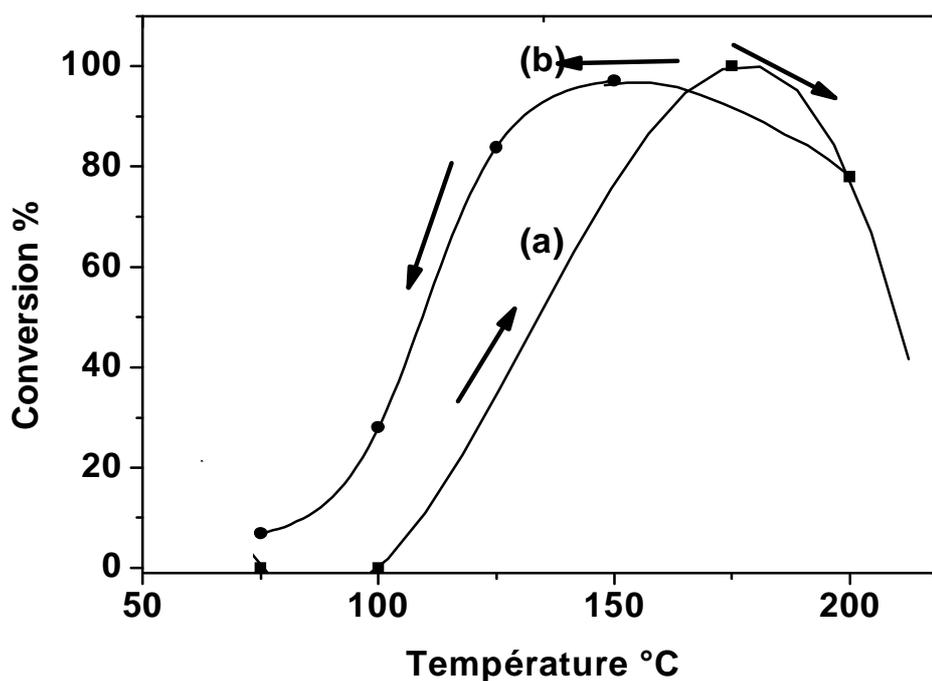


Fig. V-10 : Taux de conversion du benzène en présence du catalyseur Ni/TiO₂ 5 wt % (dose = 92 kGy et débit de dose = 5 kGy h⁻¹). Flux de 50 cm³ min⁻¹. Échantillon de 50 mg
 (a) catalyseur frais dans la gamme de température croissante de 75 à 225 °C puis (b) à température décroissante de 225 à 75 °C

CHAPITRE VI

ETUDE COMPARATIVE DES DIVERS CATALYSEURS SUPPORTES ET CORRELATION ENTRE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACTIVITE CATALYTIQUE

I- FACTEURS CONDITIONNANT L'ACTIVITE CATALYTIQUE

Le rôle principal d'un support de catalyseur hétérogène est de favoriser la formation de la phase active, c'est-à-dire de favoriser le nombre de sites actifs accessibles en surface avec une bonne dispersion et une grande stabilité mécanique et thermique. La nature du support, sa structure ainsi que la répartition des sites actifs à sa surface influent énormément sur la nature et la qualité du matériau catalyseur final [82]. Un autre rôle du support est de pouvoir séparer facilement les produits de la réaction du catalyseur.

Au cours des années, une meilleure compréhension du co-fonctionnement des catalyseurs et de leur support a été atteinte. A l'origine, les publications indiquaient que le support n'était qu'un porteur inerte qui permettait la division du matériau catalyseur afin d'augmenter le rapport surface/volume et ainsi de réduire, pour une efficacité donnée, son coût par unité de volume. Par la suite, il a été reconnu que le support était aussi un promoteur. En fait, on décrivait la différence entre un promoteur et le support essentiellement d'après sa teneur : si le support excédait en masse le matériau actif, dans ce cas il était considéré comme support, sinon c'était un promoteur. Enfin il a été montré que des catalyseurs supportés sur différentes espèces d'alumine ont des propriétés catalytiques différentes. Ceci a mené à l'observation d'une alumine fortement réactive qui réagit avec le composant catalytique pour donner la forme spinelle. Plus tard on découvrait que les particules métalliques supportées sur oxyde de titane, alumine, cérine et autres perdaient, après réduction à haute température, leurs capacités de chimisorption de gaz tel que H_2 et CO . La microscopie électronique a révélé que la diminution de la capacité d'adsorption n'est pas causée par l'agglomération des particules de métal. Le phénomène a été attribué à l'interaction support-métal (SMSI). Les recherches sur les supports continuent afin de mieux comprendre les actes catalytiques et le phénomène d'interaction support-métal pour développer une nouvelle génération de catalyseurs ayant de meilleures propriétés. Il est essentiel en effet d'obtenir le contrôle des particules métalliques accrochées sur le support, en ce qui concerne leur taille, structure, composition et distribution spatiale.

De très nombreuses recherches [55, 58, 76 ,79] ont été effectuées sur les catalyseurs de nickel supportés préparés par les techniques de coprécipitation et d'imprégnation puis réduction chimique. La plupart de ces études ont été consacrées particulièrement au système métallique supporté, et certaines se sont intéressées aux effets du support sur l'hydrogénation de CO . Cependant, les efforts pour comparer l'influence de divers supports sur la dispersion

du nickel et de la corrélent avec les propriétés catalytiques ont été plutôt rares et très limités. Une raison en est qu'une grande variation dans les propriétés du support complique la chimie de l'interaction de la dispersion et de l'activité du support métallique.

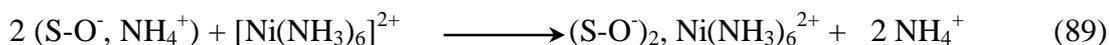
Nous consacrons ce chapitre à une étude comparative des divers catalyseurs étudiés dans les chapitres III-V en fonction du prétraitement par l'hydrogène et à l'effet du support sur les propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique. Nous essayerons de conclure en comparant les propriétés physico-chimiques des catalyseurs avec leur activité catalytique dans la réaction d'hydrogénation du benzène, ainsi qu'avec celle de quelques échantillons réduits classiquement par H₂.

II- ETUDE COMPARATIVE DES DIVERS CATALYSEURS

II-1- Etape de l'adsorption des ions de nickel

La même méthode d'adsorption des ions précurseurs sous la forme de Ni(NH₃)₆²⁺ sur les oxydes a été appliquée pour tous les échantillons (Ch. II).

L'étude de la cinétique d'adsorption nous a permis d'établir qu'un même mécanisme de greffage du précurseur métallique se produit sur les supports oxydes étudiés. La fixation se fait essentiellement par échange ionique entre un ion sur un groupement de surface du support et un ion complexe de nickel qui est au moins partiellement dissocié:



II-2- Etape de la réduction

Pour pouvoir effectuer une comparaison d'efficacité catalytique, la réduction a été obtenue soit par radiolyse (Ch. II), soit pour quelques échantillons classiquement réduits par l'hydrogène à 350 °C pendant 45 min.

La méthode radiolytique consiste à réduire par irradiation γ les complexes de nickel précédemment ancrés sur le support à partir d'une solution aqueuse. Mais la fraction d'eau est

faible, et l'énergie du rayonnement est absorbée non seulement par l'eau mais aussi directement par les ions et par le support. Les ions de nickel sont réduits par les espèces radiolytiques, principalement par e^- (S) du support ou par l'électron solvaté ou par les radicaux formyle ou de l'alcool issus de la capture de OH^\bullet par le formiate ou le 2-propanol. Par suite de la réduction des ions, le support devient moins basique et son pH diminue. Il y a création de nouveaux sites actifs à la surface.

II-3- Structure

La technique de caractérisation par DRX est l'une des techniques les plus utilisées dans la caractérisation des phases de contact en catalyse. Cependant, bien qu'elle soit applicable dans beaucoup de domaines de recherche, elle présente la difficulté de ne pas pouvoir identifier certaines phases qui sont présentes en faible quantité. Les spectres DRX des différents supports correspondent bien à ceux déjà identifiés et mentionnés dans les banques de données. Après imprégnation, dans le cas de Ni/Al₂O₃, nous avons mis en évidence la présence des phases d'interaction aluminates Ni₂Al₁₈O₂₉ et NiAl₃₂O₄₉, connues pour être favorables à une bonne dispersion du précurseur métallique sur le support oxyde. Les phases Ni⁰ et NiO ont été détectées après irradiation. Dans le cas de Ni/TiO₂ et Ni/CeO₂, les pics correspondant à la phase métallique sont très faibles, ce qui a rendu l'exploitation des spectres difficile. Toutefois, après la réaction catalytique, nous avons également mis en évidence la présence de phases intermétalliques dans le cas de Ni/CeO₂.

II-4- Dispersion, surface spécifique active, diamètre des particules métalliques

Les différents supports (Al₂O₃, CeO₂, TiO₂) non irradiés ou irradiés par γ , ainsi que les catalyseurs radiolytiques frais avant tout traitement sous H₂ (A7 Ni/Al₂O₃ 7,5% , C5 Ni/CeO₂ 5%, T7 Ni/TiO₂ 7,5%), n'adsorbent pas l'hydrogène à température ambiante. En revanche, ces derniers désorbent des quantités importantes de H₂. Il est connu que l'irradiation des oxydes hydratés produit de l'hydrogène gazeux [101]. Les pores de l'oxyde et les sites de nickel sont en fait déjà occupés par l'hydrogène produit lors de la réduction radiolytique.

Afin de s'assurer que tous les ions ont été réduits, on procède à un traitement des catalyseurs irradiés sous H₂ à température de 350 °C pendant 45 min, que l'on fait suivre

d'une purge à l'argon. L'adsorption d'hydrogène à température ambiante que l'on mesure ensuite est une donnée essentielle qui permet d'avoir accès à la quantité du nickel effectivement actif en surface, puisque 2 atomes de Ni zérovalent sont supposés adsorber chaque molécule de H₂ (**Tableau VI-1**). On constate que ces quantités adsorbées sont toutes assez élevées. Cependant, pour A3 Ni/Al₂O₃ (260 μmol g_(cat)⁻¹), elle est beaucoup plus grande que pour A7 Ni/Al₂O₃ (19 μmol g_(cat)⁻¹), alors que la charge en nickel est moins de la moitié. Nous pensons que la charge plus faible, de 3%, a permis de garder le nickel extrêmement divisé, alors qu'en l'augmentant, la formation de clusters plus gros et de moindre surface spécifique a été favorisée sur l'alumine qui a par elle-même assez peu de sites d'échange. Le rapport de dispersion $D = 2 H_{2 \text{ ads}} / Ni_T = Ni_S / Ni_T$ est donc de ≈ 100% pour A3 Ni/Al₂O₃ et seulement de 3% pour A7 Ni/Al₂O₃.

La quantité de H_{2 ads} sur la cérine C5 Ni/CeO₂ est également très grande (68 μmol g_(cat)⁻¹), ce qui entraîne une valeur de dispersion de 17%, Celle-ci étant de 6,4% (41 μmol g_(cat)⁻¹) pour T7 Ni/TiO₂. Remarquons que toutes ces valeurs (sauf A7 Ni/Al₂O₃) sont bien supérieures à celles de la littérature pour les catalyseurs réduits par H₂. On trouve le plus souvent des dispersions de quelque %. Des catalyseurs actifs comme ceux préparés par réduction chimique à l'hydrazine présentent des dispersions au mieux de 10% (par exemple une dispersion de 9,5% pour une alumine à 1% en nickel réduit par l'hydrazine et une taille de clusters de 10,6 nm [129]). La réduction radiolytique à température ambiante assure donc une très bonne dispersion de la phase métallique, proche de la dispersion d'origine des ions précurseurs.

On déduit la surface active métallique de Ni_S par gramme de catalyseur ou par gramme de nickel d'après la surface d'un atome $s(\text{Ni}) = 6,51 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ et de $Ni_S = 2 H_{2 \text{ ads}}$ (**Tableau VI-1**). Là encore les valeurs de ces surfaces spécifiques sont élevées, particulièrement pour C5 Ni/CeO₂ et A3 Ni/Al₂O₃, et supérieures à celles des catalyseurs classiques.

Les diamètres des clusters qui correspondent à ces surfaces ou dispersions sont donc très petits (**Tableau VI-1**) par rapport aux diamètres des clusters de catalyseurs préparés par réduction chimique à chaud. Pour la cérine, le diamètre est de 6 nm seulement. Et pour l'alumine à 3%, tous les Ni sont en surface, donc le diamètre est < 0,5 nm.

Après prétraitement sous H₂ à 350 °C pendant 45 min, les quantités d'hydrogène désorbé sont bien plus importantes que les quantités adsorbées à T ambiante (**Tableau VI-1**). Non seulement les sites de nickel adsorbent l'hydrogène mais le support participe aussi. Les profils de TPD sont en bon accord avec le comportement des catalyseurs classiques (réduits sous hydrogène gazeux) qui donnent des profils comportant des pics à basse et à haute température correspondant respectivement à l'hydrogène faiblement et fortement liés aux catalyseurs [77, 100].

Tableau VI-1: Données de chimisorption des catalyseurs de nickel sur les oxydes étudiés.

Catalyseurs	Ni/ α Al ₂ O ₃ (A3)	Ni/ α Al ₂ O ₃ (A7)	Ni/CeO ₂ (C5)	Ni/TiO ₂ (T7)
Charge de Ni (%)	3	7,5	5	7,5
Quantité de Ni ($\mu\text{mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$)	510	1280	800	1280
H₂ adsorbé à T_{amb} (après traitement sous H₂ et purge Ar) ($\mu\text{mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$)	260	19	68	41
H₂ désorbé après traitement ($\mu\text{mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$)	660	350	146	500
Surface métallique ($\text{m}^2 \text{g}_{(\text{Ni})}^{-1}$)	657	20	106	43
Surface métallique ($\text{m}^2 \text{g}_{(\text{cat})}^{-1}$)	19,9	1,5	5,3	3,2
Dispersion (%)	≈ 100	3	17	6,4
d (nm)	< 0,5	34	6	16
O₂ consommé ($\mu\text{mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$)	-	990	890	1070
Oxydation du support seul ($\mu\text{mol g}_{(\text{cat})}^{-1}$)	-	252	465	410
Oxydation de Ni $2(\text{O}_{2 \text{ cons}} - \text{O}_{2 \text{ sup}}) / \text{Ni}_T$ (%)	-	≈ 100	≈ 100	≈ 100

La consommation de l'oxygène à 350 °C (**Tableau VI-1**) est un phénomène d'oxydation en volume qui permet de mesurer tout le métal réduit disponible, sur la surface aussi bien que dans le volume, ainsi que tous les sites du support qui ont été réduits pendant l'irradiation ou le traitement à H₂. Cette valeur permet donc de déterminer le degré de

réduction totale. La consommation de l'oxygène sur le support seul, sans nickel, a été aussi mesurée (**Tableau VI-1**). Les valeurs font apparaître que de nombreux sites réduits sont formés sur le support (la moitié de la quantité totale pour CeO₂). Ces sites peuvent se comporter comme des réservoirs de réduction (spill-over). L'autre partie $2(O_{2 \text{ cons}} - O_{2 \text{ sup}})$ correspond à l'oxydation du nickel exprimée en équivalents, ce qui permet de trouver que 100 % du nickel avaient été effectivement réduits pour les trois supports (**Tableau VI-1**). Le nombre de sites réduits du support sont plus nombreux que pour les catalyseurs classiques où le degré de réduction ne dépasse guère la quantité des Ni réduits [66, 79, 129]

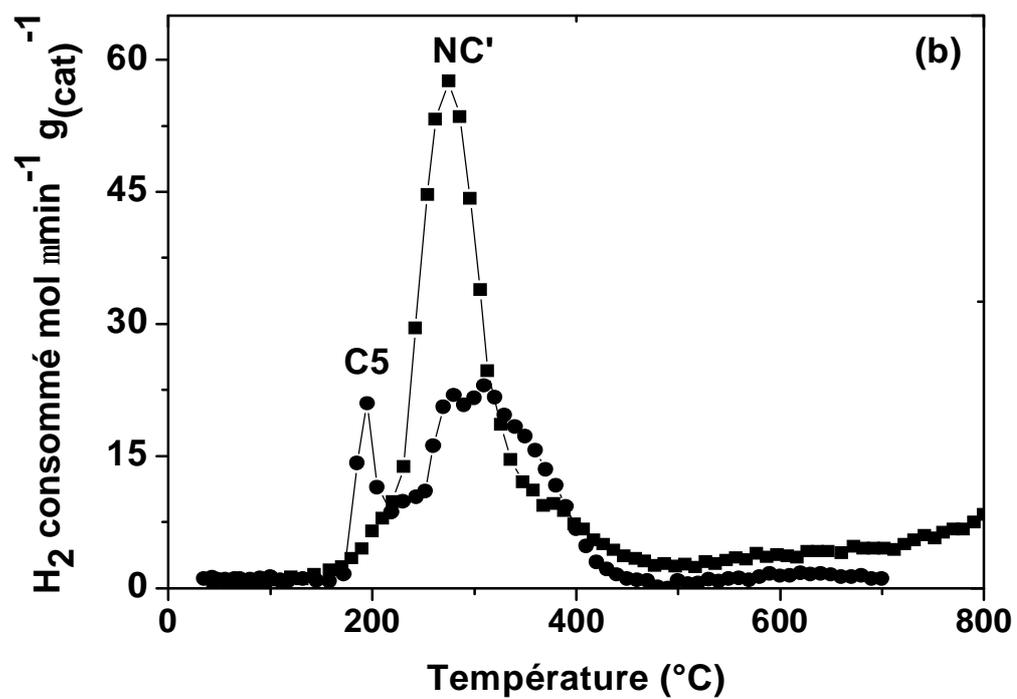
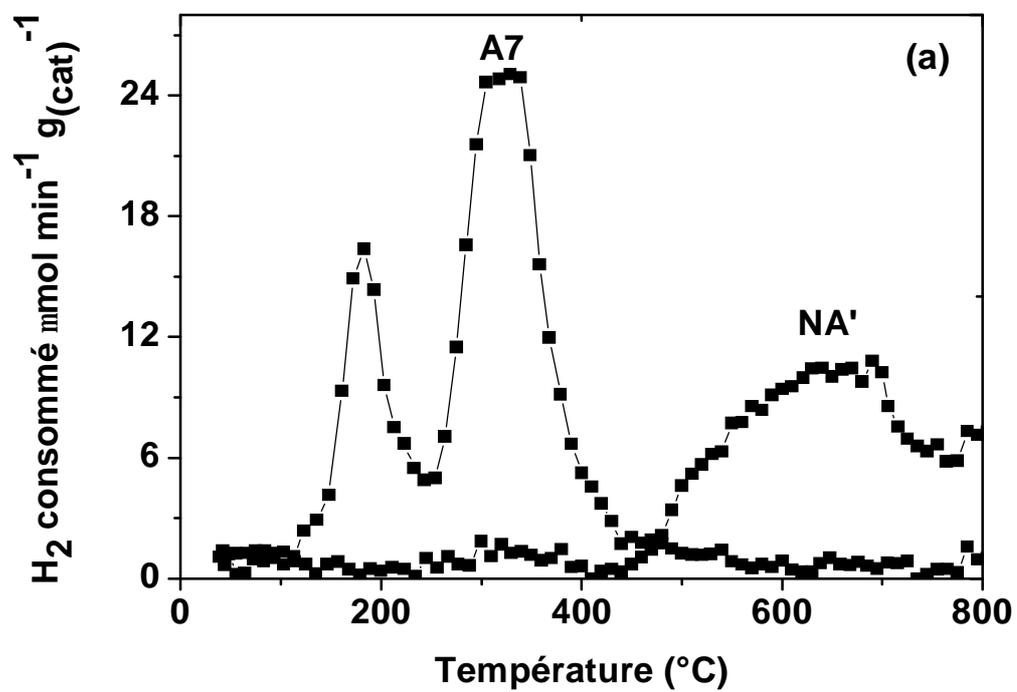
En résumé, les surfaces et la dispersion des phases métalliques (**Tableau VI-1**), et les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs varient dans l'ordre croissant des supports : Ni/CeO₂ > Ni/TiO₂ > Ni/Al₂O₃.

Les profils de TPR (Fig. VI-1) montrent que le maximum de température de réduction se situe entre 180 et 350 °C pour les trois catalyseurs radiolytiques, alors que l'intervalle de température de réduction est plus large, entre 230 et 800 °C, pour les catalyseurs classiques réduits sous H₂.

Pour Ni/Al₂O₃ réduits sous irradiation (**Fig. VI-1a**), le profil présente deux pics assez fins situés à 183 et 329 °C. En revanche le profil du catalyseur classique présente un très large pic qui s'étend sur un domaine de température important et plus élevé de 450 °C jusqu'à 700 °C, mettant en évidence l'existence de différentes phases de nickel difficilement réductibles.

Le profil de TPR du catalyseur Ni/CeO₂ réduit sous irradiation est représenté sur la **Fig. VI-1b**. Celui-ci présente seulement des pics à basse température, soit un pic pointu à 195 °C, et un second plus large avec deux crêtes à 275 et 300 °C. Un léger épaulement vers 500 °C peut être attribué à la réduction partielle de support. Le déplacement des pics vers des valeurs plus faibles est très net par rapport au catalyseur classique qui présente un pic intermédiaire à 275 °C et aussi un léger épaulement vers 800 °C

Pour le catalyseur Ni/TiO₂ réduit sous irradiation (**Fig. VI-1c**), il commence à consommer de l'hydrogène à température ambiante et il présente un début d'épaulement avec un maximum vers 700 °C. Un pic très pointu figure à 333 °C. Cependant le catalyseur classique présente un très faible pic à 239 °C et un plus large à 493 °C avec un petit épaulement vers 475°C.



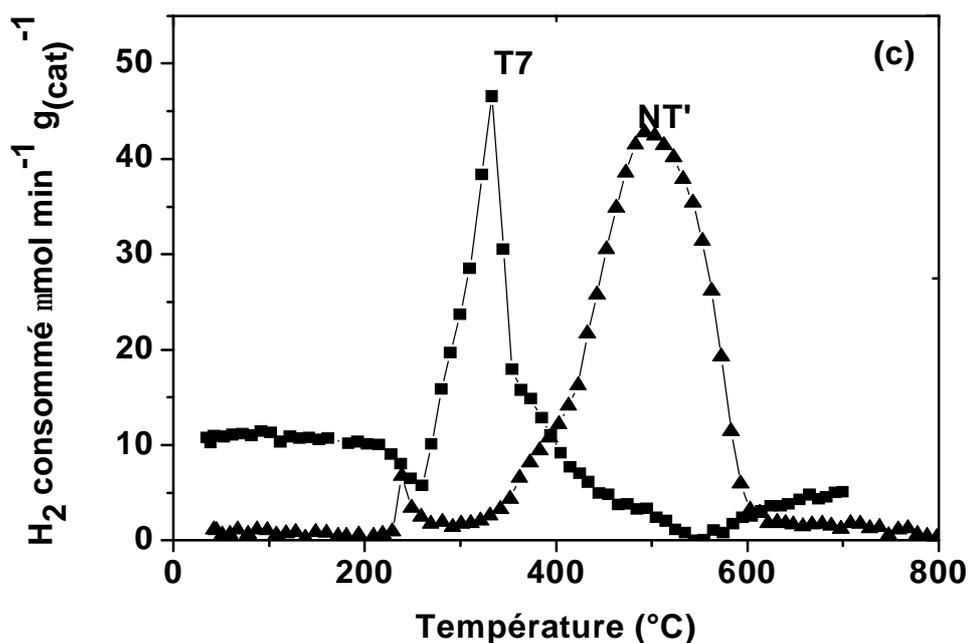


Fig.VI-1 : Courbes de TPR d'hydrogène pour les catalyseurs :

Classiques réduits sous H ₂	radiolytique sans traitement
(a) NA'(Ni/Al ₂ O ₃ - 5 % Ni)	A7 (Ni/Al ₂ O ₃ - 7,5 % Ni),
(b)NC'(Ni/CeO ₂ - 5% Ni)	C5 (Ni/CeO ₂ - 5% Ni),
(c) NT'(Ni/TiO ₂ -5% Ni)	T7(Ni/TiO ₂ -7,5% Ni)

En résumé, dans les trois cas de catalyseurs radiolytiques, les maximums des pics sont situés à des températures plus basses et sont plus aigus que pour les catalyseurs réduits par l'hydrogène. Ceci permet d'affirmer que la phase active des catalyseurs radiolytiques est plus homogène et mieux dispersée. Ceux ci sont donc plus facilement réductibles (sites actifs plus facilement accessibles) que les catalyseurs classiques pour le même support.

Cependant, les quantités d'hydrogène consommé, qui varient en fonction du support et de la charge en nickel (**TableauVI-2**), sont parfois plus grandes (Al₂O₃), parfois plus faibles (Ce₂O₄ et TiO₂) pour les catalyseurs radiolytiques que pour les catalyseurs classiques.

Tableau VI-2 : Quantités d'hydrogène consommé en TPR par les catalyseurs radiolytiques et classiques

Catalyseurs radiolytiques	Pics de température maximale (°C)	H ₂ consommé (mol min ⁻¹ g ⁻¹) ¹⁾	Catalyseurs classiques	Pics de température maximale (°C)	H ₂ consommé (mol min ⁻¹ g ⁻¹) ¹⁾
A7 (Al ₂ O ₃)	180, 320	403	NA'	640, 690	303
C5 (CeO ₂)	195, 300	405	NC'	275	715
T7 (TiO ₂)	333	640	NT'	239, 493	696

III- CORRELATION ENTRE PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES ET ACTIVITE CATALYTIQUE DANS L'HYDROGENATION DU BENZENE

Les résultats de TPD semblent indiquer qu'après traitement sous H₂ ou/et pendant le début de la réaction de l'hydrogénation de benzène, le catalyseur est activé, probablement parce que les conditions réductrices contribuent à la réduction des ions de nickel ou du nickel réoxydé précédemment par l'oxygène de l'air, ou même peuvent créer de nouveaux sites à travers un transfert d'électron à partir des particules de nickel au support.

Dans cette partie nous comparons les courbes de catalyse dans un réacteur à température croissante (**Fig. VI- 3 et Tab. VI-3**). Le comportement des catalyseurs Ni/CeO₂, Ni/TiO₂ et Ni/Al₂O₃ préparés par imprégnation et réduits sous rayonnement γ est particulier, si on les compare aux autres catalyseurs classiques réduits sous H₂ supportés sur oxydes. Ils sont réduits à température ambiante favorisant une bonne stabilité par rapport au sintering. Surtout lorsqu'ils ont été soumis à un traitement préalable à l'hydrogène, ils sont bien plus actifs dans la réaction d'hydrogénation du benzène et à une température bien plus basse que les catalyseurs classiques, pourtant eux aussi soumis à l'hydrogène pendant leur réduction.

La **Fig. VI-2** compare la variation de la conversion du benzène en fonction de la température pour les trois catalyseurs radiolytiques sans traitement à H₂ (A5, C5, T5). Les courbes présentent la forme classique en cloche qui est attribuée à une compétition à température croissante entre l'adsorption du benzène et de l'hydrogène. Remarquons que pour

tous les supports, les catalyseurs commencent à être actifs dès 125 °C. Les activités des échantillons supportés sur TiO₂ et CeO₂ sont voisines. Toutefois, Ni/CeO₂ donne une conversion de 100 % même à 240 °C alors que pour Ni/TiO₂ la conversion décroît nettement après 220 °C (30% à 240 °C). Les dépôts Ni/a-Al₂O₃ (A5) présentent l'activité globale la plus faible (50% de conversion à 200 °C). Par rapport aux échantillon C5 et T5, le maximum d'activité se trouve sur une zone étendue et plus basse de température. Ceci constitue donc de meilleures conditions de travail, de stabilité du catalyseur, notamment en ce qui concerne l'agglomération (sintering) qui est favorisée à haute température.

La **Fig. VI-3** compare le taux de conversion en benzène pour des catalyseurs radiolytiques après prétraitement sous H₂ pendant 45 min. Remarquons que les catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni/a-Al₂O₃ sont actifs dès 75 °C. Cette conversion est totale au-delà de 140 °C. Ce qui n'était pas le cas avant prétraitement et moins encore pour Al₂O₃ (dont la conversion diminue légèrement au-delà de 225 °C). On constate aussi qu'au-delà de 140 °C la quantité de molécules qui pourraient être transformées serait bien supérieure mais n'a pas pu être évaluée car le rapport entre le flux de réactants et la quantité d'échantillon est trop petit. Pour CeO₂ irradié et traité, les performances sont les plus élevées et meilleures également que pour le catalyseur classique. Même à 225 °C, la conversion est encore totale pour 50 mg et un flux de 50 ml h⁻¹ alors qu'elle devient de 80% pour le catalyseur classique NC'.

Par ailleurs, les taux de conversion des catalyseurs radiolytiques sont systématiquement plus élevés pour tous les supports que ceux des catalyseurs classiques pour lesquels la réduction a été obtenue par H₂ à 350 °C (**Fig. VI-3**). Ceci semble confirmer que le mode de réduction radiolytique à température ambiante conduit à des phases de nickel bien plus divisées. On remarque que les valeurs des surfaces métalliques spécifiques des catalyseurs radiolytiques (entre 20 et 68 m² g⁻¹_(Ni)) (**Tableau. VI-1**) sont systématiquement plus élevées que pour les catalyseurs classiques, en parallèle avec leur activité catalytique également plus élevée (**Fig. VI-3, et Tableau. VI-3**).

Dans le **Tableau. VI-3**, nous avons reporté, pour des échantillons de 50 mg à 5% (sauf A5 non traité à 100 mg), la vitesse de réaction catalysée et la fréquence de rotation (TOF) à plusieurs températures, à 100 °C, qui est souvent notée dans la littérature, à 140 °C à laquelle

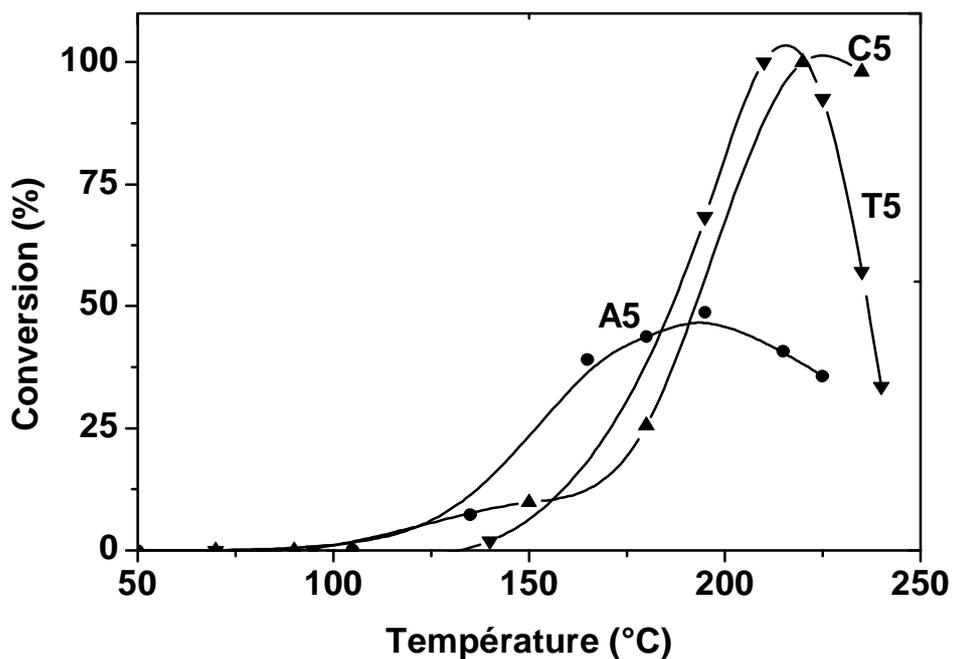


Fig.VI-3 : Hydrogénation du benzène à l'aide des catalyseurs radiolytiques avant traitement: A5 (Ni/Al₂O₃ – 5 % Ni), C5 (Ni/CeO₂ - 5% Ni), T5 (Ni/TiO₂ - 5% Ni). flux du gaz = 30 ml min⁻¹

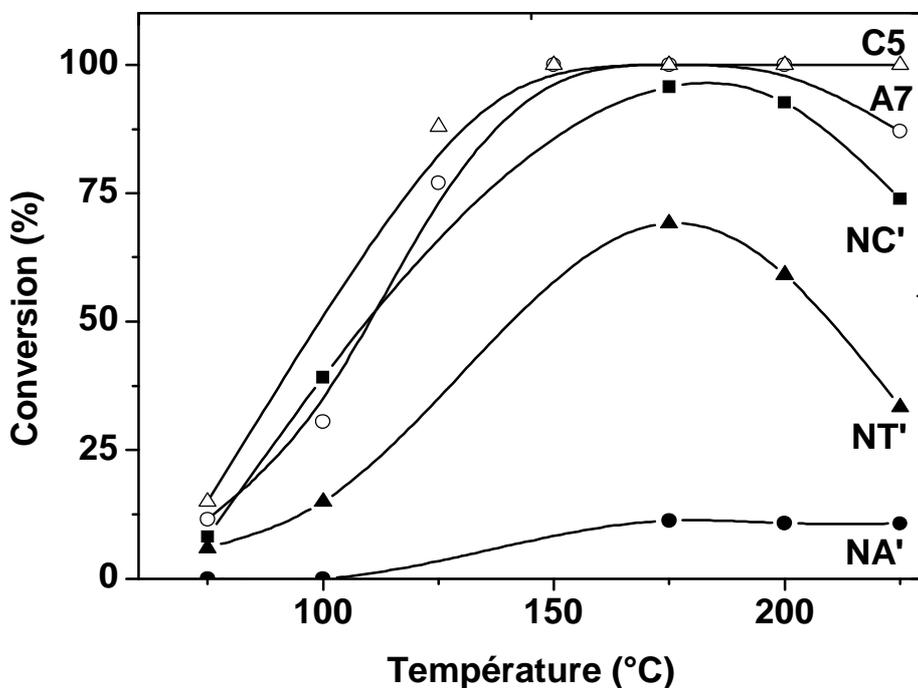


Fig VI- 3 : Comparaison entre l'efficacité des catalyseurs préparés chimiquement (NA', NC'et NT') et préparés par radiolyse traité sous H₂ (A7 et C5), flux du gaz = 50 ml min⁻¹

les échantillons traités atteignent la conversion de 100%, à 170 °C où les catalyseurs classiques ont leur maximum d'activité et à 220 °C où la conversion est moindre pour les catalyseurs classiques. Excepté pour A5 non traité et les échantillons réduits classiquement par H₂, la conversion du benzène peut être totale. La vitesse pour 100% de conversion correspond alors au flux des gaz à 1% en benzène (ou 8 mmol Bz h⁻¹ g_(cat)⁻¹ si 100 mg à 30 ml min⁻¹ ou 26,8 mmol min⁻¹ g_(cat)⁻¹ si 50 mg et 50 ml min⁻¹). La fréquence de rotation est rapportée au nombre d'atomes de nickel total.

La première remarque concerne les résultats des échantillons radiolytiques après traitement plus élevés que pour les échantillons irradiés mais non traités. Ce résultat de conversion, qui est le meilleur pour Ni/CeO₂ ne peut être expliqué, outre l'effet 'spillover' des atomes d'hydrogène, que par une augmentation de la quantité de nickel actif après le traitement sous hydrogène. Deux hypothèses peuvent être envisagées sur l'état du nickel avant prétraitement, soit une réduction incomplète du nickel après radiolyse, soit une réduction radiolytique complète mais un état de division extrême des particules menant à une réoxydation partielle ultérieure par O₂. Les résultats d'analyse X favorisent la seconde hypothèse.

Il est clair (**Tableau. VI-3**) que la plus grande augmentation dans la vitesse de catalyse et la fréquence de rotation (TOF) grâce à la méthode d'irradiation et traitement à H₂ par rapport à la méthode classique est observée pour Ni/α-Al₂O₃. Les échantillons irradiés et traités ont des fréquences de rotation (TOF) de 21 moléc.Bz Ni⁻¹ h⁻¹ à 140 °C alors que dans la littérature [129] le maximum (qui est atteint à 190 °C seulement) est de 17 moléc.Bz Ni⁻¹ h⁻¹.

Par ailleurs, les températures, auxquelles ces valeurs optimales de conversion (26,8 mmol Bz h⁻¹ g_(cat)⁻¹) sont obtenues, sont systématiquement bien inférieures dans le cas des catalyseurs radiolytiques traités. (140 °C pour C5 ou A7) que pour les catalyseurs classiques. Si l'on compare NC' qui est le catalyseur classique le plus actif, la conversion totale est atteinte à 170 °C mais elle diminue à 225 °C à 80% de cette valeur, alors qu'on constate que pour C5 elle reste totale jusqu'à 225 °C. En fait, le rapport insuffisant entre le débit de gaz et la quantité d'échantillon de C5 et A7 traités n'a pas permis de transformer davantage de gaz dans la plage 140-225 °C puisque la conversion est déjà totale à 140 °C. La fréquence de rotation serait donc bien supérieure à 33,5 dans la plage 140-225 °C (**Fig. VI- 3**) pour les catalyseurs radiolytiques sur cérine et - sans doute à un degré moindre- sur alumine.

Tableau VI-3 : Comparaison entre les activités catalytiques des catalyseurs réduits par irradiation (puis traités ou non par H₂) ou réduits par H₂ (échantillons de 50 mg à 5% sauf A5 à 100 mg).

Catalyseur	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$			CeO_2			TiO_2				
Cat. Irradié	A5			C5			T5				
T (°C) de conversion	100	140	200	100	140	225	100	140	220		
Vitesse de catalyse (mmol h⁻¹ g_(cat)⁻¹)	0	2	4	0	1	8	0	0	8		
TOF (moléc. Bz Ni⁻¹ h⁻¹)	0	2,5	5	0	1	10	0	0	10		
Cat. irradié et traité par H₂	A7			C5			-				
T (°C) de conversion	100	140	170	225	100	140	170	225	-		
Vitesse de catalyse (mmol h⁻¹ g_(cat)⁻¹)	8	26,8	≥ 26,8	22	13	26,8	≥ 26,8	≥ 26,8	-		
TOF (moléc.Bz Ni⁻¹ h⁻¹)	6	21	≥ 21	16	16	33,5	≥ 33,5	≥ 33,5	-		
Cat. réduit par H₂	NA'			NC'			NT'				
T (°C) de conversion	100	140	170	100	140	170	225	100	140	170	225
Vitesse de catalyse (mmol h⁻¹ g_(cat)⁻¹)	0	1,3	2,7	9	21	26,8	17	3	13	16	8
TOF (moléc.Bz Ni⁻¹ h⁻¹)	0	1,6	3,3	11	26	33,5	23	4	16	22	11

L'activité catalytique, qui est la plus élevée pour Ni/CeO₂ radiolytique (**Tab. VI-3**), semble bien corrélée avec la meilleure dispersion des phases métalliques (D = 17) (**Tab. VI-**

1). Pour comparaison, citons un travail récent [129] où un catalyseur très actif Ni/SiO₂ avec une dispersion de D = 10,2 donne une fréquence de rotation de 37,15 moléc. Bz Ni⁻¹ h⁻¹ à 100 °C et 72,11 à 175 °C. Il semble que Ni/CeO₂ irradié s'en rapproche.

Romoroson et al. [130] ont rapporté l'existence du phénomène de 'spillover' des atomes d'hydrogène sur des catalyseurs Ni/CeO₂. La dissociation de l'hydrogène à la surface du nickel Ni⁰ et le transfert des protons au support, produisent de nouveaux groupements hydroxyle. L'augmentation de l'activité dans ce cas est expliquée par l'excès d'électrons à la surface métallique du support. Il est très possible que ce phénomène se produise aussi pour les catalyseurs Ni/CeO₂ préparés par radiolyse. Notons aussi que les ions de Ce^{IV}, qui constituent en partie la cérine, sont facilement réductibles en Ce^{III} non seulement par les atomes H, mais aussi par H₂O₂ et HO₂ formés lors de la radiolyse. Sous cette forme réduite, ils peuvent se comporter en intermédiaires pour la réduction des ions de nickel.

De plus, les résultats de DRX sur le même catalyseur Ni/CeO₂ (5 % Ni), qui montrent la formation de la liaison Ni-Ce dans les phases formées après tests catalytiques, constituent une justification directe du rôle promoteur du cérium, en plus de celui du support, pour l'explication de ce fort taux de conversion en benzène (**Fig. VI-3a et b**).

D'une manière générale, il semble donc bien que la surface spécifique de la phase métallique soit corrélée avec l'activité catalytique. Cependant, on doit prendre en compte que la surface spécifique peut agir sur la catalyse à travers deux facteurs.

Le premier est cinétique : l'augmentation de la surface d'échange avec les réactifs peut faire augmenter la vitesse de la réaction catalysée par la probabilité accrue de la rencontre entre molécules et les atomes métalliques de surface. C'est l'argument classique le plus souvent invoqué.

Le second est thermodynamique : une surface spécifique plus grande correspond de fait à une taille moyenne plus petite des nanoparticules de nickel. Or on sait que les propriétés thermodynamiques des clusters changent avec leur taille (leur potentiel redox par exemple devient de plus en plus négatif lorsque leur taille diminue [131]). On peut penser que les énergies d'adsorption aussi varient avec la taille. De ce fait, comme l'ont montré des résultats sur l'exemple particulier de la catalyse du transfert d'électron [131], certaines réactions élémentaires de surface peuvent être endothermiques pour les tailles plus grandes et devenir

exothermiques pour les tailles plus faibles, et l'inverse pour d'autres étapes, faisant apparaître une taille optimale pour la réaction catalytique globale. On ignore jusqu'ici les étapes réactionnelles intermédiaires qui se produisent au cours de la réaction d'hydrogénation du benzène et le type de liaisons transitoires qui se forment entre les clusters de nickel et les réactifs, mais il est certain que leurs propriétés thermodynamiques liées à leur taille auront une influence primordiale pour les faciliter plus ou moins bien. D'après les résultats ci-dessus il semble qu'une taille plus petite des clusters de nickel les favorise.

CONCLUSION GENERALE

L'étude des clusters métalliques de nickel supportés suscite un très grand intérêt dans divers domaines, notamment en raison de leur importance en catalyse, et particulièrement dans les réactions de reformage des hydrocarbures et les réactions d'hydrogénation. Les propriétés de ces nanoparticules en général et leur activité catalytique en particulier sont étroitement liées à l'état de dispersion de la phase active sur un support d'oxyde. Ce dernier confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique et une certaine activité dans le cas des catalyseurs bifonctionnels.

Au cours de ce travail, notre but était d'optimiser l'élaboration de nanoparticules de nickel sur support d'oxydes (Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/TiO₂). Pour cela, ces particules ont été préparées par réduction sous rayonnement ionisant γ après imprégnation des surfaces d'oxydes afin de favoriser les échanges cationiques entre le support chargé négativement et les ions du métal chargés positivement. Les matériaux obtenus sont ensuite caractérisés par diverses techniques physico-chimiques puis systématiquement testés en catalyse.

La réduction radiolytique s'avère une méthode de choix pour l'élaboration des clusters métalliques de taille nanométrique et une dispersion homogène. Les effets induits par le rayonnement permettent la réduction des ions en atomes à l'état de valence zéro ainsi que la réduction des phases d'interaction support-métal. Elle permet de générer initialement des atomes uniformément répartis dans le milieu. La réaction se produisant à température ambiante, l'agrégation subséquente des atomes est très limitée et s'arrête à de très petites tailles de clusters.

La cinétique de fixation du précurseur métallique par le support a été suivie par spectrophotométrie UV-visible et mesure du pH en fonction du temps de contact support-solution. Ces résultats montrent que le greffage du précurseur métallique sur le substrat s'effectue en effet par échange ionique. Pendant les premières heures d'imprégnation, le précurseur se fixe surtout sur les sites de surface. Lorsque les sites offerts en surface sont saturés, le précurseur diffuse vers des sites internes plus profonds à travers les pores du support.

Selon que les solutions sont alcalinisées par la soude ou par l'ammoniaque, deux types de dispersion sont observés par microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse X. Dans le premier cas, on observe une ségrégation entre la phase support et les particules métalliques qui sont assez grosses à cause de la formation d'hydroxyde de nickel, dans le

second, une dispersion homogène de particules nanométriques sur le support du fait que lors de l'imprégnation les ions nickel complexés par NH_3 sont bien isolés les uns des autres.

La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence, après l'étape d'imprégnation des ions $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ par le support dans le cas de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la présence de phases $(\text{NiO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_9$ et $(\text{NiO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{16}$. Celles-ci sont connues pour être favorables à une bonne dispersion des ions métalliques précurseurs de la phase métallique, et donc après réduction à une activité catalytique élevée. Après l'étape de réduction, les phases NiO et Ni^0 ont été observées. Enfin, après l'essai catalytique dans le cas de Ni/CeO_2 , des phases intermétalliques Ni-Ce , qui sont connues pour favoriser la catalyse, ont été mises en évidence

Les supports oxydes seuls ainsi que les catalyseurs fraîchement préparés, (réduits sous irradiation mais sans aucun traitement sous H_2), n'adsorbent pas l'hydrogène à température ambiante. En revanche, ils désorbent des quantités d'hydrogène importante provenant de la radiolyse. Par comparaison, les échantillon irradiés, et prétraités thermiquement à $350\text{ }^\circ\text{C}$ sous flux d'hydrogène, purgés à l'argon adsorbent ensuite à la température ambiante des quantités plus faibles qui correspondent à l'adsorption du nickel réduit. Les surfaces métalliques impliquées sont toutefois importantes, ce qui correspond aussi à des dispersions élevées et des tailles de particules nanométriques

Les catalyseurs à base de nanoparticules radiolytiques de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, testés dans la réaction de vapocraquage du méthane, sont très actifs et très sélectifs en CO . Pour une charge de 5% et à $500\text{ }^\circ\text{C}$, ils donnent une activité de 60% et une sélectivité de 80%. Ce résultat est très prometteur et d'une grande importance économique.

La réactivité des catalyseurs $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 et Ni/TiO_2 a été examinée et comparée dans la réaction d'hydrogénation du benzène en fonction de la température dans la gamme de température croissante $75 - 225\text{ }^\circ\text{C}$ puis décroissante $225-75\text{ }^\circ\text{C}$ et du prétraitement sous H_2 . Dans les conditions de la réaction, la conversion est totale et seul le cyclohexane est trouvé dans l'analyse des produits des gaz de sortie.

Lorsqu'on fait augmenter la température de réaction du catalyseur irradié frais et non prétraité sous H_2 , la conversion du benzène sur les trois catalyseurs a lieu à une température remarquablement basse, autour de $120\text{ }^\circ\text{C}$. La conversion est totale vers $180\text{ }^\circ\text{C}$, puis constante au moins jusqu'à $240\text{ }^\circ\text{C}$. Lorsque la température décroît, la conversion est

également totale dans un large domaine de température (225-100 °C). D'autre part, la surface métallique ainsi que l'activité catalytique de Ni/CeO₂ sont les plus élevées des trois types de supports étudiés. L'essai de stabilité à 100 °C, réalisé sur un échantillon Ni/CeO₂, démontre que l'échantillon est stable au cours du temps au moins pour 20 h de fonctionnement catalytique.

Le prétraitement sous H₂ à 350 °C fait augmenter encore l'activité, de sorte que la conversion totale est atteinte à une température légèrement plus basse. Les résultats sur l'efficacité catalytique, avec seulement un seul cycle jusqu'à 225 °C, sont supérieurs (?????) à ceux des échantillons irradiés et non prétraités. Ceci indique qu'une réduction complémentaire du catalyseur se produit pendant cette étape, parallèlement à l'étape initiale d'hydrogénation du benzène. L'activité de ces catalyseurs est très remarquable à basse température, elle est encore supérieure après traitement, si on la compare aux catalyseurs classiques réduits par H₂ à 400 °C. Elle est clairement due à la méthode de réduction induite par rayonnement qui produit des phases métalliques plus divisées. Ceci induit un premier effet de nature cinétique car la probabilité accrue de la rencontre entre molécules et atomes métalliques de surface fait augmenter la vitesse de la réaction catalysée. Le second effet provient du fait que les propriétés thermodynamiques des clusters changent avec leur taille. Les résultats indiquent qu'une taille plus petite permet à la réaction d'être la plus efficace à température plus faible.

Une conclusion importante est donc que les nanoparticules de nickel préparées sous radiolyse ont des propriétés catalytiques très intéressantes dans des réactions d'intérêt industriel, que ce soit pour la conversion du méthane, l'hydrogénation du benzène ou d'autres applications catalytiques liées aux problèmes de l'environnement.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] W. C. Roentgen, Sitzungs-ber. Phys-Medizin. Ges, Wuerzburg, 11 (1896).
- [2] H. Becquerel, C. R. Acad. Sci. 122, 420 (1896).
- [3] E. J. Hart and J. W. Boag, J. Am. Chem. Soc. 84, 4090 (1962)
- [4] H. Fricke, J. Chem. Phys. 2, 556 (1934).
- [5] M. Haïssinsky, J. Dobo, P. Hedwig (Eds.) Radiation Chemistry, Akad. Kiado Buda-pest, 2. 1353 and following discussion (1972).
- [6] J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J.P. Keene and M. Ebert, J.P. Keene, A. Swallow, J.H. Baxendale (Eds), Pulse Radiolysis, Acad. Press, London. 207 (1965).
- [7] M.-O. Delcourt, J. Belloni, Radiochem. Radioanal. Lett. 13, 329 (1973).
- [8] J. Bourdon, Ed, Growth and properties of metal clusters, Studies in surface science and catalysis 4, Elsevier, Amsterdam (1980).
- [9] N. Basco, S. K. Vidyarthi, D.C. Walker, Can. J. Chem. 51, 2497 (1973).
- [10] A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 556 (1977).
- [11] J. Von Pukies, W. Roebke, A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 842 (1968).
- [12] J. Belloni, M. Mostafavi, in : C.D. Jonah, M. Rao (Eds), Studies in physical and theoretical Chemistry 87. Radiation Chemistry : Present status and future trends, Elsevier, 411 (2001).
- [13] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.-O. Delcourt, J. Bradley, B. Chaudret (Eds) Synthesis, chemistry and some applications of metal nanoparticles, New J. Chem. 22, 1239 (1998).
- [14] A. Henglein, Chem. Rev, 89, 1861 (1989).
- [15] A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 99, 903 (1995).
- [16] J. Belloni, M.-O. Delcourt, C. Leclere, Nouv. J. Chim. 6, 507 (1982).
- [17] C. Ferradini, J-P. Jay-Gerin, Can. J. Chem. 77, 1542-1575 (1999).
- [18] C. Ferradini, J. Pucheault, "Biologie de l'action des rayonnements ionisants", Masson, Paris (1983).
- [19] B. Hickel, "Biologie and chemical actions of ionizing radiations", Academia – Erasme, Louvain – la – Neuve, Belgium, B. Tilquin Ed. (1992).
- [20] G. V. Buxton, R. M. Salleri, Chem. Rev, 22, 195-274 (1977).
- [21] G. V. Buxton, Q. G. Mulazzani A. B. Ross. J. Phys. Chem. Ref. Data 24, 1055-1349 (1995).

-
- [22] B. Hickel et al, *J. Chim. Phys.* 90, 755 (1993).
- [23] J.-L. Marignier, J. Belloni, M.-O. Delcourt, J. P. Chevalier, *Nature* 317, 344 (1985).
- [24] J. Belloni, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt, M. Minana, US Pat. 4,629,709 (1986). and CI Pat. 4,745,094 (1987).
- [25] J.-L. Marignier, J. Belloni, *J. Chim. Phys.* 85, 21 (1988).
- [26] G. V. Buxton, Q. G. Mulazzani, A. B. Ross, *J. Phys Chem. Ref. Data* 24 n° 3 (1995).
- [27] E. Janata, A. Henglein, B.G. Ershov, *J. Phys. Chem.* 98, 10888 (1994).
- [28] M. Mostafavi, S. Remita, M.O. Delcourt and J. Belloni, *J. Chim. Phys.* 93, 1828 (1996).
- [29] M. Mostafavi, G. R. Dey, L. François, J. Belloni, *J. Phys. Chem.* 106, 10184, B (2002). Soroushian, I. Lampre, J. Belloni, M. Mostafavi, *Radiat. Phys. Chem.* 72, 111 (2005).
- [30] M. Mostafavi, N. Keghouche, M.-O. Delcourt, J. Belloni, *Chem. Phys. Letters* 167, 193 (1990).
- [31] M. Mostafavi, N. Keghouche, M.-O. Delcourt, *Chem. Phys. Letters* 169, 81 (1990).
- [32] S. Remita, J. M. Orts, J. M. Feliu, M. Mostafavi, M.-O. Delcourt, *Chem. Phys. Letters* 218, 115 (1994).
- [33] B. Keita, L. Nadjo, C. de Cointet, J. Amblard, J. Belloni, *Chem. Phys. Letters* 249, 297 (1996).
- [34] I. Texier, M. Mostafavi, *Radiat. Phys. Chem.* 49, 459 (1997).
- [35] J. Michalik, N. Azuma, J. Sadlo, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 99, 4679 (1995).
- [36] E. Gachard, J. Belloni, M.A. Subramanian, *J. Mater. Chem.* 6, 867 (1996).
- [37] K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2574 (1983).
- [38] J.-L. Marignier, A. Dokuchaev, S. Hautecloque, D. Grand, *Proc. 7th Int. Symp. Small Part. Inorg. Clusters*, 189 (1994).
- [39] T. Gacoin, F. Chaput, J. P. Boilot, M. Mostafavi, M. O. Delcourt, S. Vilminot, R. Nass, H. Schmidt (Eds), *Eurogel 91 Progress and development of processes and products from sols and gels*, E-MRS, North Holland 159 (1991).
- [40] J. Belloni, M. Lecheheb, *Radiat. Phys. Chem.* 29, 89 (1987).
- [41] J. Amblard, O. Platzer, J. Ridard, J. Belloni, *J. Phys. Chem.* 96, 2340 (1992).
- [42] J. Amblard, J. Belloni, O. Platzer, *J. Chim. Phys.* 88, 835 (1991).
- [43] J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, J. Amblard, J. Belloni, M. Mostafavi, *Electrochimica Acta* 32, 1533 (1987).
- [44] N. Keghouche, Thèse de doctorat d'état, Constantine (1993).
- [45] B. Le Gratiet, H. Remita, G. Picq, M.-O. Delcourt, *Radiat. Phys. Chem.* 47, 263 (1996).

-
- [46] A. Malkov, J. Belloni, *J. Chim. Phys.* 89, 885 (1992).
- [47] B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* 98, 7619 and 10891 (1994).
- [48] M. Mostafavi, J.-L. Marignier, J. Amblard, J. Belloni, *Radiat. Phys. Chem.* 34, 605 (1989).
- [49] J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, J. Belloni, *Z. Phys. D.* 26, 82 (1993).
- [50] J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Ridard, J. Amblard, J. Belloni, *Z. Phys. D.* 34, 47-57 (1995).
- [51] C. Jackschath, I. Rabin and W. Schulze, *Z. Phys. D.* 22, 517 (1992).
- [52] J. Belloni, J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, P.J. Rossky, Y. Gauduel, *Am. Inst. Phys.* 541 (1993).
- [53] P. Arnaud, "Cours de Chimie Physique", 4 Ed. Dunod, Paris (1998).
- [54] C. Kung, Mayfair, D. R. Gonzales, E. I. Ko, L. T. Thompson. *Catalysis today* 43, 1-2 (1998).
- [55] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied Catalysis A : General* 109, 167-179 (1994).
- [56] J. F. Le Page, "Catalyse de Contact", Ed. Technip (1978).
- [57] P. Forzati, L. Lietti, *Catalysis Today* ,52:2-3:165-181 (1999).
- [58] C. H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 24, 67 (1982)
- [59] J. R. Rostrup-Nielsen, D.L. Trimm, *J. Catal.*, 48, 155 (1977).
- [60] D. L. Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 16, 155 (1977).
- [61] D. L. Trimm, *Appl. Catal.* 5, 263 (1983).
- [62] J. B. Butt, E.E. Petersen, Press, London (1988).
- [63] B. C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Proce*, McGraw-Hill, New York, (1979).
- [64] P. E. Eberly, *J. Phys. Chem.* 71, 1717 (1967).
- [65] P. C. Flynn & S. Wanke, *J. Catal.*, 37, 432 (1975).
- [66] C. H. Bartholomew, *Sur. Sci. and Cat.*, 88. Elsevier, Amsterdam, 1 1(1994)
- Chen, M. Schmidt, L.D. *J. Catal.*, 56, 198 (1979).
- [67] J. W. Geus, G. C. Kuczynski , *Mat. Sci. Res*, Plenum Press, New York, 10. 29 (1975).
- [68] J. Chen, R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Catal. Today* 11 (4), 517 (1992).
- [69] P. Forzatti, L. Lietti, *Heter. Chem. Rev.* 3 (1), 33 (1996)
- [70] H. D.Gesser, N.R. Hunter, *Catal. Today* 42, 183-189 (1998).
- [71] J. N. Armor, *Appl. Catal. A General* 176, 159-176 (1999).
- [72] H.-S.Roh K.-W. Jun, S.-E. Park, *Appl. Catal. A* 251, 275 - 283 (2003).

-
- [73] Y. Matsumura .Appl. Catal. Mo2C 258, 107-114 (2004).
- [74] K. Kusakabe, K. -I. Sotowa, T. Eda, Y. Iwamoto, Fuel process. Technol. 86, 319-326 (2004).
- [75] A. Diskin, M. Cunningham, R. H. Ormerod., R. M, Catal. Tod. 46,147-154 (1998).
- [76] T. Zhu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Appl. Catal. A: General. 208, 403-417 (2001).
- [77] C. H. Bartholomew, R B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard, Ind. Eng. Chem. Progres. Dev. 20, 296-300 (1981).
- [78] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. I. Garten, J. Am. Chem. Soc. 100:1, 170-235 (1978).
- [79] H.-C Loye, A.Stacy, R. H .Staley, Sol. Stat. Ion. 26, 133-139 (1988).
- [80] M. Che, C. O. Benett, Adv. in Catal. 36, 55-172 (1989).
- [81] R. Poisson, J. P. Brunelle, P. Nortier, Alumina. In Catalyst supports and supported catalysts. A. B.Stiles, Chap. 2, 11-53 (1987).
- [82] J. P. Brunelle, Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. Appl. Chim. 50, 1211-1229 (1978).
- [83] M. Pourbaix, Lecture on electro chemical corrosion, plenum press (1973).
- [84] A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworth Publishers, USA (1987).
- [85] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic Chemistry, Interscience, 2nd Ed. (1966).
- [86] G. Bergeret, P. Gallezot, Handbook of hétérogenous cat, G. Erit, H. Knözinger, J. Weitkamp, weinheim : VCH 2, 439 (1997).
- [87] R. Zhang, F. Li b, Q. Shi, L.Luob,App. Cat. A: General 205, 279–284 (2001).
- [88] R. Cramer, M. Andre, Jour. Cat. 58, 287-293 (1978).
- [89] J. L. Marigner, Thèse, Université Paris XI, Orsay (1987).
- [90] J. K. Thomas, Chem. Rev. 93, 301-320 (1993).
- [91]J.T. Richardson, R.M. Scates, M.V. Twigg App Cat A: General 267 35–46 (2004)
- [92] J.W.E. Coenen, in: B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), Preparation of Catalysts, vol. II, Elsevier, Amsterdam, 89 (1979).
- [93] S.L. Chen, H.L. Zhang, J. Hu, C. Contescu, J.A. Schwarz, App. Cat. 73 289 (1991).
- [94] J.A. Mieth, J.A. Schwarz, Appl. Catal. 55 (1989) 137.
- [95] Y.-J. Huang, J.A. Schwarz, Appl. Catal. 30 239-255 (1987).
- [96] M. Lo Jacono, M. Schiavello, A. Cimino, J. Phys. Chem. 75, 1044 (1971)
- [97] J.R.H. Ross, M.C.F. Steel, A. Zeini-Isfahani, J. Catal. 52, 280 (1978).
- [98] J. C. Vadrine, G. Hollinger, T. M. Duc, J. Am. Chem. Soc. 82, 1515-1520 (1978).

-
- [99] T. L. Barr, Applications of Electron Spectroscopy to Heterogeneous Catalysis. In Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Edited by Briggs D. and Seah M.P. John Wiley and Sons, 283-358 (1983).
- [100] A.-G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja, M. M. Bettahar, Catal. Lett. 84 (1-2), 115-122 (2002).
- [101] D. Meisel, Radiation Effects in Nanoparticles Suspension, In Nanoscale Materials, Liz-Marzan, L., and Kamat. P., Eds. Kluwers Publishers (2003).
- [102] R. Erre, M. H. Legay, J. J. Fripiat, Reaction of Molecular Hydrogen with the 100 face of MoO₃ II. Surf. Sci. 127, 48-68 (1983).
- [103] A. Lueking, R. T. Yang, AIChE J. 49, 1556 – 1568 (2003).
- [104] A.-G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja, M. M. Bettahar (2004).
- [105] J. J. F. Sholten, A. P. Pijpers, A. M. L. Hustings, Catal. Rev. Sci. Eng. 27, 151-206 (1985).
- [106] I. Chen, D.W. Shiue, Ind. Eng. Chem. Res. 27 429 (1988).
- [107] J. Zielinski, J. Calat., 76 157 (1982).
- [108] J. Rynkowski, D. Rajski, I. Szyszka, J. R. Grzechowiak, Cat. Today, 90, 1-2, 159-16, (2004).
- [109] G. Li, L. Hu, J; M. Hill App. Cat.A: General 301, 16–24 (2006)
- [110] J. R. Rostrup-Nielsen, FPDIL, Sindri, 22–24 February. 39 (1979).
- [111] Y. Matsumura, T. Nakamori, Appl. Catal.A: Gen. 258, 107–114 (2004).
- [112] J. Jun, J.-C. Kim, J.-H. Shin, K.-W. Lee, Y. S. Baek, Rad. Phys. Chem., 68, 1095 1101 (2004).
- [113] L. Smart, E. Moore, "Introduction à la chimie du solide", Ed. Masson, Paris (1997).
- [114] A. Trovarelli, Catal. Rev. – Sci. Eng. 38 (1996) 439.
- [115] J. B. Wang, Y.L. Tai, W.P. Dow and T.J. Huang, Appl. Catal. A: Gen. 69, 218 (2001) .
- [116] J.A. La Verne and L. Tandon, J. Phys. Chem. B 106 9316 (2001).
- [117] M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov, S.V. Cherepanova and L.M. Plyasova, J. Phys. Chem. B: 160 11922 (2002)
- [118] B. Ernst, L. Hilaire and A. Kiennemann, Catal. Today 50 (1999) 413.
- [119] A.G. Boudjahem thèse es science université Poincaré Nancy 1 (2003)
- [120] J. Barrault, A. Alouche, V. Paul-Boncour, L. Hilaire, A. Percheron-Guegan, Appl. Catal. 46 269 (1989)

-
- [121] G. Wrobel, M.P. Sohier, A. D'Huysser, J.P. Bonnelle, J.P. Marcq, *Appl. Catal. A: Gen.* 101. 73 (1993)
- [122] T. Takeguchi, S-N. Furukawa and M. Inoue, *J. Catal.* 202, 14 (2001).
- [123] G.B. Raupp, J.A. Dumesic, *J. Phys. Chem.* 89 5240 (1985).
- [124] M. Menetrey, A. Markovits, C. Minot *Surface Science* 524 49–62 (2003).
- [125] M. Calatayud, A. Markovits, M. Menetrey, B. Mguig, C. Minot *Cat Today* 85 125-143 (2003)
- [126] P.L.J. Gunter, J.W. Niemantsverdriet, F.H. Riebeiro and G.A. Somorjai, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 39 77-167 (1997)
- [127] M. Laniecki, M. Malecka-Grycz, F. Domka *App. Cat. A: General* 196:2:293-303 (2000),
- [128] Z. Xu, Y. Li, J. Zhang, L. Chang, R. Zhou, Z. Duan. *App Cat A: General* 210 45–53 (2001).
- [129] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar; *Jour. of Mole. Cat A: Chem.* 242, 81–90 (2005)
- [130] E. Ramarosan, J.F. Tempere, M.F. Guilleux, F. Vergand, H. Roulet, G.Dufour, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 1211 (1992).
- [131] J. Belloni *Cat Today*, In Press, Corrected Proof, Available online 19 January 2006,

التحضير والربط بين الخصائص الفيزيائية و فعالية التحفيز لنانو جزيئات النيكل المحمولة على اكسيد و المحضرة تحت التاين الاشعاعي

يهتم هذا العمل بدراسة تجمعات النيكل المحمول على اوكسيد (Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2) المحضرة عن طريق التبادل الشاردي و التاين الاشعاعي

ندرس عملية تثبيت النيكل على السطح بواسطة مطيافية الاشعة فوق البنفسجية . التثبيت يكون عن طريق التبادل الشاردي المركب $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ بالنسبة للروابط السطحية للاكسيد . المجهر الالكتروني الماسح (MEB) المرفق بالتحليل اشعة X (EDX) يبين توزيع متجانس لنانو جزيئات النيكل على سطح الاكسيد

انعراج الاشعة البنفسجية اظهرت بعد تثبيت ايونات Ni^{2+} , في حالة $Ni/\alpha-Al_2O_3$ الاطوار $(NiO)_2(Al_2O_3)$ و $(NiO)(Al_2O_3)$ التي تساعد على التوزيع الجيد للشكل . الاطوار NiO و N^0 شوهدت بعد التاين الاشعاعي . في حالة Ni/CeO_2 , اطوار ثنائية المعدن $Ni-Ce$ لوحظت بعد التفاعل الكيميائي .

الدراسات الكيميائية لارتباط و انتشار الهيدروجين (H-TPD) تبين ان مواقع النيكل مشغولة بالهيدروجين الناتج عن الاشعاع الايوني .

بعد العلاج ب H_2 تحت 350° لمدة 45 د تكون كمية الهيدروجين المرتبطة و المنتشرة اكثر مما كانت عليه ، و اكثر مما يعطيه الحامل وحده . وجود النيكل على الحامل تزيد عملية اختزان الهيدروجين للوسيط . منحنيات TPR الوسيط الاشعاعي تعطي حدا اقصى لدرجة الحرارة اقل بالنسبة للمراجع للوسيط المرجع بالطرق التقليدية وهذا راجع للارجاع السهل للنيكل و التوزيع الجيد للمعدن . جربت في تفاعل الغاز الطبيعي الى غاز ناتج اعطت خصائص في التحفيز حسنة و ذلك باعطاء عمل مهم و انتاج ملحوظ ل (CO) تحت درجة حرارة متوسطة (80% الى 500° مع تحويل 60%) .

في تفاعل هدرجنة البنزين نانو جزيئات النيكل فعالة مافوق 100° ، بعد العلاج تحت H_2 ، هذه الاخيرة جد فعالة في درجات حرارة منخفضة .

الوسيط Ni/CeO_2 يعطي فعالية 100% عند 100° لمدة 24 ساعة على الاقل .

**ELABORATION OF RADIOLYTIC NICKEL CLUSTERS DEPOSITED ON OXIDES
AND CORRELATION BETWEEN PHYSICAL PROPRIETES
AND CATALYTIC ACTIVITY**

Abstract

The metal clusters, constituted by a few tens or a few thousands of atoms, have a size in the nanometric scale. In this field of intermediate size of the matter between isolated atoms and condensed matter and where the range of the interactions is higher or equal to the size of the objects, the matter presents original and specific properties. The elaboration and the characterization of nanoaggregates is a field in full expansion. The great proportion of the surface metal atoms in contact with the environment and the redox potential lower than that of the bulk state, make them materials of first importance in catalysis. Regarding to the deep penetration of ionizing radiation and to the great reduction power of hydrated electron, the radiolytic process has been proven to be a powerful tool to generate clusters of controlled size and monodispersed.

In this work, we studied nickel clusters supported on oxides (Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2), prepared by impregnation with ionic exchange and reduced under γ radiation. The adsorption kinetics of the nickel precursor by the support is followed by UV- visible spectrophotometry. This one is achieved by ionic exchange of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ complex and the oxides surface groups. The Scanning electron microscope (SEM) coupled to X analysis (EDX) shows a homogeneous nickel repartition on the oxides. The X rays diffraction (XRD), shows the presence of $(\text{NiO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_9$ and $(\text{NiO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{16}$ phases after ions Ni^{2+} adsorption on Al_2O_3 . These phases are favorable to a good dispersion of the metal precursor. NiO and Ni^0 are observed after irradiation. In the case of Ni/CeO_2 , XRD permits to observe Ni-Ce intermetallic phases after the catalytic test. The chemisorption study, the adsorption and desorption of hydrogen (H-TPD) show that the nickel sites of are occupied by the hydrogen produced during the irradiation. After H_2 treatment at 350°C during 45 min, the quantities of adsorbed and desorbed hydrogen are more significant. The irradiated catalysts desorb reversible quantities of hydrogen more important than the supports alone. The presence of nickel on the support increases the hydrogen storage capacity of the catalysts. TPR profiles of catalysts synthesized by radiolysis process present peaks at lower temperature than that reported in the literature for catalysts reduced by the conventional methods. This is attributed to an easier reduction of nickel and a good dispersion of metal. Radiolysis nanoparticles $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, tested in the transformation reaction of natural gas to synthesis gas exhibit promising catalytic properties, namely a significant activity and a remarkable selectivity in CO at a moderate temperature (80% at 500°C with 60 % conversion). In the benzene hydrogenation reaction, the nanoparticles of nickel supported on oxide are active beyond 100°C . After treatment under H_2 , they are active at lower temperatures. The Ni/CeO_2 catalyst presents an activity of 100 % at 100°C during at least 24 hours and a TOF value of $33.5 \text{ molec. Bz h}^{-1} \text{ Ni}^{-1}$.

Key words: Clusters; Catalysts; $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ni/CeO_2 Ni/TiO_2 ; Radiolysis,

Résumé :

Les agrégats d'atomes sont des édifices stables formés de quelques dizaines ou de quelques milliers d'atomes, de un à quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Dans ce domaine de taille intermédiaire de la matière entre l'atome isolé et la matière condensée et où la portée des interactions est supérieure ou égale à la taille des objets, la matière présente des propriétés originales et uniques. C'est pourquoi le domaine d'élaboration et de caractérisation de nanoagrégats est en pleine expansion. La grande proportion des atomes métalliques périphériques en contact avec l'environnement et le potentiel redox plus bas que celui de l'état massif, en font des matériaux de première importance en catalyse. Grâce à la pénétration profonde du rayonnement ionisant et au grand pouvoir réducteur de l'électron aqueux, le procédé radiolytique s'est révélé être une voie prometteuse permettant de générer des agrégats de taille contrôlée et monodisperses.

Dans ce travail, nous portons notre intérêt à l'étude d'agrégats de nickel supportés sur oxyde (Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2), préparés par imprégnation avec échange ionique et réduits sous irradiation γ . La cinétique de fixation du précurseur de nickel par le support est suivie par spectrophotométrie UV visible. L'adsorption se fait par échange ionique du complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ par rapport aux groupements de surface des oxydes. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'analyse X (EDX) montre une répartition homogène des nanoparticules de nickel sur les oxydes. La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence, après adsorption des ions Ni^{2+} , dans le cas de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la présence de phases $(\text{NiO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_9$ et $(\text{NiO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{16}$ favorables à une bonne dispersion du précurseur métallique, et des phases NiO et Ni^0 après irradiation. Dans le cas de Ni/CeO_2 , des phases intermétalliques Ni-Ce ont été mises en évidence après l'essai catalytique. Les études de chimisorption, de l'adsorption et de désorption d'hydrogène (H-TPD) montrent que les sites de nickel sont occupés par l'hydrogène produit durant l'irradiation. Après traitement sous H_2 à 350°C pendant 45 min, les quantités d'hydrogène adsorbé et désorbé sont plus importantes. Les catalyseurs irradiés désorbent d'une façon réversible des quantités d'hydrogène plus importantes que les supports seuls. La présence du nickel sur le support augmente nettement la capacité de stockage d'hydrogène des catalyseurs. Les profils TPR des catalyseurs élaborés par radiolyse présentent des pics à des températures nettement plus basses que les valeurs rapportées dans la littérature pour des catalyseurs réduits par les méthodes classiques. Ceci est attribué à une réduction plus facile du nickel et une bonne dispersion du métal. Les nanoparticules radiolytiques $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ testées dans la réaction de transformation du gaz naturel en gaz de synthèse exhibent des propriétés catalytiques prometteuses, à savoir une importante activité et une remarquable sélectivité en CO à une température modérée (80% à 500°C avec une conversion de 60%). Dans la réaction d'hydrogénation du benzène, les nanoparticules de nickel supportées sur oxyde sont actives au-delà de 100°C . Après traitement sous H_2 , celles-ci sont très actives à des températures plus basses. Le catalyseur Ni/CeO_2 présente une activité de 100 % à 100°C pendant au moins 24 heures et une fréquence de rotation de $33,5 \text{ moléc.Bz h}^{-1} \text{ Ni}^{-1}$.

Mots clés : Nanoagrégats ; catalyseurs ; $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , Ni/TiO_2

Radiolyse, Hydrogénation du benzène ; vapocraquage du méthane

