



HAL
open science

Etude de l'effet coopératif entre atomes métalliques isolés et nanoparticules métalliques dans des réactions d'hydrogénation sélectives

Jérémy Audevard

► **To cite this version:**

Jérémy Audevard. Etude de l'effet coopératif entre atomes métalliques isolés et nanoparticules métalliques dans des réactions d'hydrogénation sélectives. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2023. Français. NNT : 2023INPT0006 . tel-04187282

HAL Id: tel-04187282

<https://theses.hal.science/tel-04187282>

Submitted on 24 Aug 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Chimie Organométallique et de Coordination

Présentée et soutenue par :

M. JÉRÉMY AUDEVARD

le jeudi 16 février 2023

Titre :

Etude de l'effet coopératif entre atomes métalliques isolés et nanoparticules métalliques dans des réactions d'hydrogénation sélectives

École doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)

Directeur de Thèse :

M. PHILIPPE SERP

Rapporteurs :

M. CYRIL GODARD, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI TARRAGONA

MME CLAUDIA ZLOTEA, CNRS

Membres du jury :

MME KATERINA SOULANTIKA, CNRS, Présidente

MME LAURENCE PIRAULT-ROY, UNIVERSITE DE POITIERS, Membre

M. PHILIPPE SERP, TOULOUSE INP, Membre

M. RÉGIS PHILIPPE, CNRS, Membre

Remerciements

Mes travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination, dirigé par M. Azzedine Bousseksou au sein de l'équipe C (Catalyse et Chimie fine), elle-même dirigée par M. Philippe Serp. Je tiens donc à les remercier de m'avoir accepté au sein de leur laboratoire et de leur équipe. Ce travail a été mené à bien avec l'appui financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du projet COMET (2019-2022).

Je remercie les membres de mon jury de thèse, qui ont accepté d'évaluer ce travail de 3 ans et de m'aider à franchir cette étape importante que représente la soutenance. Mes remerciements vont à Mme Claudia Zlotea et M. Cyril Godard qui ont examiné ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Mme Katerina Soulantika, d'avoir accepté de présider le jury ainsi que Mme Laurence Pirault-Roy et M. Régis Philippe d'avoir accepté d'être examinateurs de mes travaux de thèse.

Je voudrais aussi exprimer mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse M. Philippe Serp. Philippe, je te remercie de m'avoir fait confiance sur ce sujet de thèse avec toutes les difficultés que nous avons pu rencontrer sur ces trois années. Tu m'as permis de réaliser mon rêve qui était d'atteindre cet objectif. Tu as été un excellent mentor et un incroyable guide scientifique ! Je te remercie également pour ta franchise et pour le fait que tu m'aies poussé chaque jour afin que je m'améliore et que je devienne meilleur professionnellement.

Je remercie également les partenaires du projet ANR cités ci-dessous pour les nombreuses discussions lors des réunions semestrielles qui m'ont permis d'approfondir mes connaissances, d'apprendre et valoriser mes résultats :

LPCNO : Javier Navarro-Ruiz, Iann Gerber, Iker del Rosal, Katerina Soulantika

RAPSONDEE : Canio Scarfiolo, Doan Pham Minh

LGPC : Vincent Bernardin, Régis Philippe, Alain Favre-Réguillon, Laurent Vanoye

Cette thèse n'aurait pas pu s'achever sans leur aide, et je les remercie énormément.

Une mention spéciale pour Vincent Collière, pour toutes ces séances de TEM et/ou STEM que tu as pu faire pour moi et pour ta disponibilité à toute épreuve ! Je voudrais également remercier, Anna Corrias pour les analyses EXAFS, Yann Tison et Jérôme Eswan pour les analyses XPS, Cristian Campos pour les analyses TPD et Diane Samelor pour les analyses UV-Visible.

Je voudrais également remercier les membres de l'équipe C du LCC, avec qui j'ai passé 3 ans et 3 mois de ma vie :

Carole, je tiens à te remercier, pour ton aide précieuse et ta gentillesse incroyable. Tu as été une source d'inspiration pour mon avenir, et les différentes discussions que nous avons eues sur ces trois années m'ont permis de m'accrocher et d'aller jusqu'au bout ! Tu es juste la boss !

Je remercie particulièrement les techniciens de cette équipe notamment Laurent Ropiquet aka le French Monster pour toute la team ! Tu as été très souvent l'homme de la situation et que dire de ta disponibilité... Tu es l'homme le plus disponible de la Terre malgré la charge monstrueuse de travail que tu as chaque jour ! Ta gentillesse et ta bonne humeur m'ont aidé à tenir jusqu'au bout. Je remercie également Idaline Romana pour son aide surtout avec ce fichu réacteur qui m'en aura fait baver jusqu'à la fin ! Merci également, pour tes discussions et ta gentillesse.

Toky Rasaminirina, je te remercie pour ton aide avec tous ces papiers à remplir, ta gentillesse, et nos petites discussions qui nous mettaient de bonne humeur.

Martine, je tiens aussi à te remercier pour ta gentillesse et ton aide sur les différents soucis que je pouvais avoir dans ma vie personnelle et/ou professionnelle. Tu as été incroyable avec moi, et tu m'as appris à être patient. Ces discussions sur le football et sur le sport en général ont été enrichissantes !

Je vous remercie Maryse, les deux Jérôme, Philippe K et Odile, pour les bons moments passés avec vous que ce soit en repas ou même au labo.

Je te remercie Meryem d'avoir été une bonne collègue.. euh une amie ! (LOOOL). Nous avons eu tellement d'émotions différentes sur ces deux années passées ensemble ! Mais, je ne retiens que nos moments de fou rire dans ton bureau ou dans le labo ! Et puis, avec toi, j'étais au courant de tous les potins donc c'était parfait. Tu as été la personne la plus importante chaque jour dans le labo pour moi ! Je ne te remercierai jamais assez pour ton soutien irréprochable !

Je remercie les autres doctorants, Canio, Joris, Mathieu, Quentin, Zinnia, Abbas, Eduardo pour la bonne ambiance et ces moments inoubliables que l'on a passé ensemble. Je remercie également Camila, qui m'aura formé durant ma première année de thèse.

Je voudrais aussi remercier ma famille, surtout mon père David. Merci papa pour ton énorme soutien. Tu m'as tellement apporté depuis toujours, tu as été l'exemple que je suis depuis que

je suis adulte. Tu es et seras toujours mon héros numéro 1. Ces appels téléphoniques le dimanche puis le samedi m'ont permis de garder le cap pour aller jusqu'au bout ! Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi. Mais juste, je t'aime papa.

Merci également à mes frères et sœurs, Justine, Guillaume, Aymeric et Cassandra. Vous êtes toute ma vie et ma force, je tiens juste à vous remercier de votre soutien et ces moments passés avec vous lorsque je rentrais à la maison. Vous m'avez donné tellement d'énergie à chaque fois. Je vous aime la mif ! Mention spéciale à toi Justine. Tu as fait de moi un tonton et grand frère très fier de toi. Gabin est le neveu et le petit génie qui me donne de la force tous les jours. Je remercie Aurore, ma belle-mère, pour ta patience avec nous tous, ta gentillesse ainsi que toutes les discussions très intéressantes que l'on peut avoir à chaque fois surtout quand il s'agit de vacances haha. Emma, Sébastien et Célia, je vous remercie également pour nos fous rires et votre gentillesse, vous faites partis de cette nombreuse famille.

Je tiens à remercier ma deuxième famille, celle de mes amis de toujours : Maxime, Thomas, Guillaume, Yann, Antoine, Alexandre, Sam, Cécile, Salomé, Aurore, Chloé, Bérénice, Charlotte. Vous êtes des amis exceptionnels et vous m'avez tellement aidé à combattre ce stress et cette pression de la thèse. Mikael, Félix, Chad et Naël, mention spéciale pour vous car vous avez été présents chaque jour grâce à nos discussions sur discord et nos moments de gaming irréprochables où l'on détruisait tout en face de nous. Vous êtes tous les meilleurs les bros !

Je voudrais aussi remercier Ponce, Rivenzi, Domingo, Shisheyu-Mayamoto et Maechi qui chaque jour présentent du contenu incroyable. Votre bienveillance et votre bonne humeur ont été d'une aide précieuse durant ce périple de 3 ans. Je vous remercie énormément !

Pour terminer, un mot pour celle qui a traversé l'épreuve de la rédaction du manuscrit avec moi, sans qui je n'aurais pas fait le dixième de ce périple. Merci Camille, ma chérie d'avoir toujours été là à mes côtés, et de m'avoir soutenu comme jamais. Nous avons réussi ensemble, et nous continuerons ensemble. Je t'aime.

Table des matières

Résumé	1
Abstract	3
Liste des abbréviations	5
Introduction générale et objectifs	8
Références bibliographiques	11
Chapitre 1 : Hydrogénation sélective sur des catalyseurs ultra dispersés	14
1. Introduction	15
2. Hydrogénation sélective par des clusters supportés	16
2.1. Généralités sur les clusters supportés	16
2.2. Hydrogénation sélective de l'acétylène	19
2.3. Hydrogénation sélective des aldéhydes	22
2.4. Hydrogénation sélective des nitroarènes	25
3. Hydrogénation sélective par des catalyseurs à base d'atomes métalliques isolés supportés	28
3.1. Hydrogénation sélective de l'acétylène	31
3.2. Hydrogénation du 1,3-butadiène	34
3.3. Hydrogénation des nitroarènes	36
3.4. Hydrogénation de la quinoléine	39
3.5. Hydrogénation du cinnamaldehyde	41
4. Hydrogénation sélective sur des catalyseurs associant atomes isolés et nanoparticules supportés	42
5. Conclusion	49
6. Références bibliographiques	49
Chapitre 2 : Spillover d'hydrogène sur des catalyseurs Pd/CNT	59
1. État de l'art sur le spillover d'hydrogène sur des catalyseurs M/C	60
2. Etude théorique/expérimentale du spillover d'hydrogène sur des catalyseurs Pd/CNT	64
2.1. Caractérisation et modélisation du support de nanotubes de carbone	64
2.2. Préparation, caractérisation et modélisation du catalyseur Pd/CNT	69
2.3. Étude de modélisation de l'activation de l'hydrogène sur les catalyseurs Pd/CNT	73
2.4. Études expérimentales et de modélisation du spillover d'hydrogène dans les catalyseurs Pd/CNT, et transfert possible de H entre Pd _{NP} et Pd _{SA}	76
2.5. Influence des groupes oxygénés de surface sur le spillover d'hydrogène dans les catalyseurs Pd/CNT	82
3. Conclusion	96
4. Partie expérimentale	97
4.1. Synthèse des nanotubes de carbone	97
4.2. Synthèse des catalyseurs Pd/CNT	97

4.3	Caractérisation	97
4.4	Calculs théoriques	99
4.5	Test pour évaluer le spillover d'hydrogène	99
5.	Références bibliographiques	99
Chapitre 3 : Ajustement du rapport atomes uniques/nanoparticules dans des catalyseurs Pd/CNT pour l'hydrogénation sélective du phénylacétylène		109
1.	Introduction	110
2.	Résultats et discussion	112
2.1.	Préparation et caractérisation de catalyseurs Pd/CNT avec différents rapports atomes uniques/nanoparticules	113
2.2.	Performances catalytiques pour l'hydrogénation du phénylacétylène	123
2.3	Études mécanistiques sur le système Pd _{NP} -Pd _{SA}	135
2.4.	Exploitation des catalyseurs Pd/CNT en flux continu	148
3.	Conclusion	151
4.	Partie expérimentale	152
4.1.	Préparation des catalyseurs Pd/CNT	152
4.2.	Revêtement d'une mousse métallique à cellules ouvertes avec un catalyseur Pd/CNT	153
4.3.	Caractérisation	154
4.4.	Calculs théoriques	155
4.5.	Tests pour évaluer le spillover d'hydrogène	156
4.6.	Hydrogénation catalytique du phénylacétylène en réacteur discontinu	156
4.7.	Hydrogénation catalytique du phénylacétylène dans un réacteur à flux continu	156
5.	Références bibliographiques	157
Chapitre 4 : Catalyse de type "cocktail" pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde		163
1.	Introduction	164
2.	Résultats et discussion	166
2.1.	Systèmes monométalliques Ru _{SA} /CNT et Ru _{SA+NP} /CNT	166
2.2.	Systèmes hétérobimétalliques Ru _{SA} Pd _{NP} /CNT et Ru _{SA} Ni _{NP} /CNT	181
2.3.	Exploitabilité du système Ru _{SA} Ni _{NP} /CNT en flux continu	195
2.4.	Étude mécanistique sur le système Ru _{SA} Ni _{NP}	199
3.	Conclusion	212
4.	Partie expérimentale	213
4.1.	Synthèse des nanotubes de carbone	213
4.2.	Préparation des catalyseurs monométalliques	213
4.3.	Préparation des catalyseurs bimétalliques	214
4.4.	Caractérisation	214

4.5.	Hydrogénation du cinnamaldéhyde dans un réacteur discontinu à cuve agitée	215
4.6.	Revêtement d'une mousse métallique à cellules ouvertes avec le catalyseur 2%Ru _{SA} Ni _{NP} /CNT	215
4.7.	Hydrogénation du cinnamaldéhyde dans un réacteur à flux continu	216
4.8.	Test pour évaluer le spillover d'hydrogène	217
4.9.	Détails des calculs théoriques	217
5.	Références bibliographiques	218
Chapitre 5 : Rôle du matériau carboné pour la réduction du 4-nitrophénol sur des catalyseurs CNT et Pd/CNT		224
1.	Introduction	225
2.	Résultats et discussion	229
2.1	Caractérisation des matériaux carbonés	229
2.2	Caractérisation des catalyseurs Pd/CNT	235
3.	Performances catalytiques	242
3.1	Réduction du 4-NP avec NaBH ₄ sur des catalyseurs CNTs	242
3.2	Réduction du 4-NP avec NaBH ₄ sur les catalyseurs Pd/CNT	244
3.3	Réduction du 4-NP avec H ₂ sur des catalyseurs Pd/CNT	252
4.	Conclusion	257
5.	Partie expérimentale	258
5.1	Synthèse des CNTs	258
5.2	Préparation des catalyseurs Pd/CNT	258
5.3	Réduction catalytique du 4-nitrophénol	259
5.4	Caractérisation	259
6.	Références bibliographiques	260
Conclusion générale et perspectives		268
Références bibliographiques		270

Résumé

Ces travaux de recherche se concentrent sur la préparation et la caractérisation de catalyseurs comprenant des atomes isolés (SAs) et des nanoparticules (NPs) métalliques et sur l'étude de leur coopérativité dans des réactions d'hydrogénation sélective. Le chapitre 1 correspond à une étude bibliographique sur les résultats obtenus expérimentalement et en modélisation en hydrogénations sélectives sur des catalyseurs à base de : i) clusters ; ii) SAs ; et iii) mélange de SAs et NPs. Une catalyse coopérative entre SAs et NPs métalliques faisant intervenir le spillover d'hydrogène a été proposée dans la littérature. Dans le chapitre 2, nous avons étudié expérimentalement et par modélisation le spillover d'hydrogène sur des catalyseurs au palladium supporté sur nanotubes de carbone (CNTs). Cette étude nous a permis de démontrer que certains groupes oxygénés de surface du support, ainsi que la présence d'eau facilitent le spillover d'hydrogène sur les supports carbonés. Le chapitre 3 détaille la préparation et la caractérisation d'une série de 5 catalyseurs 1,2 %Pd/CNT présentant des rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} différents allant de 3 à 108. Ces catalyseurs ont été caractérisés par HAADF-STEM, XPS et EXAFS. Par la suite, nous avons appliqué ces catalyseurs en hydrogénation sélective du phénylacétylène en styrène, constatant une activité optimale sur le catalyseur Pd/CNT ayant un rapport $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11$ et une meilleure sélectivité sur le catalyseur présentant le plus d'atomes isolés ($Pd_{SA}/Pd_{NP} = 108$). Nous avons testé les catalyseurs ayant des rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} de 40 et 108 dans un réacteur en flux, où ces catalyseurs ont montré une excellente stabilité. Des calculs DFT ont été réalisés afin de rationaliser les résultats obtenus. Dans le chapitre 4, grâce à une étude combinant expérience et théorie, nous avons pu fournir des explications sur l'influence de la structure caractéristique de catalyseurs $Ru_{SA}M_{NP}$ (où $M = Ru, Pd, Ni$) pour l'hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde (CAL) en hydrocinnamaldéhyde. Le dépôt de Ni sur un catalyseur Ru_{SA}/CNT conduit à un système de type cocktail où l'on distingue deux espèces de Ru différentes : a) des atomes isolés de Ru (Ru_{SA}) ; et b) des Ru_{SA} associés aux Ni_{NP} ($Ru_{SA}@Ni_{NP}$). Des calculs théoriques ont démontré que thermodynamiquement, le spillover d' H_2 des Ni_{NP} vers les Ru_{SA} peut fonctionner. Lors de l'hydrogénation du CAL, le catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ a montré de meilleures performances par rapport aux catalyseurs Ru_{SA}/CNT et Ni_{NP}/CNT . De plus, dans un réacteur en flux, ce catalyseur a montré une excellente stabilité et des performances prometteuses à l'échelle du laboratoire. Les différents mécanismes possibles lors de l'hydrogénation du CAL ont été étudiés par DFT afin de rationaliser les résultats obtenus ; ce qui a permis de mettre en évidence l'importance des espèces $Ru_{SA}@Ni_{NP}$ pour l'hydrogénation sélective du CAL. Enfin, dans le chapitre 5, nous avons étudié l'influence du dopage du support carbone (CNTs) lors de

la réduction/hydrogénation sélective du 4-nitrophénol (4-NP) en 4-aminophénol lorsque les CNTs sont utilisés soit comme carbo-catalyseur sans métal, soit comme support de catalyseurs au Pd. Le dopage avec des hétéroatomes tels que O, S et N a un impact sur le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} et le catalyseur Pd/N-CNT présente le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} le plus élevé ($Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11$). Seuls les N-CNTs ont montré une activité lors de la réduction du 4-NP avec $NaBH_4$ et aucun des supports ne fonctionne en hydrogénation du 4-NP sous H_2 . Après dépôt de Pd, l'activité catalytique a pu être corrélée avec différents paramètres comme le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} , ou encore le spillover d' H_2 . Nous avons mis en évidence que le catalyseur optimal pour la réduction du 4-NP avec $NaBH_4$ était le Pd/O-CNT et que pour l'hydrogénation du 4-NP sous H_2 , il s'agissait du catalyseur Pd/N-CNT. Une explication a été proposée pour rationaliser ces résultats.

Abstract

This research focuses on the preparation and characterization of catalysts comprising metal single atoms (SAs) and metallic nanoparticles (NPs) and on the study of their cooperativity in selective hydrogenation reactions. Chapter 1 corresponds to a bibliographical study on the results obtained experimentally and in modeling in selective hydrogenations on catalysts based on: i) clusters; (ii) SAs; and iii) mixture of SAs and NPs. A cooperative catalysis between SAs and metallic NPs involving hydrogen spillover has been proposed in the literature. In chapter 2, we studied experimentally and by modeling the hydrogen spillover on palladium catalysts supported on carbon nanotubes (CNTs). This study allowed us to demonstrate that specific oxygenated surface groups of the support as well as the presence of water facilitate the spillover of hydrogen on the carbon supports. Chapter 3 details the preparation and characterization of a series of five 1.2%Pd/CNT catalysts with different Pd_{SA}/Pd_{NP} ratios ranging from 3 to 108. These catalysts were characterized by STEM-HAADF, XPS and EXAFS. Subsequently, we applied these catalysts in the selective hydrogenation of phenylacetylene in styrene, noting an optimal activity on the Pd/CNT catalyst having a Pd_{SA}/Pd_{NP} ratio = 11, and a better selectivity on the catalyst having the most isolated single atoms (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 108). We tested catalysts with Pd_{SA}/Pd_{NP} ratios of 40 and 108 in a flow reactor, where these catalysts showed excellent stability. DFT calculations were carried out in order to rationalize the results obtained. In chapter 4, thanks to a study combining experience and theory, we were able to provide explanations on the influence of the characteristic structure of Ru_{SA}M_{NP} catalysts (where M = Ru, Pd, Ni) for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde (CAL) in hydrocinnamaldehyde. The deposition of Ni on a Ru_{SA}/CNT catalyst leads to a cocktail type system in which two different Ru species are distinguished: i) isolated Ru atoms (Ru_{SA}); and ii) Ru_{SA} associated with Ni_{NP} (Ru_{SA}@Ni_{NP}). Theoretical calculations have demonstrated that thermodynamically, H₂ spillover from Ni_{NP} to Ru_{SA} can work. During the hydrogenation of CAL, the Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT catalyst showed better performance compared to Ru_{SA}/CNT and Ni_{NP}/CNT catalysts. Moreover, in a flow reactor, this catalyst showed excellent stability and promising performance at the laboratory scale. The various possible mechanisms during the hydrogenation of CAL were studied by DFT in order to rationalize the results obtained; which made it possible to highlight the importance of Ru_{SA}@Ni_{NP} species for the selective hydrogenation of CAL. Finally, in chapter 5, we studied the influence of carbon support doping (CNTs) during the selective reduction/hydrogenation of 4-nitrophenol (4-NP) into 4-aminophenol when CNTs are used either as metal-

free carbo-catalyst or as Pd catalyst support. Doping with heteroatoms such as O, S and N impacts the $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ ratio and the Pd/N-CNT catalyst exhibits the highest $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ ratio ($\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}} = 11$). Only N-CNT showed activity during the reduction of 4-NP with NaBH_4 , and none of the carbon materials works in the hydrogenation of 4-NP under H_2 . After Pd deposition, the catalytic activity could be correlated with various parameters such as the $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ ratio, or even the H_2 spillover. We have shown that the optimal catalyst for the reduction of 4-NP with NaBH_4 was Pd/O-CNT, and that for the hydrogenation of 4-NP under H_2 it was the Pd/N-CNT catalyst. An explanation has been proposed to rationalize these results.

Liste des abréviations

4-AP : 4-Aminophénol
4-NP : 4-Nitrophénol
AC : Activated carbon
AFM : Atomic Force Microscopy
ALD : Atomic Layer Deposition
AO : Orbitale atomique
ATR-IR : Attenuated total reflectance - Infrared
BHF : 2,5-bis-(hydroxyméthyl)-furane
Bz-THQ : 5,6,7,8-tétrahydroquinoléine
CAL : Cinnamaldéhyde
CMK : Carbone mésoporeux
CN : Coordination number
CNS : Carbon nanosheets
CNT : Carbon Nanotubes
COHP : Population d'orbitales cristallines d'Hamilton
COL : Alcool cinnamylique
CVD : Chemical vapor deposition
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité
DHQ : Décahydroquinoléine
DOS : Density of state
DRX : Diffraction des rayons X
 E_A : Energie d'activation
EB : Ethylbenzène
EDX : Energy dispersive X-ray
EXAFS : Extended X-ray adsorption fine structure
FAL : Furfural
FOL : Alcool furfurylique

FT : Transformée de Fourier

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GC-MS : Chromatographie en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse

GDY : Graphidyne

HAADF-STEM : High angle annular dark-field imaging – Scanning transmission electron microscope

HCAL : Hydrocinnamaldéhyde

HCOL : Alcool hydrocinnamique

HER : Hydrogen evolution reaction

HMF : Hydroxyméthylfurfural

HPLC : Chromatographie en phase liquide haute performance

HRMET : Microscopie électronique à transmission à haute résolution

ICP-OES : Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif

IR : Spectroscopie Infrarouge

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

MNC : Carbone mésoporeux dopé à l'azote

MOF : Metal organic framework

MPA : Mulliken-like population analysis

NP : Nanoparticules

PhA : Phénylacétylène

Py-THQ : 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine

Q : Quinoléine

RMN : Résonance magnétique nucléaire

RPE : Résonance paramagnétique électronique

SA : Single Atom

SAA : Single Atom Alloy

SAC : Single Atom Catalyst

ST : Styrène

STM : Scanning Tunneling Microscopy

STY : Space Time Yield

THFA : Alcool tétrahydrofurfurylique

TOF : Turn Over Frequency

TON : Turn Over Number

TPD : Désorption en Température Programée

TS : Etat de transition

XAS : X-ray adsorption spectroscopy

XANES : X-ray adsorption near edge structure

XPS : X-ray photoelectron spectroscopy

Introduction générale et objectifs

Les catalyseurs supportés sont utilisés dans de nombreux procédés industriels chimiques importants tel que le raffinage du pétrole, le contrôle des émissions de gaz d'échappement et la purification des gaz, ainsi que pour la production de carburants alternatifs et de produits de commodité. La découverte et le développement d'un nouveau catalyseur sont fondées sur la recherche de plusieurs caractéristiques telles que son originalité, son activité, sa sélectivité, sa stabilité et son coût. Une façon d'optimiser l'activité et de réduire le coût d'un catalyseur supporté peut consister à augmenter sa dispersion (c'est-à-dire le nombre d'atomes métalliques de surface par rapport au nombre total d'atomes métalliques), ce qui peut également contribuer à une augmentation de son efficacité.¹ La dispersion ultime que l'on peut obtenir pour un catalyseur supporté est celle où les atomes de métal sont tous isolés entre eux. Lorsque ces atomes métalliques isolés sont stabilisés uniquement par le support (absence de ligands organiques), on parle de catalyseurs métalliques supportés à atome unique (SAC, pour Single Atom Catalyst).² Évidemment, une telle réduction de taille soulève des questions autres que la réactivité chimique, comme la production, la stabilité et la caractérisation de tels catalyseurs. Les progrès réalisés depuis le début de ce siècle en termes de synthèse, de caractérisation et de stratégie de modélisation ont permis de voir l'émergence de cette nouvelle classe de catalyseurs même au niveau industriel.^{3,4} Le monde de la recherche sur la catalyse a rapidement reconnu l'importance de la catalyse à atome métallique unique sur support,⁵⁻⁹ qui peut être considérée comme la conséquence ultime de l'application du concept d'économie d'atomes à la catalyse hétérogène.

Les SACs présentent une structure de surface particulière, consistant en des atomes métalliques isolés dans l'espace et supportés sur un oxyde,¹⁰ à l'interface entre des oxydes¹¹ ou sur un matériau carboné.^{12,13} Lorsqu'ils sont appliqués à l'électro-^{14,15} ou à la photocatalyse le support doit également être conducteur (ou mélangé à des matériaux conducteurs) et résistant à la corrosion,^{16,17} ou encore présenter des propriétés semi-conductrices,¹⁸ respectivement.

En outre, par rapport aux particules supportées, les atomes isolés (SAs, pour Single Atoms) sont souvent de nature non métallique en raison de l'importance du transfert de charge avec le support. Cette vision cationique en régime permanent des SACs reste néanmoins grandement simplifiée, car les SAs peuvent fluctuer de façon stochastique entre plusieurs états d'oxydation discrets,^{19,20} ceci peut limiter leur activité pour des réactions spécifiques telles que l'hydrogénation,²¹ ou l'hydrodésoxygénation,²² pour lesquelles une activation hétérolytique du dihydrogène grâce au support est souvent nécessaire.^{21,23,24}

La coopérativité avec le support est aussi régulièrement rapportée, comme pour l'oxydation du CO sur des SACs, qui suit un mécanisme de type Mars-van Krevelen sur des supports oxydes réductibles.^{25,26} Un tel type de coopérativité impliquant le support dans les SACs métalliques supportés est bien connu.^{27,28} En outre, si les effets d'ensemble atomique sont nécessaires pour une réaction, des catalyseurs à atomes métalliques doubles et triples peuvent également être utilisés, comme récemment examiné.²⁹ Il existe également une coopérativité impliquant l'utilisation d'alliages à un seul atome (SAA, pour Single Atom Alloy).^{30,31} Par exemple, il a été démontré que dans un SAA Pt_{SA}Cu, le transfert d'hydrogène du Pt_{SA} (où se produit la dissociation de H₂) vers les sites Cu est opérationnel et l'hydrogénation sélective est facilitée de manière coopérative.³²

Les progrès récents dans l'étude d'autres types de coopérativité dans la catalyse à atome métallique unique supporté sont montrés sur le **Schéma 1**, tels que la coopérativité : (a) entre des NPs métalliques et des SAs ; (b) dans les SACs métalliques supportés hétérobimétalliques (SA-SA') ; ou (c) à partir de ligands externes (L) ou d'hétéroatomes (X).³³

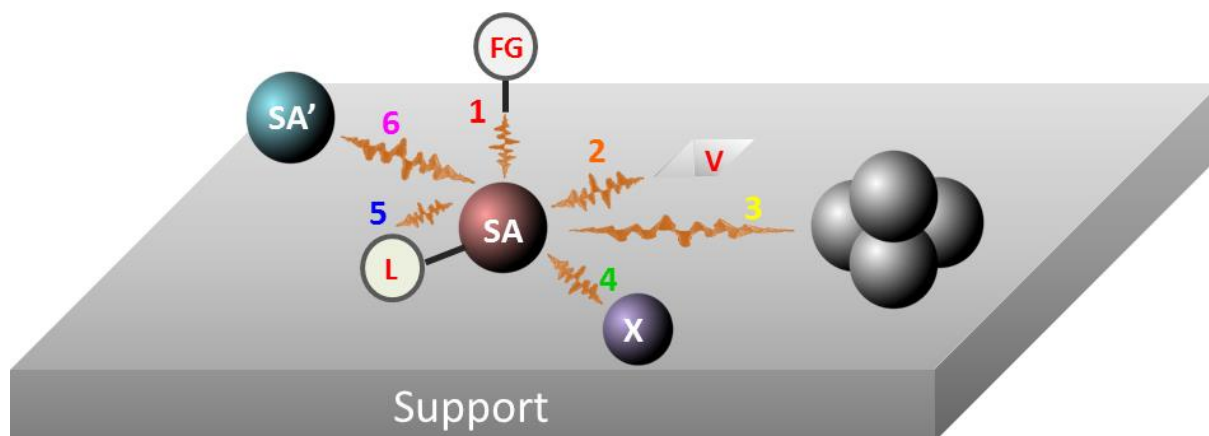


Schéma 1 : Coopérativité dans des SACs métalliques supportés impliquant : (1) des SAs et un groupe fonctionnel du support (FG) ; (2) des SAs et une lacune sur le support (V) ; (3) des SAs et une NP/cluster ; (4) des SAs et un hétéroatome X (ajouté ou constituant du support) ; (5) des SAs et un ligand organique ajouté (L) ; et (6) des SAs avec un second SA chimiquement différent (SA'). Issu de la référence [33].

Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse sont d'étudier la coopérativité entre des SAs métalliques et des clusters et/ou des nanoparticules (NPs) métalliques. Pour cela, des catalyseurs contenant ces espèces seront préparés sur des nanotubes de carbone (CNTs, pour Carbon NanoTubes) et l'effet synergique entre les SAs et les NPs sera examiné dans des réactions d'hydrogénation sélectives. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence : (a) de la chimie de surface des CNTs sur le spillover d'hydrogène ; (b) du rapport SA/NP sur les

performances catalytiques ; (c) de la nature chimique de la NP sur les performances catalytiques de systèmes associants SAs et NPs ; et (d) du dopage des CNTs avec différents hétéroéléments sur les performances catalytiques.

Ces travaux de thèse ont été effectués dans le cadre d'un projet ANR (ANR-19-CE07-0030) au sein du Laboratoire de Chimie et de Coordination (LCC UPR 8241 CNRS) et ont donné lieu à des collaborations actives avec le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO UMR 5215) à Toulouse pour la modélisation moléculaire et le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC UMR 5285) à Lyon pour les études en flux.

Dans le chapitre 1, nous présentons une étude bibliographique sur l'hydrogénation sélective utilisant des catalyseurs supportés à base de clusters ou encore d'atomes isolés. Nous avons également reporté tout ce qui a pu être réalisé jusqu'à aujourd'hui sur l'effet synergique entre les atomes isolés et les nanoparticules métalliques pour des réactions d'hydrogénation.

Le chapitre 2 décrit une étude sur le spillover d'hydrogène sur des catalyseurs Pd/CNT, avec objectif de montrer qu'il est possible et de comprendre son fonctionnement. Les catalyseurs ont été caractérisés par de nombreuses techniques telles que l'XPS, le HAADF-STEM, l'ICP-OES, la TPD ainsi qu'en UV-Visible. Une corrélation structure-performance est proposée à partir des études expérimentales et de la modélisation, qui met en évidence le rôle clé de groupes de surface spécifiques présents sur les CNTs.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude de l'hydrogénation sélective du phénylacétylène en styrène sur des catalyseurs Pd/CNT. En premier lieu, des catalyseurs supportés à base de Pd présentant différent rapport SA/NP ont été synthétisés puis caractérisés. Par la suite, des tests sur l'hydrogénation du phénylacétylène avec l'utilisation d'un réacteur discontinu (semi-batch), ou d'un réacteur sous flux continu ont été réalisés. Des calculs théoriques ont été effectués afin de comprendre le mécanisme lors de la réaction d'hydrogénation avec de tels catalyseurs et de rationaliser les résultats obtenus.

Le chapitre 4 présente les performances catalytiques d'atomes isolés de ruthénium associés à des nanoparticules de ruthénium, de palladium ou encore du nickel dans des systèmes de type « cocktail » pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde en flux continu ou en batch. Le spillover d'hydrogène est un facteur important de l'activité catalytique de ces catalyseurs. Des caractérisations par XPS, HAADF-STEM, ICP-OES ou encore par EXAFS ont permis une compréhension détaillée de ces matériaux. Des calculs théoriques ont été effectués afin de vérifier la corrélation possible avec les expériences réalisées et d'identifier l'espèce active.

Dans le chapitre 5, nous nous sommes concentrés sur l'effet du dopage (O, N, S) du support CNT sur la réduction du 4-nitrophénol en utilisant NaBH₄ ou H₂ comme source d'hydrogène. Une comparaison du matériau carboné sans métal est en premier lieu effectué en utilisant les deux types de source d'hydrogène. Après dépôt du Pd, les différents catalyseurs supportés sont comparés comme les supports et par la suite, nous discutons des groupements actifs lors de la réduction du 4-nitrophénol et leur effet sur le spillover d'hydrogène ainsi que la possible coopérativité entre les atomes isolés et les nanoparticules de palladium.

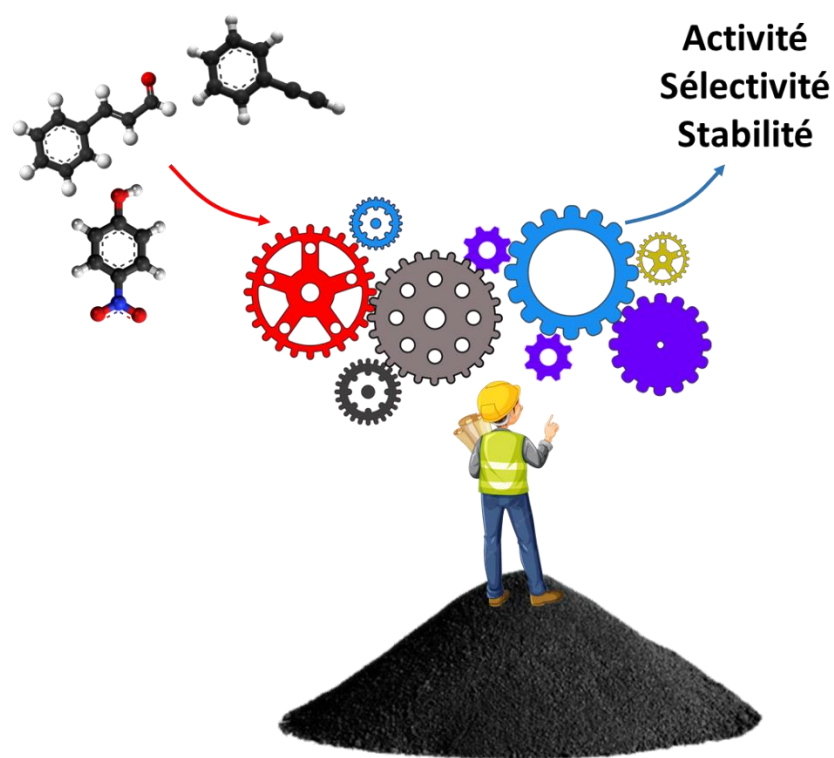
Références bibliographiques

- (1) Foger, K. Dispersed Metal Catalysts. In *Catalysis: Science and Technology Volume 6*; Anderson, J. R., Boudart, M., Eds.; Catalysis; Springer: Berlin, Heidelberg, **1984**; pp 227–305.
- (2) Liu, J. Catalysis by Supported Single Metal Atoms. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1, 34–59
- (3) Johnston, P.; Carthey, N.; Hutchings, G. J. Discovery, Development, and Commercialization of Gold Catalysts for Acetylene Hydrochlorination. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (46), 14548–14557.
- (4) Malta, G.; Kondrat, S. A.; Freakley, S. J.; Davies, C. J.; Lu, L.; Dawson, S.; Thetford, A.; Gibson, E. K.; Morgan, D. J.; Jones, W.; Wells, P. P.; Johnston, P.; Catlow, C. R. A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. Identification of Single-Site Gold Catalysis in Acetylene Hydrochlorination. *Science* **2017**, *355* (6332), 1399–1403.
- (5) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (10), 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.
- (6) Mitchell, S.; Thomas, J. M.; Pérez-Ramírez, J. Single Atom Catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (19), 4248–4249.
- (7) Kaiser, S. K.; Chen, Z.; Faust Akl, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (21), 11703–11809.
- (8) Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (8), 1740–1748.
- (9) Samantaray, M. K.; D'Elia, V.; Pump, E.; Falivene, L.; Harb, M.; Ould Chikh, S.; Cavallo, L.; Basset, J.-M. The Comparison between Single Atom Catalysis and Surface Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 734–813.
- (10) Lang, R.; Du, X.; Huang, Y.; Jiang, X.; Zhang, Q.; Guo, Y.; Liu, K.; Qiao, B.; Wang, A.; Zhang, T. Single-Atom Catalysts Based on the Metal–Oxide Interaction. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (21), 11986–12043.
- (11) Yoo, M.; Yu, Y.-S.; Ha, H.; Lee, S.; Choi, J.-S.; Oh, S.; Kang, E.; Choi, H.; An, H.; Lee, K.-S.; Park, J. Y.; Celestre, R.; Marcus, M. A.; Nowrouzi, K.; Taube, D.; Shapiro, D. A.; Jung, W.; Kim, C.; Kim, H. Y. A Tailored Oxide Interface Creates Dense Pt Single-Atom Catalysts with High Catalytic Activity. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (4), 1231–1239.

- (12) Gawande, M. B.; Fornasiero, P.; Zbořil, R. Carbon-Based Single-Atom Catalysts for Advanced Applications. *ACS Catal.* **2020**, *10* (3), 2231–2259.
- (13) Rivera-Cárcamo, C.; Serp, P. Single Atom Catalysts on Carbon-Based Materials. *Chem-CatChem* **2018**, *10* (22), 5058–5091.
- (14) Zhang, Q.; Guan, J. Single-Atom Catalysts for Electrocatalytic Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (31), 2000768.
- (15) Li, H.; Zhu, H.; Zhuang, Z.; Lu, S.; Duan, F.; Du, M. Single-Atom Catalysts for Electrochemical Clean Energy Conversion: Recent Progress and Perspectives. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4* (3), 996–1011.
- (16) Kim, J.; Roh, C.-W.; Sahoo, S. K.; Yang, S.; Bae, J.; Han, J. W.; Lee, H. Highly Durable Platinum Single-Atom Alloy Catalyst for Electrochemical Reactions. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (1), 1701476.
- (17) Kim, J.; Kim, H.-E.; Lee, H. Single-Atom Catalysts of Precious Metals for Electrochemical Reactions. *ChemSusChem* **2018**, *11* (1), 104–113.
- (18) Gao, C.; Low, J.; Long, R.; Kong, T.; Zhu, J.; Xiong, Y. Heterogeneous Single-Atom Photocatalysts: Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (21), 12175–12216.
- (19) Daelman, N.; Capdevila-Cortada, M.; López, N. Dynamic Charge and Oxidation State of Pt/CeO₂ Single-Atom Catalysts. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (11), 1215–1221.
- (20) Alexopoulos, K.; Wang, Y.; Vlachos, D. G. First-Principles Kinetic and Spectroscopic Insights into Single-Atom Catalysis. *ACS Catal.* **2019**, *9* (6), 5002–5010.
- (21) Doudin, N.; Yuk, S. F.; Marcinkowski, M. D.; Nguyen, M.-T.; Liu, J.-C.; Wang, Y.; Novotny, Z.; Kay, B. D.; Li, J.; Glezakou, V.-A.; Parkinson, G.; Rousseau, R.; Dohnálek, Z. Understanding Heterolytic H₂ Cleavage and Water-Assisted Hydrogen Spillover on Fe₃O₄(001)-Supported Single Palladium Atoms. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 7876–7887.
- (22) Resasco, J.; Yang, F.; Mou, T.; Wang, B.; Christopher, P.; Resasco, D. E. Relationship between Atomic Scale Structure and Reactivity of Pt Catalysts: Hydrodeoxygenation of m-Cresol over Isolated Pt Cations and Clusters. *ACS Catal.* **2020**, *10* (1), 595–603.
- (23) Ye, T.-N.; Xiao, Z.; Li, J.; Gong, Y.; Abe, H.; Niwa, Y.; Sasase, M.; Kitano, M.; Hosono, H. Stable Single Platinum Atoms Trapped in Sub-Nanometer Cavities in 12CaO·7Al₂O₃ for Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1020.
- (24) Ding, S.; Guo, Y.; Hülsey, M. J.; Zhang, B.; Asakura, H.; Liu, L.; Han, Y.; Gao, M.; Hasegawa, J.; Qiao, B.; Zhang, T.; Yan, N. Electrostatic Stabilization of Single-Atom Catalysts by Ionic Liquids. *Chem* **2019**, *5* (12), 3207–3219.
- (25) Schlexer, P.; Widmann, D.; Behm, R. J.; Pacchioni, G. CO Oxidation on a Au/TiO₂ Nanoparticle Catalyst via the Au-Assisted Mars–van Krevelen Mechanism. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6513–6525.
- (26) Wang, C.; Gu, X.-K.; Yan, H.; Lin, Y.; Li, J.; Liu, D.; Li, W.-X.; Lu, J. Water-Mediated Mars–Van Krevelen Mechanism for CO Oxidation on Ceria-Supported Single-Atom Pt₁ Catalyst. *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 887–891.
- (27) Li, Z.; Leng, L.; Lu, X.; Zhang, M.; Xu, Q.; Hurton, J. H.; Zhu, J.; Single palladium atoms stabilized by β-FeOOH nanorod with superior performance for selective hydrogenation of cinnamaldehyde, *Nano Research*, **2022**, *15*, 3114–3121.

- (28) Liu, D.; He, Q.; Ding, S.; Song, L. Structural Regulation and Support Coupling Effect of Single-Atom Catalysts for Heterogeneous Catalysis. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (32), 2001482.
- (29) Chen, Z. W.; Chen, L. X.; Yang, C. C.; Jiang, Q. Atomic (Single, Double, and Triple Atoms) Catalysis: Frontiers, Opportunities, and Challenges. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (8), 3492–3515.
- (30) Ou, H.; Wang, D.; Li, Y. How to Select Effective Electrocatalysts: Nano or Single Atom? *Nano Sel.* **2021**, *2* (3), 492–511. <https://doi.org/10.1002/nano.202000239>.
- (31) Zhang, T.; Walsh, A. G.; Yu, J.; Zhang, P. Single-Atom Alloy Catalysts: Structural Analysis, Electronic Properties and Catalytic Activities. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (1), 569–588.
- (32) Giannakakis, G.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Sykes, E. C. H. Single-Atom Alloys as a Reductionist Approach to the Rational Design of Heterogeneous Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (1), 237–247. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00490>.
- (33) Serp, P. Cooperativity in Supported Metal Single Atom Catalysis. *Nanoscale* **2021**, *13* (12), 5985–6004.

Chapitre 1 : Hydrogénation sélective sur des catalyseurs ultra dispersés



1. Introduction

L'hydrogénation fait partie des thèmes centraux en pétrochimie, chimie du charbon, chimie fine et chimie de l'environnement.¹⁻⁹ Dans l'industrie pétrochimique, les procédés d'hydrodézazotation et d'hydrodésulfuration sont largement utilisés pour éliminer les traces d'hétéroéléments (N, S) dans le pétrole brut.^{2,6} L'hydroreformeage et l'hydroisomérisation sont les principales approches pour améliorer l'indice d'octane dans l'essence.^{10,11} L'hydrogénation sélective est quant à elle, la voie directe pour éliminer les impuretés d'alcynes et de diènes dans l'éthylène, le propène et le butène dans l'industrie des oléfines en aval de la polymérisation.¹² Dans l'industrie chimique du charbon, l'hydrogénation de ce dernier est considérée comme la troisième génération des techniques de gazéification.³ En chimie fine, divers groupements fonctionnels, tels que $-C\equiv C$, $-C=O$, $-NO_2$, $-C\equiv N$, $-COOH(R)$ et $-CONH_2$ sont sélectivement réduits par de l'hydrogène propre et bon marché en leurs alcènes, alcools et produits aminés correspondants, qui sont des intermédiaires clés pour les polymères, l'agrochimie et l'industrie pharmaceutique.^{1,8,13} On estime que 25 % des transformations chimiques comprennent au moins une étape d'hydrogénation, et il n'est donc pas étonnant que la réaction d'hydrogénation soit l'un des sujets les plus étudiés en catalyse.

L'hydrogénation sélective fait référence au moment où deux groupes fonctionnels ou plus coexistent dans un substrat ; ou, lorsque différents substrats insaturés sont présents dans le système catalytique, et que l'un des groupements fonctionnels (ou substrat) est préférentiellement transformé tandis que les autres restent insaturés. En chimie fine, lorsque le substrat contient plusieurs groupes fonctionnels (par exemple, le 3-nitrostyrène), il est nécessaire de réduire sélectivement le groupe fonctionnel ciblé tout en gardant les autres intacts pour la synthèse d'arômes, de parfums, de produits agrochimiques et pharmaceutiques, etc.¹³ Par conséquent, les transformations par hydrogénation sélective sont hautement souhaitables, à la fois pour les industries de la chimie fine ou des grands intermédiaires.

En catalyse hétérogène, ces réactions sont habituellement réalisées sur des NPs supportées, souvent modifiées par ajout d'un dopant organique ou inorganique visant à augmenter la sélectivité, souvent au détriment de l'activité. La sélectivité dépend dans une large mesure de l'énergie d'adsorption et de la configuration des réactifs/intermédiaires en surface des catalyseurs, qui à leur tour sont déterminées par la structure électronique et géométrique du site actif. Outre l'utilisation de dopants, une façon de modifier la structure électronique et géométrique du site actif est de modifier la taille des NPs, qui peut aujourd'hui aller de plusieurs nanomètres à des clusters ($< 1\text{nm}$) jusqu'à des atomes métalliques isolés (catalyseurs à un seul atome ou SACs).

Il faut savoir que les atomes isolés (SAs) coexistent depuis très longtemps avec les NPs dans des catalyseurs supportés et pourraient jouer un rôle très important dans plusieurs processus catalytiques.¹⁴ A ce jour, la plupart des publications concernant les SAs se sont concentrées uniquement sur leur activité, sélectivité ou encore leur stabilité par rapport aux NPs ; alors que l'effet synergique entre ces deux entités n'a été que très peu étudiée. Néanmoins, certains travaux traitent d'une synergie entre ces espèces pour différentes applications en catalyse thermique,¹⁴⁻²⁰ photocatalyse^{14,21} ou électrocatalyse.^{14,22-36}

Dans ce chapitre, nous discuterons, tout d'abord, des résultats issus des hydrogénations sélectives sur des clusters supportés. Ensuite, nous présenterons les résultats sur les atomes isolés. Enfin, nous discuterons des résultats sur les mélanges d'atomes isolés et de nanoparticules/clusters.

2. Hydrogénation sélective par des clusters supportés

2.1. Généralités sur les clusters supportés

Les particules d'un diamètre de quelques nanomètres ou moins ont souvent des propriétés qui changent avec l'ajout d'un seul atome. De telles particules sont connues sous le nom de clusters et sont d'un intérêt considérable pour la recherche. Les clusters métalliques peuvent présenter une gamme de propriétés réactives, optiques, électroniques et magnétiques fascinantes.³⁷ Les clusters contenant un nombre bien défini d'atomes offrent une plate-forme idéale pour étudier la catalyse au niveau atomique et peuvent fournir des informations fondamentales détaillées sur les processus catalytiques. La taille des clusters est un paramètre clé affectant le comportement catalytique dans les catalyseurs hétérogènes nanostructurés.³⁸ La réduction de la taille des particules de quelques nanomètres à la région sub-nanométrique améliore souvent l'efficacité des atomes métalliques à des dispersions élevées. Cet accent mis sur la taille des particules est basé sur le fait que le nombre d'atomes exposés à la surface d'une particule par rapport au nombre total d'atomes dans la particule change radicalement de très petites tailles de quelques dizaines d'atomes à des structures massives. Quantifier cette relation a conduit aux termes « fraction d'atomes exposés »^{39,40} ou « degré de dispersion »^{39,41} (variant avec la taille des particules, approchant l'unité pour les très petites particules de diamètre ≤ 1 nm et prenant de faibles valeurs pour les grosses particules), et cela a été un thème directeur de la recherche en catalyse pendant plus d'un demi-siècle.³⁹

Lorsqu'un cluster ne contient que quelques atomes métalliques, il peut avoir une structure de bande d'énergie discrète, ainsi qu'une morphologie et un environnement de coordination distincts. Changer un atome dans le cluster peut altérer en grande partie la structure électronique et géométrique et changer radicalement ses propriétés catalytiques.⁴² De tels comportements catalytiques dépendant de l'atome ont été démontrés avec succès sur des catalyseurs modèles préparés par des méthodes physiques sous ultravide.³⁸ Pour les catalyseurs « réels », les clusters de très petite taille sont récemment devenus une nouvelle frontière en catalyse hétérogène et ont attiré une attention considérable.⁴²⁻⁴⁵

Les propriétés dépendantes de la taille et de la composition des amas sont également fortement modifiées par leur interaction avec le support. Par exemple, pour des clusters de Cu^0 ; la dépendance de la taille vis-à-vis de leur oxydation^{38,46} et de leurs propriétés catalytiques pour la conversion du CO_2 ^{38,47} subit une inversion entre clusters en phase gazeuse et clusters supportés. Heiz *et coll.*^{48,49} ont montré que l'activité catalytique de clusters Pt_n ($n = 5-20$) supportés sur des films de $\text{MgO}(100)$ pour l'oxydation du CO augmentait brusquement lors de la transition de Pt_8 à Pt_{15} (**Fig. 1**).

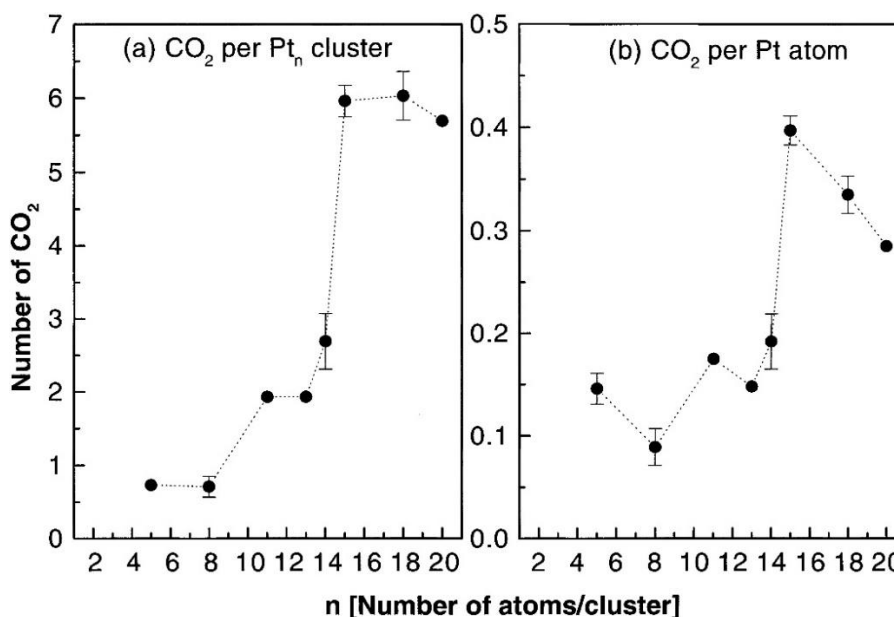


Figure 1 : (a) Nombre total de molécules de CO_2 produites en fonction de la taille du cluster de cuivre. (b) Nombre total de molécules de CO_2 produites par atome en fonction de la taille du cluster. Issu de la référence [49].

Le matériau de support et sa morphologie peuvent exercer une influence significative sur les performances d'un cluster *via* le transfert de charge, ainsi qu'affecter sa stabilité. Il existe de

nombreux exemples où les catalyseurs à base de clusters sont plus performants que des catalyseurs massifs ou nanométriques de matériaux identiques.^{38,50} Enfin, des clusters qui ne contiennent que peu d'atomes ont un rapport surface/volume très élevé qui, du point de vue des applications, peut offrir une utilisation optimale de la charge métallique.³⁸

Des méthodes de caractérisation sont disponibles afin de déterminer les caractéristiques géométriques et électroniques des clusters métalliques. Ces techniques peuvent également permettre de déterminer et de comprendre comment les caractéristiques des clusters changent au cours des réactions catalytiques. Les techniques de caractérisation les plus courantes sont les suivantes :

- La microscopie à effet tunnel (STM, pour Scanning Tunneling Microscopy). Il s'agit d'une technique utilisée pour identifier la forme, les sites d'adsorption ainsi que la distribution de taille des clusters adsorbés avec une résolution atomique. Des développements dans la conception des instruments permettent aux images STM d'être acquises tout en effectuant des tests afin de corrélérer la morphologie structurale avec l'activité catalytique.⁵¹
- La microscopie à force atomique (AFM, pour Atomic Force Microscopy). Il s'agit d'une méthode de caractérisation utilisée dans le but d'étudier les interactions clusters-support ainsi que leur agglomération.⁵²
- La microscopie électronique en transmission (TEM, pour Transmission Electron Microscopy) et la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM, pour aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscopy) sont utilisées pour caractériser la stabilité des clusters déposés sur différents supports et dans diverses conditions. La caractérisation par TEM permet de localiser les agglomérations de clusters. Le STEM permet d'obtenir une meilleure connaissance de la taille moyenne des clusters au sein de différents supports.
- La spectrométrie photoélectronique X (XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique largement utilisée pour sonder la densité électronique des clusters dans des environnements variés.
- La spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS, pour X-ray Absorption Spectroscopy) permet une description précise de la géométrie et de l'environnement local des sites actifs, y compris en condition *operando*.⁵³

2.2. Hydrogénation sélective de l'acétylène

L'hydrogénation sélective de l'acétylène a une place importante au sein des applications industrielles telles que pour la préparation de l'éthylène par craquage d'huiles contenant généralement des traces d'acétylène, qui entraînent une perte d'éthylène, l'empoisonnement du catalyseur ou encore une durée de vie réduite du catalyseur. Afin d'éliminer ses traces, l'hydrogénation sélective de l'acétylène en éthylène est un moyen envisagé pour obtenir une meilleure pureté de l'éthylène. Des travaux de recherche ont montré que les catalyseurs supportés à base de palladium sont les plus adaptés pour obtenir une haute sélectivité durant l'hydrogénation de l'acétylène. Yang *et coll.*⁵⁴ ont étudié par DFT des catalyseurs Pd₄ non supportés, ainsi que des catalyseurs supportés Pd₄/TiO_{2-a} (a = anatase) et Pd₄/TiO_{2-r} (r = rutile). Les calculs montrent que l'interaction du Pd₄ est plus forte avec le support TiO_{2-a} qu'avec TiO_{2-r}. Par conséquent, les énergies de liaison des espèces adsorbées telles que l'acétylène et l'éthylène sur le cluster Pd₄ deviennent plus faibles sur les catalyseurs supportés sur TiO_{2-a} et le catalyseur Pd₄/TiO_{2-a} présente une plus grande sélectivité en éthylène. Les énergies d'activation pour la formation d'éthylène sont similaires sur les deux catalyseurs supportés, alors qu'elles varient beaucoup pour la formation de l'espèce éthyle. Le catalyseur Pd₄/TiO_{2-r}, avec une énergie d'activation plus faible, est préférable pour la surhydrogénation en éthane. D'autre part, l'énergie d'adsorption relativement faible de l'éthylène sur Pd₄/TiO_{2-a}, favorise sa désorption, permettant d'obtenir une sélectivité plus élevée.

Abdollahi *et coll.*⁵⁵ ont comparé des clusters de palladium de différentes tailles Pd_n (n = 2-15) pour cette réaction. Ils ont ainsi montré que le cluster Pd₁₂ présente une énergie d'adsorption de l'hydrogène plus forte que celle de l'acétylène et de l'éthylène, et qu'il est donc favorable pour l'hydrogénation de ces deux molécules (**Fig. 2**). Cependant, les barrières énergétiques d'activation calculées pour les réactions d'hydrogénation de l'acétylène et de l'éthylène ont montré que le cluster Pd₂ est plus sélectif que le Pd₁₂. L'énergie d'activation de l'hydrogénation de l'acétylène en vinyle sur le cluster Pd₂ est inférieure de 23,96 kJ.mol⁻¹ à celle du cluster Pd₁₂.

Des travaux de modélisation ont aussi été réalisés sur des catalyseurs Pt/TiO_{2-a}.⁵⁶ Des analyses de charge de Bader ont montré que la charge sur l'ensemble des clusters Pt_n (n = 1 à 8) était négative, et que sa valeur absolue diminuait lorsque la taille des clusters augmentait, indiquant un transfert de charge du support vers les clusters de Pt.

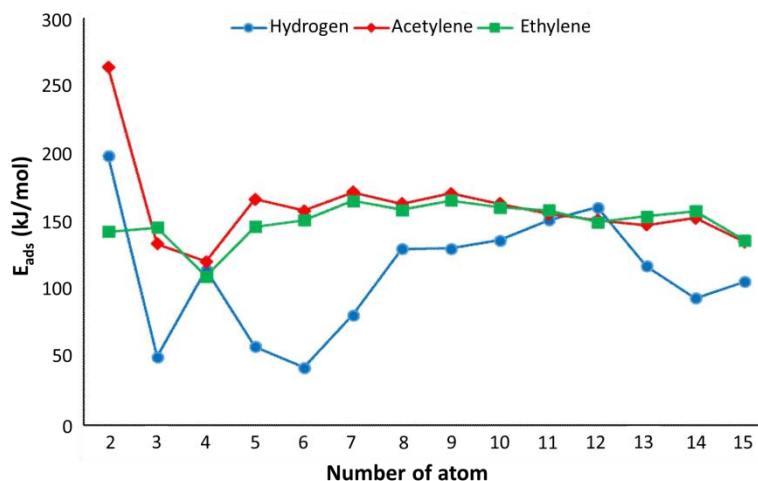


Figure 2 : Energies d'adsorption de l'hydrogène, de l'acétylène et de l'éthylène sur Pd_n ($n = 2-15$) en fonction de la taille du cluster (n). Issu de la référence [55].

Lors de l'hydrogénation de l'acétylène, la barrière énergétique diminue avec la taille des clusters, impliquant une haute activité de ces catalyseurs. La **Figure 3a** ci-dessous montre que, lors de l'hydrogénation totale de l'acétylène, le TOF augmente avec le nombre d'atomes de Pt, mais que la sélectivité en éthylène diminue. Par conséquent, l'atome unique ou des petites tailles de clusters sont bénéfiques pour l'obtention d'une haute sélectivité en éthylène. La **Figure 3b** indique une conversion négligeable sur le catalyseur Pt_1 ($= Pt_{SA}$) montrant que les atomes isolés de Pt contribuent très peu à la conversion de l'acétylène. De plus, l'activité spécifique augmente au fur et à mesure que la taille moyenne des clusters augmente, ceci est associé à une diminution de l'énergie d'activation apparente (**Fig. 3b**). La sélectivité en éthylène suit une tendance opposée.

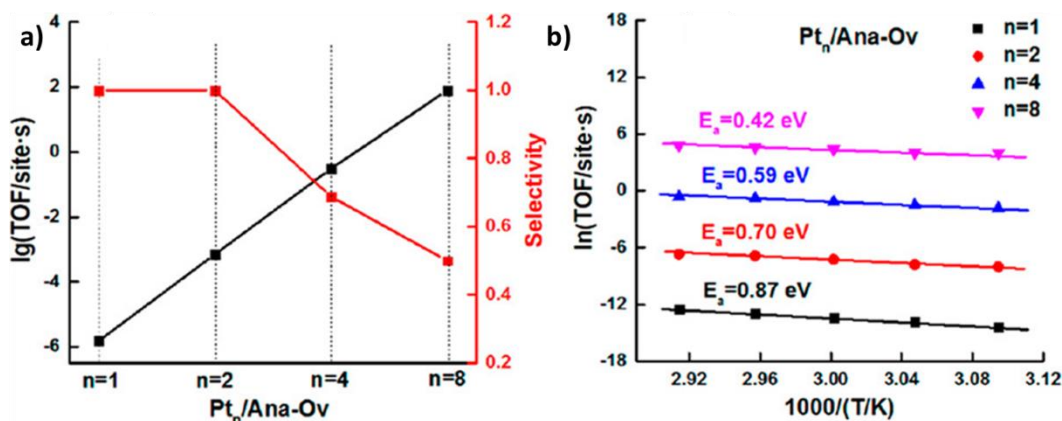


Figure 3 : (a) TOF de l'éthylène et de l'éthane (ligne noire) et sélectivité en éthylène (ligne rouge) sur $Pt_n/\text{Ana-Ov}$ ($n = 1, 2, 4, 8$); (b) Graphe d'Arrhenius du TOF total (éthylène + éthane). Issu de la référence [56].

Des études expérimentales menées sur des catalyseurs Pt/TiO₂ pour l'hydrogénation de l'acétylène ont montré une sensibilité à la taille et aux propriétés électroniques des NPs de Pt, en particulier pour les tailles proches de 1 nm.⁵⁷ La **Figure 4a** montre que des clusters (Pt_{0,9nm}) présentent une meilleure sélectivité en éthylène à haute conversion par rapport à des NPs (Pt_{1,5nm}, et Pt_{2,1nm}). Des études par spectroscopie photoélectronique aux rayons X et par calorimétrie ont permis d'expliquer l'origine de la sélectivité élevée obtenue avec les clusters. Elle est liée à la diminution de la densité électronique sur le Pt et à la déstabilisation de l'éthylène adsorbé lorsque la nucléarité du cluster diminue. Cependant, à mesure que la nucléarité diminue, l'activité pour l'activation de H₂ et l'hydrogénation de l'acétylène diminue également (**Fig. 4b**), indiquant un compromis entre activité et sélectivité. Il est important de noter que les différences de nucléarité et de densité électronique sur le Pt entraînent des différences d'activité de plus de deux ordres de magnitude entre les atomes uniques, les clusters (Pt_{SA-0,7nm}) et les NPs (Pt_{2,1nm}).

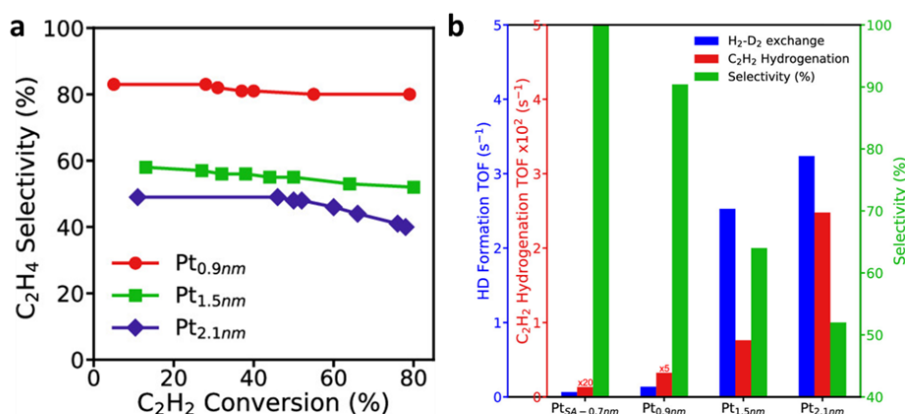


Figure 4 : a) Hydrogénation de l'acétylène sur trois catalyseurs Pt/TiO₂ (Pt_{0,9nm}, Pt_{1,5nm}, et Pt_{2,1nm}) sous 0,5 kPa de C₂H₂ et 5 kPa d'H₂ (équilibre He) à 90 °C après réduction sous H₂ à 350 °C montrant l'effet de la conversion de l'acétylène (de ~10 à 80 %) sur la sélectivité en éthylène. Issu de la référence [57]. b) Performance des catalyseurs Pt/TiO₂ (Pt_{SA-0,7nm}, Pt_{0,9nm}, Pt_{1,5nm}, et Pt_{2,1nm}) à 70 °C : TOF pour l'échange isotopique H₂-D₂ (barres bleues), TOF pour l'hydrogénation de l'acétylène (barres rouges), et sélectivité en éthylène (barres vertes). Issu de la référence [57].

Par la suite, des études sur l'hydrogénation de l'acétylène ont été réalisées à partir de métaux non nobles (Cu, Ni). Zhao *et coll.* ont reporté que la taille de clusters de Cu affecte l'adsorption de C₂H₂ et C₂H₄.⁵⁸ Lorsque la taille des clusters augmente, l'énergie d'adsorption de C₂H₄ diminue, ce qui est bénéfique pour la formation de l'éthylène. Le cluster Cu₅₅ et la surface Cu(111) sont plus sélectifs en éthylène que des clusters de Cu plus petits.⁵⁸ Sur des clusters de nickel Ni_n (n = 2-10), les énergies d'adsorption de l'hydrogène, de l'acétylène et de l'éthylène

ont été comparées.⁵⁹ À l'exception du Ni₆, l'énergie d'adsorption de H₂ sur ces clusters est inférieure à celle de l'acétylène et de l'éthylène, alors que sur Ni₆, cette énergie est supérieure. Sur Ni₆, l'énergie d'activation de l'étape directe de la réaction de conversion du vinyle en éthylène est inférieure de 21,2 kJ.mol⁻¹ à celle de l'étape inverse de la réaction de conversion de l'acétylène en vinyle. En outre, l'énergie d'activation de l'étape directe dans la réaction de conversion de l'éthyle en éthane est supérieure de 96,6 kJ.mol⁻¹ à celle de l'étape inverse dans la réaction de conversion de l'éthylène en éthyle. De fait, le cluster Ni₆ peut agir sélectivement dans l'hydrogénation d'un mélange d'acétylène et d'éthylène.

Xiang *et coll.* ont montré que pour l'hydrogénation du phénylacétylène, des catalyseurs 0,2%Pd/TiO₂ présentent une performance catalytique supérieure à celle d'autres catalyseurs à base de Pd avec des quantités de Pd plus élevées et des homologues commerciaux supportés sur TiO₂.⁶⁰ Ainsi, un rendement de 99 % en styrène et un TOF assez élevée de ~18930 h⁻¹ ont été obtenus à température ambiante et sous 1 bar d'hydrogène. En combinant des caractérisations et des calculs DFT basés sur un système modèle d'amas de Pd₄ sur une surface défectueuse de TiO₂(101), il a été révélé que les lacunes d'oxygène abondantes en surface du support pouvaient promouvoir la formation d'atomes de Pd riches en électrons. Ceci favorise l'adsorption du phénylacétylène et réduit ainsi la barrière énergétique de l'étape rapide pour l'hydrogénation du phénylacétylène.

2.3. Hydrogénation sélective des aldéhydes

Liu *et coll.* ont étudié des catalyseurs à base de NPs de Rh (1.7 nm) supportées sur un metal organic framework (MOF) pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde (CAL) en hydrocinnamaldéhyde (HCAL).⁶¹ Ces petites NPs de Rh sont capables d'hydrogéner dans des conditions douces la C=C du CAL avec une sélectivité de 98 %, à 98 % de conversion. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) confirme que le support agit comme un protecteur de la fonction aldéhyde pour supprimer la réactivité du C=O. De plus, des données XPS indiquent que le Rh est électropositif en raison du transfert d'électrons du métal vers le support, et qu'il coordonne préférentiellement la liaison C=C plutôt que la C=O, conduisant à une amélioration de la sélectivité vis-à-vis du HCAL (**Fig. 5**).

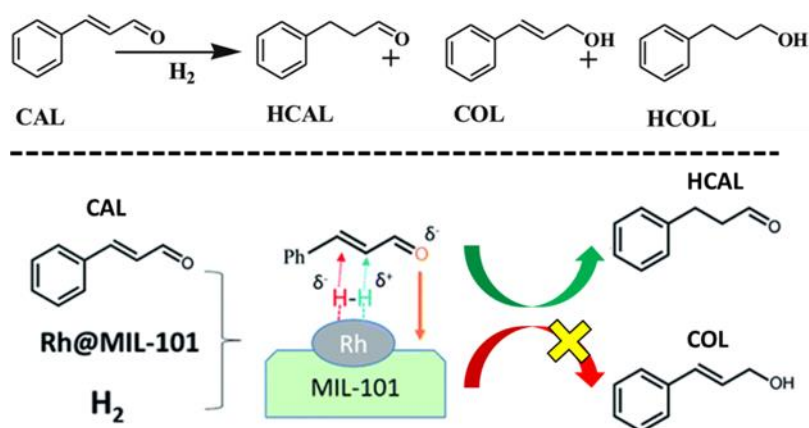


Figure 5 : Mécanisme possible pour l'hydrogénation du CAL sur Rh@MIL-101 avec MIL-101 comme un protecteur d'aldéhyde. Issu de la référence [61].

Des études sur des catalyseurs à base de clusters d' Au (< 1 nm) supportés sur Fe(OH)_x ont été réalisées dans l'hydrogénation de l'acroléine, du citral et du CAL.⁶² Pour l'hydrogénation de l'acroléine, le produit majoritaire obtenu est le propanal. Ceci serait dû à un taux de recouvrement trop important en hydrogène qui est considéré comme nocif pour la production d'alcools insaturés. En revanche, pour l'hydrogénation du citral, les alcools insaturés (géraniol et nérol) sont majoritairement obtenus sur ce catalyseur. Un catalyseur à base de NPs d'or (3-5 nm) est plus actif que des clusters supportés, mais sa sélectivité en alcools insaturés est beaucoup plus faible (25 %), produisant plus sélectivement le citronellal (hydrogénation de la liaison C=C). La même réactivité a été remarquée pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde.

Sur un catalyseur de type Pt/Uio-66-NH₂, où des clusters de Pt (≈ 1 nm) sont confinés à l'intérieur du MOF, la liaison C=C du CAL est plus difficile à hydrogéner que la liaison C=O du fait de contraintes stériques apportées par le MOF.⁶³ La stabilité de ce catalyseur a été étudié sur 10 cycles et la sélectivité en COL est resté à 92 % pour une conversion du CAL de 98 %.

Yang *et coll.* ont utilisé l'hydrogénation du furfural (FAL, **Fig. 6a**) afin de comparer un catalyseur Pt/M-CeO₂ préparé à partir d'une structure Ce-MOF avec un catalyseur Pt/CeO₂ commercial.⁶⁴ Par rapport au Pt/CeO₂ commercial, le catalyseur Pt/M-CeO₂ montre une activité supérieure, donnant 100 % de conversion du FAL et 98 % de sélectivité en alcool furfurylique (FOL) (**Fig. 6b**). Les performances catalytiques peuvent être raisonnablement attribuées à des clusters de Pt (1,7 nm) interagissant fortement avec un support riche en lacunes d'oxygène. L'activité et la sélectivité accrues envers le FOL sont étroitement liées à : a) la présence de clusters de Pt ; b) la forte interaction entre le Pt et le support qui peut moduler le centre de la bande *d* et la densité électronique sur le Pt ; et c) la présence de lacunes en oxygène sur le support qui agissent comme sites électrophiles favorisant l'activation et la polarisation de la liaison C=O.

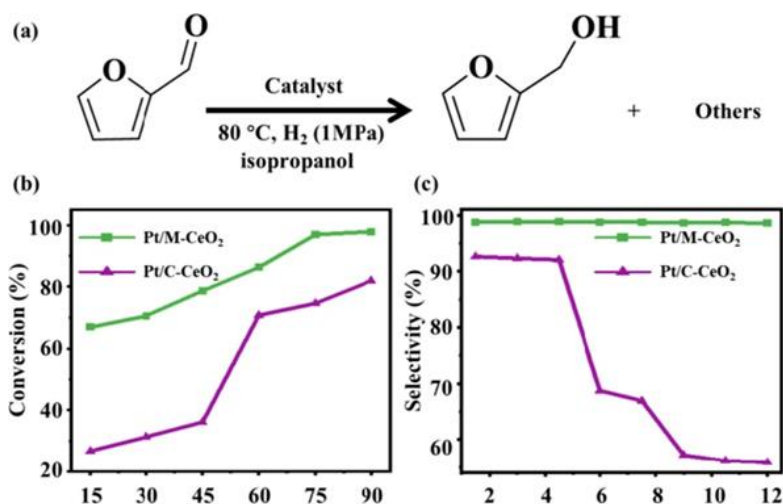


Figure 6 : (a) Hydrogénation du FAL ; (b) Evolution de la conversion du FAL en fonction du temps de réaction catalysé par Pt/M-CeO₂ et Pt/C-CeO₂. Issu de la référence [64].

L'hydrogénation du FAL a également été utilisée afin d'obtenir le produit totalement hydrogéné, soit l'alcool tétrahydrofurfurylique (THFA).⁶⁵ Un catalyseur Ru/TiO₂ (clusters de 0,9 nm) préparé par déposition-précipitation en présence de lysine atteint les 100 % de conversion en 1,5 h avec une sélectivité supérieure à 99 % en THFA. De plus, après 10 cycles ce catalyseur convertit toujours le FAL à 100 %, avec une sélectivité en THFA de 97 %. Sans lysine, le catalyseur Ru/TiO₂ (NPs 2,7 nm) est plus lent et atteint 100 % de conversion en 4 h. La spectroscopie photoélectronique aux rayons X suggère la coexistence d'espèces Ru métalliques et oxydées (Ru⁰ et Ru^{δ+}) dans le catalyseur contenant des clusters. Des analyses XAS ont confirmé ce résultat. En revanche, seul le Ru⁰ est présent pour le catalyseur à base de NPs. Les performances de catalyseurs présentant des degrés différents de réduction du Ru (pour une taille similaire des clusters/NPs) mais également du support (*via* du spillover d'hydrogène*) ont été étudiées. Les résultats obtenus confirment que l'état de réduction des clusters de Ru, plutôt que du support, contribue à la réactivité globale. Une quantité modérée d'espèces Ru^{δ+} est essentielle pour obtenir un rendement raisonnable en THFA. Par conséquent, un rapport Ru^{δ+}/(Ru⁰ + Ru^{δ+}) approprié est l'un des facteurs clés contribuant au rendement élevé observé.

Ohyama *et coll.* étudié l'hydrogénation sélective de l'hydroxyméthylfurfural (HMF) en 2,5-bis-(hydroxyméthyl)-furane (BHF) en utilisant des catalyseurs à l'or supporté sur divers oxydes métalliques.⁶⁶ La propriété acido-basique des supports affecte fortement la sélectivité en raison de l'ouverture facile du cycle furane du HMF sur les sites acides. Dans cette étude, l'alumine

* Le spillover d'hydrogène peut être caractérisé par trois étapes principales : (a) la séparation de l'hydrogène moléculaire par chimisorption dissociative en ses atomes constitutifs sur une surface de catalyseur de métal de transition ; suivie (b) d'une migration d'espèces H du catalyseur vers le support, et aboutissant à (c) leur diffusion en surfaces du support et/ou dans le matériau massif.

qui a des propriétés basiques, était le support le plus approprié pour l'hydrogénation sélective. L'activité des catalyseurs augmente considérablement avec une diminution de la taille des NPs d'or ; et les clusters d'or (0,9 nm) ont permis une excellente conversion du HMF en BHF (**Fig. 7**). Les atomes d'or isolés sont moins actifs que les clusters. Par conséquent, un réglage fin de la taille des clusters d'or et des propriétés du support est nécessaire pour réaliser l'hydrogénation sélective du HMF en BHF. La forte activité des clusters d'or est principalement due à la forte fraction d'atomes d'or insaturés où l'hydrogène est adsorbé, et au don d'électron π favorisant l'adsorption de la fonction C=O sur les clusters d'or avec un nombre d'électrons d élevé.

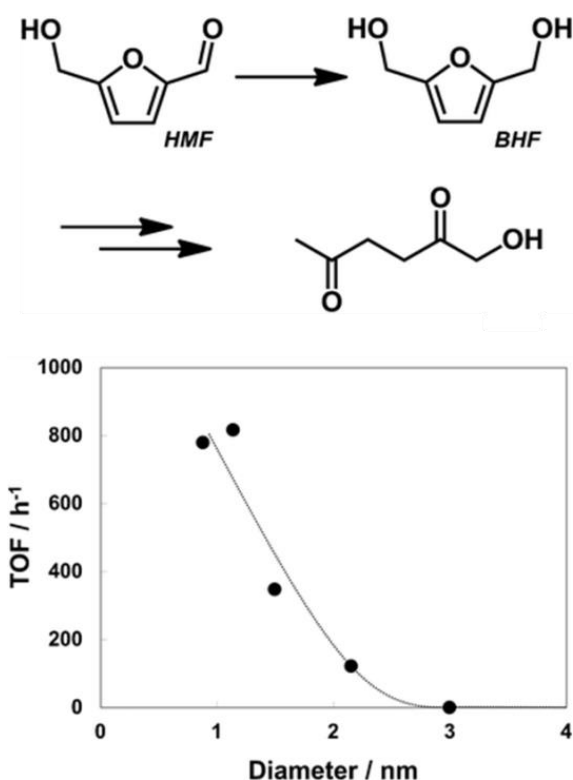
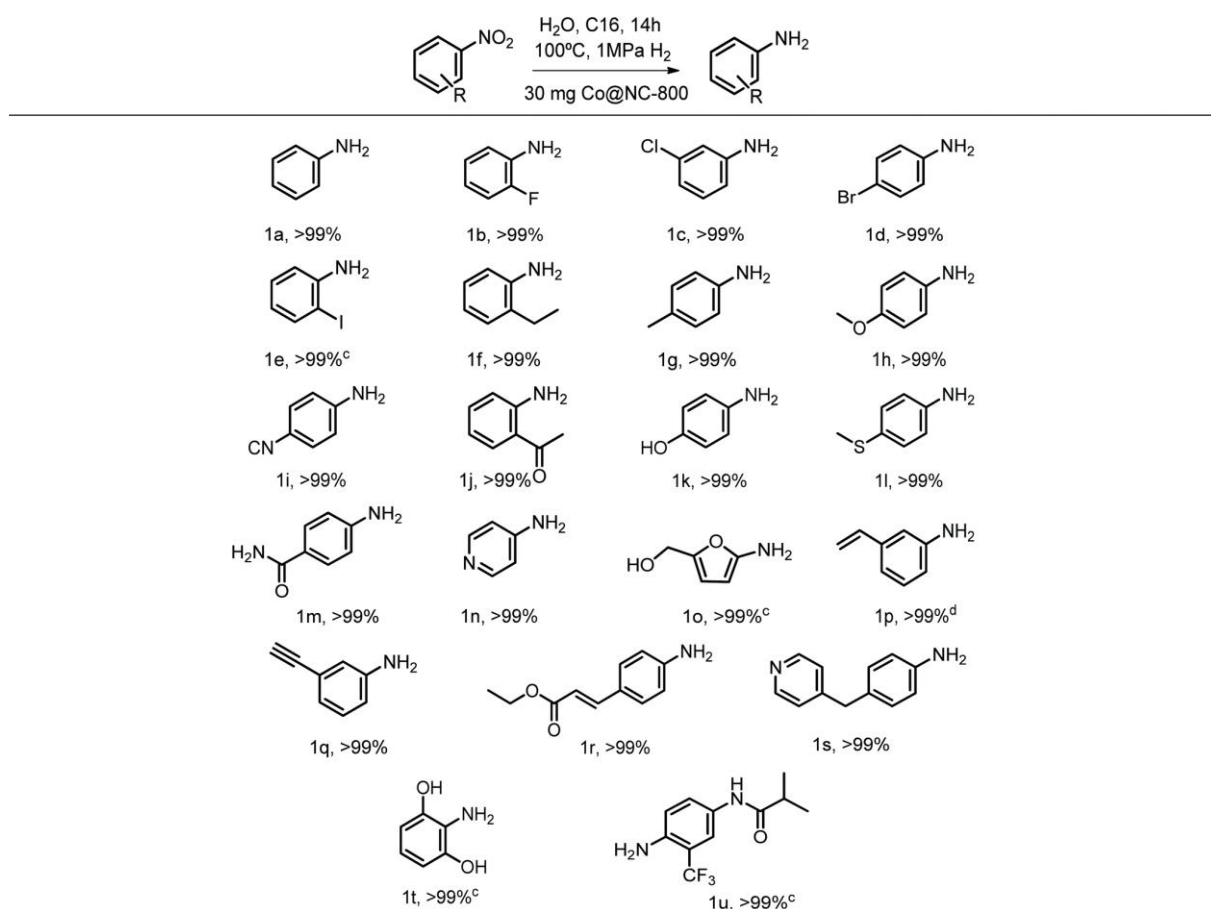


Figure 7 : Dépendance du TOF à la taille des particules d'or du catalyseur Au/Al₂O₃ pour l'hydrogénation du HMF sous 6,5 MPa de H₂ à 393 K. Issu de la référence [66].

2.4. Hydrogénation sélective des nitroarènes

Afin d'explorer les performances catalytiques d'un catalyseur Co@NC-800 contenant des clusters de Co (0,9 nm), une large gamme de nitroarènes contenant des groupes donneurs et attracteurs d'électrons à différentes positions du cycle ont été testés en hydrogénation.⁶⁷ Les résultats ont montré que, quel que soit le groupement fonctionnel et sa position, l'activité catalytique et la sélectivité n'étaient pas modifiées (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Hydrogénation de nitroarènes substitués catalysée par le cobalt. Issu de la référence [67].



Sur ce catalyseur, la présence d'azote dans le support carboné et le milieu réactionnel polaires contribuent au clivage hétérolytique de H₂,⁶⁸ ce qui a été démontré par des expériences d'échange isotopique. Des expériences d'adsorption suivie par IR ont été réalisées pour expliquer la chimiosélectivité du catalyseur pour le groupe nitro vis-à-vis de la fonction alcène, indiquant une adsorption préférentielle du groupe nitro sur ce catalyseur. Les propriétés d'adsorption des molécules de substrat sont donc affectées par l'état chimique du Co, qui dans ce catalyseur est présent sous la forme d'espèces CoN_x.

Des études ont été effectuées sur l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène pour montrer les performances catalytiques de catalyseurs Ir/MNC (MNC = carbone mésoporeux dopé à l'azote) présentant des tailles de clusters/NPs entre 0,9 et 1,2 nm.⁶⁹ En comparant avec des catalyseurs commerciaux tels que Ir/C, Pd/C, Pt/C, et Ru/C, le catalyseur Ir/MNC a montré une meilleure conversion (100 %) et une meilleure sélectivité (>99 %). La température de réduction du catalyseur Ir/MNC influence fortement son activité catalytique. Lorsque la température est inférieure à 800 °C, la taille des particules d'Ir est plus faible et un meilleur TOF est obtenu, basé sur la surface active des atomes d'Ir. Si la température augmente au-dessus de 800 °C, cela

cause une sévère agglomération des atomes d'Ir ainsi qu'une exposition très limitée des atomes de surface d'Ir actifs, résultant en une faible activité catalytique. Un test de stabilité sur quatre cycles avec un contrôle de la conversion de l'ordre de 50 à 70 % a été étudié. Ainsi, la conversion et la sélectivité sont restées pratiquement inchangées, aucune espèce d'Ir n'a pu être détecté en solution après réaction (ICP), et aucune agglomération de l'Ir n'a été observée en HAADF-STEM. Les performances supérieures du catalyseur sont associées à la petite taille des clusters et à leurs propriétés électroniques optimales, liées à un transfert de charge du métal vers le support du fait de la forte interaction métal-support pour les petites tailles de particules.

En hydrogénation du nitrobenzène, un catalyseur Pd/N-CMK à base de palladium déposé sur un support carbone dopé à l'azote est 2 fois plus actif que lorsque le catalyseur est obtenu sur un support non dopé.⁷⁰ Le catalyseur Pd/N-CMK est très sélectif en amines aromatiques et est actif sur des substrats ayant des groupements non réductibles tels que $-CH_3$, $-CH_3O$, et $-NH_2$. Cependant, lors de l'utilisation de groupements halogénés, la production de petites quantités d'amines aromatiques déhalogénées augmente avec le temps de réaction. Après 6 cycles de test d'hydrogénation du nitrobenzène, le catalyseur Pd/N-CMK reste stable, avec une conversion constante de 70 % et une sélectivité très élevée (> 99 %). Le catalyseur non dopé à l'azote montre une conversion plus faible et une sélectivité équivalente au catalyseur Pd/N-CMK, démontrant que le dopage à l'azote sur le support carboné a affecté la dispersion des clusters de Pd, ce qui a permis une meilleure efficacité lors de l'hydrogénation des nitroarènes.

Des recherches ont aussi été effectuées en hydrogénation du nitrobenzaldéhyde avec l'utilisation d'un catalyseur à base de clusters d'au (< 1 nm) supportés sur $Fe(OH)_x$.⁶² Ce catalyseur 1% Au/ $Fe(OH)_x$ est plus actif (TOF = $251 h^{-1}$) et plus sélectif (99 %) en comparaison avec des NPs d'or supportées sur $Fe(OH)_x$. D'autres études ont été effectuées sur l'hydrogénation du 4-nitrophénol afin de comprendre l'effet de coopérativité entre un support PN-CeO₂ (nanotiges poreuses de CeO₂) et des clusters de Pd ($< 0,9$ nm) afin d'obtenir une haute performance catalytique.⁷¹ Le catalyseur Pd/PN-CeO₂ atteint 100 % de conversion (TOF = $10900 h^{-1}$) avec une sélectivité en 4-aminophénol supérieur à 99,9 %. Ceci est à comparer à la performance d'un catalyseur à base de NPs de Pd (1-3 nm) déposées sur le même support, dont le TOF est de $7800 h^{-1}$ et la sélectivité de 89,3 %. Les performances catalytiques supérieures peuvent être attribuées à un effet coopératif entre les clusters de Pd pour l'activation de l'hydrogène et des sites de surface du support avec une concentration élevée de lacune en oxygène pour une adsorption énergétiquement et géométriquement préférentielle des nitroarènes *via* le groupe nitro (**Fig. 8**). L'activation de l'hydrogène et l'adsorption de plusieurs réactifs sur les NPs de Pd (Pd_{NP})

permettent la réduction des groupes nitro en amine et les réactions de couplage ultérieures entre les amines, conduisant à une mauvaise chimiosélectivité.

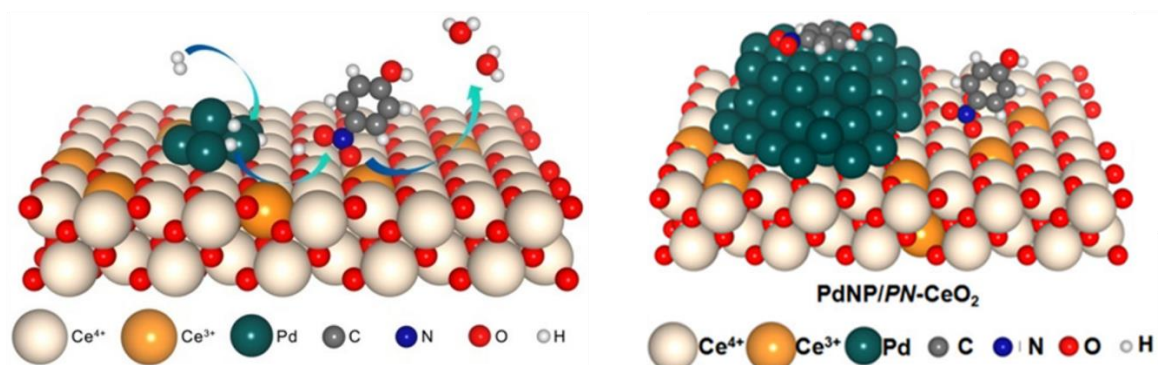


Figure 8 : Proposition de mécanisme catalytique pour l'hydrogénation des nitroarènes catalysé par les catalyseurs Pd/PN-CeO₂. Issu de la référence [71].

En conclusion sur cette partie traitant de l'hydrogénation sélective sur des clusters métalliques supportés, il ressort que la diminution de taille au niveau du nanomètre induit souvent des transferts de charge avec le support qui peuvent être conséquents et qui contribuent à une action sur la sélectivité. Pour ces clusters, le rôle du support devient donc prépondérant, et du fait que les sites interfaciaux métal-support deviennent prépondérant ouvre également la possibilité d'un rôle direct du support dans la performance catalytique, comme exemplifié sur la **Figure 8**, où du spillover d'hydrogène peut conduire à l'hydrogénation.

3. Hydrogénation sélective par des catalyseurs à base d'atomes métalliques isolés supportés

Les nanocatalyseurs supportés ont largement été étudiés en raison de leurs activités élevées dans différentes réactions chimiques.⁷²⁻⁷⁵ De plus, la taille des particules métalliques, comme nous l'avons vu, est l'un des facteurs les plus importants qui déterminent les performances catalytiques.⁷⁶ Par conséquent, pour atteindre une activité spécifique élevée et réduire les coûts, la réduction de taille des particules est un levier important, en particulier, dans le cas des catalyseurs à base de métaux nobles. Cependant, en raison de coûts élevés et d'une faible abondance naturelle, les catalyseurs à base de métaux nobles peuvent difficilement répondre aux demandes croissantes et à la minimisation de leur utilisation avec rétention simultanée des niveaux d'activité catalytique.^{77,78}

Pour résoudre ces problèmes, la réduction de la taille des métaux nobles du cluster à l'atome unique isolé est l'étape ultime pour maximiser les atomes métalliques actifs.^{37,79,80} Les SACs

ont émergé comme une nouvelle classe de catalyseurs qui peuvent présenter une utilisation optimale du métal, tous les atomes métalliques étant exposés aux réactifs et disponibles pour la catalyse.⁸⁰ De plus, les propriétés uniques des SACs ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur comportement spécifique par rapport aux NPs métalliques et des composés métalliques mononucléaires. Une activité catalytique, une sélectivité et une stabilité importantes ont été démontrés pour diverses réactions, y compris l'oxydation et l'hydrogénation, qui peuvent être attribuées à l'environnement spécifique des SAs ainsi qu'à l'utilisation élevée des atomes et à l'amélioration des interactions métal-support.⁸¹ Depuis le SAC ($\text{Pt}_{\text{SA}}/\text{FeO}_x$) décrit par Zhao *et coll.*,⁸² des progrès significatifs ont été réalisés dans ce domaine en émergence rapide, avec divers SACs conçus et testés pour présenter d'excellentes performances catalytiques dans diverses réactions,^{83,84} dont l'hydrogénation sélective.^{85,86}

Les SAC peuvent être synthétisés de plusieurs manières tels que par les techniques d'imprégnation, de coprecipitation, de déposition par couches atomiques (ALD), ou par pyrolyse de MOFs.⁸⁷ Afin de confirmer l'existence d'atomes métalliques isolés la détermination de leur distribution spatiale est critique au développement des SACs. Des techniques avancées peuvent révéler les structures et les états chimiques des atomes isolés et aider à l'étude des mécanismes de la catalyse à atome unique et à la conception de structures stables à un seul atome.^{88,89} Les techniques de caractérisation les plus utilisées sont détaillées dans le **Tableau 2**. Les calculs DFT sont également essentiels au développement des SACs et à la compréhension des mécanismes spécifiques des réactions catalytiques sur atomes métalliques isolés supportés.

Tableau 2 : Les informations obtenues sur les SACs et les mérites/inconvénients des différentes techniques de caractérisation pouvant être utilisées en conditions *ex situ* et *in situ/operando*.

Techniques	Information obtenues	Mérites/inconvénients
XAS	Etat de valence ; structure électronique ; nombre de coordination	Sensibilité au niveau atomique ; reconnaissance <i>in situ</i> du processus d'adsorption ; sensible aux groupes chimiques, aux structures locales et à la coordination spatiale ; le temps de test est court et les dommages à l'échantillon sont faibles ; traitement de données complexe
STM	Structure morphologique ; état de distribution atomique	Sensibilité au niveau atomique ; reconnaissance <i>in situ</i> du processus d'adsorption ; l'environnement de travail a une applicabilité universelle ; le résultat est facilement affecté par l'environnement
HAADF-STEM	État de distribution atomique ; structure morphologique	Sensibilité au niveau atomique ; reconnaissance <i>in situ</i> du processus d'adsorption ; des échantillons épais et à faible contraste peuvent être observés ; la micro diffraction peut être réalisée ; l'imagerie est limitée à des zones sélectionnées
EDX	Analyse du type d'élément	Sensibilité au niveau atomique ; reconnaissance <i>in situ</i> du processus d'adsorption ; utilisé avec HAADF-STEM ; résolution basse énergie
EELS	Analyse des éléments et de l'état chimique	Sensibilité au niveau atomique ; reconnaissance <i>in situ</i> du processus d'adsorption ; haute sensibilité de la structure électronique ; insensible aux atomes lourds
SERS	Structure du cristal ; liaison chimique	Sensibilité au niveau atomique ; reconnaissance <i>in situ</i> du processus d'adsorption ; procédé difficile de préparation des échantillons ; seuls des éléments spécifiques ont pu être analysés
FTIR	Groupes moléculaires ; liaison chimique	Sensibilité au niveau atomique ; reconnaissance <i>in situ</i> du processus d'adsorption ; seules des molécules spécifiques peuvent être correctement détectées
XPS	Analyse d'élément ; état chimique	Profondeur d'analyse 2 à 10 nm ; permet de sonder les niveaux d'énergie occupés dans la matière et d'analyser les bandes de valence ; processus de détection <i>in situ</i>

3.1. Hydrogénation sélective de l'acétylène

Zhang *et coll.* ont comparé trois catalyseurs Pd/ZnO pour l'hydrogénation de l'acétylène avec différentes teneurs en Pd (1, 0,1 et 0,01 %).⁹⁰ Il a été observé que la sélectivité en éthylène était plus haute lorsque la teneur en Pd diminuait. L'échantillon 1%Pd/ZnO réduit à 100 °C a nécessité moins de catalyseur pour réaliser la conversion complète de l'acétylène, suggérant qu'il a une activité élevée ; cependant, il est peu sélectif (~30 %). Ceci peut s'expliquer par le fait que des Pd_{NP} (3,8 nm) sont prédominantes sur ce catalyseur. En diminuant un chargement de Pd à 0,1 % des clusters de Pd sont obtenus (0,9 nm) et la sélectivité augmente considérablement, la chimiosélectivité doublant de ~30 à ~60 %. Plus intéressant, en diminuant encore le chargement de Pd à 0,01 %, des Pd_{SA} sont obtenus et une chimiosélectivité extrêmement élevée est atteinte (> 80 %) (**Fig. 9**). Selon les résultats de caractérisation, le site actif Pd_{SA} joue un rôle important pour les excellentes performances catalytiques sur l'hydrogénation de l'acétylène. Tout d'abord, les sites de Pd isolés empêchent l'adsorption forte de l'éthylène via des liaisons σ (mode d'adsorption observé sur les Pd_{NP}) et favorisent le mode d'adsorption plus faible π en raison d'un effet stérique et électronique (Pd δ^+ des Pd_{SA}), évitant ainsi la poursuite de l'hydrogénation de l'éthylène en éthane.

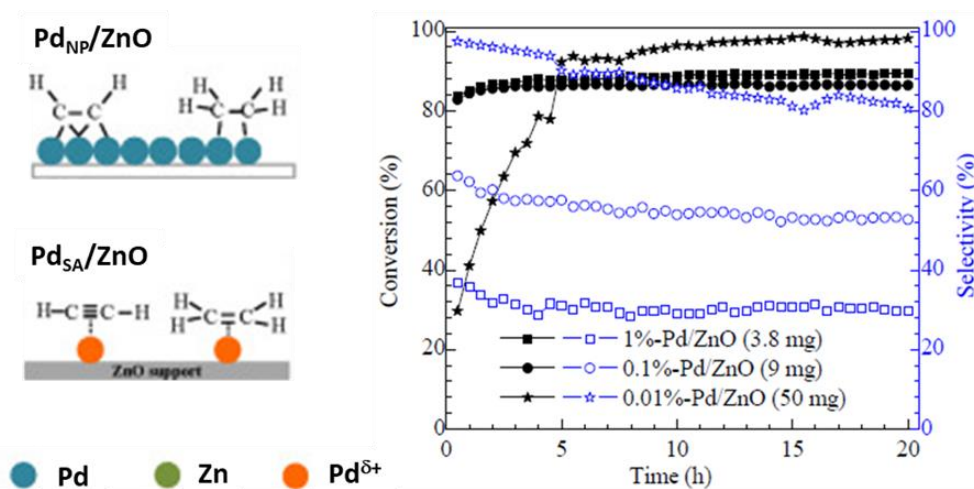


Figure 9 : Conversion et sélectivité en fonction du temps pour l'hydrogénation sélective de l'acétylène à 80 °C sur les catalyseurs Pd/ZnO à 1 %, 0,1 %, 0,01 % réduit à 100 °C. Le mélange réactionnel se compose de 2 vol % C₂H₂, 20 vol % H₂, 40 vol % C₂H₂, et He comme équilibre avec un débit de 30 mL/min. Issu de la référence [90].

Les performances catalytiques (**Fig. 10a**) de trois catalyseurs au Pd déposé sur un support carbone dopé à l'azote ont été évaluées en semi-hydrogénation de l'acétylène.⁹¹ Le premier catalyseur Pd_{SA}/N-C contient des atomes isolés accessibles aux réactifs ; dans le second cataly-

seur Pd*_{SA}/N-C, tous les atomes isolés ne sont pas accessibles du fait de la méthode de préparation ; et le dernier catalyseur, Pd_{NP}/N-C, contient des Pd_{NP}. Du fait de l'activité intrinsèquement élevée des Pd_{NP} pour l'hydrogénation,⁹²⁻⁹⁵ le catalyseur Pd_{NP}/N-C atteint une conversion complète de l'acétylène à seulement 60 °C avec une faible sélectivité (< 20 %). Les températures requises pour une conversion totale de l'acétylène sur les catalyseurs Pd_{SA}/N-C et Pd*_{SA}/N-C sont de 120 et 140 °C, respectivement ; ce qui peut être rationalisé par l'accessibilité des atomes isolés. De plus, il a été remarqué que ces deux catalyseurs permettent d'obtenir une teneur élevée en éthylène, avec une sélectivité similaire dans toute la plage de température, même à des conversions élevées. Après 20 h de test (**Fig. 10a**), le catalyseur Pd_{SA}/N-C surpasse le catalyseur Pd*_{SA}/N-C en activité (83 % vs 32 %) et le catalyseur Pd_{NP}/N-C en sélectivité (82 % vs 17 %).

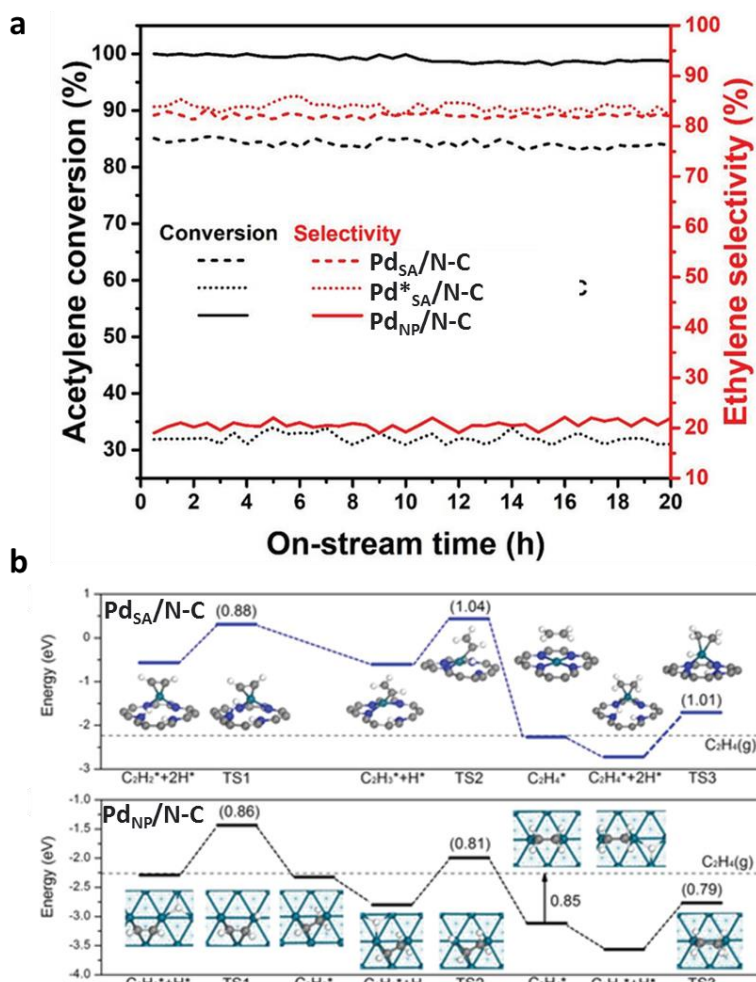


Figure 10 : a) Performance catalytique des trois échantillons pour la semi-hydrogénation de l'acétylène. Conversion de l'acétylène (noir) et sélectivité en éthylène (rouge) de Pd_{SA}/N-C, Pd*_{SA}/N-C et Pd_{NP}/N-C dans l'hydrogénation sélective de l'acétylène à 110 °C. b) Diagrammes d'énergie potentielle obtenus par DFT pour l'hydrogénation de C₂H₂ en C₂H₆ sur Pd_{SA}/N-C et Pd_{NP}/N-C. Les chiffres entre parenthèses indiquent les barrières des étapes élémentaires. Issu de la référence [91].

Des calculs DFT ont été effectués pour mieux comprendre le mécanisme. Comme le montre la **Figure 10b**, l'hydrogénation de l'acétylène en éthylène sur Pd_{SA}/N-C présente deux barrières de 0,88 eV (TS1) et 1,04 eV (TS2), et les réactions sont exothermiques de 0,04 et 1,66 eV, respectivement. L'hydrogénation de C₂H₄ en C₂H₅ a une barrière de 1,01 eV (TS3), ce qui est beaucoup plus élevé que l'énergie de désorption de C₂H₄ (0,01 eV). De plus, TS3 est au-dessus de l'énergie de l'éthylène en phase gazeuse (ligne pointillée sur la **Fig. 10b**), ce qui suggère que l'éthylène préfère la désorption. Par conséquent, Pd_{SA}/N-C permet une bonne sélectivité dans la semi-hydrogénation de l'acétylène. Sur Pd_{NP}/N-C, l'énergie de désorption de C₂H₄ est de 0,85 eV, ce qui est supérieur à sa barrière d'hydrogénation ultérieure (TS3, 0,79 eV). De plus, l'énergie à l'état de transition de l'hydrogénation du C₂H₄ (TS3) est inférieure à l'énergie de l'éthylène en phase gazeuse. Ces deux paramètres indiquent que C₂H₄ sera hydrogéné en éthane, entraînant ainsi une plus faible sélectivité de l'éthylène.

Des recherches ont été effectuées sur des catalyseurs au Pd déposés sur du graphène dopé à l'azote (N-G) pour l'hydrogénation photothermique de l'acétylène.⁹⁶ Par rapport au catalyseur Pd_{SA}/N-G (contenant du Pd²⁺), le catalyseur Pd_{NP}/N-G (contenant du Pd⁰ et du Pd²⁺) a montré une faible conversion de C₂H₂ et une mauvaise sélectivité en C₂H₄ (**Fig. 11a**).

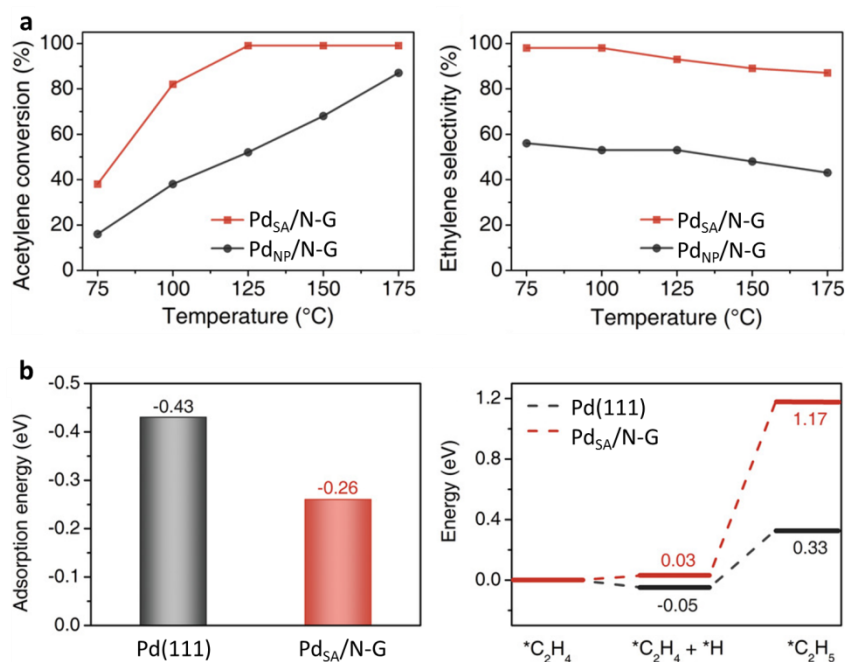


Figure 11 : a) Conversion de l'acétylène et sélectivité en éthylène en fonction de la température de réaction en fonction de la température de réaction (sous chauffage photothermique) pour les catalyseurs Pd_{SA}/N-G et Pd_{NP}/N-G. b) Energie d'adsorption de l'éthylène sur Pd_{SA}/N-G et une surface Pd(111) et profil énergétique pour l'hydrogénation de l'éthylène adsorbé en *C₂H₅ sur Pd_{SA}/N-G et une surface Pd(111). Issu de la référence [96].

La faible énergie d'adsorption de l'éthylène sur les sites Pd_{SA}/N-G (**Fig. 11b**) supprime l'hydrogénation de C₂H₄ en C₂H₆, expliquant ainsi la forte sélectivité d'hydrogénation du C₂H₂ en C₂H₄. Toutefois, les auteurs de ces travaux n'ont pas apporté une explication détaillée de la plus haute activité du catalyseur Pd_{SA}/N-G, qui reste surprenante à la vue des résultats reportés dans la littérature. L'implication du spillover d'hydrogène dans le catalyseur Pd_{SA}/N-G est évoquée ; néanmoins elle reste hypothétique sans la présence de Pd_{NP} dans cet échantillon pour activer l'hydrogène.

Lu *et coll.* ont comparé les performances de catalyseurs au palladium déposé sur du nitrure de carbone graphitique (g-C₃N₄) pour l'hydrogénation de l'acétylène.⁹⁷ Un catalyseur Pd_{SA}/g-C₃N₄ est plus sélectif aux hautes conversions, mais nettement moins actif qu'un catalyseur Pd_{NP}/g-C₃N₄. De plus, le catalyseur Pd_{SA}/g-C₃N₄ a démontré une résistance élevée à la formation de coke et est donc plus stable sur des tests de longue durée que le catalyseur Pd_{NP}/g-C₃N₄. En revanche, Yin *et coll.* ont montré qu'un catalyseur Pd_{SA}/GDY (graphydiyne) présente une activité élevée pour la semi-hydrogénation du phénylacétylène dans des conditions de réaction douces, avec un TOF de 6290 h⁻¹ et une sélectivité de 99,3 % pour une conversion de 100 %, toutes deux bien supérieures à celles de catalyseurs homologues comprenant des Pd_{NP} de tailles de 2 nm ou 12 nm.⁹⁸ En outre, après conversion complète du phénylacétylène, le catalyseur Pd_{SA}/GDY peut encore maintenir une sélectivité aussi élevée que 98,9 % envers le styrène, avec presque aucune production d'éthylbenzène pour un temps de réaction prolongé. Pour les deux catalyseurs Pd_{NP}/GDY et pour le même temps de réaction, la sélectivité diminue dramatiquement à 66,6 % et 8,5 %. La spectroscopie infrarouge révèle que le catalyseur Pd_{SA}/GDY présente l'adsorption la plus faible pour le styrène, ce qui expliquerait sa haute performance.

3.2. Hydrogénation du 1,3-butadiène

Les performances catalytiques d'un catalyseur Pd_{SA}/G (G = graphène) ont été évaluées et comparées à celles de trois différents catalyseurs à base de Pd_{NP} dans l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène.⁹⁹ Sur un catalyseur commercial Pd/C, la sélectivité en butènes diminue considérablement lorsque la conversion est supérieure à 70 %. Les catalyseurs Pd_{NP}/G ont montré une meilleure performance, conservant ~100 % de sélectivité en butènes jusqu'à 90 % de conversion. Par rapport à ces deux catalyseurs, le catalyseur Pd_{SA}/G a démontré des performances supérieures, en préservant la sélectivité en butènes à 100 % jusqu'à 95 % conversion. De plus, la sélectivité en 1-butène, le produit désiré, était presque constante à 71 %, qui est la valeur la

plus élevée obtenue à une haute conversion. Même sous les conditions requises pour la purification de flux d'alcènes industriels (en ajoutant 70 % de propène dans le gaz d'alimentation), Pd_{SA}/G a de nouveau montré des performances catalytiques remarquablement élevées en supprimant la conversion du propène à seulement 0,1 % et en préservant une sélectivité élevée en butènes (100 %) et surtout en 1-butène (69 %) à 98 % conversion. Il est supposé que le butadiène s'adsorbe sur les Pd_{SA} très probablement *via* le mode mono- π , plutôt que le mode di- π , favorisé sur les Pd_{NP}.^{100,101} Le mode mono- π défavorise l'hydrogénation simultanée des deux liaisons C=C du butadiène conduisant au butane, expliquant la sélectivité élevée obtenue. Il convient également de noter qu'aucun élément visible d'agrégation des atomes métalliques n'a été observé par STEM sur le catalyseur après 100 h de réaction.

Lu *et coll.* ont étudié le mécanisme de cette réaction sur un système Pd_{SA}/graphène, où le Pd_{SA} serait lié au support via 3 atomes de carbone et un atome d'oxygène.¹⁰² Le 1,3-butadiène s'adsorbe sur le Pd_{SA} par un mode d'adsorption mono- π , distinctement différent de l'adsorption sur les Pd_{NP} ou sur des surfaces étendues de Pd (adsorption di- σ). Le 1,3-butadiène s'adsorbe sur le Pd_{SA} beaucoup plus fortement (-0,98 eV) que H₂ (-0,30 eV), ce qui fait que le Pd_{SA} est majoritairement recouvert de 1,3-butadiène pendant la réaction. Des calculs DFT ont montré que l'atome d'oxygène du support à proximité du Pd_{SA} est crucial pour faciliter la dissociation hétérolytique de H₂. L'hydrogénation du 1,3-butadiène sur des atomes uniques de Pd_{SA} suit le mécanisme pseudo-Horiuti-Polanyi (**Fig. 12**), qui est très similaire à l'hydrogénation catalysée par les NPs métalliques, mais la dissociation de H₂ est hétérolytique.

L'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène a aussi été étudiée sur des catalyseurs à base de Pt déposés sur alumine afin d'évaluer leur stabilité.¹⁰³ Le catalyseur Pt_{SA}/Al₂O₃ transforme le 1,3-butadiène en butènes avec une sélectivité de 99 % à 50 °C, sans affecter la molécule de propylène co-alimentée. Un catalyseur commercial Pt_{NP}/Al₂O₃, en revanche, ne présente qu'une sélectivité de 29 %. Pour évaluer la stabilité à long terme de ces catalyseurs sous atmosphère d'hydrogène à haute température, les deux catalyseurs ont été exposés au mélange de réactifs gazeux à 200 °C pendant 24 h. Par la suite, leurs performances catalytiques ont été réévaluées à 30 °C pendant 12 h. Remarquablement, le catalyseur Pt_{SA}/Al₂O₃ a présenté une légère augmentation d'activité et une sélectivité quasi-quantitative vis-à-vis des butènes, confirmant la préservation des sites actifs. Le catalyseur Pt_{NP}/Al₂O₃ montre quant à lui, une chute en activité et en sélectivité.

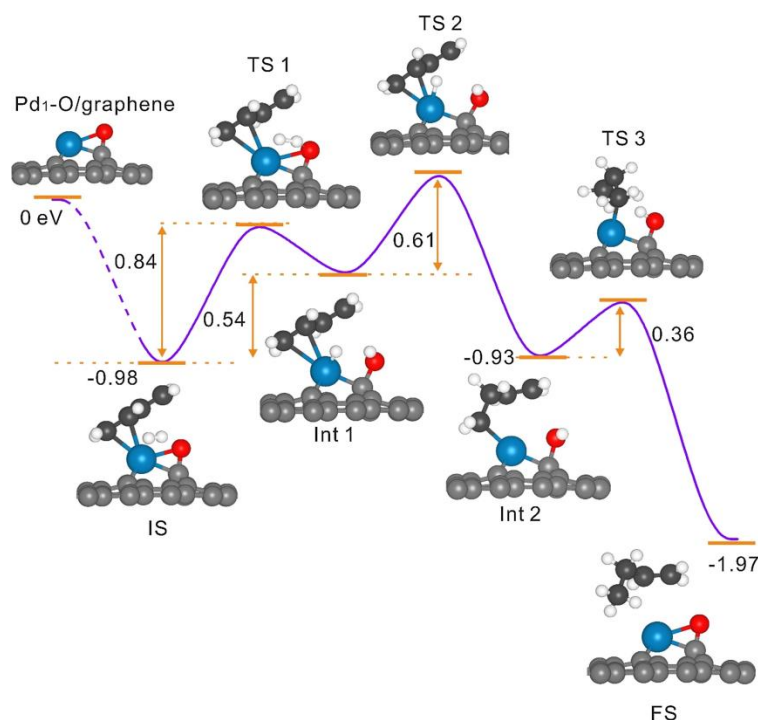


Figure 12 : Voie de réaction proposée pour l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène sur un catalyseur $Pd_{SA}/graphène$. Les structures des étapes clés et intermédiaires sont présentées. Issu de la référence [102].

3.3. Hydrogénation des nitroarènes

Afin de démontrer l'intérêt d'un catalyseur Pt_{SA}/C , l'hydrogénation chimiosélective du p-chloronitrobenzène a été choisi comme réaction test.¹⁰⁴ Dans l'éthanol, une conversion > 99 % et une sélectivité en p-chloroaniline > 99 % ont été obtenues sans déhalogénéation. Dans des conditions optimisées, ce catalyseur est très performant sur un large spectre de nitroarènes. Ce catalyseur affiche, de plus, des performances catalytiques élevées sur au moins 10 cycles sans aucune perte d'activité et de sélectivité qui restent supérieures à 99 %.

Une étude sur l'hydrogénation chimiosélective du p-chloronitrobenzène a été effectuée sur un catalyseur $Pd_{SA}/\alpha-MoC$, conduisant à presque 100 % de sélectivité en p-chloroaniline pour une conversion totale du p-chloronitrobenzène.¹⁰⁵ Des catalyseurs à base de Pd_{NP} ont montré de faibles sélectivités entre 20 % et 56 % et de plus faibles conversions. Le catalyseur $Pd_{SA}/\alpha-MoC$ peut être utilisé et recyclé pendant au moins cinq cycles sans aucune perte d'activité et de chimiosélectivité. La chimiosélectivité supérieure du catalyseur $Pd_{SA}/\alpha-MoC$ provient de l'adsorption préférentielle du groupe $-NO_2$ par rapport aux autres groupes fonctionnels, comme confirmé par analyse ATR-IR. Là encore, les raisons de la meilleure activité de ce catalyseur SAC par rapport aux Pd_{NP} n'ont pas été étudiées.

L'activité catalytique d'un catalyseur $\text{Fe}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ (Fe déficient en électron) a été examinée pour l'hydrogénation du nitrobenzène.¹⁰⁶ Ses performances catalytiques sont supérieures à celles d'autres SAC à base de Co, Ni ou Cu. Le TOF calculée du catalyseur $\text{Fe}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ de 748 h^{-1} est bien supérieur à celui d'un catalyseur $\text{Fe}_{\text{NP}}/\text{N-C}$ (75 h^{-1}). Le catalyseur $\text{Fe}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ peut être réutilisé pendant cinq cycles sans décroissance apparente de l'activité ni phénomène d'agrégation des atomes de Fe. Des calculs DFT suggèrent que l'énergie d'activation inférieure sur l'atome de Fe unique bien dispersé contribue fortement à la performance catalytique supérieure. Néanmoins, la phase d'activation de H_2 sur ce catalyseur $\text{Fe}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ ne semble pas être prise en compte correctement dans l'approche DFT qui a été proposée.

Li *et coll.*¹⁰⁷ ont utilisé un catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{N-CNS}$ (N-CNS = feuillet ultrafin de carbone dopés à l'azote) pour l'hydrogénation par transfert du nitrobenzène avec l'acide formique en tant que donneur d'hydrogène. Sur ce catalyseur, le nitrobenzène est complètement converti avec une sélectivité > 99 % en aniline en 2 h. Une sélectivité élevée a été observée avec plusieurs nitroarènes portant des groupements facilement réductibles, tels que les groupes iodo, cyano, céto, vinyle et alcynyle. Ces nitroarènes ont tous pu être convertis en amines correspondantes avec une sélectivité élevée.

Un catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ a été évalué dans l'hydrogénation des nitroarènes en composés azoïques.¹⁰⁸ Dans cette réaction tandem, le catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ catalyse les étapes d'hydrogénation alors qu'une faible quantité de base (NaOH) est nécessaire pour catalyser l'étape de condensation entre le nitrosobenzène et l'hydroxylamine conduisant aux composés azoïques (**Fig. 13**).

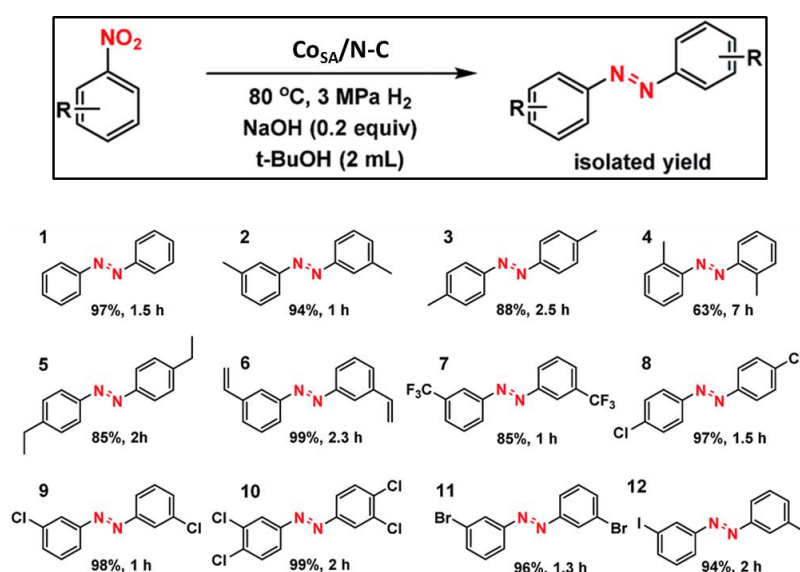


Figure 13 : Hydrogénation de nitroarènes en composés azoïques sur un catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{N-C}$. Issu de la référence [106].

Une sélectivité sans précédent a été démontrée sur ce catalyseur pour divers substrats nitroarènes, en particulier ceux portant des groupes réductibles (**Fig. 13**). Pour le substrat le plus difficile (3-nitrostyrène), le catalyseur réduit les groupes nitro sans aucune réduction simultanée de la fonction alcène. Deux réactions de contrôle et des analyses ATR-IR ont révélé que le groupe alcène ne pouvait pas être adsorbé sur le $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{N-C}$, ce qui rend compte de sa haute sélectivité. Les nitroarènes mono ou dihalogénés ont tous été rapidement convertis en chloro, bromo ou azoïque dihalogéné correspondant sans aucun autre sous-produit.

Lu *et coll.* ont étudié un catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$ pour l'hydrogénation de nitroarènes afin de produire des composés azoxyaromatiques.¹⁰⁹ La structure atomique de ce SAC a été déterminée par EXAFS et DFT, il s'agit d'un environnement CoC_4O_2 . Le produit majoritaire sur des catalyseurs $\text{Pt}_{\text{NP}}/\text{C}$ et $\text{Co}_{\text{NP}}/\text{G}$ est l'aniline correspondante, donnant lieu à une faible sélectivité envers les composés azoxy (**Fig. 14a**). Le catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$ démontre une activité exceptionnelle et une sélectivité élevée pour les composés azoxyaromatiques pour différents nitroarènes. L'hydrogénation du nitrobenzène se produit en plusieurs étapes, impliquant la génération de différents intermédiaires de réaction (**Figure b**). Le fait que le composé azoxy est le produit principal lorsque $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$ est utilisé indique que l'arrêt de la réaction à l'étape 4 n'est pas favorable, empêchant la poursuite de l'hydrogénation du composé azoxy en aniline.

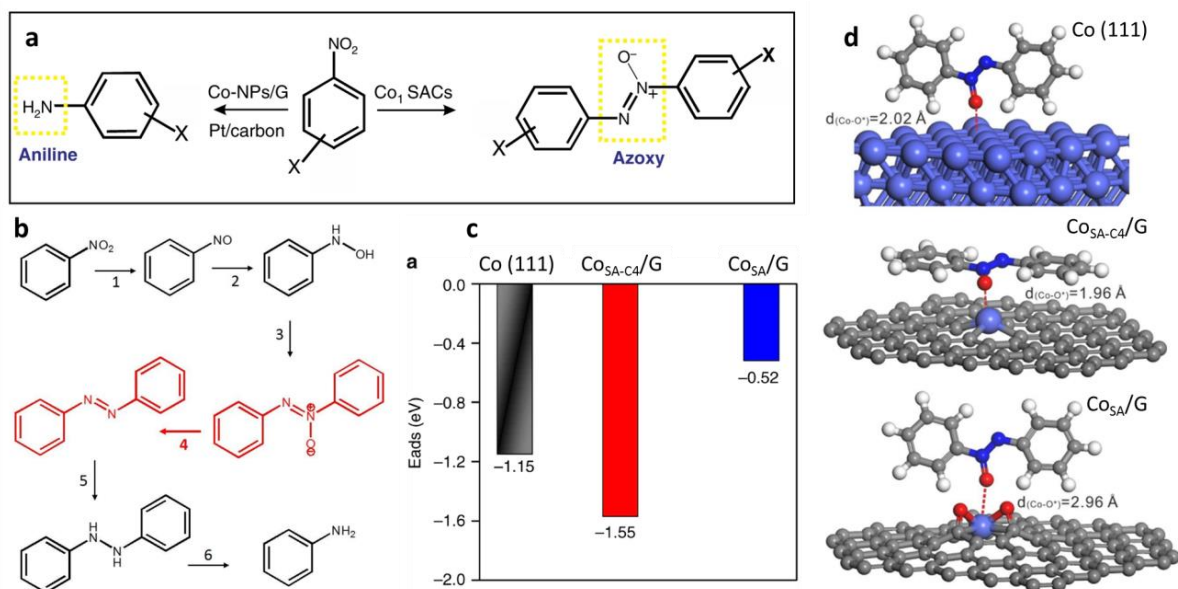


Figure 14 : a) Sélectivité catalytique vis-à-vis des produits azoxy de divers catalyseurs. b) Voies réactionnelles proposées de l'hydrogénation du nitrobenzène. c) Énergies d'adsorption de l'azoxybenzène sur Co (111) , $\text{Co}_{\text{SA-C4}}/\text{G}$ et $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$. d) Séparation calculée entre l'atome de Co et l'atome d'oxygène ($d_{\text{Co-O}^*}$) de l'azoxybenzène dans le cas de Co (111) , $\text{Co}_{\text{SA-C4}}/\text{G}$ et $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$. Issu de la référence [109].

Des calculs DFT ont été effectués pour calculer les énergies d'adsorption de l'azoxybenzène sur le catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$, une surface de Co (111) représentant un NP de Co ainsi que sur un catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$ où les centres catalytiques sont constitués d'atomes de Co isolés coordonnés à quatre atomes de carbone dans une dilacune de graphène (appelé $\text{Co}_{\text{SA-C4}}/\text{G}$). Les résultats obtenus (**Fig. 14c,d**) démontre l'importance de la sphère de coordination des atomes isolés de cobalt. L'analyse des charges de Bader révèle que chaque atome de Co dans $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$ perd plus d'électrons ($\sim 0,8$ électron) au profit des atomes O et C environnants que les atomes de Co dans $\text{Co}_{\text{SA-C4}}/\text{G}$ (0,65 électron). De plus, l'énergie d'adsorption de l'azoxybenzène est importante sur Co(111), mais également pour $\text{Co}_{\text{SA-C4}}/\text{G}$. Ces catalyseurs favoriseront donc l'obtention d'aniline. En revanche, l'azoxybenzène se lie faiblement au site CoC_4O_2 de $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$. La faible adsorption des composés azoxy sur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{G}$ pourrait être insuffisante pour rompre la liaison N-O de l'azoxybenzène pour une hydrogénation supplémentaire, donnant lieu à une sélectivité élevée pour l'azoxybenzène.

L'activité catalytique de catalyseurs à base de nickel sur carbone poreux dopé à l'azote ($\text{Ni}_{\text{SA}}/\text{N-C}$) a été évaluée pour l'hydrogénation du p-chloronitrobenzène avec 5 éq. de borohydrure de sodium comme agent réducteur.¹¹⁰ Le catalyseur $\text{Ni}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ présente une activité plus élevée par rapport à un catalyseur $\text{Ni}_{\text{NP}}/\text{N-C}$ (qui contient également des atomes isolés de Ni). Le catalyseur $\text{Ni}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ a été testé sur divers nitroarènes, et l'aniline aromatique correspondante se forme avec un excellent rendement. De plus, des calculs DFT ont révélé que les espèces isolées présentant un environnement Ni-N₃ doivent montrer de meilleures performances catalytiques que Ni-N₂ et Ni-N₄ du fait de la plus forte énergie d'adsorption du nitrobenzène et du plus fort allongement de la liaison N-O, y compris lorsque H₂ est coabsorbé, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales. Enfin, l'environnement Ni-N₃ permet une polarisation nette de H₂ ce qui est favorable à son activation.

3.4. Hydrogénation de la quinoléine

L'hydrogénation de la quinoléine (Q, **Schéma 1**) implique l'hydrogénation régiosélective du cycle contenant l'azote pour former la 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine (py-THQ). Des sous-produits tels que la 5,6,7,8-tétrahydroquinoléine (bz-THQ) et la décahydroquinoléine (DHQ) peuvent également se former au cours de la réaction.

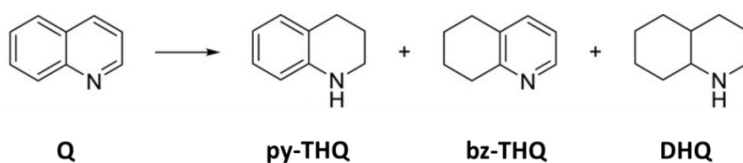


Schéma 1 : Hydrogénation régiosélective de la quinoléine.

L'hydrogénation sélective de la quinoléine en py-THQ en utilisant un catalyseur $\text{Co}_{\text{SA}}/\text{N-CNT}$ a été étudié.¹¹¹ Ce catalyseur possède une activité catalytique et une sélectivité élevée vis-à-vis de l'hydrogénation sélective de la quinoléine et d'une large gamme de ses dérivés. Ce catalyseur, qui contient également une proportion de clusters de Co, est nettement plus actif et tout aussi sélectif qu'un catalyseur $\text{Co}_{\text{NP}}/\text{N-CNT}$. Aucune explication n'est donnée pour rationaliser ce résultat.

Wang *et coll.*¹¹² ont montré que la quinoléine peut être totalement convertie en employant des catalyseurs $\text{Ru}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ (environnement du Ru : RuNC_2 d'après l'EXAFS) ou $\text{Ru}_{\text{NP}}/\text{C}$. Cependant, la sélectivité correspondante pour les produits recherchés s'est avérée différente. Le catalyseur $\text{Ru}_{\text{SA}}/\text{N-C}$ permet d'obtenir plus de 99 % de sélectivité en py-THQ, ce qui est supérieure à celle du catalyseur $\text{Ru}_{\text{NP}}/\text{C}$ (79 %). Il est proposé que c'est la multiplication des sites réactifs présents sur les Ru_{NP} qui serait à l'origine de la diversité des produits formés sur $\text{Ru}_{\text{NP}}/\text{C}$. Au contraire, la structure uniforme des sites de Ru actifs isolés dans $\text{Ru}_{\text{SA}}/\text{N-C}$, permet une sélectivité presque exclusive en py-THQ.

Afin d'étudier l'impact de différents types de dopage à l'azote sur les performances catalytiques de catalyseurs à atome unique de Cu, deux catalyseurs $\text{Cu}_{\text{SA}}/\text{N-C}/\text{TiO}_2$ et $\text{Cu}_{\text{SA}}/\text{N-C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été comparés pour hydrogénation de la quinoléine.¹¹³ Le matériau dopé à l'azote N-C issu d'une pyrolyse sur le support oxyde acide (TiO_2) ou basique (Al_2O_3) comprend principalement soit des groupes pyrrole sur TiO_2 ou des groupes pyridine sur Al_2O_3 . Lorsque le borazane ($\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$) est utilisé comme source d'hydrogène, il a été constaté que la quinoléine peut être hydrogénée sur le catalyseur $\text{Cu}_{\text{SA}}/\text{N-C}/\text{TiO}_2$ dans des conditions douces, en produisant sélectivement le py-THQ avec un TOF de 104 h^{-1} . Le catalyseur $\text{Cu}_{\text{SA}}/\text{N-C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est également très sélectif mais nettement moins actif (TOF = 54 h^{-1}). Il convient de noter qu'un catalyseur $\text{Cu}_{\text{NP}}/\text{TiO}_2$ est incapable de catalyser cette réaction d'hydrogénation dans les mêmes conditions. En revanche, CuO et Cu_2O peuvent réaliser l'hydrogénation, bien que leurs TOF ne soient pas plus de 45 h^{-1} . Ces résultats suggèrent que les espèces actives catalytiques sur les SACs doivent être des espèces de Cu chargées positivement. Selon l'analyse de charge de Bader, la charge sur l'espèce Cu est de 0,712 e dans la coordination pyridine, ce qui est supérieur à celle de la coordination pyrrole (0,655 e), démontrant une densité électronique plus élevée du

Cu dans le dernier, en accord avec des mesures XPS. Des calculs DFT ont montré que les espèces de Cu coordonnées avec le pyrrole favorisent le transfert d'hydrogène à partir du borazane du fait d'une adsorption plus forte (**Fig. 15a**) et induisent une barrière énergétique plus faible pour l'hydrogénation de la quinoléine. Un mécanisme proposé est donné sur la **Figure 15b**.

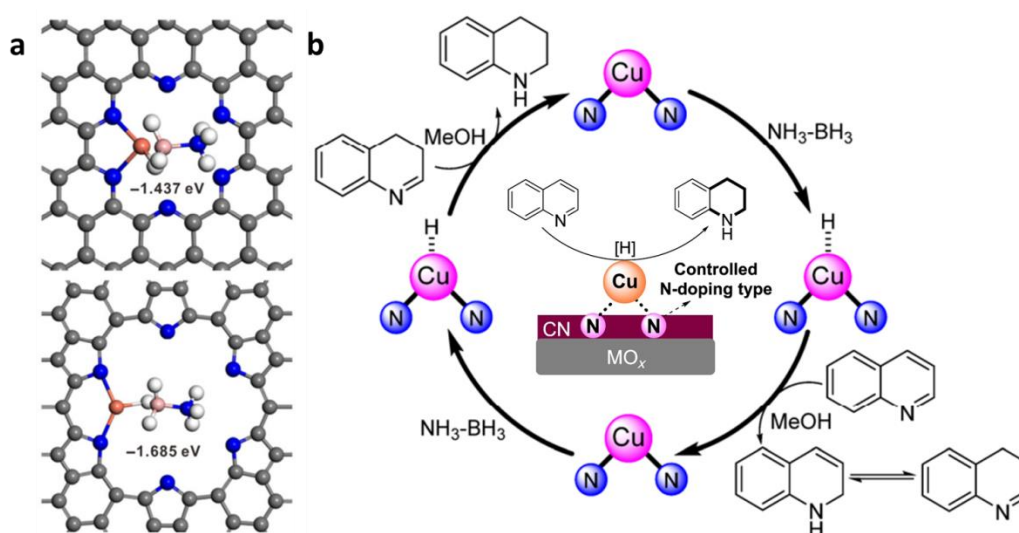


Figure 15 : a) Structures stables optimisées du borazane absorbé sur les Cu_{SA} coordonnés avec des groupes pyridinique (haut) et pyrrolique (bas). b) Mécanisme proposé d'hydrogénation de la quinoléine sur un catalyseur Cu_{SA}. Issu de la référence [113].

3.5 Hydrogénation du cinnamaldehyde

Lan *et coll.* ont reporté qu'à une conversion élevée (91,2 %), un catalyseur Pt_{SA}/Fe₂O₃ montre une sélectivité en COL de 81,7 % au bout de 4 h de réaction à 80 °C ce qui est supérieur au catalyseur Pt_{NP} qui présente une plus faible conversion (22,3 %) et sélectivité (40,9 %).¹¹⁴ Des analyses infrarouges d'adsorption du CAL et des expériences d'échange H₂/D₂ ont permis aux auteurs de proposer que la haute performance catalytique du catalyseur Pt_{SA}/Fe₂O₃ serait due à une bonne habilité de dissocier H₂ et à une adsorption préférable de la liaison C=O du CAL sur les Pt_{SA}.

En conclusion sur cette partie traitant de l'hydrogénation sélective sur des atomes métalliques isolés supportés, il ressort que les SACs sont en général plus sélectifs mais moins actifs que leurs homologues à base de clusters ou de NPs métalliques. Ceci est souvent lié au fait que l'activation de H₂ se fait plus facilement sur les clusters/NPs (activation homolytique) que sur les atomes isolés souvent déficients en électron pour lesquels une activation hétérolytique plus poussive est favorisée si l'environnement chimique s'y prête.

4. Hydrogénation sélective sur des catalyseurs associant atomes isolés et nanoparticules supportés

La plupart des études actuelles menées sur les atomes isolés se concentrent sur la distinction de leur activité/sélectivité/stabilité par rapport à celles des NPs métalliques, et la possibilité de synergie entre ces deux entités a été beaucoup moins étudiée. Si les atomes isolés et les NPs peuvent coexister sur des catalyseurs frais, leur coexistence peut également être liée à la catalyse elle-même.¹⁴ Ainsi, les phénomènes se produisant pendant la catalyse peuvent conduire à une coopérativité entre atomes isolés et NPs métalliques. Ainsi, il a été montré dans le cas de catalyseur Au_{NP}/CeO₂ pour l'oxydation du CO,^{115,116} Au_{NP}/C pour l'hydrochloration de l'acétylène¹¹⁷ et Pd_{NP}/TiO₂ pour la réaction de couplage C–C¹¹⁸ qu'un rôle primordial de la nanoparticule soit d'agir comme un réservoir d'atomes isolés, et éventuellement comme site de stabilisation actif des atomes isolés.

Pour tous ces systèmes, le mécanisme général implique : (i) la première adsorption d'un réactif/produit/sous-produit (CO,^{115,116} HCl,¹⁷ un halogénure d'aryle,¹¹⁸ ou encore CH₄¹¹⁹) sur un atome métallique de la NP, qui conduit à un affaiblissement de l'interaction entre cet atome métallique et la NP ; (ii) le détachement assisté par un ligand d'un atome isolé de la NP et sa migration/stabilisation sur le support ; (iii) la catalyse par l'atome isolé ; et (iv) le retour ou non (si l'atome isolé est suffisamment stabilisé sur le support) de l'atome isolé sur la NP (agissant comme un stabilisateur).¹⁴ Dans tous ces exemples, les atomes isolés sont plus actifs que les NPs pour les réactions étudiées. Il est important de se rappeler que dans certains cas, la réaction avec le réactif/produit/sous-produit peut former des espèces volatiles, et par conséquent conduire à une perte de catalyseur,¹²⁰ ou au mûrissement d'Ostwald.^{121,122} De plus, si des réactions en phase liquide sont envisagées, des espèces moléculaires constituées par l'atome isolé, le réactif et éventuellement le solvant peuvent se former en solution, entraînant éventuellement une catalyse de type boomerang.¹²³

Pour certaines réactions et en particulier pour l'hydrogénation, où la phase active doit activer le dihydrogène, le caractère cationique des atomes isolés les rend nettement moins actifs que les NPs métalliques. C'est par exemple le cas de l'hydrogénation d'alcène avec des catalyseurs supportés au Pd, qui est nettement privilégié sur les Pd_{NP}.^{15,124} Cependant, il a été rapporté par notre groupe (thèse de Camila Rivera-Cárcamo) que la catalyse coopérative peut fonctionner entre Pd_{SA} et Pd_{NP} supportés sur carbone pour l'hydrogénation des alcènes, mais aussi pour l'hydroisomérisation.¹⁵ La coopérativité observée implique : (i) l'activation de H₂ sur la Pd_{NP}, (ii) le spillover d'hydrogène sur le support de carbone qui permet la formation d'espèces H–

Pd_{SA} , et (iii) la réaction catalytique sur les espèces H-Pd_{SA} , qui sont beaucoup plus actives pour l'hydrogénation que les espèces H-Pd_{NP} (**Schéma 2**).

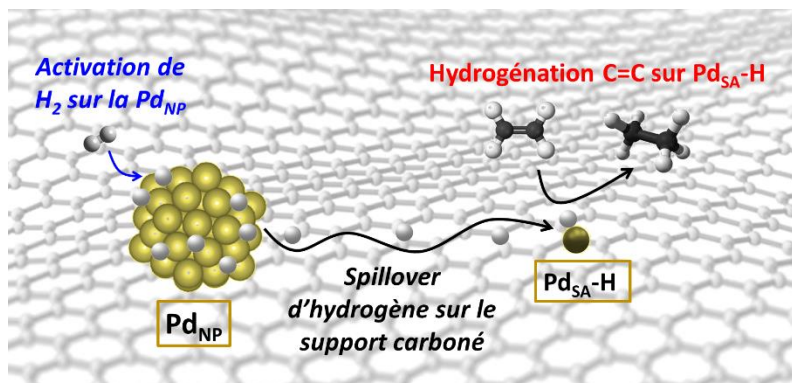


Schéma 2 : Coopération entre Pd_{NP} et Pd_{SA} pour l'hydrogénation d'alcènes.

Liu *et coll.*¹²⁵ ont utilisé différents supports carbonés de morphologie spécifique (massif, C ; nanotubes, CNTs ; et nanofeuillets, CNSs) et dopés à l'azote pour déposer des mélanges de Ni_{NP} et Ni_{SA} en utilisant un MOF à base de Ni et du dicyandiamide comme source d'azote. Les catalyseurs Ni/N-C, Ni/N-CNT et Ni/N-CNS sont tous très actifs pour l'hydrogénation du CAL. Fait intéressant, la sélectivité en HCAL n'était que de 48,8% pour le catalyseur Ni/N-C, tandis que les catalyseurs Ni/N-CNT et Ni/N-CNS permettent d'atteindre des sélectivités de 87,5 % et 96,8 % en HCAL, respectivement. Les meilleurs résultats obtenus seraient expliqués par la présence simultanée de Ni_{SA} dans un environnement Ni- N_x et de Ni_{NP} sur le catalyseur Ni/N-CNS. Les auteurs ont également préparé des catalyseurs $\text{Ni}_{\text{SA}}/\text{N-CNS}$ et $\text{Ni}_{\text{NP}}/\text{N-CNS}$. Les NPs de Ni sont très actives mais moins sélectives que les Ni_{SA} , alors que les Ni_{SA} sont très peu actifs mais très sélectifs. Une voie de réaction en deux étapes a été suggérée qui implique l'activation de H_2 sur la Ni_{NP} , un spillover d'hydrogène et finalement la réaction entre les Ni_{SA} , des espèces hydrogène activées et le CAL pour donner sélectivement le HCAL (**Fig. 16**).

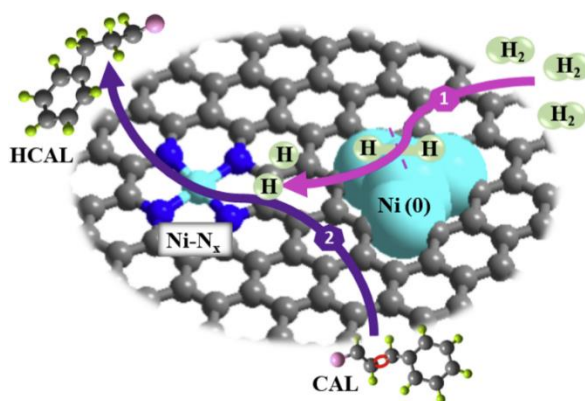


Figure 16 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation sélective du CAL en HCAL : (1) Adsorption et activation des molécules H_2 sur les sites actifs $\text{Ni}(0)$; (2) Adsorption et activation du CAL sur les sites actifs Ni-N_x . Issu de la référence [116].

L'adsorption et l'activation de la liaison C=C du CAL sur les espèces Ni_{SA}-N_x sont donc les étapes clé dans l'hydrogénation sélective du CAL en HCOL.

Li *et coll.*¹⁸ ont étudié la synergie entre Pd_{SA} et Pd_{NP} dans des catalyseurs Pd/TiO₂ pour des réactions d'hydrogénation de cétones et d'aldéhydes, en particulier la 4-méthylacétophénone. Comme le montre la **Figure 17**, en l'absence de site Pd_{SA} sur le catalyseur 4,8%Pd_{NP}/TiO₂, la conversion est de 50 % alors que le catalyseur 4,8%Pd_{SA+NP}/TiO₂ permet une conversion de 100 % et le catalyseur 1%Pd_{SA}/TiO₂ (contenant de faible quantité de NP) permet quant à lui une conversion de 74 %. Ces catalyseurs ne présentant pas les mêmes dispersions métalliques leur TOF a également été calculé. Le catalyseur Pd_{SA}/TiO₂ présente l'activité la plus faible avec une valeur de TOF de 645 h⁻¹. De plus, il a été constaté que le TOF de Pd_{NP}/TiO₂ (TOF = 4565 h⁻¹) était très proche de celui du catalyseur Pd_{SA+NP}/TiO₂ (4361 h⁻¹). Les auteurs ont également étudié l'activation de H₂ sur Pd_{NP}/TiO₂ et Pd_{SA}/TiO₂. La barrière pour l'activation homolytique de H₂ sur Pd⁽⁰⁾_{NP}/TiO₂ (0,78 eV) est nettement plus faible que pour l'activation hétérolytique sur Pd_{SA}^(δ+)/TiO₂ (1,27 eV). Ces résultats montrent qu'une synergie entre Pd_{NP} et Pd_{SA} permet d'optimiser la performance du catalyseur Pd_{SA+NP}/TiO₂. Même si l'activité de ce dernier catalyseur ne surpasse pas celle du catalyseur Pd_{NP}/TiO₂, la synergie permet une optimisation de l'utilisation du Pd *via* la dispersion.

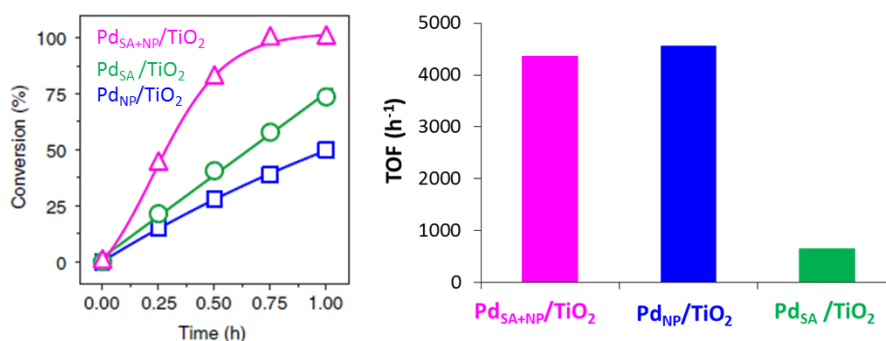
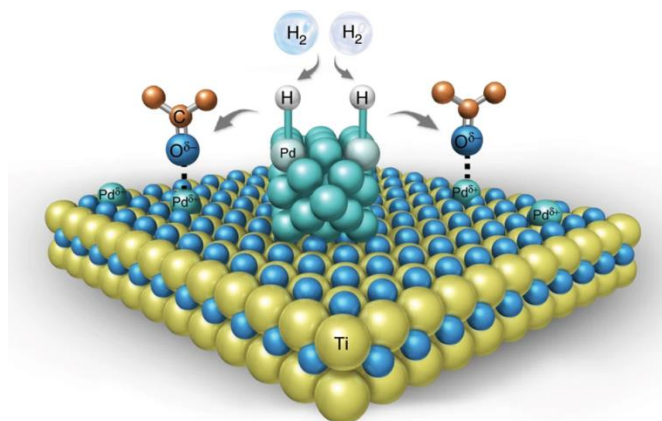


Figure 17 : Performances pour la réaction d'hydrogénation de la 4-méthylacétophénone de Pd_{SA}/TiO₂ (cercle vert), Pd_{NP}/TiO₂ (carré bleu), et Pd_{SA+NP}/TiO₂ (triangle magenta) à 25 °C sous 1 atm H₂ (Pd 0.2 mol%). Issu de la référence [18].

Le mécanisme proposé par les auteurs (**Fig. 18**) qui rend compte de la synergie entre Pd_{NP} et Pd_{SA} implique : a) l'activation facile de H₂ sur la NP de Pd ; b) le spillover d'hydrogène de la NP de Pd vers le Pd_{SA} ; et) l'hydrogénation qui serait préférablement effectuée sur le Pd_{SA} car l'énergie d'adsorption du substrat sur le Pd_{SA} (-0,92 eV) est nettement supérieure à celle du substrat sur Pd_{NP} (-0,34 eV). Pour l'hydrogénation sélective du CAL, le catalyseur Pd_{SA+NP}/TiO₂ montre une sélectivité de 72 % pour le HCOL.



$\text{Pd}^{\delta+}$: single-atom Pd sites for C=O activation
Pd: Pd nanoparticles sites for H_2 dissociation

Figure 18 : Le mécanisme de fonctionnement proposé pour le catalyseur $\text{Pd}_{\text{SA+NP}}/\text{TiO}_2$. Les boules jaunes représentent les atomes de Ti, les boules bleues représentent les atomes d'oxygène, les boules marron représentent les atomes de C, les boules cyan représentent les atomes de Pd, et les boules grises représentent les atomes de H. Issu de la référence [18].

Zhu *et coll.*¹⁷ ont reporté qu'un catalyseur Pt-Ni-Co présentant des Pt_{SA} et des clusters de Pt dispersés sur des NPs de $(\text{Ni},\text{Co})(\text{OH})_2$ sur une matrice de carbone, conduit à une activité catalytique élevée, jusqu'à 100 % de conversion et une sélectivité du même ordre dans l'hydrogénation de composés nitroaromatiques dans des conditions douces. Un effet d'ensemble coordonné de manière synergique a été identifié, impliquant : a) les Pt_{SA} fortement polarisés qui adsorbent préférentiellement le groupe $-\text{NO}_2$, b) les clusters de Pt qui dissocient homolytiquement H_2 , et c) les espèces H qui migrent facilement vers le groupe $-\text{NO}_2$ adsorbé, en surmontant une barrière d'énergie beaucoup plus réduite sur le $(\text{Ni},\text{Co})(\text{OH})_2$, augmentant la vitesse de réaction d'environ 50 fois (**Fig. 19**).

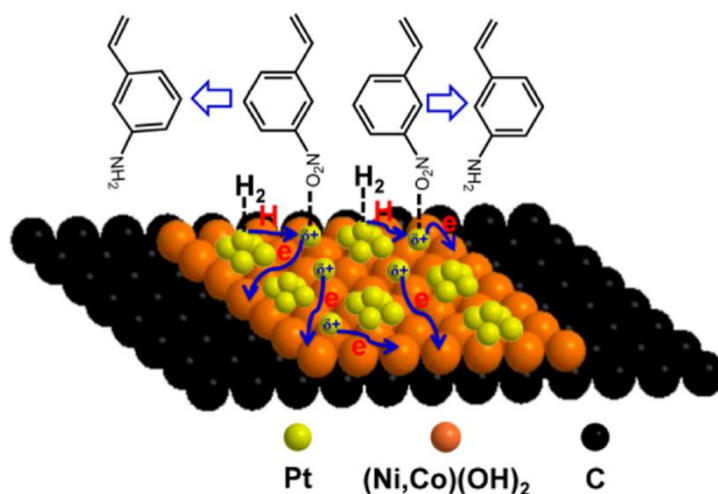


Figure 19 : Proposition d'un mécanisme dominant de l'effet d'ensemble synergique dans le catalyseur PtNiCo/C pour l'hydrogénation sélective du 3-nitrostyrène. Issu de la référence [17].

Shen *et coll.*¹²⁶ ont reporté lors de l'hydrogénation de la quinoléine, qu'un catalyseur 1% Ir_{SA+NP}/CMK (CMK = carbone mésoporeux) présente une conversion plus élevée ($\approx 90\%$) que celles de 0,1% Ir_{SA}/CMK ($\approx 60\%$) et 0,5% Ir_{NP}/CMK ($\approx 70\%$). Les TOF quant à eux n'ont pas été calculés. La différence de cinétique suggère une catalyse synergique entre les Ir_{SA} et les NPs d'iridium. Seul le py-THQ a été détecté à une conversion élevée de la quinoléine, indiquant la bonne sélectivité du catalyseur Ir_{SA+NP}/CMK. La cinétique d'échange hydrogène-deutérium a permis d'étudier le mode de dissociation de H₂ sur ces catalyseurs. Sur le catalyseur Ir_{SA}/CMK, la dissociation de H₂ se fait de façon hétérolytique, alors qu'elle se produit de façon homolytique sur les Ir_{NP}. Des calculs DFT ont montré que la barrière pour l'activation homolytique de H₂ sur Ir_{NP} (0,055 eV) est plus faible que pour l'activation hétérolytique sur Ir_{SA} (0,118 eV). Le spillover d'hydrogène a été également étudié expérimentalement : les catalyseurs contenant des Ir_{NP} favorisent le spillover, ce qui n'est pas le cas du catalyseur Ir_{SA}/CMK. Sur la base des résultats obtenus, un mécanisme de catalyse synergique entre Ir_{SA} et Ir_{NP} pour l'hydrogénation de la quinoléine a été proposé (**Fig. 20**). Les molécules d'H₂ sont dissociées sur les Ir_{NP} en atomes d'hydrogène, qui se répandent ensuite *via* spillover jusqu'aux Ir_{SA} sur lesquels la quinoléine est adsorbée. L'hydrogénation est finalement achevée au niveau des sites Ir_{SA}.

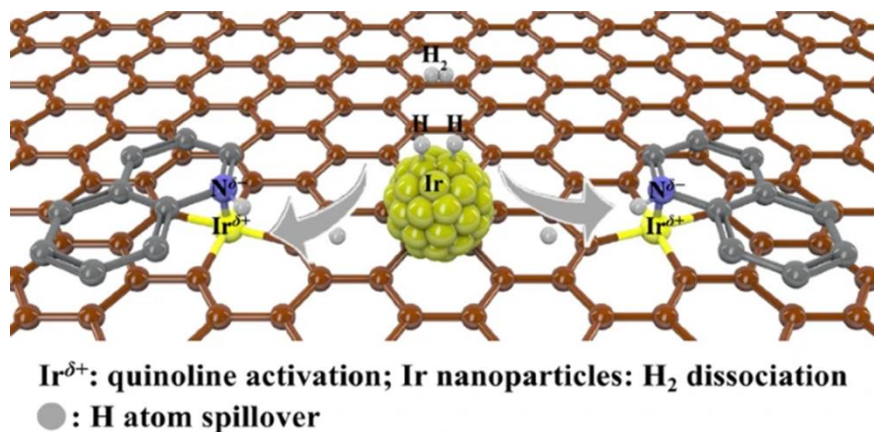


Figure 20 : Mécanisme proposé pour l'effet synergique du catalyseur Ir_{SA+NP}/CMK pour l'hydrogénation de la quinoléine. Issu de la référence [126].

Wang *et coll.* ont montré qu'un catalyseur Sn_{SA}/TiO₂ était inactif pour la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène (100 °C, 13 bar H₂, 1,5 h).¹⁹ Dans les mêmes conditions, un catalyseur Au_{NP}/TiO₂ permet une conversion de 28% et un catalyseur Au_{NP}-Sn_{SA}/TiO₂ donne une conversion supérieure à 99,5 %, avec l'aniline comme seul produit. En utilisant d'autres nitroarènes substitués (2-chloro-4-nitrophénol, 4-nitrobenzaldéhyde, 4-nitrochlorobenzène, 4-nitrobenzamide et 3-nitrobenzonitrile) le catalyseur Au_{NP}-Sn_{SA}/TiO₂ a toujours montré une activité plus élevée que celle obtenue avec le catalyseur Au_{NP}/TiO₂. Comme les catalyseurs Au_{NP}/TiO₂ et

$\text{Au}_{\text{NP}}\text{-Sn}_{\text{SA}}/\text{TiO}_2$ avaient des teneurs en or et des tailles de NPs comparables (≈ 4 nm) ainsi que le même support TiO_2 , l'activité catalytique accrue du catalyseur $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-Sn}_{\text{SA}}/\text{TiO}_2$ résulte de la présence de sites Sn isolés. Des études spectroscopiques et par modélisation ont permis de mettre en évidence que l'hydrogénation sélective du nitrobenzène bénéficie des rôles complémentaires des différents composants du catalyseur : a) les cations Sn_{SA} , b) les lacunes d'oxygène formées à proximité de ces sites où les groupements nitro sont adsorbés et c) les Au_{NP} à proximité où l'hydrogène est activé et mis à disposition pour faciliter la génération de lacunes d'oxygène. Ces composants du catalyseur agissent simultanément et doivent être proches l'un de l'autre. Le catalyseur $\text{Sn}_{\text{SA}}/\text{TiO}_2$ facilite la désoxygénation du nitrobenzène en nitrosobenzène, alors que le métal noble, en plus de faciliter la dissociation de H_2 , fournit les sites d'hydrogénation intermédiaire du nitrosobenzène pour donner l'aniline. Dans ce mécanisme, l'interaction spécifique entre le $\text{Sn}_{\text{SA}}/\text{TiO}_2$, les lacunes d'oxygène et les groupes nitro réactifs sont présentées comme essentielle pour la haute activité et sélectivité dans l'hydrogénation des nitroarènes. Il est à noter que le mécanisme proposé de désoxygénation du nitrobenzène (**Schéma 3**) passe par une activation hétérolytique de H_2 sur $\text{Sn}_{\text{SA}}/\text{TiO}_2$ qui est l'étape lente de la réaction (0,77 eV) ; et que le spillover d'hydrogène n'est pas évoqué dans cette étude.

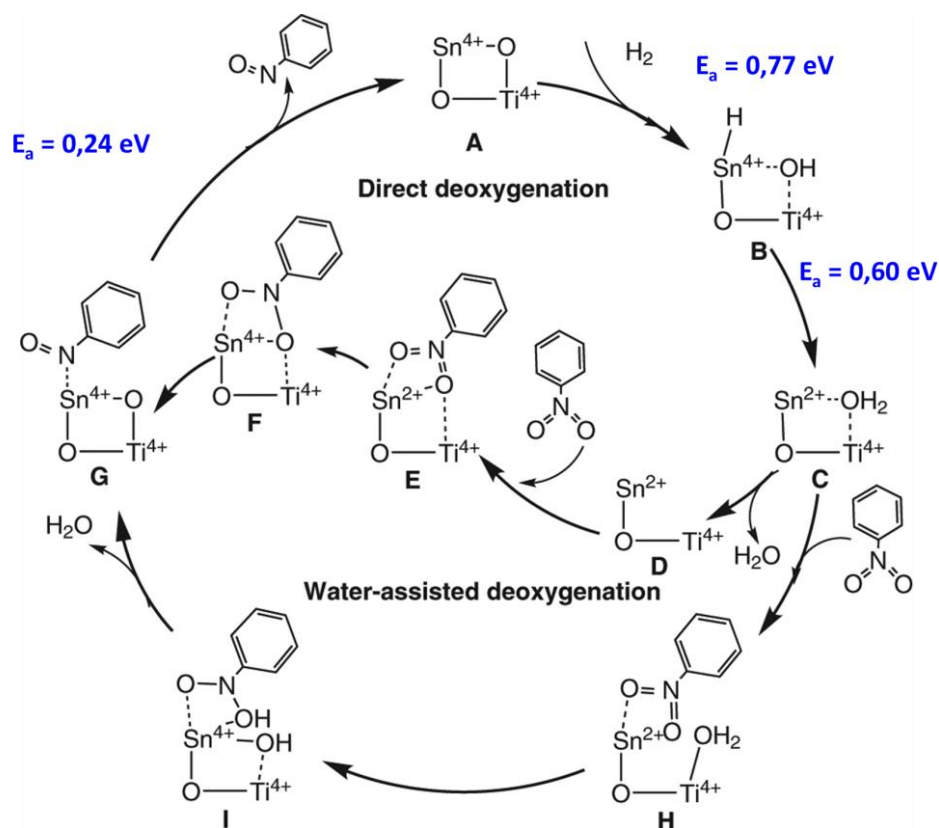


Schéma 3 : Mécanisme proposé de désoxygénation catalytique du nitrobenzène sur $\text{Sn}_{\text{SA}}/\text{TiO}_2$. Issu de la référence [19].

Les performances catalytiques de catalyseurs $\text{Fe}_{\text{SA}}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NP}/\text{N-C}$ ont été déterminées pour la réduction du nitrobenzène en utilisant de l'hydrate d'hydrazine comme source d'hydrogène.²⁰ Sur $\text{Fe}_{\text{SA}}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NP}/\text{N-C}$, le nitrobenzène peut être entièrement hydrogéné en aniline sans sous-produits en 12 min à température ambiante. Le TOF obtenu avec ce catalyseur est de 1923 h^{-1} , ce qui est bien supérieur à ceux de catalyseurs précédemment rapportés, y compris à partir de NPs de fer (75 h^{-1}) ou de Fe_{SA} (748 h^{-1}). Des calculs DFT (**Fig. 21**) ont montré que les sites isolés FeN_4 du catalyseur $\text{Fe}_{\text{SA}}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NP}/\text{N-C}$ étaient plus actifs vis-à-vis de la décomposition de l'hydrazine pour produire de l'hydrogène que la surface de Fe_2O_3 , mais que cette dernière était plus active vis-à-vis de la réduction du nitrobenzène en aniline que les sites FeN_4 .

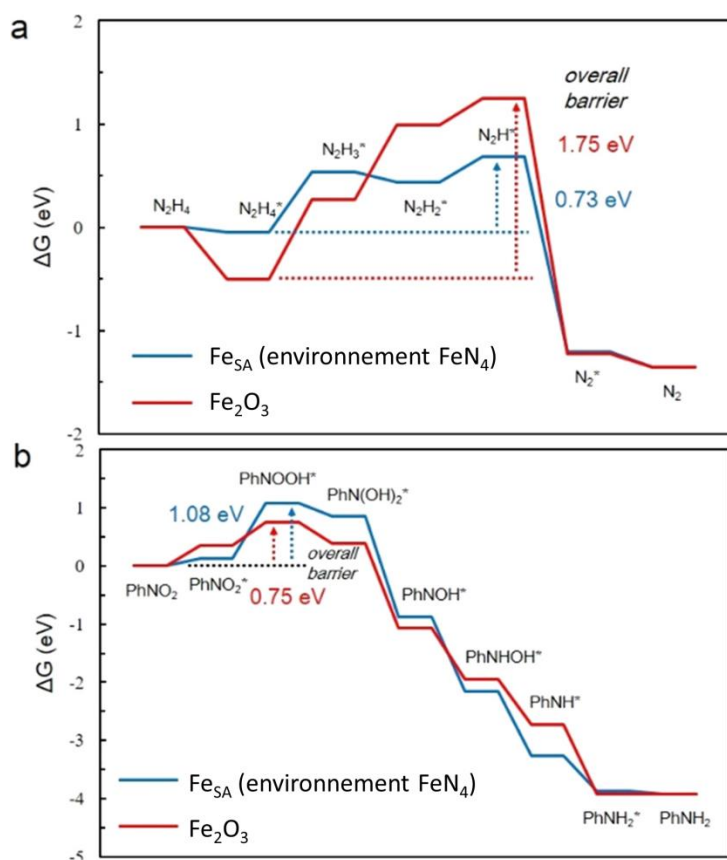


Figure 21 : Profils d'énergie libre de Gibbs pour : (a) la déshydrogénation de l'hydrazine ; et (b) la réduction du nitrobenzène sur le site FeN_4 intégré dans le graphène (lignes en bleu) et une surface $\text{Fe}_2\text{O}_3(012)$ (lignes en rouge). Les flèches en pointillés indiquent les barrières énergétiques. Issu de la référence [20].

Les auteurs ont donc attribué l'excellente performance catalytique du catalyseur au fait que : a) les atomes isolés de Fe et les NPs de Fe_2O_3 ont été dispersés sur le support uniformément, ce qui fait que la réaction catalytique s'est produite de manière homogène ; et b) les NPs de Fe_2O_3 favorisent principalement l'hydrogénation des composés nitrés à partir des atomes d'hydrogène produit à partir d'hydrate d'hydrazine sur les atomes isolés de Fe.

En conclusion, sur cette partie traitant de l'hydrogénation sur des mélanges d'atomes isolés et de NPs métalliques supportés, il ressort qu'un mode d'action semble assez courant, qui implique l'activation aisée de H₂ de façon homolytique sur les NPs métalliques, le spillover d'hydrogène sur le support, qui permet *in fine* d'alimenter les atomes isolés en espèce hydrogène. La sélectivité obtenue à partir des espèces atomes isolés hydrogénés semble élevée. L'activité de ces espèces n'a que peu été étudiée. Il convient également de noter que le spillover d'hydrogène a également été reporté pour des catalyseurs ne contenant que des atomes isolés.¹²⁷⁻¹²⁹

5. Conclusion

Les résultats issus de la littérature concernant les clusters ou les atomes isolés ont montré d'excellentes activités et sélectivités dans diverses réactions d'hydrogénation, en fonction du métal choisi. De plus, pour ces catalyseurs, le support a souvent joué un rôle majeur dans les performances catalytiques. La taille des particules a aussi joué un rôle important lors de la comparaison des clusters avec les nanoparticules. Lors des tests de recyclage, tous ces catalyseurs ont démontré une excellente stabilité à l'issue du nombre de cycle choisi que ce soit pour les clusters ou pour les atomes isolés. Lorsque les atomes isolés sont mélangés avec les NPs métalliques, il a été observé de meilleures performances catalytiques en comparant avec des catalyseurs à base d'atomes isolés ou de NPs seuls, montrant ainsi des synergies entre ces deux espèces lorsqu'elles sont combinées sur un même support.

La coopérativité entre les atomes isolés et NPs résultent généralement d'une interaction à longue distance. La coopérativité implique la plupart du temps deux transformations chimiques se produisant sur deux centres différents (atomes isolés et NPs). L'interaction NP/atomes isolés à longue portée opère *via* le support, qui peut participer comme navette d'électrons ou comme navette d'espèces réactives, comme pour le spillover d'hydrogène. Finalement, notons que la coopérativité entre NPs métalliques et atomes métalliques isolés *via* du spillover d'hydrogène n'a pas été reportée que pour des réactions d'hydrogénation, mais également pour l'évolution électrocatalytique de l'hydrogène (HER), réaction clé du water splitting.^{23,130,131}

6. Références bibliographiques

- (1) Brieger, G.; Nestruck, T. J. Catalytic Transfer Hydrogenation. 14.
- (2) Grange, P. Catalytic Hydrodesulfurization. *Catal. Rev.* **1980**, 21 (1), 135–181.
- (3) Storch, H. H. Chemistry of Coal Hydrogenation. *Chem. Rev.* **1941**, 29 (3), 483–499.

- (4) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. First-Row Transition Metal (De)Hydrogenation Catalysis Based On Functional Pincer Ligands. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 4, 2681–2751.
- (5) Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds. *Chem. Rev.* **1985**, 85 (2), 129–170.
- (6) Ho, T. C. Hydrodenitrogenation Catalysis. *Catal. Rev.* **1988**, 30 (1), 117–160.
- (7) Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (7), 3703–3727.
- (8) Meemken, F.; Baiker, A. Recent Progress in Heterogeneous Asymmetric Hydrogenation of C=O and C=C Bonds on Supported Noble Metal Catalysts. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (17), 11522–11569.
- (9) Wang, D.; Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 13, 6621–6686.
- (10) Deldari, H. Suitable Catalysts for Hydroisomerization of Long-Chain Normal Paraffins. *Appl. Catal. Gen.* **2005**, 293, 1–10.
- (11) Escola, J. M.; Aguado, J.; Serrano, D. P.; García, A.; Peral, A.; Briones, L.; Calvo, R.; Fernandez, E. Catalytic Hydroreforming of the Polyethylene Thermal Cracking Oil over Ni Supported Hierarchical Zeolites and Mesoporous Aluminosilicates. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, 106 (3), 405–415.
- (12) Crespo-Quesada, M.; Cardenas-Lizana, F.; Dessimoz, A.-L.; Kiwi-Minsker, L. Modern Trends in Catalyst and Process Design for Alkyne Hydrogenations. *ACS Catal.* **2012**, 2, 8, 1773–1786.
- (13) Kluson, P.; Cervený, L. Selective Hydrogenation over Ruthenium Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **1995**, 128 (1), 13–31.
- (14) Serp, P. Cooperativity in Supported Metal Single Atom Catalysis. *Nanoscale* **2021**, 13 (12), 5985–6004.
- (15) Rivera-Cárcamo, C.; C. Gerber, I.; Rosal, I. del; Guicheret, B.; Contreras, R. C.; Vanoye, L.; Favre-Réguillon, A.; F. Machado, B.; Audevard, J.; Bellefon, C. de; Philippe, R.; Serp, P. Control of the Single Atom/Nanoparticle Ratio in Pd/C Catalysts to Optimize the Cooperative Hydrogenation of Alkenes. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11 (3), 984–999.
- (16) Shao, S.; Ding, Z.; Shang, C.; Zhang, S.; Ke, Y.; Zhu, G.; Yang, Y. Yolk-Shell Co Catalysts with Controlled Nanoparticle/Single-Atom Ratio for Aqueous Levulinic Acid Hydrogenation to γ -Valerolactone. *Chem. Eng. J.* **2022**, 450, 138153.
- (17) Zhu, L.; Sun, Y.; Zhu, H.; Chai, G.; Yang, Z.; Shang, C.; Ye, H.; Chen, B. H.; Kroner, A.; Guo, Z. Effective Ensemble of Pt Single Atoms and Clusters over the (Ni,Co)(OH)₂ Substrate Catalyzes Highly Selective, Efficient, and Stable Hydrogenation Reactions. *ACS Catal.* **2022**, 12 (13), 8104–8115.
- (18) Kuai, L.; Chen, Z.; Liu, S.; Kan, E.; Yu, N.; Ren, Y.; Fang, C.; Li, X.; Li, Y.; Geng, B. Titania Supported Synergistic Palladium Single Atoms and Nanoparticles for Room Temperature Ketone and Aldehydes Hydrogenation. *Nat. Commun.* **2020**, 11 (1), 48.
- (19) Wang, L.; Guan, E.; Zhang, J.; Yang, J.; Zhu, Y.; Han, Y.; Yang, M.; Cen, C.; Fu, G.; Gates, B. C.; Xiao, F.-S. Single-Site Catalyst Promoters Accelerate Metal-Catalyzed Nitroarene Hydrogenation. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 1362.

- (20) Yun, R.; Zhan, F.; Li, N.; Zhang, B.; Ma, W.; Hong, L.; Sheng, T.; Du, L.; Zheng, B.; Liu, S. Fe Single Atoms and Fe₂O₃ Clusters Liberated from N-Doped Polyhedral Carbon for Chemoselective Hydrogenation under Mild Conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (30), 34122–34129.
- (21) Wang, T.; Tao, X.; Li, X.; Zhang, K.; Liu, S.; Li, B. Synergistic Pd Single Atoms, Clusters, and Oxygen Vacancies on TiO₂ for Photocatalytic Hydrogen Evolution Coupled with Selective Organic Oxidation. *Small* **2021**, *17* (2), 2006255.
- (22) Hu, C.; Song, E.; Wang, M.; Chen, W.; Huang, F.; Feng, Z.; Liu, J.; Wang, J. Partial-Single-Atom, Partial-Nanoparticle Composites Enhance Water Dissociation for Hydrogen Evolution. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (2), 2001881.
- (23) Zhu, Y.; Tian, P.; Jiang, H.; Mu, J.; Meng, L.; Su, X.; Wang, Y.; Lin, Y.; Zhu, Y.; Song, L.; Li, C. Synergistic Effect of Platinum Single Atoms and Nanoclusters Boosting Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *CCS Chem.* **2020**, *3* (10), 2539–2547.
- (24) Tiwari, J. N.; Sultan, S.; Myung, C. W.; Yoon, T.; Li, N.; Ha, M.; Harzandi, A. M.; Park, H. J.; Kim, D. Y.; Chandrasekaran, S. S.; Lee, W. G.; Vij, V.; Kang, H.; Shin, T. J.; Shin, H. S.; Lee, G.; Lee, Z.; Kim, K. S. Multicomponent Electrocatalyst with Ultralow Pt Loading and High Hydrogen Evolution Activity. *Nat. Energy* **2018**, *3* (9), 773–782.
- (25) Cao, B.; Hu, M.; Cheng, Y.; Jing, P.; Liu, B.; Zhou, B.; Wang, X.; Gao, R.; Sun, X.; Du, Y.; Zhang, J. Tailoring the D-Band Center of N-Doped Carbon Nanotube Arrays with Co₄N Nanoparticles and Single-Atom Co for a Superior Hydrogen Evolution Reaction. *NPG Asia Mater.* **2021**, *13* (1), 1–14.
- (26) Qu, R.; Zhang, W.; Liu, N.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Li, X.; Wei, Y.; Feng, L. Antioil Ag₃PO₄ Nanoparticle/Polydopamine/Al₂O₃ Sandwich Structure for Complex Wastewater Treatment: Dynamic Catalysis under Natural Light. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (6), 8019–8028.
- (27) Zhou, W.; Su, H.; Wang, Z.; Yu, F.; Wang, W.; Chen, X.; Liu, Q. Self-Synergistic Cobalt Catalysts with Symbiotic Metal Single-Atoms and Nanoparticles for Efficient Oxygen Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (2), 1127–1133.
- (28) Liu, Z.; Zhou, S.; Ma, S.; Li, J.; Yang, Z.; Cheng, H.; Cai, W. Co Nanocluster Strain-Engineered by Atomic Ru for Efficient and Stable Oxygen Reduction Catalysis. *Mater. Today Phys.* **2021**, *17*, 100338.
- (29) Jiang, W.-J.; Gu, L.; Li, L.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhang, L.-J.; Wang, J.-Q.; Hu, J.-S.; Wei, Z.; Wan, L.-J. Understanding the High Activity of Fe–N–C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe₃C Nanoparticles Boost the Activity of Fe–N_x. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (10), 3570–3578.
- (30) Yang, W.; Liu, X.; Lv, H.; Jia, J. Atomic Fe & FeP Nanoparticles Synergistically Facilitate Oxygen Reduction Reaction of Hollow Carbon Hybrids. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *583*, 371–375.
- (31) Ao, X.; Zhang, W.; Li, Z.; Li, J.-G.; Soule, L.; Huang, X.; Chiang, W.-H.; Chen, H. M.; Wang, C.; Liu, M.; Zeng, X. C. Markedly Enhanced Oxygen Reduction Activity of Single-Atom Fe Catalysts via Integration with Fe Nanoclusters. *ACS Nano* **2019**, *13* (10), 11853–11862.
- (32) Ma, Y.; Yang, T.; Zou, H.; Zang, W.; Kou, Z.; Mao, L.; Feng, Y.; Shen, L.; Pennycook, S. J.; Duan, L.; Li, X.; Wang, J. Synergizing Mo Single Atoms and Mo₂C Nanoparticles

- on CNTs Synchronizes Selectivity and Activity of Electrocatalytic N₂ Reduction to Ammonia. *Adv. Mater.* **2020**, 32 (33), 2002177.
- (33) Tiwari, J. N.; Dang, N. K.; Park, H. J.; Sultan, S.; Kim, M. G.; Haiyan, J.; Lee, Z.; Kim, K. S. Remarkably Enhanced Catalytic Activity by the Synergistic Effect of Palladium Single Atoms and Palladium–Cobalt Phosphide Nanoparticles. *Nano Energy* **2020**, 78, 105166.
- (34) Yuan, B.; Yao, Z.; Qiu, C.; Zheng, H.; Yan, Y.; Zhang, Q.; Sun, X.; Gu, Y.; Zhong, X.; Wang, J. Synergistic Effect of Size-Dependent PtZn Nanoparticles and Zinc Single-Atom Sites for Electrochemical Ozone Production in Neutral Media. *J. Energy Chem.* **2020**, 51, 312–322.
- (35) Zhu, W.; Fu, J.; Liu, J.; Chen, Y.; Li, X.; Huang, K.; Cai, Y.; He, Y.; Zhou, Y.; Su, D.; Zhu, J.-J.; Lin, Y. Tuning Single Atom-Nanoparticle Ratios of Ni-Based Catalysts for Synthesis Gas Production from CO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, 264, 118502.
- (36) Hu, Q.; Li, G.; Huang, X.; Wang, Z.; Yang, H.; Zhang, Q.; Liu, J.; He, C. Electronic Structure Engineering of Single Atomic Ru by Ru Nanoparticles to Enable Enhanced Activity for Alkaline Water Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (33), 19531–19538.
- (37) Tyo, E. C.; Vajda, S. Catalysis by Clusters with Precise Numbers of Atoms. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10 (7), 577–588.
- (38) Halder, A.; Curtiss, L. A.; Fortunelli, A.; Vajda, S. Perspective: Size Selected Clusters for Catalysis and Electrochemistry. *J. Chem. Phys.* **2018**, 148 (11), 110901.
- (39) Crampton, A. S.; Rötzer, M. D.; Ridge, C. J.; Yoon, B.; Schweinberger, F. F.; Landman, U.; Heiz, U. Assessing the Concept of Structure Sensitivity or Insensitivity for Sub-Nanometer Catalyst Materials. *Surf. Sci.* **2016**, 652, 7–19.
- (40) Che, M.; Bennett, C. O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. In *Advances in Catalysis*; Eley, D. D., Pines, H., Weisz, P. B., Eds.; Academic Press, 1989; Vol. 36, pp 55–172.
- (41) Boudart, M. Catalysis by Supported Metals**This Work Was Sponsored by Grant GK 648 of the National Science Foundation. Its Continuity over the Years Has Been Assured by a Generous Grant from the Petroleum Research Fund of the American Chemical Society. In *Advances in Catalysis*; Eley, D. D., Pines, H., Weisz, P. B., Eds.; Academic Press, 1969; Vol. 20, pp 153–166.
- (42) Wang, H.; Lu, J. A Review on Particle Size Effect in Metal-Catalyzed Heterogeneous Reactions. *Chin. J. Chem.* **2020**, 38 (11), 1422–1444.
- (43) Du, Y.; Sheng, H.; Astruc, D.; Zhu, M. Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: A Bridge between Structure and Properties. *Chem. Rev.* **2020**, 120 (2), 526–622.
- (44) Zhang, L.; Zhou, M.; Wang, A.; Zhang, T. Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2, 683–733.
- (45) Li, Z.; Ji, S.; Liu, X.; Cao, X.; Tian, S.; Chen, Y.; Niu, Z.; Li, Y. Well-Defined Materials for Heterogeneous Catalysis: From Nanoparticles to Isolated Single-Atom Sites. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2, 623–682.
- (46) Mammen, N.; Spanu, L.; Tyo, E. C.; Yang, B.; Halder, A.; Seifert, S.; Pellin, M. J.; Vajda, S.; Narasimhan, S. Reversing Size-Dependent Trends in the Oxidation of Copper Clusters through Support Effects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018 (1), 16–22.

- (47) Yang, B.; Liu, C.; Halder, A.; Tyo, E. C.; Martinson, A. B. F.; Seifert, S.; Zapol, P.; Curtiss, L. A.; Vajda, S. Copper Cluster Size Effect in Methanol Synthesis from CO₂. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (19), 10406–10412.
- (48) Isomura, N.; Wu, X.; Watanabe, Y. Atomic-Resolution Imaging of Size-Selected Platinum Clusters on TiO₂(110) Surfaces. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (16), 164707.
- (49) Heiz, U.; Sanchez, A.; Abbet, S.; Schneider, W.-D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum Clusters: Each Atom Counts. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (13), 3214–3217.
- (50) Tyo, E. C.; Vajda, S. Catalysis by Clusters with Precise Numbers of Atoms. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (7), 577–588.
- (51) Besenbacher, F.; Lauritsen, J. V.; Wendt, S. STM Studies of Model Catalysts. *Nano Today* **2007**, *2* (4), 30–39.
- (52) Altman, E. I.; Baykara, M. Z.; Schwarz, U. D. Noncontact Atomic Force Microscopy: An Emerging Tool for Fundamental Catalysis Research. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (9), 2640–2648.
- (53) Fang, L.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Li, T. Operando XAS/SAXS: Guiding Design of Single-Atom and Subnanocluster Catalysts. *Small Methods* **2021**, *5* (5), 2001194.
- (54) Yang, J.; Lv, C.-Q.; Guo, Y.; Wang, G.-C. A DFT+U Study of Acetylene Selective Hydrogenation on Oxygen Defective Anatase (101) and Rutile (110) TiO₂ Supported Pd₄ Cluster. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136* (10), 104107.
- (55) Abdollahi, T.; Farmanzadeh, D. Selective Hydrogenation of Acetylene in the Presence of Ethylene on Palladium Nanocluster Surfaces: A DFT Study. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *433*, 513–529.
- (56) Ma, H.-Y.; Wang, G.-C. Selective Hydrogenation of Acetylene on Ptn/TiO₂ (n = 1, 2, 4, 8) Surfaces: Structure Sensitivity Analysis. *ACS Catal.* **2020**, *10* (9), 4922–4928.
- (57) Kuo, C.-T.; Lu, Y.; Kovarik, L.; Engelhard, M.; Karim, A. M. Structure Sensitivity of Acetylene Semi-Hydrogenation on Pt Single Atoms and Subnanometer Clusters. *ACS Catal.* **2019**, *9* (12), 11030–11041.
- (58) Zhao, B.; Zhang, R.; Huang, Z.; Wang, B. Effect of the Size of Cu Clusters on Selectivity and Activity of Acetylene Selective Hydrogenation. *Appl. Catal. Gen.* **2017**, *546*, 111–121.
- (59) Abdollahi, T.; Farmanzadeh, D. Activity and Selectivity of Ni Nanoclusters in the Selective Hydrogenation of Acetylene: A Computational Investigation. *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21* (5), 484–493.
- (60) Xiang, L.; Feng, H.; Liu, M.; Zhang, X.; Fan, G.; Li, F. Surface Defect-Induced Site-Specific Dispersion of Pd Nanoclusters on TiO₂ Nanoparticles for Semihydrogenation of Phenyl Acetylene. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (5), 4688–4698.
- (61) Liu, Q.; Li, Y.; Fan, Y.; Su, C.-Y.; Li, G. Chemoselective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes over Rh Nanoclusters Confined in a Metal–Organic Framework. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (22), 11442–11447.
- (62) Liu, L.; Qiao, B.; Ma, Y.; Zhang, J.; Deng, Y. Ferric Hydroxide Supported Gold Subnano Clusters or Quantum Dots : Enhanced Catalytic Performance in Chemoselective Hydrogenation. *Dalton Trans.* **2008**, *0* (19), 2542–2548.

- (63) Guo, Z.; Xiao, C.; Maligal-Ganesh, R. V.; Zhou, L.; Goh, T. W.; Li, X.; Tesfagaber, D.; Thiel, A.; Huang, W. Pt Nanoclusters Confined within Metal–Organic Framework Cavities for Chemoselective Cinnamaldehyde Hydrogenation. *ACS Catal.* **2014**, *4* (5), 1340–1348.
- (64) Yang, Q.; Gao, D.; Li, C.; Cao, S.; Li, S.; Zhao, H.; Li, C.; Zheng, G.; Chen, G. Deposition of Pt Clusters onto MOFs-Derived CeO₂ by ALD for Selective Hydrogenation of Furfural. *Fuel* **2022**, *311*, 122584.
- (65) Qian, Y.; Li, Z.-J.; Du, X.-L.; Zhang, Q.; Zhao, Y.; Liu, Y.-M.; Cao, Y. Total Hydrogenation of Bio-Derived Furans over Supported Ru Subnanoclusters Prepared via Amino Acid-Assisted Deposition. *Green Chem.* **2020**, *22* (3), 850–859.
- (66) Ohyama, J.; Esaki, A.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A. Selective Hydrogenation of 2-Hydroxymethyl-5-Furfural to 2,5-Bis(Hydroxymethyl)Furan over Gold Sub-Nano Clusters. *RSC Adv.* **2013**, *3* (4), 1033–1036.
- (67) Gutiérrez-Tarriño, S.; Rojas-Buzo, S.; W. Lopes, C.; Agostini, G.; J. Calvino, J.; Corma, A.; Oña-Burgos, P. Cobalt Nanoclusters Coated with N-Doped Carbon for Chemoselective Nitroarene Hydrogenation and Tandem Reactions in Water. *Green Chem.* **2021**, *23* (12), 4490–4501.
- (68) Aireddy, D. R.; Ding, K. Heterolytic Dissociation of H₂ in Heterogeneous Catalysis. *ACS Catal.* **2022**, *12* (8), 4707–4723.
- (69) Chen, L.-W.; Tong, T.; Nan, H.; Chu, S.-Q.; Liang, H.-W. Sub-2 nm Ir Nanoclusters Immobilized on Mesoporous Nitrogen-Doped Carbons as Efficient Catalysts for Selective Hydrogenation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 10, 6546–6553.
- (70) Huang, H.; Wang, X.; Tan, M.; Chen, C.; Zou, X.; Ding, W.; Lu, X. Solvent-Free Selective Hydrogenation of Nitroarenes Using Nanoclusters of Palladium Supported on Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon. *ChemCatChem* **2016**, *8* (8), 1485–1489.
- (71) Zhang, S.; Chang, C.-R.; Huang, Z.-Q.; Li, J.; Wu, Z.; Ma, Y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Qu, Y. High Catalytic Activity and Chemoselectivity of Sub-Nanometric Pd Clusters on Porous Nanorods of CeO₂ for Hydrogenation of Nitroarenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (8), 2629–2637.
- (72) Cheng, N.; Zhang, L.; Doyle-Davis, K.; Sun, X. Single-Atom Catalysts: From Design to Application. *Electrochemical Energy Reviews*, **2019**, *2*, 539–573.
- (73) Stratakis, M.; Garcia, H. Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 8, 4469–4506.
- (74) Yu, W.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 11, 5780–5817.
- (75) Wang, Y.-J.; Zhao, N.; Fang, B.; Bi, X. T.; Wang, H. Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9, 3433–3467.
- (76) Chen, M. S.; Goodman, D. W. The Structure of Catalytically Active Gold on Titania. *Science* **2004**, *306* (5694), 252–255.
- (77) Herzing, A. A.; Kiely, C. J., Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J. Identification of Active Gold Nanoclusters on Iron Oxide Supports for CO Oxidation. *Science*, **2008**, *321* (5894), 1331–1335.

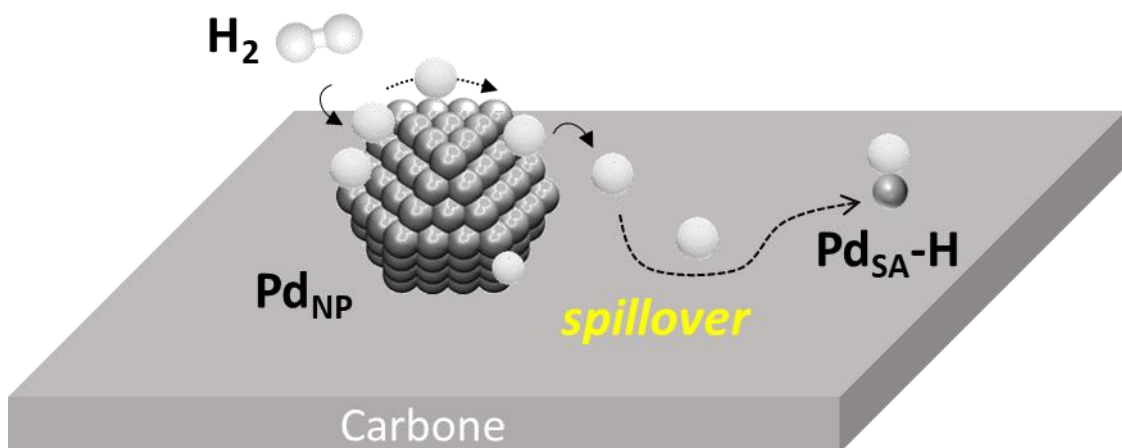
- (78) Turner, M.; Golovko, V. B.; Vaughan, O. P. H.; Abdulkin, P.; Berenguer-Murcia, B.; Tikhov, M. S.; Johnson, B. F. J.; Lamber, R. M. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. *Nature*, **2008**, 454, 981–983.
- (79) Liang, S.; Hao, C.; Shi, Y. The Power of Single-Atom Catalysis. *ChemCatChem* **2015**, 7 (17), 2559–2567.
- (80) Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (8), 1740–1748.
- (81) Liu, J. Catalysis by Supported Single Metal Atoms. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1, 34–59
- (82) Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, T. Single-Atom Catalysis of CO Oxidation Using Pt1/FeOx. *Nat. Chem.* **2011**, 3 (8), 634–641.
- (83) Zhang, H.; Liu, G.; Shi, L.; Ye, J. Single-Atom Catalysts: Emerging Multifunctional Materials in Heterogeneous Catalysis. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8 (1), 1701343.
- (84) Zhu, C.; Fu, S.; Shi, Q.; Du, D.; Lin, Y. Single-Atom Electrocatalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (45), 13944–13960.
- (85) Castillejos, E.; Dongil, A. B.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Supported Metal Single Atom Thermocatalysts for Selective Hydrogenation. In *Supported Metal Single Atom Catalysis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2022; pp 339–376.
- (86) Zhang, L.; Zhou, M.; Wang, A.; Zhang, T. Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms. *Chem. Rev.* **2020**, 120 (2), 683–733.
- (87) Ji, S.; Chen, Y.; Wang, X.; Zhang, Z.; Wang, D.; Li, Y. Chemical Synthesis of Single Atomic Site Catalysts. *Chem. Rev.* **2020**, 120 (21), 11900–11955.
- (88) Kottwitz, M.; Li, Y.; Wang, H.; Frenkel, A. I.; Nuzzo, R. G. Single Atom Catalysts: A Review of Characterization Methods. *Chemistry–Methods* **2021**, 1 (6), 278–294.
- (89) Li, X.; Yang, X.; Zhang, J.; Huang, Y.; Liu, B. In Situ/Operando Techniques for Characterization of Single-Atom Catalysts. *ACS Catal.* **2019**, 9 (3), 2521–2531.
- (90) Zhou, H.; Yang, X.; Wang, A.; Miao, S.; Liu, X.; Pan, X.; Su, Y.; Li, L.; Tan, Y.; Zhang, T. Pd/ZnO Catalysts with Different Origins for High Chemoselectivity in Acetylene Semi-Hydrogenation. *Chin. J. Catal.* **2016**, 37 (5), 692–699.
- (91) Feng, Q.; Zhao, S.; Xu, Q.; Chen, W.; Tian, S.; Wang, Y.; Yan, W.; Luo, J.; Wang, D.; Li, Y. Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon-Nanosphere-Supported Isolated Single-Atom Pd Catalyst for Highly Efficient Semihydrogenation of Acetylene. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (36), 1901024.
- (92) Feng, Q.; Zhao, S.; Wang, Y.; Dong, J.; Chen, W.; He, D.; Wang, D.; Yang, J.; Zhu, Y.; Zhu, H.; Gu, L.; Li, Z.; Liu, Y.; Yu, R.; Li, J.; Li, Y. Isolated Single-Atom Pd Sites in Intermetallic Nanostructures: High Catalytic Selectivity for Semihydrogenation of Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 21, 7294–7301.
- (93) Chan, C. W. A.; Mahadi, A. H.; Meng-Jung Li, M.; Corbos, E. C.; Tang, C.; Jones, G.; Chun Hsin Kuo, W.; Cookson, J.; Brown, C. M.; Trenton Bishop, P.; Edman Tsang, S. C. Interstitial modification of palladium nanoparticles with boron atoms as a green catalyst for selective hydrogenation. *Nature Communications*, **2014**, 5, 5787.
- (94) Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T.; Sørensen, R. Z.; Christensen, C. H.; Nørskov, J. K. Identification of Non-Precious Metal Alloy Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene. *Science* **2008**, 320 (5881), 1320–1322.

- (95) Mei, D.; Neurock, M.; Smith, C. M. Hydrogenation of Acetylene–Ethylene Mixtures over Pd and Pd–Ag Alloys: First-Principles-Based Kinetic Monte Carlo Simulations. *J. Catal.* **2009**, *268* (2), 181–195.
- (96) Zhou, S.; Shang, L.; Zhao, Y.; Shi, R.; Waterhouse, G. I. N.; Huang, Y.-C.; Zheng, L.; Zhang, T. Pd Single-Atom Catalysts on Nitrogen-Doped Graphene for the Highly Selective Photothermal Hydrogenation of Acetylene to Ethylene. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (18), 1900509.
- (97) Huang, X.; Xia, Y.; Cao, Y.; Zheng, X.; Pan, H.; Zhu, J.; Ma, C.; Wang, H.; Li, J.; You, R.; Wei, S.; Huang, W.; Lu, J. Enhancing Both Selectivity and Coking-Resistance of a Single-Atom Pd1/C3N4 Catalyst for Acetylene Hydrogenation. *Nano Res.* **2017**, *10* (4), 1302–1312.
- (98) Yin, X.-P.; Tang, S.-F.; Zhang, C.; Wang, H.-J.; Si, R.; Lu, X.-L.; Lu, T.-B. Graphdiyne-Based Pd Single-Atom Catalyst for Semihydrogenation of Alkynes to Alkenes with High Selectivity and Conversion under Mild Conditions. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (40), 20925–20930.
- (99) Yan, H.; Cheng, H.; Yi, H.; Lin, Y.; Yao, T.; Wang, C.; Li, J.; Wei, S.; Lu, J. Single-Atom Pd1/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (33), 10484–10487.
- (100) Lee, D. C.; Kim, J. H.; Kim, W. J.; Kang, J. H.; Moon, S. H. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene on TiO₂-Modified Pd/SiO₂ Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *244* (1), 83–91.
- (101) Goetz, J.; Volpe, M. A.; Touroude, R. Low-Loaded Pd/ α -Al₂O₃ Catalysts: Influence of Metal Particle Morphology on Hydrogenation of Buta-1,3-Diene and Hydrogenation and Isomerization of But-1-Ene. *J. Catal.* **1996**, *164* (2), 369–377.
- (102) Yan, H.; Lv, H.; Yi, H.; Liu, W.; Xia, Y.; Huang, X.; Huang, W.; Wei, S.; Wu, X.; Lu, J. Understanding the Underlying Mechanism of Improved Selectivity in Pd1 Single-Atom Catalyzed Hydrogenation Reaction. *J. Catal.* **2018**, *366*, 70–79.
- (103) Zhang, Z.; Zhu, Y.; Asakura, H.; Zhang, B.; Zhang, J.; Zhou, M.; Han, Y.; Tanaka, T.; Wang, A.; Zhang, T.; Yan, N. Thermally stable single atom Pt/m-Al₂O₃ for selective hydrogenation and CO oxidation. *Nature Communications*, **2017**, *8*, 16100.
- (104) Yan, X.; Duan, P.; Zhang, F.; Li, H.; Zhang, H.; Zhao, M.; Zhang, X.; Xu, B.; Pennycook, S. J.; Guo, J. Stable Single-Atom Platinum Catalyst Trapped in Carbon Onion Graphitic Shells for Improved Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes. *Carbon* **2019**, *143*, 378–384.
- (105) Ma, Y.; Ren, Y.; Zhou, Y.; Liu, W.; Baaziz, W.; Ersen, O.; Pham-Huu, C.; Greiner, M.; Chu, W.; Wang, A.; Zhang, T.; Liu, Y. High-Density and Thermally Stable Palladium Single-Atom Catalysts for Chemoselective Hydrogenations. *Angew. Chem.* **2020**, *132* (48), 21797–21803.
- (106) Cheong, W.-C.; Yang, W.; Zhang, J.; Li, Y.; Zhao, D.; Liu, S.; Wu, K.; Liu, Q.; Zhang, C.; Wang, D.; Peng, Q.; Chen, C.; Li, Y. Isolated Iron Single-Atomic Site-Catalyzed Chemoselective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Arylamines. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (37), 33819–33824.

- (107) Li, H.; Cao, C.; Liu, J.; Shi, Y.; Si, R.; Gu, L.; Song, W. Cobalt Single Atoms Anchored on N-Doped Ultrathin Carbon Nanosheets for Selective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes. *Sci. China Mater.* **2019**, *62* (9), 1306–1314.
- (108) Liu, W.; Zhang, L.; Yan, W.; Liu, X.; Yang, X.; Miao, S.; Wang, W.; Wang, A.; Zhang, T. Single-Atom Dispersed Co–N–C Catalyst: Structure Identification and Performance for Hydrogenative Coupling of Nitroarenes. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (9), 5758–5764.
- (109) Yan, H.; Zhao, X.; Guo, N.; Lyu, Z.; Du, Y.; Xi, S.; Guo, R.; Chen, C.; Chen, Z.; Liu, W.; Yao, C.; Li, J.; Pennycook, S. J.; Chen, W.; Su, C.; Zhang, C.; Lu, J. Atomic Engineering of High-Density Isolated Co Atoms on Graphene with Proximal-Atom Controlled Reaction Selectivity. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 3197.
- (110) Yang, F.; Wang, M.; Liu, W.; Yang, B.; Wang, Y.; Luo, J.; Tang, Y.; Hou, L.; Li, Y.; Li, Z.; Zhang, B.; Yang, W.; Li, Y. Atomically Dispersed Ni as the Active Site towards Selective Hydrogenation of Nitroarenes. *Green Chem.* **2019**, *21* (3), 704–711.
- (111) Gong, W.; Yuan, Q.; Chen, C.; Lv, Y.; Lin, Y.; Liang, C.; Wang, G.; Zhang, H.; Zhao, H. Liberating N-CNTs Confined Highly Dispersed Co□Nx Sites for Selective Hydrogenation of Quinolines. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (49), 1906051.
- (112) Wang, X.; Chen, W.; Zhang, L.; Yao, T.; Liu, W.; Lin, Y.; Ju, H.; Dong, J.; Zheng, L.; Yan, W.; Zheng, X.; Li, Z.; Wang, X.; Yang, J.; He, D.; Wang, Y.; Deng, Z.; Wu, Y.; Li, Y. Uncoordinated Amine Groups of Metal–Organic Frameworks to Anchor Single Ru Sites as Chemoselective Catalysts toward the Hydrogenation of Quinoline. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (28), 9419–9422.
- (113) Zhang, J.; Zheng, C.; Zhang, M.; Qiu, Y.; Xu, Q.; Cheong, W.-C.; Chen, W.; Zheng, L.; Gu, L.; Hu, Z.; Wang, D.; Li, Y. Controlling N-Doping Type in Carbon to Boost Single-Atom Site Cu Catalyzed Transfer Hydrogenation of Quinoline. *Nano Res.* **2020**, *13* (11), 3082–3087.
- (114) Lan, H.; Qin, Z.; Shi, S.; Zhang, X.; He, X.; Ji, H. Fe₂O₃ Supported Pt Single Atom Catalysts for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *Dalton Trans.* **2022**, *51* (40), 15227–15232.
- (115) Wang, Y.-G.; Mei, D.; Glezakou, V.-A.; Li, J.; Rousseau, R. Dynamic formation of single-atom catalytic active sites on ceria-supported gold nanoparticles. *Nature Communications*, **2015**, *6*, 6511.
- (116) Liu, J.-C.; Wang, Y.-G.; Li, J. Toward Rational Design of Oxide-Supported Single-Atom Catalysts: Atomic Dispersion of Gold on Ceria. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17, 6190–6199.
- (117) Lan, G.; Ye, Q.; Zhu, Y.; Tang, H.; Han, W.; Li, Y. Single-Site Au/Carbon Catalysts with Single-Atom and Au Nanoparticles for Acetylene Hydrochlorination. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3* (3), 3004–3010.
- (118) Costa, P.; Sandrin, D.; Scaiano, J. C. Real-Time Fluorescence Imaging of a Heterogeneously Catalysed Suzuki–Miyaura Reaction. *Nat. Catal.* **2020**, *3* (5), 427–437.
- (119) Xi, W.; Wang, K.; Shen, Y.; Ge, M.; Deng, Z.; Zhao, Y.; Cao, Q.; Ding, Y.; Hu, G.; Luo, J. Dynamic co-catalysis of Au single atoms and nanoporous Au for methane pyrolysis. *Nature Communications*, **2020**, *11*, 1919.
- (120) Wirtz, G. P.; Sis, L. B.; Wheeler, J. S. Sublimation of MoO₃ from WO₃ · MoO₃ Catalysts during the Oxidation of Toluene. *J. Catal.* **1975**, *38* (1), 196–205.

- (121) Martin, T. E.; Mitchell, R. W.; Boyes, E. D.; Gai, P. L. Atom-by-Atom Analysis of Sintering Dynamics and Stability of Pt Nanoparticle Catalysts in Chemical Reactions. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2020**, 378 (2186), 20190597.
- (122) Bai, Y.; Zhang, J.; Yang, G.; Zhang, Q.; Pan, J.; Xie, H.; Liu, X.; Han, Y.; Tan, Y. Insight into the Nanoparticle Growth in Supported Ni Catalysts during the Early Stage of CO Hydrogenation Reaction: The Important Role of Adsorbed CO Molecules. *ACS Catal.* **2018**, 8 (7), 6367–6374.
- (123) Tinnis, F.; Verho, O.; Gustafson, K. P. J.; Tai, C.-W.; Bäckvall, J.-E.; Adolfsson, H. Efficient Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Aryl Iodides Using Palladium Nanoparticles Dispersed on Siliceous Mesocellular Foam. *Chem. – Eur. J.* **2014**, 20 (20), 5885–5889.
- (124) D. Rossell, M.; J. Caparrós, F.; Angurell, I.; Muller, G.; Llorca, J.; Seco, M.; Rossell, O. Magnetite-Supported Palladium Single-Atoms Do Not Catalyse the Hydrogenation of Alkenes but Small Clusters Do. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6 (12), 4081–4085.
- (125) Ning, L.; Liao, S.; Li, H.; Tong, R.; Dong, C.; Zhang, M.; Gu, W.; Liu, X. Carbon-Based Materials with Tunable Morphology Confined Ni (0) and Ni-N_x Active Sites: Highly Efficient Selective Hydrogenation Catalysts. *Carbon* **2019**, 154, 48–57.
- (126) Shen, Q.; Jin, H.; Li, P.; Yu, X.; Zheng, L.; Song, W.; Cao, C. Breaking the activity limitation of iridium single-atom catalyst in hydrogenation of quinoline with synergistic nanoparticles catalysis. *Nano Research*, **2022**, 15, 5024–5031.
- (127) Doudin, N.; Yuk, S. F.; Marcinkowski, M. D.; Nguyen, M.-T.; Liu, J.-C.; Wang, Y.; Novotny, Z.; Kay, B. D.; Li, J.; Glezakou, V.-A.; Parkinson, G.; Rousseau, R.; Dohnálek, Z. Understanding Heterolytic H₂ Cleavage and Water-Assisted Hydrogen Spillover on Fe₃O₄(001)-Supported Single Palladium Atoms. *ACS Catal.* **2019**, 9 (9), 7876–7887.
- (128) Hu, J.; Kim, E. M.; Janik, M. J.; Alexopoulos, K. Hydrogen Activation and Spillover on Anatase TiO₂-Supported Ag Single-Atom Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126 (17), 7482–7491.
- (129) Chen, J.-W.; Hsieh, S.-H.; Wong, S.-S.; Chiu, Y.-C.; Shiu, H.-W.; Wang, C.-H.; Yang, Y.-W.; Hsu, Y.-J.; Convertino, D.; Coletti, C.; Heun, S.; Chen, C.-H.; Wu, C.-L. Hydrogen Spillover and Storage on Graphene with Single-Site Ti Catalysts. *ACS Energy Lett.* **2022**, 7 (7), 2297–2303.
- (130) Xu, B.-B.; Fu, X.-B.; You, X.-M.; Zhao, E.; Li, F.-F.; Chen, Z.; Li, Y.-X.; Wang, X. L.; Yao, Y.-F. Synergistic Promotion of Single-Atom Co Surrounding a PtCo Alloy Based On a g-C₃N₄ Nanosheet for Overall Water Splitting. *ACS Catal.* **2022**, 12 (12), 6958–6967.
- (131) Cao, D.; Wang, J.; Xu, H.; Cheng, D. Construction of Dual-Site Atomically Dispersed Electrocatalysts with Ru-C₅ Single Atoms and Ru-O₄ Nanoclusters for Accelerated Alkali Hydrogen Evolution. *Small* **2021**, 17 (31), 2101163.

Chapitre 2 : Spillover d'hydrogène sur des catalyseurs Pd/CNT



La coopérativité rapportée dans la littérature entre NPs métalliques et atomes métalliques isolés pour des réactions d'hydrogénation *via* le spillover d'hydrogène nous a amené à étudier ce phénomène sur des catalyseurs au palladium supporté sur nanotubes de carbone avant d'utiliser ces derniers pour des réactions d'hydrogénation sélective.

1. État de l'art sur le spillover d'hydrogène sur des catalyseurs M/C

Le spillover est défini comme le transport d'une espèce, adsorbée ou formée sur une surface (ou un site) spécifique, vers une autre surface, qui n'adsorbe ou ne forme pas cette espèce dans les mêmes conditions.¹ Plus spécifiquement, Boudart *et coll.* ont appelé "spillover" la migration des atomes d'hydrogène de particules métalliques vers un support.² Le mécanisme de spillover d'hydrogène consiste en plusieurs étapes. Lors de la première, l'hydrogène moléculaire est activé et dissocié sur un catalyseur à base d'un métal de transition en contact étroit avec le support. Ensuite, la migration des espèces H des particules du catalyseur vers le support peut se produire. Les deux dernières étapes consistent en la diffusion et la recombinaison des espèces H sur la surface du support. La nature de l'espèce H, sous forme de H^+ , $H\cdot$, ou à la fois H^+ et $H\cdot$ en fonction de la nature du support, a été discutée dans la littérature.³

En ce qui concerne les supports carbonés, les résultats expérimentaux et théoriques obtenus convergent vers le fait que la majorité de l' $H\cdot$ physisorbé devrait désorber de façon associative sous forme de H_2 . L'hydrogène résultant du spillover peut donc être considéré comme un donneur d'électron instable, situé à la surface, qui doit être stabilisé. Il peut être stabilisé par des espèces oxygénées, comme cela a été proposé sur les oxydes non réductibles,⁴ où le spillover d'hydrogène est assisté par des molécules oxygénées. Il a également été proposé que l'hydrogène transféré puisse être stocké de manière réversible sur les supports carbonés sous forme de H^+ adsorbé à la surface et d'électrons dans le matériau massif,⁵ comme cela a été proposé pour le spillover d'hydrogène sur les oxydes réductibles, où $H\cdot$ donne son électron à un cation métallique réductible du support et diffuse sous forme de H^+ . Sur les matériaux carbonés, le mécanisme du spillover d'hydrogène a été largement discuté en raison de son importance pour le stockage de l'hydrogène et, dans une moindre mesure, pour son implication dans les réactions catalytiques. Certaines revues ont déjà été publiées,⁶⁻¹² et nous nous concentrerons ici sur les résultats les plus pertinents.

La première étape du spillover d'hydrogène sur les particules de métaux de transition consiste à dissocier H_2 . Bien que la réactivité de plusieurs métaux ou semi-métaux ait été examinée, le Pd et le Pt sont les plus étudiés. La chimisorption dissociative de H_2 sur des NPs de Pt ou de

Pd est généralement facile, et s'accompagne de la formation de liaisons M-H fortes. Ces énergies de liaison sont dépendantes du taux de recouvrement. Des calculs théoriques sur des clusters de Pt indiquent que l'énergie de liaison des atomes de H est de 56 kcal.mol⁻¹ à un taux de recouvrement maximal et de 74 kcal.mol⁻¹ à taux de recouvrement minimal.⁹ Sur des clusters de Pt₄ supportés par du carbone, la chimisorption dissociative de H₂ se fait sans barrière, jusqu'à saturation (5 à 6 H₂).^{13,14} De fortes énergies de liaison ont été rapportées ; par exemple, la force de liaison moyenne des atomes de H sur un cluster de Pt₄ entièrement saturé (10 H) a été calculée à 74 kcal.mol⁻¹.¹⁴ Il s'agit d'un point de départ très défavorable pour le transfert de l'hydrogène vers le support. Ainsi, des barrières énergétiques élevées (46-62 kcal.mol⁻¹) ont été systématiquement prédites pour la migration d'un H du Pt₄ entièrement saturé vers le support graphitique.¹³⁻¹⁶ Il a été démontré que la migration d'un H à partir d'un atome de métal vers la surface d'un support carboné sans défaut n'est pas favorable énergétiquement.^{13,15} En présence de groupes oxygénés de surface, comme un groupe époxy à proximité d'un cluster Pt₄, la migration d'un atome de H est beaucoup plus facile, avec une barrière énergétique de 9,2 kcal.mol⁻¹ par atome de H.¹⁴ Une telle diminution a également été rapportée pour un cluster Ni₄ à proximité d'un groupe époxy.¹⁷ Les groupes sulfoniques présents en surface de carbones fonctionnalisés peuvent également promouvoir le spillover.¹⁸

Dans le cas du palladium supporté, les barrières de chimisorption dissociative de H₂ dépendent de la taille du cluster de Pd : ≈ 0 ; ≈ 0 ; 10,6 ; 6,0 ; 6,9 ; 2,9 et 0,7 kcal.mol⁻¹ pour Pd₂, Pd₃, Pd₄, Pd₅, Pd₆, Pd₉ et Pd₁₃, respectivement.¹⁹⁻²² Pour un seul atome de Pd sur le graphène, H₂ est adsorbé de manière moléculaire (**Fig. 1a**),²³ avec une interaction plus faible et des énergies de liaison plus faibles que sur le Pt.²⁴⁻²⁸ La chimisorption de H₂ est dissociative sur les clusters (voir **Fig. 1b** pour un Pd₆). L'énergie d'adsorption par H₂ diminue lorsque la concentration d'hydrogène augmente.²⁹ Si l'atome ou le cluster de Pd est déposé sur des lacunes simples du graphène, cela empêche la désorption des complexes métal-hydrogène, et diminue l'énergie de liaison Pd-H de manière plus prononcée que sur le Pt déposé sur du graphène sans défaut.³⁰⁻³⁴ Une situation différente semble prévaloir pour un cluster Pd₄ sur une double lacune, puisque cinq molécules d'H₂ ont été adsorbées de manière moléculaire.³⁵ Le dopage à l'azote ou au bore du support carboné affecte également de manière significative l'énergie de liaison Pd-H.³⁶⁻⁴¹ L'énergie de liaison d'un H₂ sur le Pd dépend donc de la taille du cluster et de son site d'adsorption (lacune, dopage N ou B, groupes d'oxygène en surface).^{30,42}

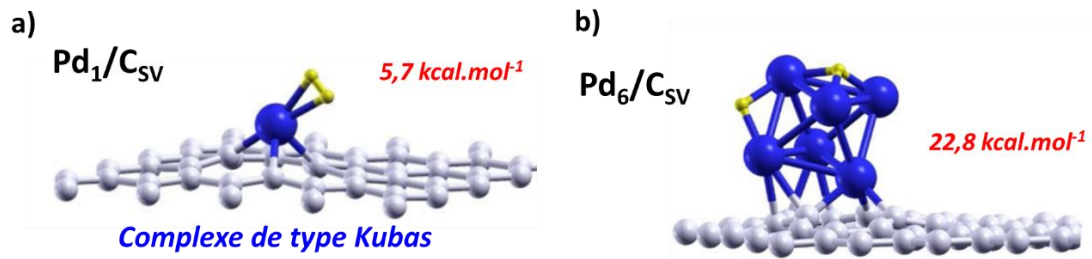


Figure 1 : (a) Adsorption moléculaire de H_2 sur Pd_{SV}/C ; et (b) adsorption dissociative de H_2 sur Pd_6/C . Issu de la référence [23].

Différents paramètres ont été identifiés comme affectant le spillover. Tout d'abord, la présence de groupes oxygénés de surface (tels que les groupes hydroxyles) permet d'améliorer la diffusion de surface, ou l'adsorption réversible des H provenant du spillover.⁴³⁻⁵³ Cela peut être lié à une meilleure migration des H du métal vers le support, mais aussi à une plus grande dispersion de la phase métallique sur le support fonctionnalisé.^{44,51,52,54} Sur la base d'expériences de TPD au deutérium, Guerrero-Ruiz *et coll.* ont proposé que les groupes carboxyliques et/ou lactones sont impliqués dans le spillover, alors que les phényles et les carbonyles semblent être moins efficaces pour la migration des atomes de deutérium et/ou pour leur collecte.⁴⁷ La supériorité des groupes semiquinones pour un spillover amélioré par rapport aux groupes phényles a été proposée par Yang *et coll.*⁵² Dans ce dernier travail, il est rapporté une liaison très forte (et irréversible) du H avec les groupes lactones, formant de nouveaux groupes carboxyliques. Des études RMN et Raman ont mis en évidence que de petites quantités de groupes carboxyliques contribuent à améliorer l'efficacité du transfert.⁴⁸ Un rôle synergique de l'eau et des groupes oxygénés de surface a également été mentionné.⁵⁰ Il a également été suggéré que l'élimination des groupes oxygénés de surface qui peut créer des défauts de surface (liaisons pendantes) peut améliorer le transfert des H.⁵⁵ Néanmoins cette situation ne doit pas être favorable au transport des H. Outre la concentration et le type d'espèces oxygénées de surface, il a été démontré que la surface spécifique du support,^{56,57} ainsi que la dispersion⁵⁸⁻⁶⁰ et la composition⁶¹ de la phase métallique jouent un rôle sur le transfert. Une surface et une dispersion élevées fournissent un environnement favorable. En particulier, il a été démontré pour le Pt et le Ni que lorsque la taille des NPs métalliques devient inférieure à 1 nm, le spillover est considérablement amélioré par rapport à des particules plus grandes (1-2 nm).^{62,63} De manière intéressante, une étude a également démontré l'influence de la dimensionnalité du support (1D-CNT, 2D-graphène, et 3D-charbon actif (AC)) sur le spillover.⁶⁴ Les CNTs sont supérieurs au

graphène, qui est supérieur au charbon actif. Pour les CNTs, les propriétés les plus significatives sont leur surface spécifique et leur longueur ; une surface plus élevée et des CNTs plus courts donnent une cinétique plus rapide. Il a également été démontré que le degré de contact métal-carbone a un impact sur le transfert.⁵⁵ L'effet de la température est également important et il a été démontré que le transfert augmentait avec l'augmentation de la température de 273 à 353 K.⁶⁵ Outre la diffusion de l'hydrogène à la surface du support, le transfert d'hydrogène à travers la phase gazeuse a également été mis en évidence expérimentalement.^{66,67}

Il semble évident, d'après l'analyse de la littérature portant sur des travaux de modélisation, que les « imperfections » du support de carbone, telles que les groupes oxygénés de surface, les dopants et les défauts du réseau graphitique, jouent un rôle crucial, et souvent positif, dans le mécanisme du spillover d'hydrogène. Ces imperfections affecteront la liaison du cluster avec le support, l'énergie de liaison des molécules ou des atomes d'hydrogène sur le métal, l'énergie de migration des H du métal vers le support, et enfin la diffusion des H sur le support. Le rôle exact de ces imperfections doit faire l'objet d'études complémentaires, car il peut être à l'origine des divergences souvent observées entre les études théoriques et expérimentales, mais aussi entre différentes études expérimentales.⁶⁸ Les études expérimentales, d'autre part, ont clairement montré que le spillover d'hydrogène peut se produire sur les catalyseurs supportés sur carbone, même à température ambiante, en fonction de la nature du métal et du support. La nature des espèces H impliquées dans le transfert (radicaux, protons, hydrure, hydrogène activé) n'est pas clairement établie et des travaux supplémentaires sont nécessaires pour obtenir plus d'informations sur cette question et confirmer l'implication d'espèces protoniques. L'implication d'espèces H provenant du spillover dans les réactions catalytiques a également été mise en évidence dans de nombreuses réactions catalytiques. Le rôle de ces espèces H peut être direct (réaction directe avec un réactif) ou indirect. Dans ce dernier cas, les espèces H peuvent :

- a) Créer un microenvironnement favorable à proximité de la particule métallique avec une concentration élevée d'espèces H actives qui auront un impact positif sur la vitesse de réaction ;
- b) Aider à la réduction d'un métal difficilement réductible dans les conditions de la réaction ;
- c) Fournir de l'hydrogène à un métal (réduit) qui n'est pas capable de dissocier l'hydrogène dans les conditions de la réaction, et lui donner la possibilité d'effectuer la transformation catalytique visée.

Enfin, les études expérimentales ont également montré que ces espèces provenant du transfert d'hydrogène peuvent contribuer à améliorer l'activité des catalyseurs, mais aussi leur sélectivité et même leur stabilité.

2. Etude théorique/expérimentale du spillover d'hydrogène sur des catalyseurs Pd/CNT

Une étude combinant expérience et modélisation a été réalisée de façon à caractériser le support carboné utilisé (des CNTs oxydés) et le catalyseur au palladium préparé sur ces mêmes nanotubes. L'ensemble des calculs théoriques a été réalisé par le Dr. Javier Navarro Ruiz au LPCNO à Toulouse. Puis, nous avons étudié l'activation du dihydrogène sur ce catalyseur, ainsi que le spillover d'hydrogène. Enfin, une étude a été réalisée pour évaluer l'influence des groupes oxygénés de surface des CNTs sur le spillover.

2.1 Caractérisation et modélisation du support de nanotubes de carbone

Les CNTs ont été produits et oxydés selon une procédure décrite par notre groupe dans la littérature.⁶⁹ Puisque les propriétés physico-chimiques du support peuvent influencer le spillover et les performances du catalyseur, les propriétés texturales et structurales (**Tableau 1** pour les propriétés chimiques, texturales et cristallines) et la chimie de surface des CNT ont été étudiées.

Tableau 1 : Propriétés chimiques, texturales et cristallines des CNTs.

Support	Analyse élémentaire (%)	Analyse XPS (%)		Analyse Raman		Propriétés texturales		Propriétés cristallines	
		C	O	I _D /I _G	L _D (nm)	Aire BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	d ₀₀₂ (nm)	L _c (002) (nm)
CNT	90,4	94,3	5,7	1,01	11,9	220	1,2	0,3407	4,48

La **Figure 2** montre des micrographies MEB, MET et HRMET représentatives des CNTs. La poudre de CNTs (220 m².g⁻¹) est composée d'agglomérats de taille de 10-100 µm, et le diamètre externe moyen des CNTs est de 13 nm. Nous avons utilisé des calculs DFT, dérivés des données d'adsorption de N₂, pour la détermination de la surface des plans basaux, de la surface prismatique et de la surface liées aux défauts des CNTs.⁷⁰

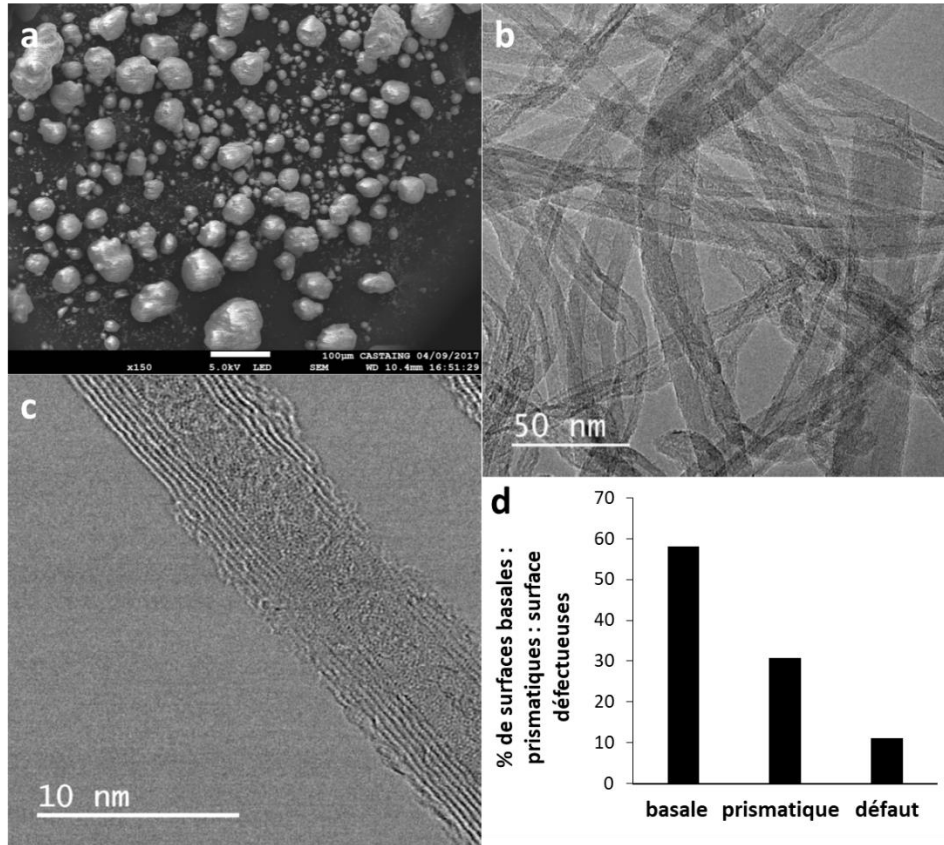


Figure 2 : (a) MEB de poudre de CNTs (barre d'échelle = 100 m) ; (b) MET de CNTs (barre d'échelle = 50 nm) ; (c) HRMET d'un CNT (barre d'échelle = 10 nm) ; et (d) pourcentages des surfaces prismatiques (bords), basales et défectueuses des CNTs.

La **Figure 2d** représente les ratios de surfaces prismatiques, basales et de défauts des CNTs. Le rapport I_D/I_G d'environ 1 (d'après les analyses Raman) indique une concentration importante de défauts structurels sur ce support. La taille des cristallites (L_c d'après la DRX) et la distance inter-défauts typique (L_D mesurée par Raman⁷¹) sont également caractéristiques d'un matériau graphitique présentant des défauts.

La chimie de surface a été sondée par des analyses XPS et TPD. En XPS, la présence de défauts et de groupes fonctionnels dans les matériaux carbonés introduit de nouveaux pics et modifie la position et la largeur du pic du C 1s. Le meilleur ajustement pour le spectre principal du C 1s a été obtenu en déconvoluant le profil en sept pics (**Fig. 3**),⁷² et leurs paramètres et attributions respectifs sont indiqués dans le **Tableau 2**. Le rapport atomique C/O est de 16,5 pour les CNTs, ce qui indique une concentration élevée d'oxygène due au traitement oxydant à l'acide nitrique. Ce résultat peut être rationalisé par une proportion élevée de défauts sur les CNTs d'origine et par leur grande surface.

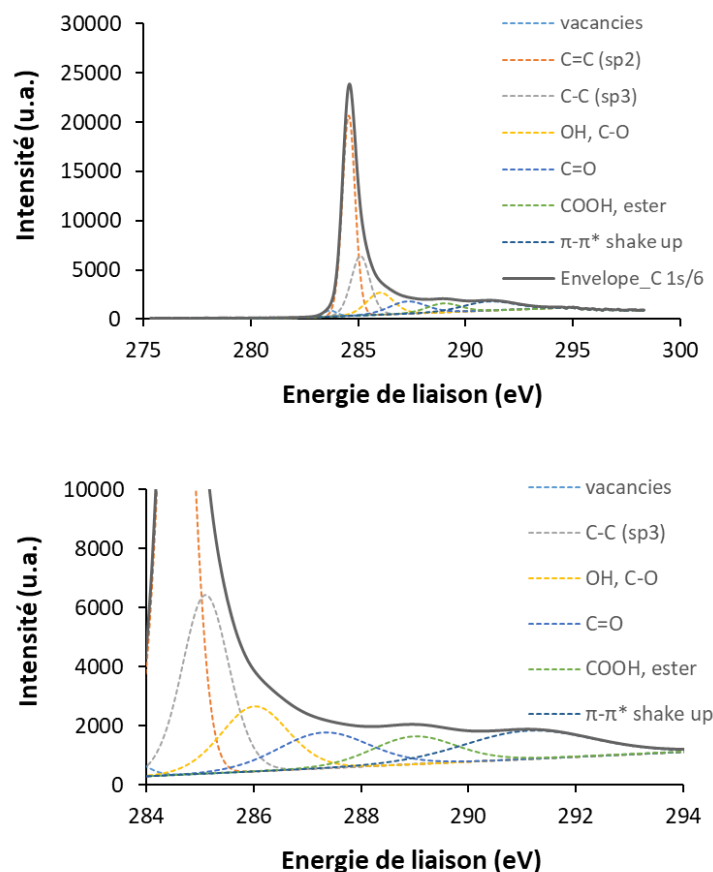


Figure 3 : Spectres XPS C 1s haute résolution du support CNT.

La quantification des groupes fonctionnels de surface présentée dans le **Tableau 2** montre que les CNTs contiennent une quantité élevée de tous ces groupes. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic C 1s a été utilisée pour évaluer la nature graphitique du carbone, avec une plus grande FWHM correspondant à une structure plus désordonnée.⁷³ La valeur obtenue (0,72 eV pour les CNTs) confirme le bon degré de graphitisation des CNT.

Tableau 2 : Analyses XPS (pic C 1s) des CNTs.

Analyse XPS – pic C 1s							
	I	II	III	IV	V	VI	VII
FWHM (eV)	Lacunes 283,5- 283,9	C=C (sp ²) 284,6	C-C (sp ³) 285,1- 285,2	OH, C-O 286,0- 286,2	C=O 287,3- 287,5	COOH, lac- tone 288,4-289,2	π - π^* shake up 290,6- 291,2
	0,72	1,3	56,6	9,8	10,0	7,0	5,6

L'analyse TPD-MS permet de caractériser les groupes oxygénés de surface des matériaux carbonés,⁷⁴ qui se décomposent en libérant du CO et/ou du CO₂ à différentes températures. Les spectres de CO₂ et de CO des CNTs sont présentés sur la **Figure 4**, et la quantification des groupes oxygénés de surface est présentée sur le **Tableau 3**.

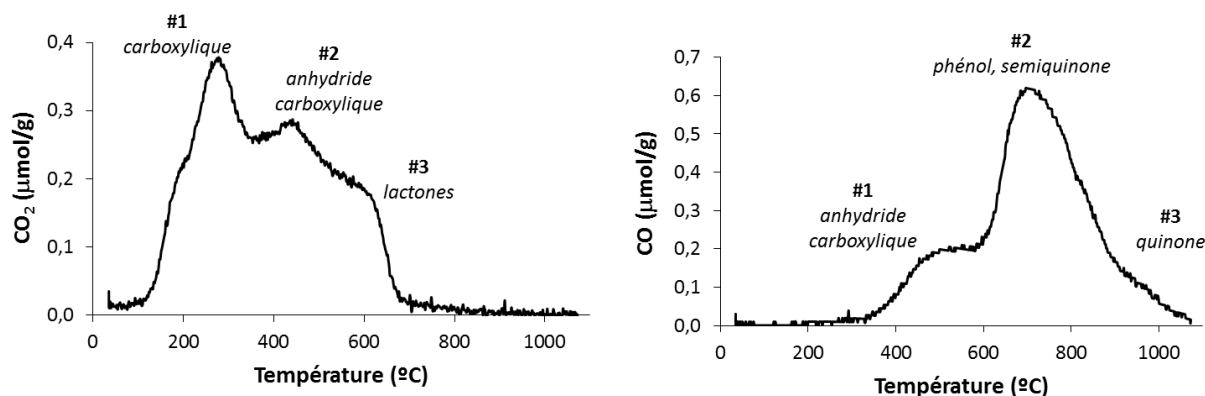


Figure 4 : Spectres TPD-MS de CO et CO₂ obtenus pour les CNTs.

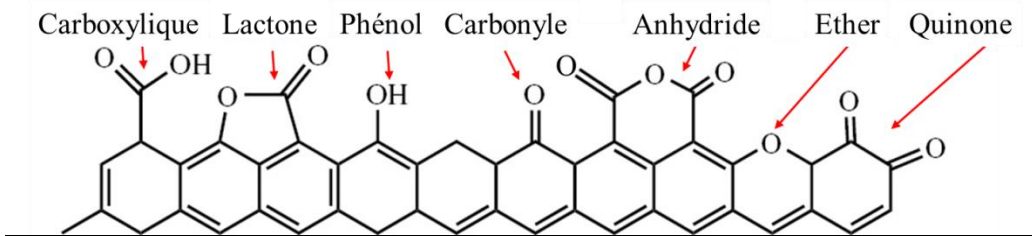
Le support CNT contient des groupes carboxyliques (CO₂ à 200/300 °C),^{75,76} anhydrides carboxyliques (CO₂ et CO à ~450-480 °C),^{75,77,78} lactones (CO₂ ≈ 600-700 °C),^{75,77,78} phénols (CO à ~ 600-700 °C),^{75,78} éthers et semiquinones (CO à ~650-750 °C),^{75,78-80} et quinone/pyrone/chromène (CO à T > 900 °C).^{75,77,79}

Tableau 3 : Résultats de la déconvolution des profils de CO₂ et CO des analyses TPD-MS du support CNT en utilisant une fonction gaussienne multiple.

CO ₂					
pic#1		pic#2		pic#3	
(°C)	(μmol.g ⁻¹)	(°C)	(μmol.g ⁻¹)	(°C)	(μmol.g ⁻¹)
280	710	450	446	580	317
	(μmol.m ⁻²)		(μmol.m ⁻²)		(μmol.m ⁻²)
	3,2		2,0		1,4
	<i>Carboxylique</i>		<i>Anhydride carboxylique</i>		<i>Lactone</i>
CO					
pic#1		pic#2		pic#3	
(°C)	(μmol.g ⁻¹)	(°C)	(μmol.g ⁻¹)	(°C)	(μmol.g ⁻¹)
491	413	717	1394	882	361
	(μmol.m ⁻²)		(μmol.m ⁻²)		(μmol.m ⁻²)
	1,9		6,3		1,6
	<i>Anhydride carboxylique</i>		<i>Phénol/Semiquinone(carbonyle)</i>		<i>Quinone/Pyrone</i>

En considérant la surface spécifique des CNTs ($S_{\text{BET}} = 220 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et compte tenu du fait que la cellule unitaire hexagonale du graphène contient deux atomes de carbone ayant une surface de $0,052 \text{ nm}^2$, donc $38,5 \text{ C.nm}^{-2}$, il a été possible de calculer la densité des groupes de surface contenant de l'oxygène (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Représentation schématique des différents groupes de surface contenant de l'oxygène observés expérimentalement et de leur densité de surface correspondante pour les CNTs.



Groupe	densité (nombre de groupes.nm ⁻²)
Carboxylique	2,05
Anhydride carboxylique	1,29
Lactone	0,91
Phenol/ether	1,13
Carbonyl/quinone	4,86
Total	10,25

Nous avons utilisé ces données pour modéliser par DFT périodique un graphène O-fonctionnalisé qui servira de modèle à notre support carboné.⁸¹ Une représentation de la distribution des charges dans le matériau est présentée sur la **Figure 5a**, où une grande variété de charges peut être observée, allant d'une charge positive dans le cas des atomes de carbone et d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène, à une charge négative dans le cas des atomes d'oxygène. Pour fournir des informations supplémentaires sur le support modélisé, ainsi que sur les interactions possibles entre les catalyseurs métalliques et le support lui-même, l'analyse de la population d'orbitales cristallines d'Hamilton (COHP) a été réalisée.⁸² Basée sur les contributions des paires d'orbitales, la COHP est une division énergétique de la structure de bande, elle agit donc sur une base locale. L'analyse COHP est effectuée pour les paires d'atomes à des distances correspondant au plus proche voisin, et ensuite, la COHP est tracée en accumulant toutes les paires avec les mêmes éléments. Pour démontrer les contributions des différents éléments, les tracés pDOS et pCOHP sont présentés ensemble (**Fig. 5b**). Le carbone oxydé présente un caractère métallique, comme le montre la **Figure 5b**, car il possède une bande de conduction partiellement remplie. On peut obtenir plus de détails en analysant la fonction COHP, qui fournit une conception de la liaison chimique basée sur l'énergie.

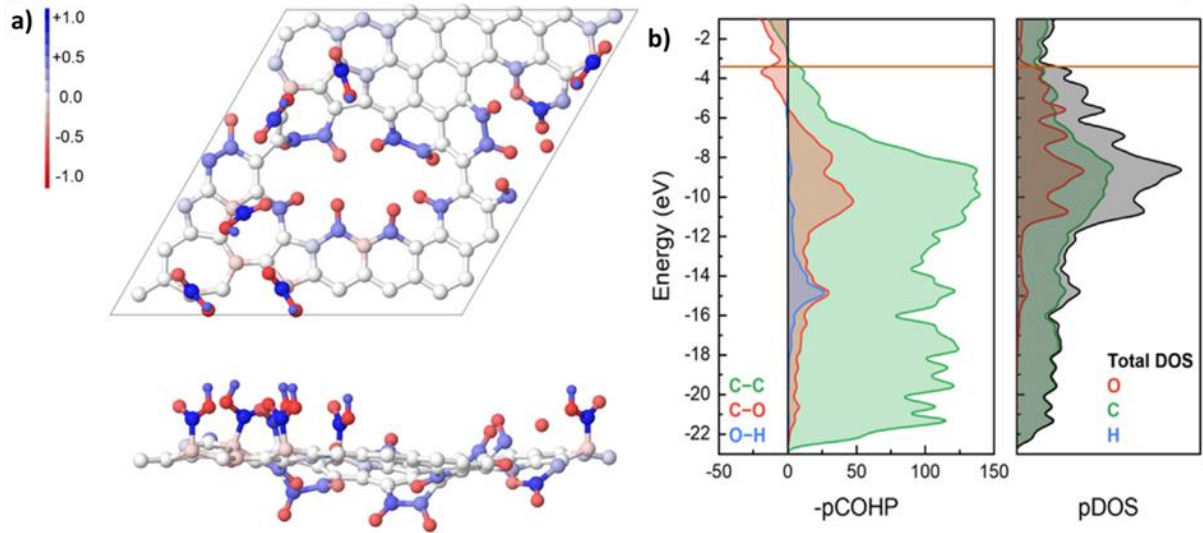


Figure 5 : Caractérisation du modèle de support CNT. (a) Vues supérieure et latérale des charges atomiques projetées de la MPA (Mulliken-like population analysis). (b) Projection des profils DOS et COHP. La position du niveau de Fermi (ligne horizontale brune) est également rapportée.

Les profils COHP (ϵ) pour les contacts avec les plus proches voisins dans le support (**Fig. 5b**) montrent que les interactions prédominantes correspondent aux interactions C-C, qui ont montré un caractère liant des états situés jusqu'au niveau de Fermi (orbitales moléculaires π , MO), suivi d'un caractère anti-liant des états de conduction (π^* MO). Des états anti-liants sont également apparus même en dessous du niveau de Fermi, principalement en raison des interactions C-O.

2.2 Préparation, caractérisation et modélisation du catalyseur Pd/CNT

Un catalyseur au Pd avec une charge nominale de 1,2 % en poids a été préparé par imprégnation humide à partir de nitrate de Pd. D'après les analyses ICP, la charge en Pd est de 1,09 % en poids. La surface spécifique de cet échantillon est de $232 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cet échantillon présente une distribution homogène des Pd_{NP} , comme le montre la **Figure 6a**. La coexistence d'atomes uniques de Pd (Pd_{SA}) et de Pd_{NP} sur ce catalyseur est visible sur la **Figure 6b**. La taille moyenne des Pd_{NP} et le rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ (un rapport de nombre) ont été déterminés à partir d'analyses HAADF-STEM. La taille moyenne des Pd_{NP} mesurée est de 1,5 nm (**Fig. 6c**). La petite taille des Pd_{NP} obtenue sur CNTs doit être liée à une grande quantité de groupes de surface oxygénés, bien distribués sur la surface des CNTs qui peuvent agir comme des centres de nucléation pour les Pd_{NP} .⁸³ Le rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ est de 3 pour ce catalyseur Pd/CNT.

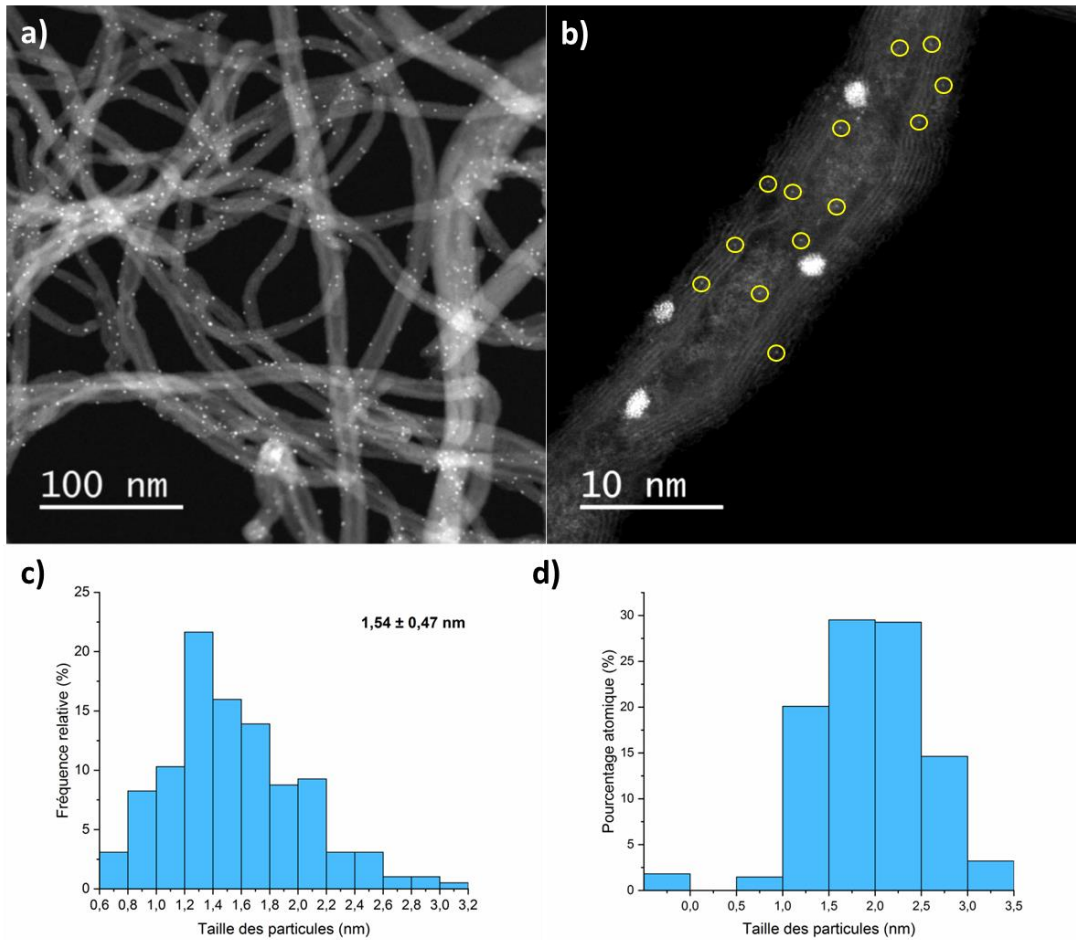


Figure 6 : (a) et (b) Micrographies HAADF-STEM du catalyseur 1,09%Pd/CNT. Distributions de la taille des particules (à partir des micrographies HAADF-STEM) pour ce catalyseur en fonction du nombre total de particules (c) et du nombre total d'atomes (d).

Le catalyseur a également été caractérisé par DRX, XPS, et analyse TPD/MS. En DRX, en raison de la charge métallique relativement faible et de la dispersion élevée du métal, le pic de diffraction associé au Pd(111) est de trop faible intensité pour être exploité. Des analyses XPS ont été réalisées sur le catalyseur pour sonder l'état d'oxydation du Pd et le transfert de charge (Fig. 7).

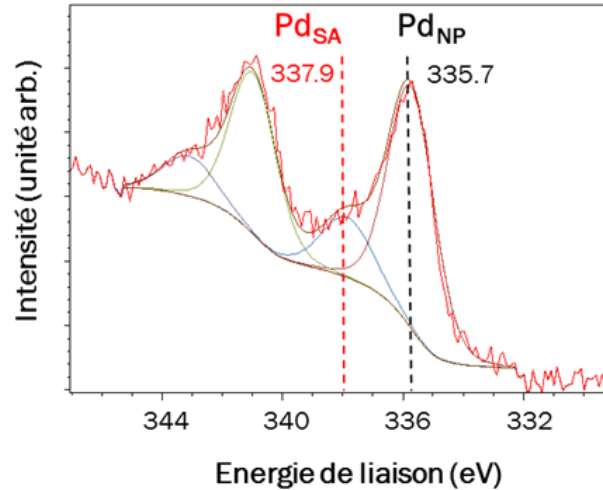


Figure 7 : Spectres XPS haute résolution du Pd 3d de 1,09%Pd/CNT.

Les spectres XPS déconvolués pour le Pd 3d présentent deux paires de doublets, attribués au Pd⁽⁰⁾ et à des espèces Pd^{δ+}. L'énergie de liaison du Pd⁽⁰⁾ est $\approx 0,6$ eV plus élevée que celle du Pd massif (335,1 eV), ce qui peut provenir de la petite taille des Pd_{NP}.⁸⁴ L'espèce Pd⁽⁰⁾ doit être associée aux Pd_{NP} qui ont subi un transfert de charge avec le support. L'espèce Pd^{δ+} doit être associée aux petits clusters de Pd et aux Pd_{SA} qui ont expérimenté un transfert de charge significatif avec le support.

Pour la modélisation de ce catalyseur, l'inclusion d'abord d'un Pd_{SA} puis d'une petite Pd_{NP} a été réalisée, pour finalement englober les deux espèces sur le même support. Comme les rayons atomiques des métaux de transition sont plus grands que ceux du carbone, les adatoms métalliques sont généralement situés au-dessus du plan du graphène. Le Pd_{SA} a été adsorbé sur une mono-lacune de carbone. Le SAC est donc modélisé par l'élimination d'un atome de carbone dans le réseau de graphène et l'adsorption ultérieure d'un atome de Pd. En ce qui concerne la Pd_{NP}, un modèle de cluster à 13 atomes est considéré, ce qui est représentatif de catalyseurs de palladium hautement dispersés. Le cluster a été déposé sur la surface contenant le Pd_{SA}, optimisant ainsi l'ensemble du catalyseur supporté, dont la structure finale est présentée sur la **Figure 8**.

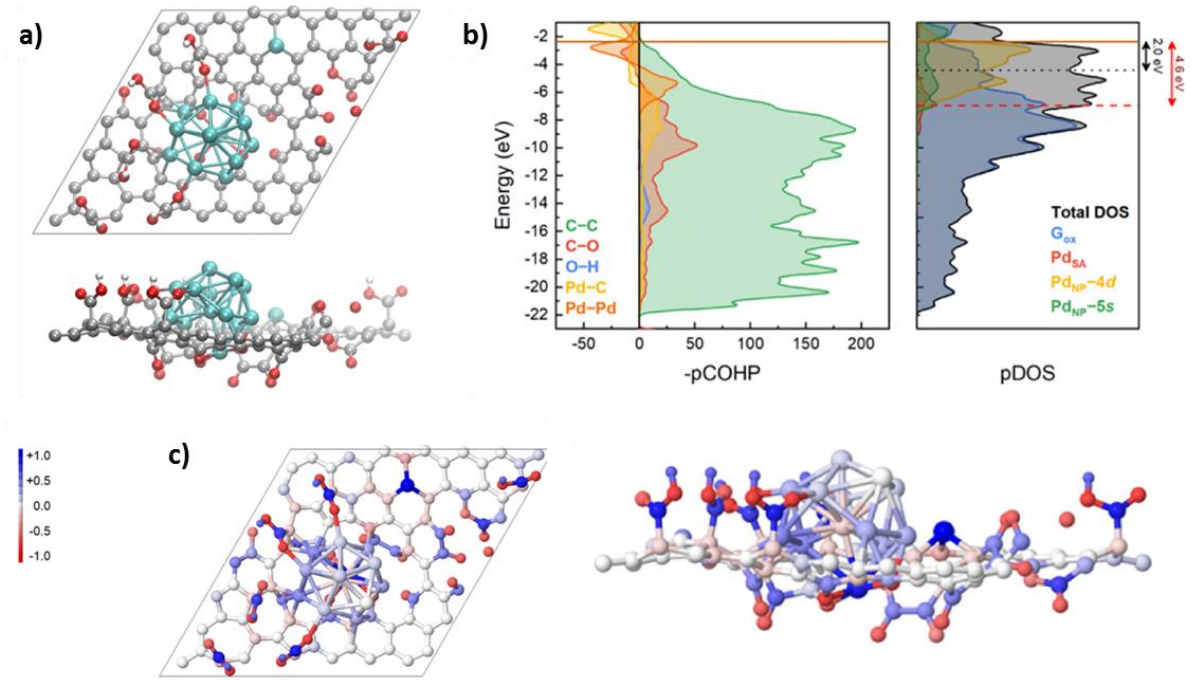
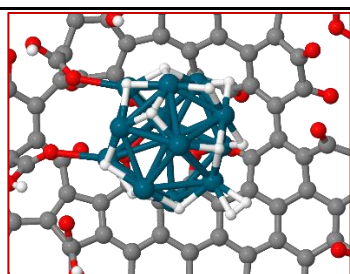
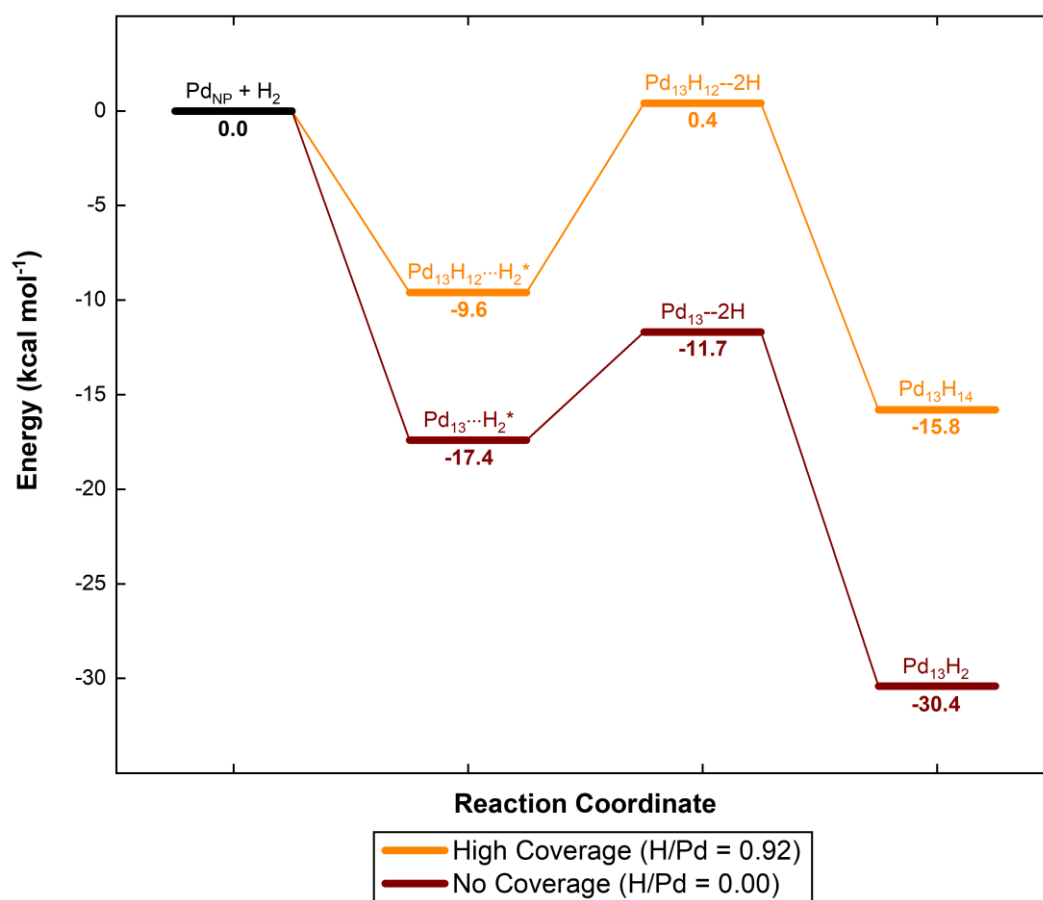


Figure 8 : Caractérisation du catalyseur Pd_{SA} + Pd_{NP}. (a) Vues de dessus et de côté des structures atomistiques. (b) Profils DOS et COHP projetés. (c) Vues de dessus et de côté des charges atomiques projetées de l'AMP. Le centre de la bande d pour les SAs (ligne rouge pointillée) et les NPs (ligne noire pointillée) sont également rapportés.

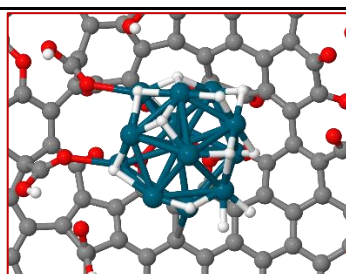
Le centre de la bande *d* du Pd pour le cluster (ligne noire pointillée) et l'atome unique (ligne rouge pointillée) ancré sur le support est calculé à 2,0 et 4,6 eV, respectivement. L'occupation moyenne des électrons de valence de chacun des atomes de palladium dans le cluster Pd₁₃ est de 4d^{9,2} 5s^{0,6}; donc en prenant en compte les 13 atomes, il y a une différence totale de trois électrons de moins par rapport à la valeur attendue. Cela signifie qu'apparemment, le cluster est formellement [Pd₁₃]³⁺. Cependant, parmi tous les atomes de Pd du cluster, celui situé à la base a une occupation électronique plus faible que le reste, rappelant un Pd²⁺ dans un environnement plan carré selon la géométrie optimisée. Donc formellement, le cluster est plus proche de [(Pd₁)²⁺(Pd₁₂)⁺]. Pour le Pd_{SA} ancré dans une lacune, l'occupation moyenne calculée des bandes est [Kr] 4d^{8,8} 5s^{0,2}, subissant un processus d'oxydation (donnant un électron au support de carbone) qui lui fait formellement avoir une charge atomique de +1, corroborée par la couleur bleue intense dans les charges pMPA correspondantes représentées sur la **Figure 8c**. Ces résultats de modélisation sont en accord avec les analyses XPS réalisées sur l'échantillon 1,09%Pd/CNT. Il est intéressant de noter que : a) le support carbone oxygéné présente un caractère métallique ; et b) les charges formelles du Pd_{SA} et de la Pd_{NP} ont été déterminées comme étant [Pd]⁺ et [Pd₁₃]³⁺.

2.3 Étude de modélisation de l'activation de l'hydrogène sur les catalyseurs Pd/CNT

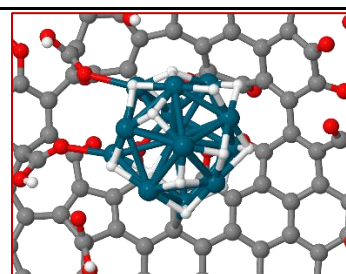
Des calculs DFT ont été effectués pour étudier l'activation de H₂ sur les Pd_{NP} et les Pd_{SA} du modèle développé. Le processus d'hydrogénation du cluster supporté est d'abord présenté, avec la détermination d'un rapport entre les hydrures adsorbés et les atomes métalliques de surface proche de l'unité à température ambiante. Dans le cas des Pd_{NP} sans atome d'hydrogène en surface du Pd (rapport atomique H/Pd = 0), le dihydrogène est fortement coordonné au sommet d'un atome de Pd avec une énergie d'adsorption de -17,4 kcal.mol⁻¹ (voir **Fig. 9**).



$Pd_{13}H_{12} \cdots H_2^*$



$Pd_{13}H_{12} - 2H$



$Pd_{13}H_{14}$

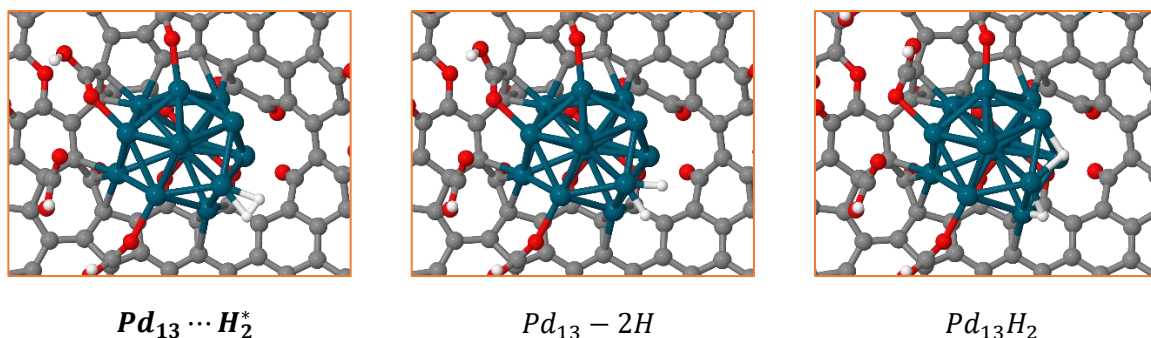


Figure 9 : Energies de réaction calculées (en kcal.mol^{-1}) pour l'activation de H_2 sur les Pd_{NP} en fonction du taux de recouvrement en hydrogène. Les énergies sont référencées par rapport au catalyseur supporté au Pd et à $H_2(g)$. Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

La thermodynamique pour la dissociation de H_2 est très favorable ($-13,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$), en plus d'être cinétiquement accessible (barrière énergétique de $5,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). D'autre part, à fort taux de recouvrement (rapport atomique H/Pd = 0,92),⁸¹ la Pd_{NP} est proche de la saturation en H et la coordination de H_2 est plus faible (énergie d'adsorption de $-9,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, voir **Fig. 9**). La dissociation est toujours thermodynamiquement favorable ($-6,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) bien que cinétiquement, elle soit plus difficile avec une barrière énergétique de $10,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Un rapport hydrogène-métal (H/M) d'environ 1,5/1 a été utilisé pour assurer une saturation complète, de sorte que la stœchiométrie finale s'est avérée être $Pd_{13}H_{20}$, comme illustré sur la **Figure 10a**. Il est important de souligner l'affleurement vers la surface que le cluster métallique a connu par rapport à la situation avant hydrogénation (**Fig. 8**), où la liaison au support était très perceptible. Le Pd_{SA} n'est pas affecté par le processus d'hydrogénation du cluster. Puisque les 20 atomes de H peuvent être interprétés comme 10 molécules de H_2 entièrement dissociées, l'énergie d'hydrogénation du Pd_{13} peut être calculée comme la différence entre $Pd_{13}H_{20}$ et l'énergie de Pd_{13} plus l'énergie de 10 H_2 , obtenant une valeur favorable de $-4,6 \text{ eV}$. Le centre de la bande d pour la Pd_{NP} et le Pd_{SA} (**Fig. 10b**) est calculé à 2,6 et 4,5 eV ; légèrement plus élevé dans le cas de la Pd_{NP} et exactement le même dans le cas du Pd_{SA} par rapport à la situation pré-hydrogénation. En comparant les NPs métalliques nues et hydrogénées, on observe une nette tendance à l'oxydation des atomes de Pd, qui prennent une couleur bleue de plus en plus intense (**Fig. 10c**) dans le cas des atomes de surface et une couleur blanchâtre dans le cas de l'atome de cœur (il faut noter que l'atome de cœur avait une charge atomique légèrement négative). Plus précisément, jusqu'à quatre et un électron ont été transférés aux hydrogènes et au support, respectivement, de sorte que finalement, l'équilibre de charge donne un cluster $[Pd_{13}H_{20}]^+$. A côté

de cela, les atomes d'hydrogène peuvent être considérés comme des hydrures, comme indiqué par leurs colorations rougeâtres (**Fig. 10c**).

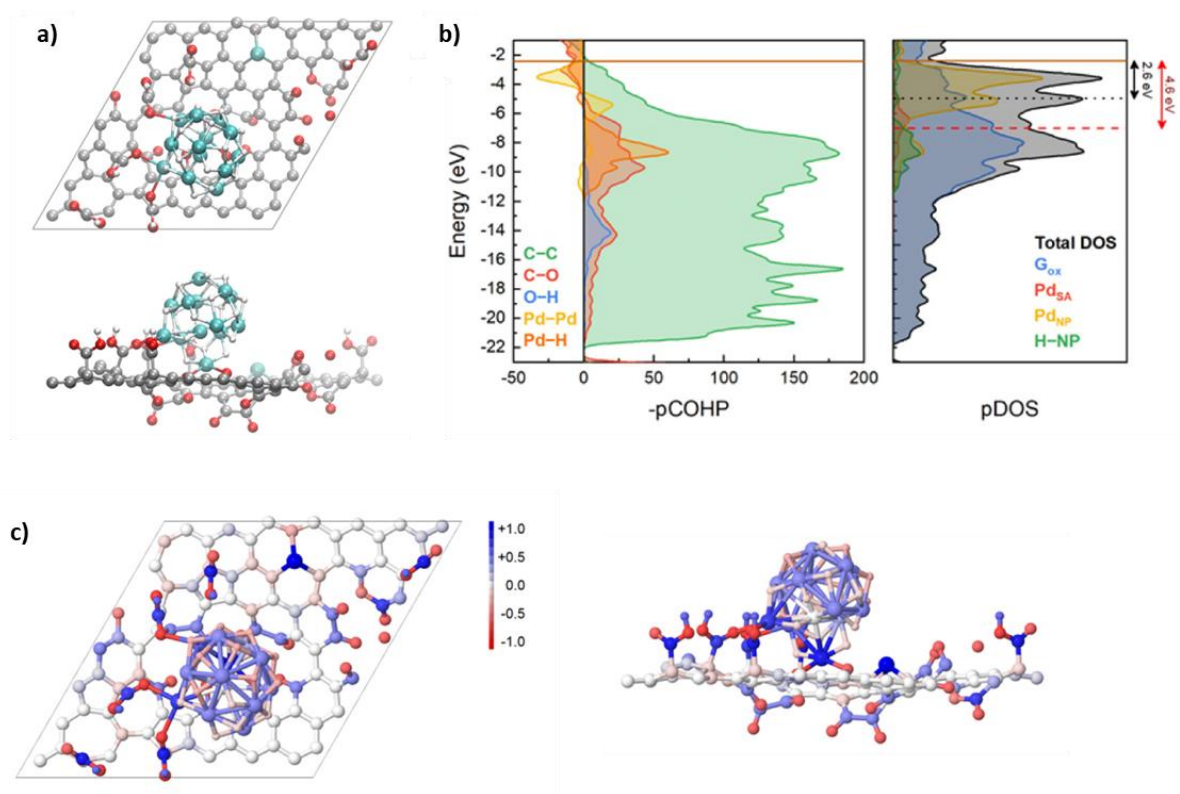
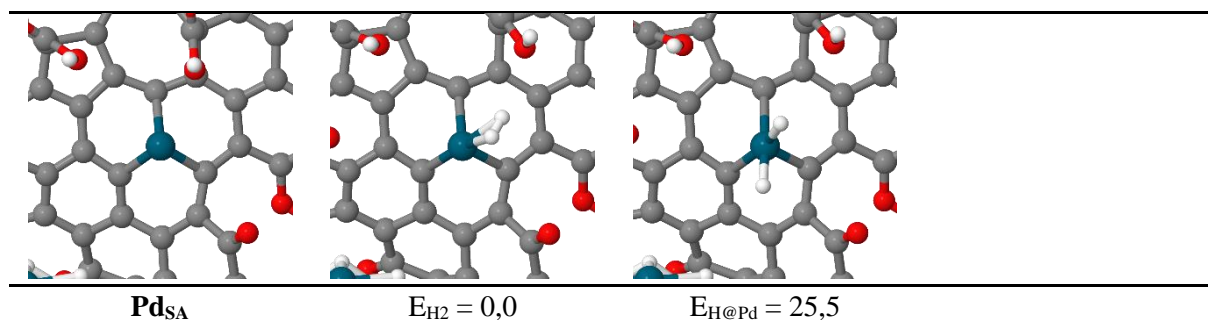


Figure 10 : Caractérisation du cluster complètement hydrogéné Pd₁₃H₂₀. (a) Vues de dessus et de côté des structures atomistiques. (b) Profils DOS et COHP projetés. (c) Vues de dessus et de côté des charges atomiques MPA projetées.

Pour le Pd_{SA}, H₂ peut être facilement adsorbé sur le centre métallique avec une énergie d'adsorption de -10,0 kcal.mol⁻¹. Cependant, les dissociations homolytiques et hétérolytiques de H₂ sont clairement endothermiques (énergies de réaction supérieures à 10,5 kcal.mol⁻¹ par rapport à l'état non dissocié, voir la **Fig. 11**), et n'auront donc pas lieu. Ainsi, la seule façon plausible de former une espèce Pd_{SA}-H devrait être par un mécanisme de spillover d'hydrogène, l'adsorption dissociative de H₂ sur la Pd_{NP} semblant être la première étape de ce processus.



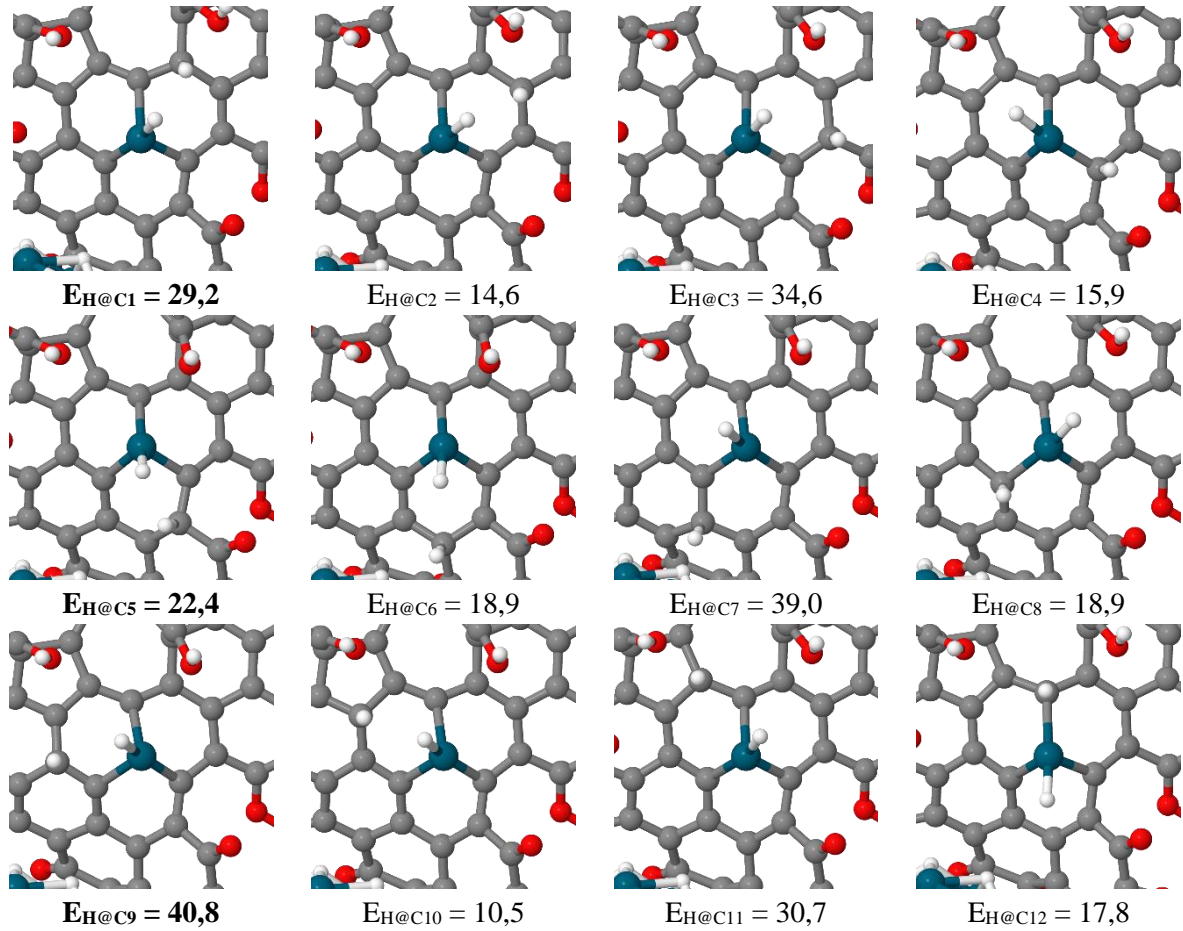


Figure 11 : Energies de réaction calculées (en kcal.mol^{-1}) pour l'adsorption et la dissociation (homolytique et hétérolytique) de H_2 sur le Pd_{SA} . Les énergies sont référencées par rapport à l'état non dissocié. Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

2.4 Études expérimentales et de modélisation du spillover d'hydrogène dans les catalyseurs Pd/CNT, et transfert possible de H entre Pd_{NP} et Pd_{SA}

En ce qui concerne la modélisation du spillover d'hydrogène des Pd_{NP} aux Pd_{SA} , la thermodynamique indique un processus global légèrement favorable entre les espèces de Pd d'environ $-3,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (les atomes de H sujets au spillover et les énergies de réaction correspondantes sont visibles sur la **Fig. 12a**). Par conséquent, la deuxième étape du processus qui correspond à la migration de l'hydrogène de la Pd_{NP} vers le support a été évaluée. Des études précédentes ont montré que le spillover d'une surface métallique vers un support carboné sans défaut est très difficile. Il ne se produirait pas de manière significative dans des conditions normales, étant plutôt endothermique et devant surmonter une barrière importante, proche de l'énergie de désorption des atomes d'hydrogène sur les clusters métalliques.⁸⁵ Cependant, nous l'avons vu, le spillover depuis les NPs métalliques sur un support carboné présentant des défauts ou un support dopé est possible. Afin de sonder la thermodynamique de la réaction sur notre support O-

fonctionnalisé, la migration de l'hydrogène est étudiée en utilisant un motif -COOH comme groupe de transfert pour l'hydrogène. En raison de la géométrie flexible du groupe acide, les atomes d'hydrogène peuvent sauter vers plusieurs atomes de carbone du support. L'énergie de réaction calculée s'est avérée dépendre de la position relative de l'hydrogène par rapport au groupe -COOH, les positions *ortho* et *para* étant énergétiquement favorables (-12,6 et -8,3 kcal.mol⁻¹ respectivement, voir Fig. 12b).

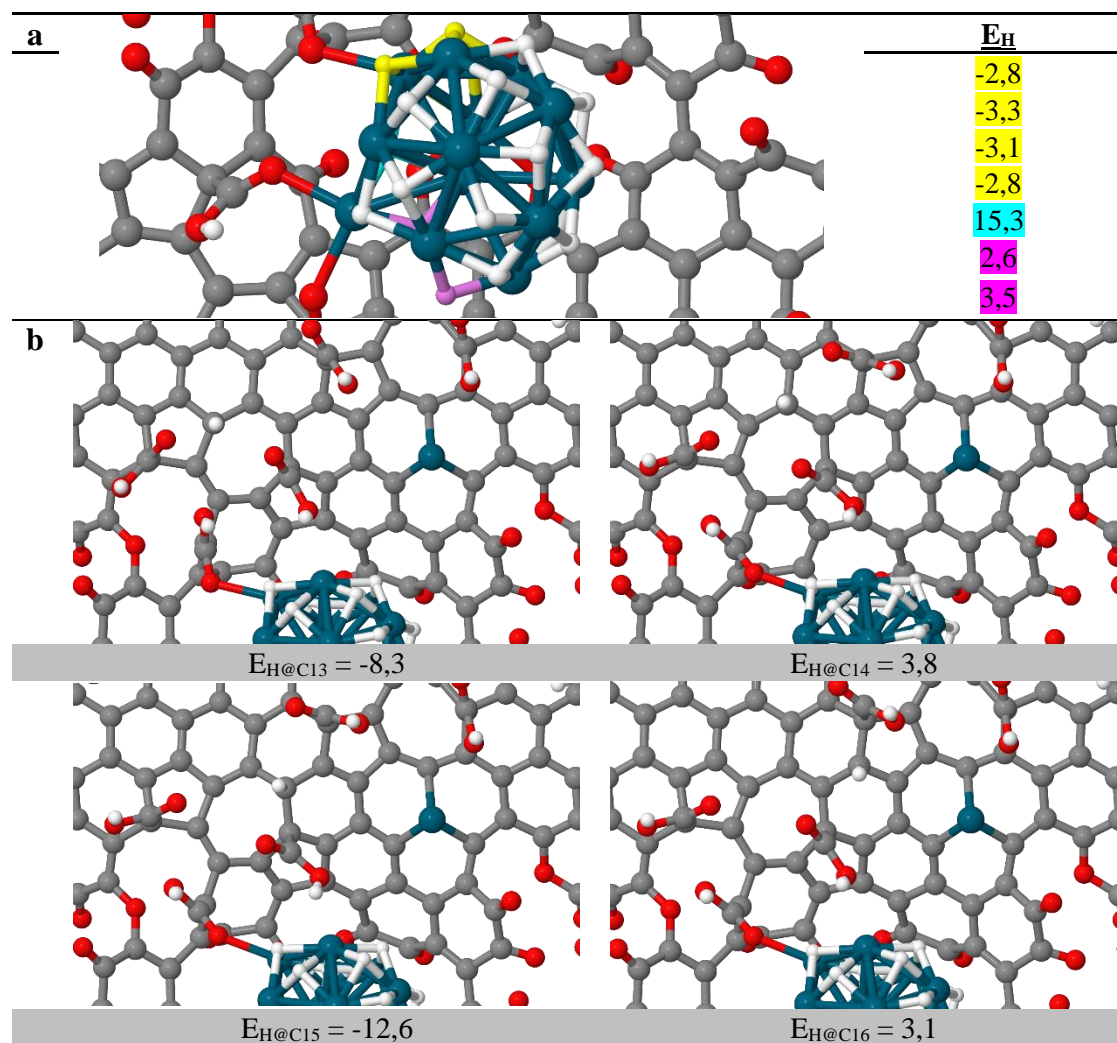


Figure 12 : Energies de réaction calculées (en kcal.mol⁻¹) pour : a) le processus global de transfert de H de Pd_{NP} à Pd_{SA} en fonction des atomes d'hydrogène les plus enclins ; et b) la migration de l'hydrogène de la Pd_{NP} vers le support. Les énergies sont référencées par rapport au système Pd_{NP+SA}. Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

En raison de la fonctionnalisation du support carboné, le modèle de catalyseur présente également des groupes carbonyles dans la structure, situés autour des défauts ponctuels ou des lacunes de décorations. Le processus de spillover d'hydrogène par les groupes carbonyles a également été vérifié par le calcul (Fig. 13). La thermodynamique du saut d'un H de la Pd_{NP}

vers un groupe C=O proche est extrêmement favorable par rapport au groupe -COOH précédemment étudié (énergie de réaction de -40,8 contre -12,6 kcal.mol⁻¹ pour le groupe -COOH), C-OH étant la seule espèce stable (et non CH-O). La réduction de la double liaison carbonyle est achevée au moyen d'un deuxième atome d'hydrogène provenant du spillover, conduisant à la formation de l'espèce CH-OH (l'énergie réactionnelle totale des deux étapes est de -41,4 kcal.mol⁻¹). Cela signifie que les atomes d'hydrogène seront sûrement piégés et ne pourront subir aucun processus de spillover. Par conséquent, les calculs suggèrent la nécessité de groupes carboxyliques pour la migration de l'hydrogène afin d'initier le processus de spillover.

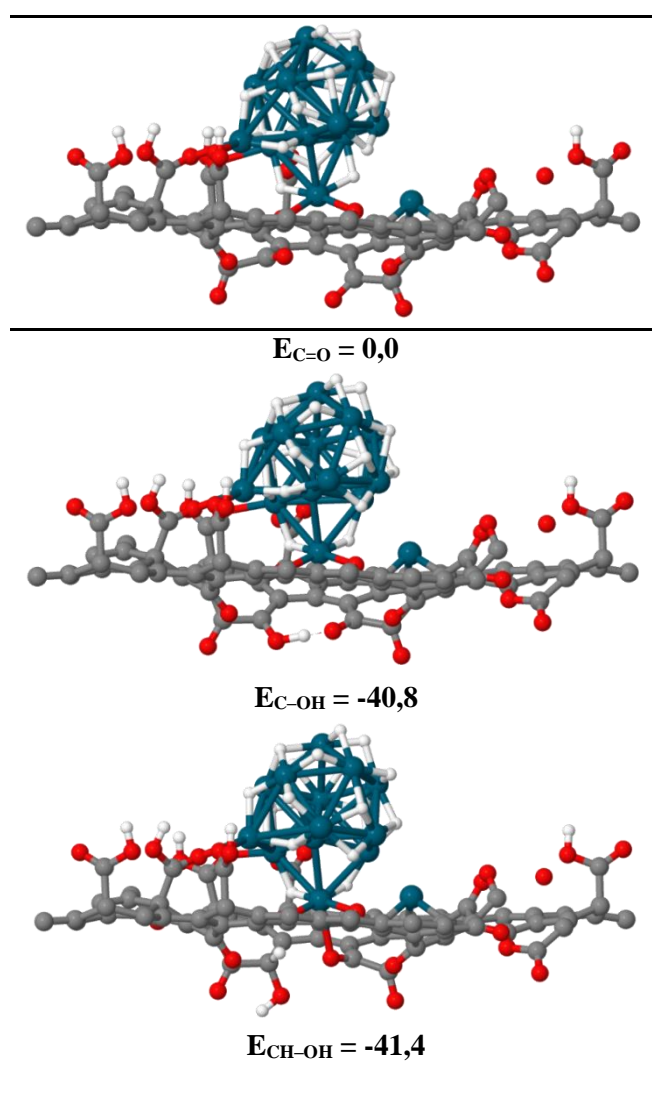


Figure 13 : Energies de réaction calculées (en kcal.mol⁻¹) pour le processus d'hydrogénation du C=O en CH-OH. Les énergies sont référencées par rapport au système Pd_{NP+SA}. Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Le spillover d'hydrogène a également été sondé expérimentalement pour le catalyseur 1,09%Pd/CNT. Il est connu que les espèces H résultant du spillover réagissent facilement dans

des conditions douces avec l'oxyde de tungstène WO_3 (poudre jaune) pour former l'espèce réduite H_xWO_3 bleu foncé.⁸⁶ Les molécules de dihydrogène n'accomplissent la réduction qu'au-dessus de 200 °C.^{87,88} Comme le montrent les photographies de la **Figure 14**, le WO_3 seul présente une couleur inchangée après un traitement sous H_2 pendant 10 minutes à 20 °C. Lorsqu'il est mélangé avec le catalyseur 1,09%Pd/CNT, il en résulte une couleur bleu foncé des espèces de tungstène après un traitement similaire, ce qui démontre que la dissociation de l'hydrogène et le spillover se sont produits sur ce catalyseur. Cette dernière expérience montre que le spillover est possible et l'analyse DFT confirme que la présence de groupes de surface oxygénés est nécessaire pour que la catalyse coopérative entre les Pd_{NP} et les Pd_{SA} se déroule *via* le H-spillover.

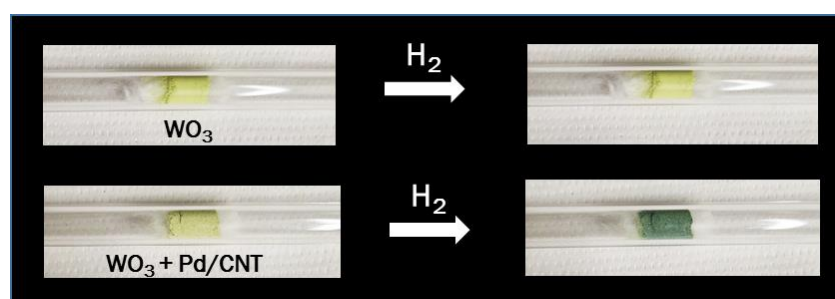


Figure 14 : Photographies d'échantillons réalisés avec 1 g de WO_3 mélangé ou non avec 1 mg de catalyseur 1,09%Pd/CNT, avant (gauche) et après (droite) traitement sous H_2 ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à 20 °C pendant 10 min.

Nous avons également sondé la chimie de surface du catalyseur au Pd par des expériences de désorption programmée en température (**Fig. 15**). Les profils TPD de CO_2 du support CNT et du catalyseur réduit 1,09%Pd/CNT (**Fig. 15a**) montrent qu'une quantité significative de groupes carboxyliques agissent comme sites d'ancrage pour les Pd_{NP} . En effet, le pic étroit à 190 °C est caractéristique d'une décomposition catalytique des groupes de surface, et devrait être associé à la décomposition de l'interface $-\text{COOPd}$ dans le catalyseur (ligand acétate de surface).⁸⁹ Il est important de noter que la TPD a été effectuée sur le catalyseur réduit qui a vu l'air avant les expériences de TPD, il est donc possible que les groupes observés aient été créés lors de l'exposition à l'air de l'échantillon. Aucune différence significative n'est notée sur les profils de désorption du CO (**Fig. 15b**). Pour les profils de désorption de H_2 (**Fig. 15c**), un pic à haute température présent sur le support nu original, augmente significativement pour le catalyseur au Pd. Nous avons attribué ce pic à des fonctionnalités C-H stables, qui devraient être générées grâce au spillover d'hydrogène sur les Pd_{NP} durant l'étape de réduction du catalyseur

à 300 °C pendant 2 heures sous un flux de 20 vol% d'H₂ dans l'argon.⁹⁰ Il semble également que peu de quantités d'H₂ soient libérées dans la gamme de température de 200-600 °C. Nous avons remarqué que de l'eau est également libérée dans la même gamme de température pour le catalyseur au Pd (**Fig. 15d**). Une explication possible à cela pourrait être que certains groupes sont formés grâce au spillover d'hydrogène pendant la réduction du catalyseur (voir **Fig. 13** pour l'hydrogénation du groupe carbonyle), qui peuvent se décomposer pendant la TPD en produisant soit H₂, soit de préférence H₂O. Ainsi, les travaux de modélisation de Froudakis *et coll.* ont montré que l'hydrogène issu du spillover lié aux groupes oxygénés désorbe plus favorablement sous forme d'eau que d'hydrogène moléculaire.¹⁴

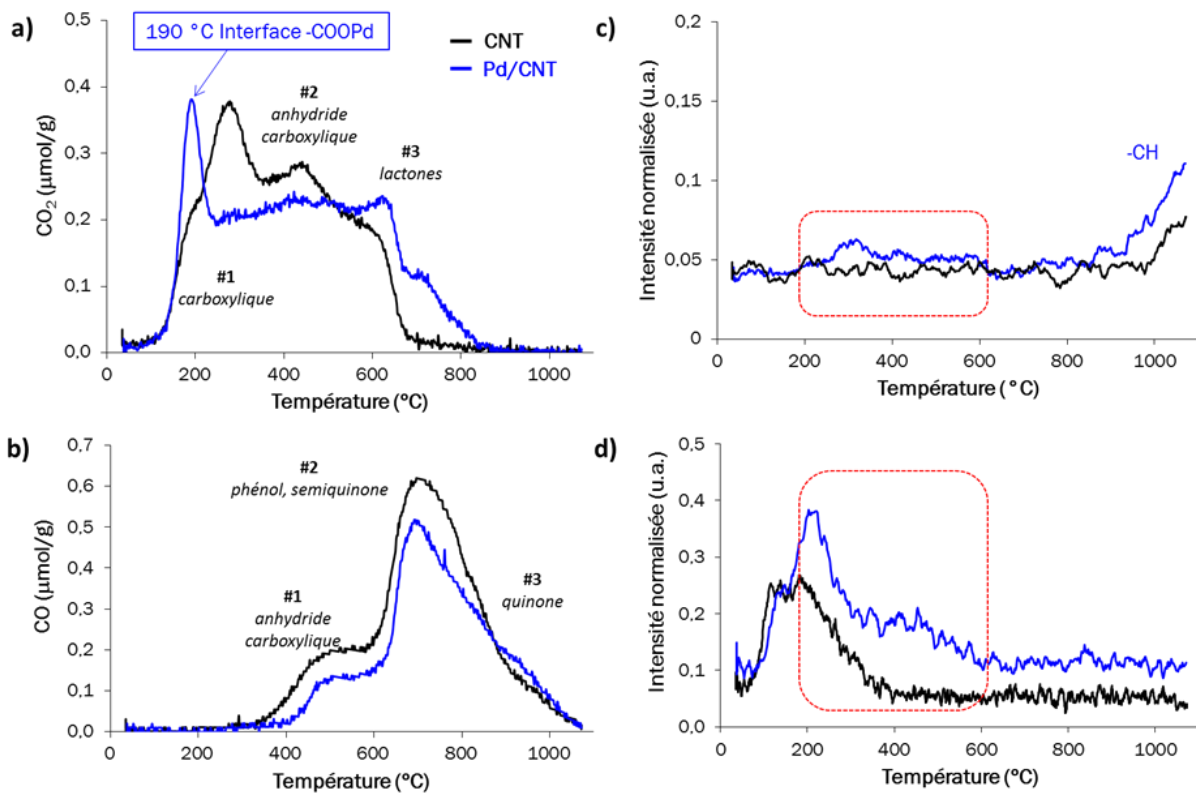


Figure 15 : Profils TPD du support CNT et du catalyseur 1,09%Pd/CNT. (a) CO₂ montrant la disparition de la plupart des groupes carboxyliques de surface après la préparation du catalyseur, et l'apparition d'une interface Pd-OOC-. (b) CO. (c) H₂. (d) H₂O.

Pour suivre le spillover d'hydrogène sur le catalyseur 1,09%Pd/CNT, l'expérience suivante a été réalisée dans l'appareil TPD : d'abord, le catalyseur 1,09%Pd/CNT a été purgé sous He à 120 °C pendant 1 heure pour nettoyer sa surface. L'échantillon a ensuite été réduit à 150 °C pendant 2 h à 5 °C.min⁻¹ sous un flux de 5 % H₂/N₂. Ensuite, le flux de H₂ a été remplacé par de l'He, et l'échantillon a été refroidi à 50 °C sous He. La TPD-MS a finalement été réalisée

(rampe de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 1000 °C) pour quantifier les quantités de H₂, H₂O, CO et CO₂ libérées. La **Figure 16** montre les résultats obtenus et les compare à la TPD réalisée sur le catalyseur réduit 1,09%Pd/CNT, qui a vu l'air. La quantité d'espèces se décomposant en libérant du CO₂ diminue en raison du spillover d'hydrogène (**Fig. 16a**), tandis que les espèces plus stables se décomposant en libérant du CO ne sont pas significativement affectées (**Fig. 16b**). Il a été démontré que le transfert d'hydrogène provenant des NPs de métaux nobles facilite la réduction des espèces d'oxygène de surface sur les matériaux carbonés^{91,92} ou l'oxyde de graphène,⁹³⁻⁹⁵ à des températures relativement basses. Comparée à la réduction par H₂, la réduction par H-spillover peut réduire plus efficacement les groupes d'oxygénés de surface du carbone.⁹¹

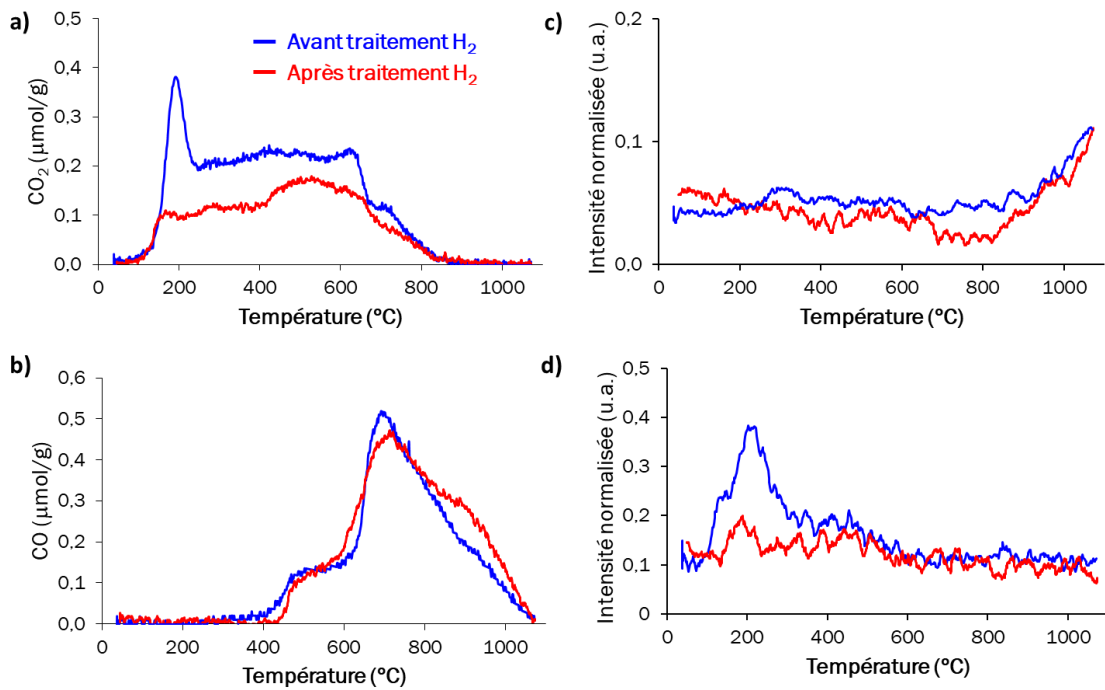


Figure 16 : Profils TPD du catalyseur 1,09%Pd/CNT avant et après traitement par H₂ : (a) CO₂. (b) CO. (c) H₂. (d) H₂O.

Dans le cas des catalyseurs supportés au Pd, la désorption de H₂ à partir des espèces Pd (H₂ absorbé ou chimisorbé) a été rapportée comme se produisant à des températures relativement basses, et typiquement en dessous de 50 °C.^{96,97} Par conséquent, ces pics de désorption ne sont pas visibles sur les **Figures 15c** et **16c**, qui montrent les pics de désorption associés à H₂ provenant du support. La quantité de fonctionnalités C-H stables, ne change pas de manière significative entre les deux expériences. Une diminution significative de la désorption de H₂O (**Fig. 16d**) est remarquée après le traitement au H₂.

2.5 Influence des groupes oxygénés de surface sur le spillover d'hydrogène dans les catalyseurs Pd/CNT

Afin de sonder l'influence possible sur le spillover d'hydrogène du type et de la concentration des groupes oxygénés en surface des CNTs, nous avons préparé à partir de nitrate de Pd quatre catalyseurs 1,2%Pd/CNT différents sur des CNTs présentant différentes quantités de groupes oxygénés de surface. Pour moduler la concentration des groupes oxygénés de surface, les CNTs oxydés ont été traités thermiquement à 400 (CNT₄₀₀), 600 (CNT₆₀₀), 800 (CNT₈₀₀) et 1000 °C (CNT₁₀₀₀). L'influence du traitement thermique à 400 °C sur les profils TPD est montrée sur la **Figure 17**. Ce traitement élimine les groupes carboxyliques et une partie des groupes anhydrides, alors que logiquement les lactones ne sont pas affectées. La légère diminution des groupes phénols au cours du traitement thermique à 400 °C pourrait être liée à d'éventuels réarrangements, comme la réaction de 2 groupes hydroxyles voisins formant des ponts éthers entre les cycles.⁹⁸

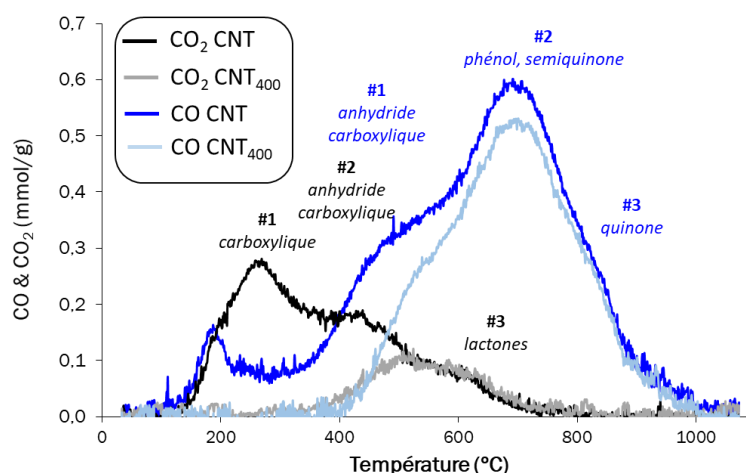
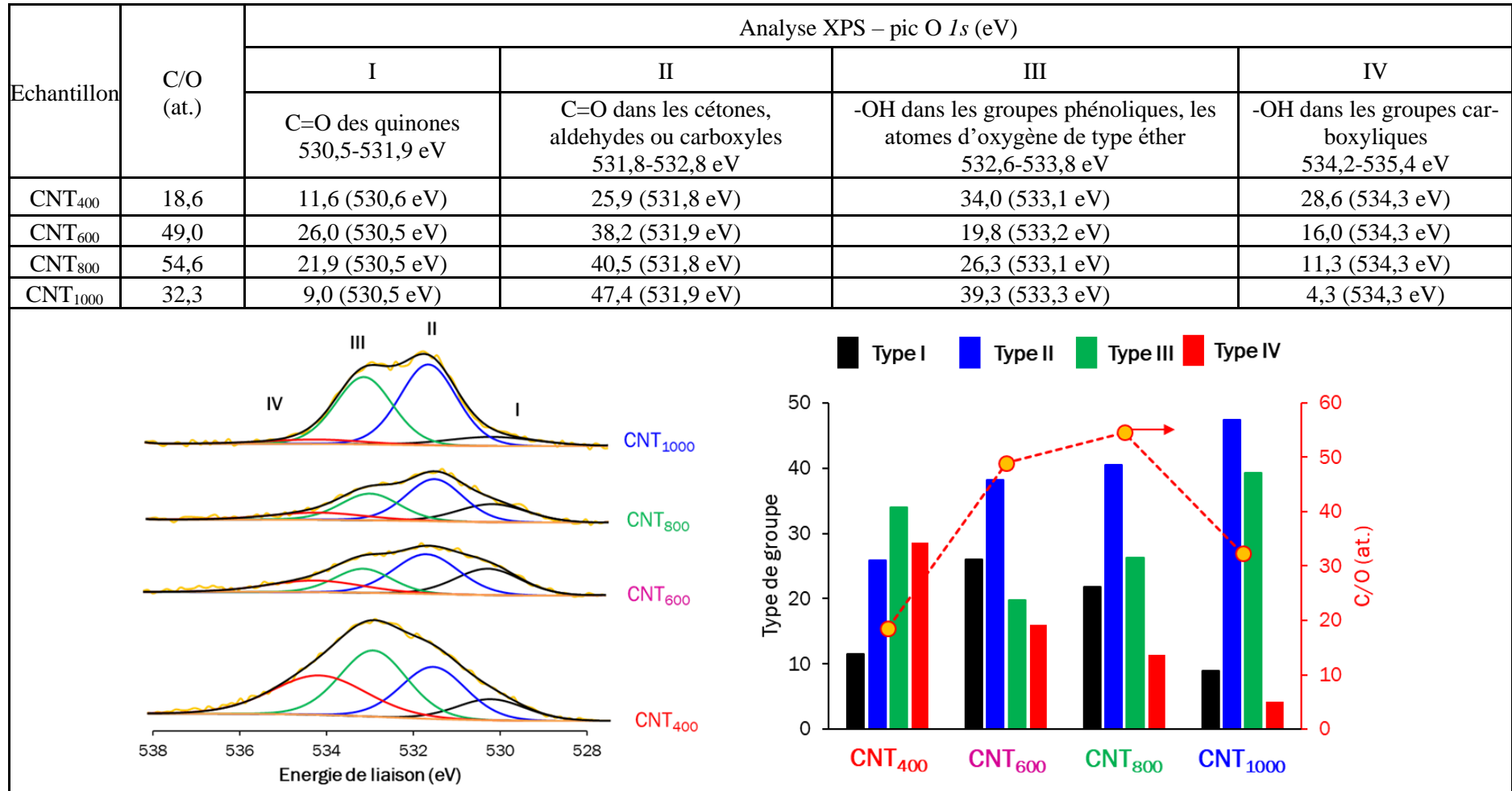


Figure 17 : Profils TPD de CO et CO₂ des échantillons CNT et CNT₄₀₀.

Des analyses XPS ont été réalisées pour sonder la chimie de surface des quatre supports. Pour la région O1s, nous avons utilisé un modèle basé sur quatre composants principaux comme présenté dans le **Tableau 5**.^{72,74,77}

Tableau 5 : Analyses XPS (pic O 1s) des supports en carbone. Les valeurs indiquées correspondent à des % de rapport de surface.



Le pic I (530,5-531,9 eV) est associé à l'oxygène du carbonyle des quinones. Le pic II (531,8-532,8 eV) correspond aux groupes C=O dans les cétones, les aldéhydes ou les carboxyles ; ce pic a parfois aussi été associé à la présence d'atomes d'oxygène dans les groupes hydroxyles.⁷⁷ Le pic III (532,6-533,8 eV) est généralement attribué au phénol et aux atomes d'oxygène non carbonyle (de type éther) dans les esters et les anhydrides. Le pic IV (534,2-535,4 eV) correspond aux atomes d'oxygène des groupes carboxyle, et a également été attribué aux époxydes.⁹⁹ Un cinquième pic à une énergie de liaison plus élevée (536,0-536,5 eV) est généralement attribué à l'eau adsorbée et/ou de l'oxygène adsorbé. Des analyses XPS et TPD sur des CNTs oxydés par HNO₃ ont montré que ce traitement acide non seulement introduit des groupes carboxyle, carbonyle et phénol en surface des CNTs, mais génère également des groupes de type éther entre les couches graphitiques.¹⁰⁰ Comme prévu, par rapport aux CNT₄₀₀, la quantité d'oxygène diminue dans les échantillons chauffés à 600, 800 et 1000 °C. Néanmoins, il faut noter que la quantité d'oxygène dans CNT₁₀₀₀ est plus élevée que dans CNT₆₀₀ et CNT₈₀₀. Cela peut être dû à la réaction de défauts réactifs, formés pendant le traitement thermique à 1000 °C, avec la vapeur d'eau, l'O₂, et/ou le CO₂ de l'atmosphère lors de l'exposition aux conditions ambiantes après le traitement thermique.¹⁰¹⁻¹⁰⁴ En effet, il a été montré que le traitement thermique à haute température des matériaux carbonés induit la décomposition des groupes de surface mais également la reconstruction de la surface du carbone (y compris le carbone amorphe résiduel dans la structure), créant des défauts réactifs tels que des défauts de type Stone-Wales,¹⁰⁵ des boucles¹⁰⁶ ou les lacunes.¹⁰⁷ Le groupe de type IV est particulièrement affecté par le recuit, et les groupes restants devraient être les plus stables (quinones, semiquinones et groupes éther¹⁰⁰). Dans le cas de CNT₁₀₀₀, les groupes qui se forment lors de l'exposition à l'air sont principalement de type II et III. Le **Tableau 6** montre la caractérisation des quatre catalyseurs Pd/CNT₄₀₀, Pd/CNT₆₀₀, Pd/CNT₈₀₀ et Pd/CNT₁₀₀₀.

Tableau 6 : Caractérisation de la série de catalyseurs Pd/CNT.

Catalyseur	Pd (%)	Pd _{NP} (nm)	D (%)	Pd _{SA} /Pd _{NP}	%at _{SA}	%at _{NP}	%at _{surfNP} ^{a)}	%spillover ^{b)}
Pd/CNT ₁₀₀₀	0,69	4,9	25,7	3	0,001	84,5	17,7	0
Pd/CNT ₈₀₀	0,86	5,3	24,0	4	0,004	93	20,6	33,12
Pd/CNT ₆₀₀	1,07	3,5	33,8	6	0,07	90,4	36,1	70,34
Pd/CNT ₄₀₀	1,12	2,5	44,5	5	0,7	99,3	49,5	79,89
Pd/CNT	1,09	1,5	67	3	2	98	71,6	100

^{a)} Normalisé à la charge de Pd. ^{b)} Issu de la Figure 21b.

Les analyses ICP montrent que la charge en Pd diminue lorsque la température du traitement thermique des CNTs augmente de 1,12 % pour Pd/CNT₄₀₀ à 0,69 % pour Pd/CNT₁₀₀₀. Ceci peut être lié à une diminution de la concentration des groupes oxygénés de surface qui agissent comme centre de nucléation pour le dépôt de Pd pendant la procédure d'imprégnation. Certaines grosses Pd_{NP} sont visibles en MET à faible grossissement pour les échantillons Pd/CNT₆₀₀, Pd/CNT₈₀₀ et dans une moindre mesure sur Pd/CNT₁₀₀₀ (voir **Fig. 18**).

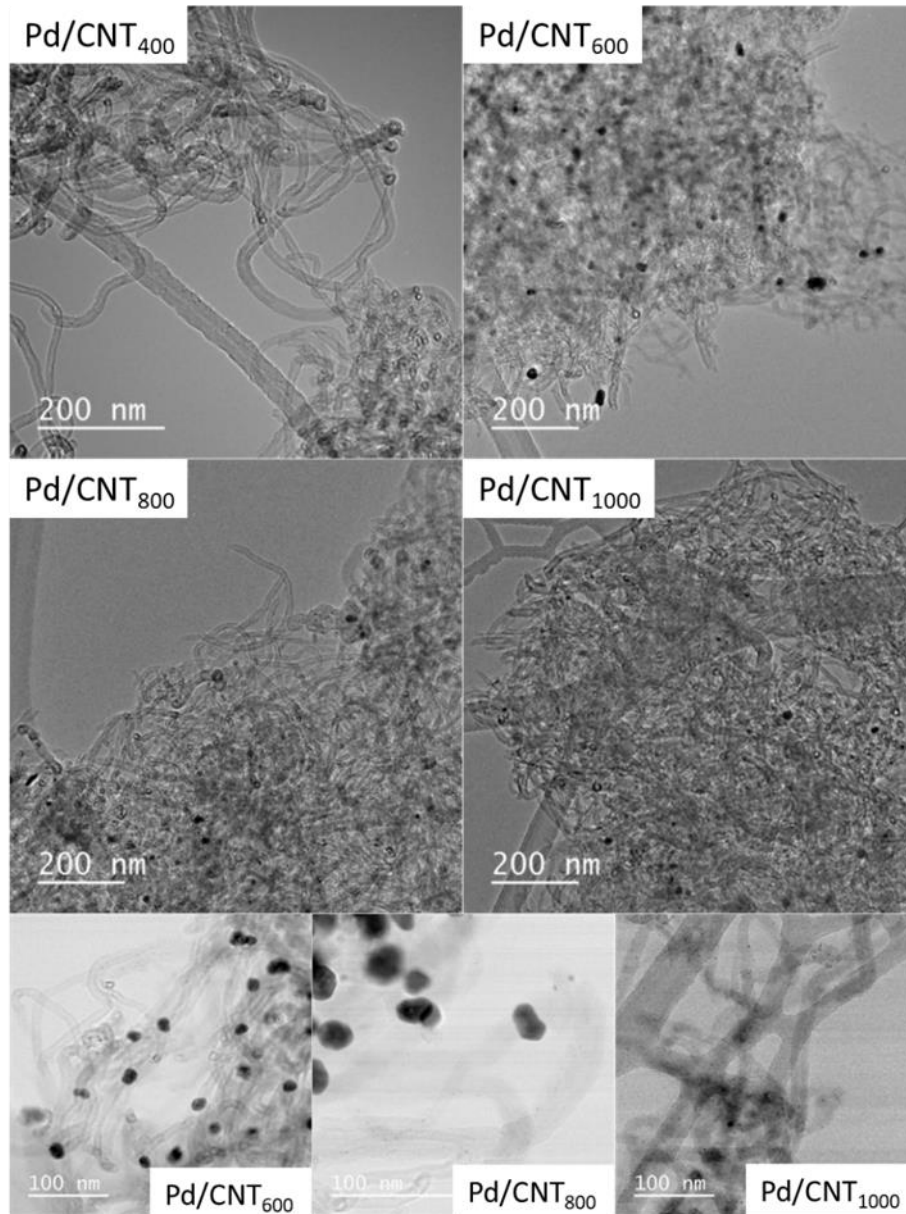


Figure 18 : Micrographies MET des échantillons Pd/CNT₄₀₀, Pd/CNT₆₀₀, Pd/CNT₈₀₀ et Pd/CNT₁₀₀₀.

La **Figure 19** montre des micrographies HAADF-STEM représentatives des quatre catalyseurs. Les distributions de taille de particules (à partir des micrographies HAADF-STEM) pour la série de catalyseurs en fonction du nombre total de particules et du nombre total d'atomes sont présentées sur la **Figure 20**.

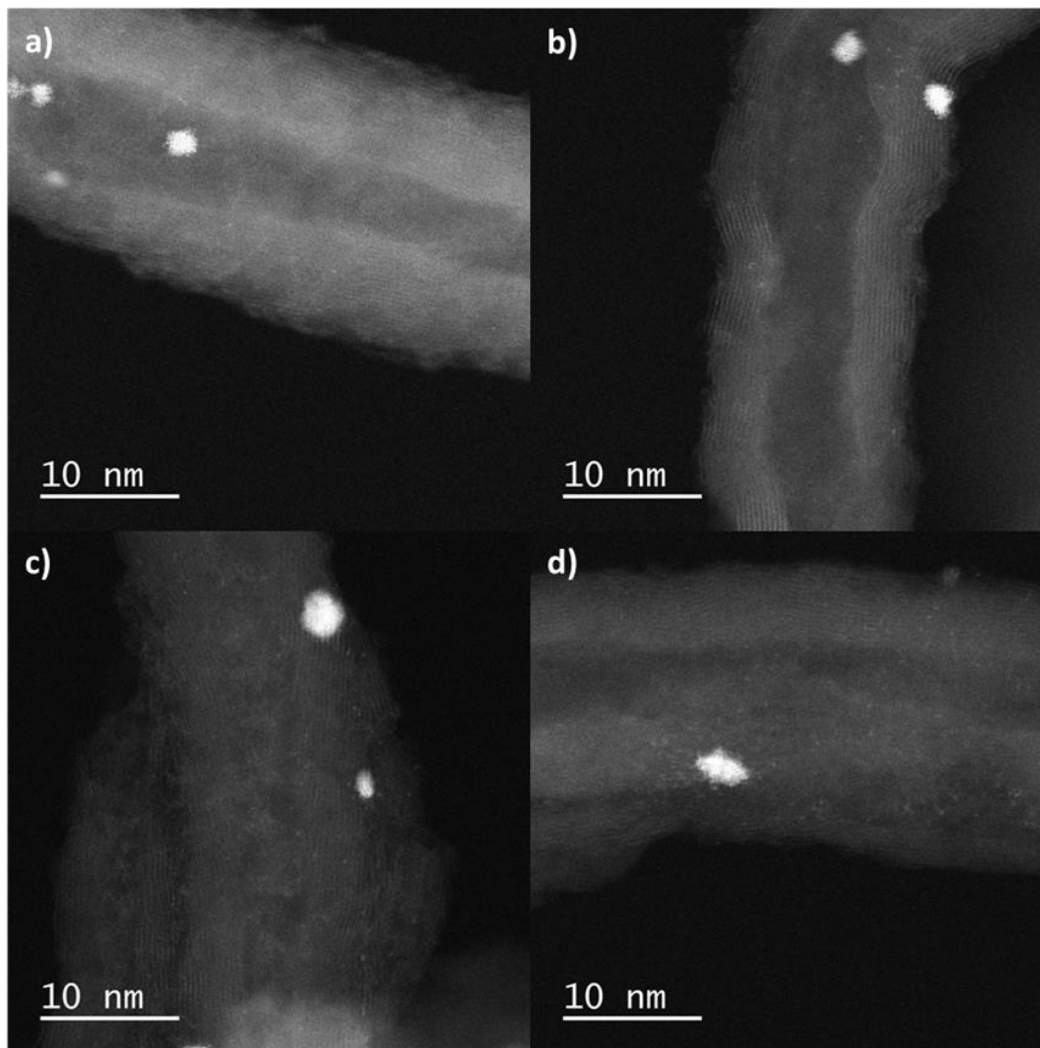


Figure 19 : Micrographies HAADF-STEM de : (a) Pd/CNT₄₀₀ ; (b) Pd/CNT₆₀₀ ; (c) Pd/CNT₈₀₀ et (d) Pd/CNT₁₀₀₀. Barre d'échelle = 10 nm.

La taille des Pd_{NP} augmente de 2,5 nm pour Pd/CNT₄₀₀ à 5,3 nm pour Pd/CNT₈₀₀. Ceci peut être une conséquence d'une meilleure diffusion des atomes de Pd sur les supports défonctionnalisés. La taille moyenne des Pd_{NP} de l'échantillon Pd/CNT₁₀₀₀ est légèrement plus faible que celle de Pd/CNT₈₀₀. Le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} n'est pas significativement affecté par le recuit. Cela pourrait être le résultat de la création de sites stabilisants pour les Pd_{SA} pendant le traitement thermique, tels que des lacunes de carbone.

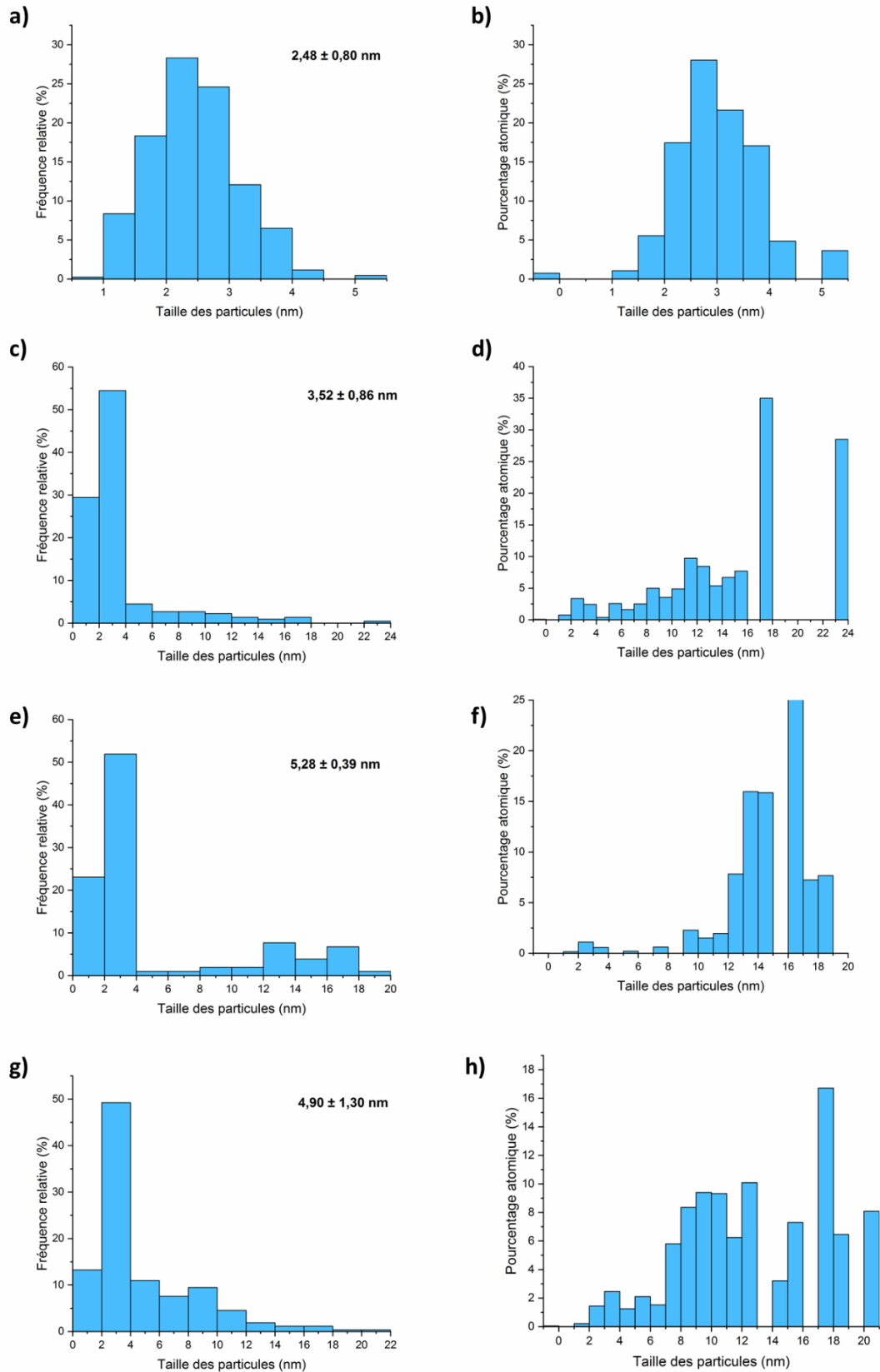


Figure 20 : Distribution de taille de particules (à partir de micrographies HAADF-STEM/HAADF-STEM) pour la série de catalyseurs en fonction du nombre total de particules (a,c,e,g) et du nombre total d'atomes (b,d,f,h).

Les quatre catalyseurs ont également été caractérisés par XPS pour sonder le rapport C/O, le type de groupes oxygénés de surface et l'état d'oxydation du métal. Pour la région O *1s* présenté dans le **Tableau 7**, nous avons utilisé le même modèle que dans le **Tableau 5**, basé sur quatre composants principaux. Tout d'abord, nous pouvons remarquer qu'une ré-oxydation de la surface s'est produite pour les échantillons pendant la préparation du catalyseur, puisque Pd/CNT₆₀₀, Pd/CNT₈₀₀ et Pd/CNT₁₀₀₀ présentent tous une concentration plus élevée en oxygène par rapport aux supports nus.

Un tel phénomène a déjà été rapporté par notre équipe lors de la préparation de catalyseurs sur support carbone à partir de sels de nitrate.¹⁰⁸ En effet, lors de la décomposition des sels de nitrate métallique sous atmosphère inerte durant la calcination du catalyseur, de la vapeur d'eau et divers oxydes d'azote (NO, NO₂, N₂O₄ et N₂O₅) sont produits. Ainsi, des groupes de surface oxygénés peuvent être créés par oxydation (éventuellement catalysée) avec des oxydes d'azote. Les échantillons Pd/CNT₈₀₀ et Pd/CNT₁₀₀₀ présentent le pourcentage le plus faible de groupes carboxyliques (Type IV, < 0,4 at. %) qui ont été identifiés comme importants pour le H-spillover à partir de nos analyses DFT. De plus, l'échantillon Pd/CNT₁₀₀₀ est toujours l'échantillon qui présente la plus faible concentration en groupes oxygénés de surface.

Les spectres XPS déconvolués pour le Pd *3d* (**Tableau 8**) présentent deux paires de doublets, attribués aux espèces Pd⁽⁰⁾ et Pd^{δ+}. Les énergies de liaison de l'élément métallique sont légèrement inférieures à celles de l'échantillon Pd/CNT (335,7 eV), ce qui peut provenir de la plus grande taille des particules de Pd_{NP} dans cette série, qui sont moins sensibles au transfert de charge avec le support. La contribution plus élevée de la composante Pd⁽⁰⁾ dans les échantillons Pd/CNT₈₀₀ et Pd/CNT₁₀₀₀ peut être provisoirement attribuée à la présence de Pd_{NP} plus grosses dans ces deux échantillons. Tous les échantillons présentent du Pd⁽⁰⁾ qui est nécessaire pour le transfert d'hydrogène.

Tableau 7 : Analyses XPS (pic O 1s) des quatre échantillons Pd/CNT. Les valeurs indiquées correspondent au rapport de surface.

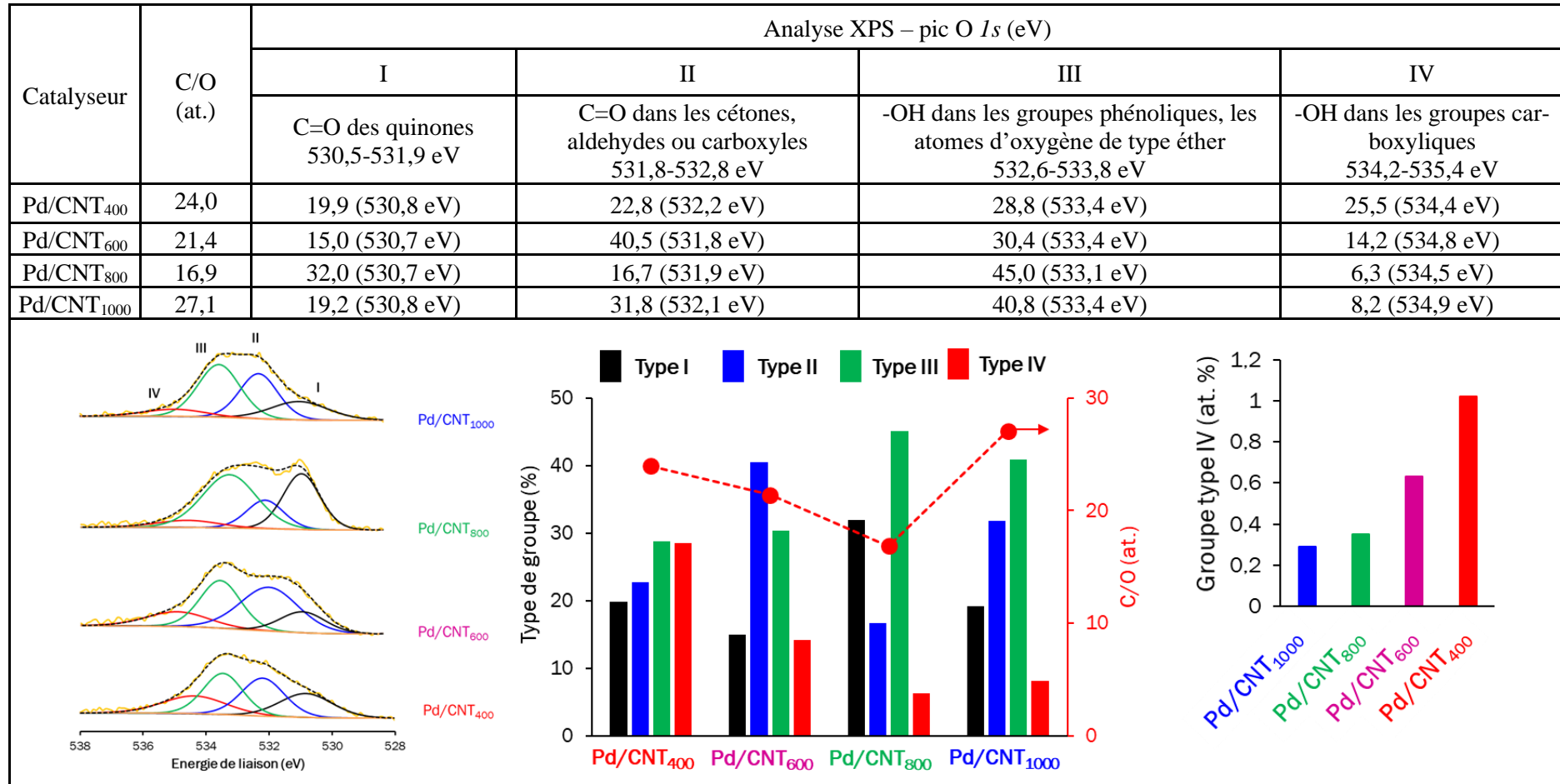


Tableau 8 : Analyses XPS (pic Pd 3d) des quatre échantillons Pd/CNT. Les valeurs indiquées correspondent au rapport de surface.

Catalyseur	Pd (at.)	Analyse XPS – pic Pd 3d (eV)	
		Pd ⁰	Pd ²⁺
Pd/CNT ₄₀₀	0,16	47,0 (335,4 eV)	53,0 (337,1 eV)
Pd/CNT ₆₀₀	0,12	42,0 (335,6 eV)	58,0 (337,3 eV)
Pd/CNT ₈₀₀	0,13	53,0 (335,6 eV)	47,0 (337,6 eV)
Pd/CNT ₁₀₀₀	0,13	53,5 (335,5 eV)	46,5 (337,3 eV)

Le spillover d'hydrogène a été sondé expérimentalement pour la série de catalyseurs (y compris l'échantillon 1,09 Pd/CNT) en utilisant le test de réduction de WO₃ effectué à 20 °C pendant 5 min. Les résultats de ces tests sont présentés sur la **Figure 21a**. Afin de quantifier les résultats obtenus, nous avons effectué des analyses par spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis sur les poudres obtenues (**Fig. 21b**). Les valeurs obtenues par spectroscopie (**Fig. 22**, barres noires) ont d'abord été normalisées par rapport à la quantité totale de Pd, et les données finales obtenues ont été normalisées en donnant 100 % à la valeur la plus élevée, obtenue pour l'échantillon Pd/CNT, et 0 % pour le Pd/CNT₁₀₀₀, pour lequel aucun changement de couleur n'est remarqué (**Fig. 22**, barres rouges). La même procédure a été suivie pour la normalisation à la quantité totale de Pd présente en surface des Pd_{NP} (**Fig. 22**, barres bleues).

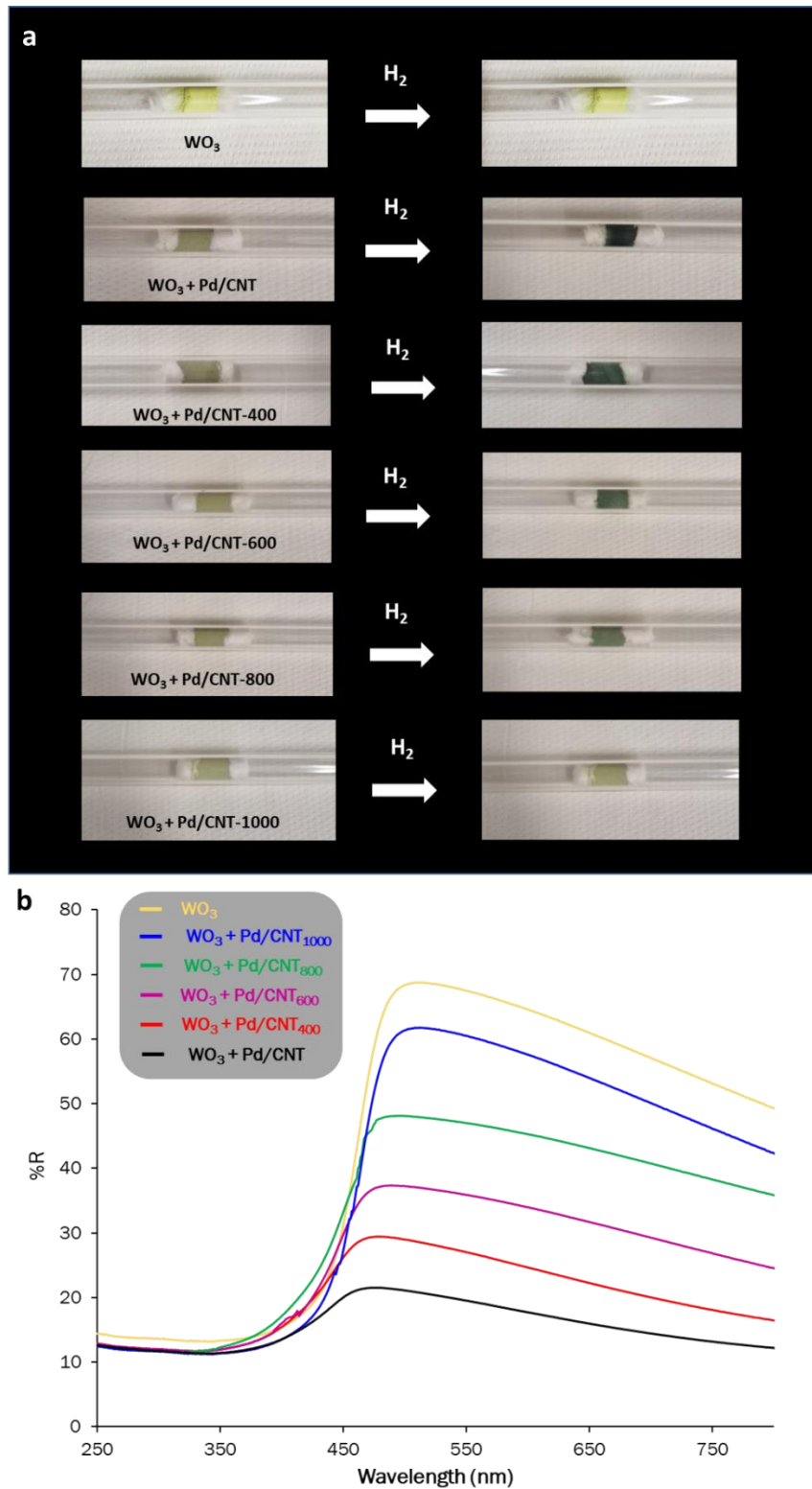


Figure 21 : (a) Photographies d'échantillons réalisés avec 1 g de WO_3 mélangé ou non à 5 mg de catalyseurs Pd/CNT avant (à gauche) et après (à droite) traitement par H_2 ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à 20°C pendant 5 min. (b) Spectres UV-vis des poudres obtenues.

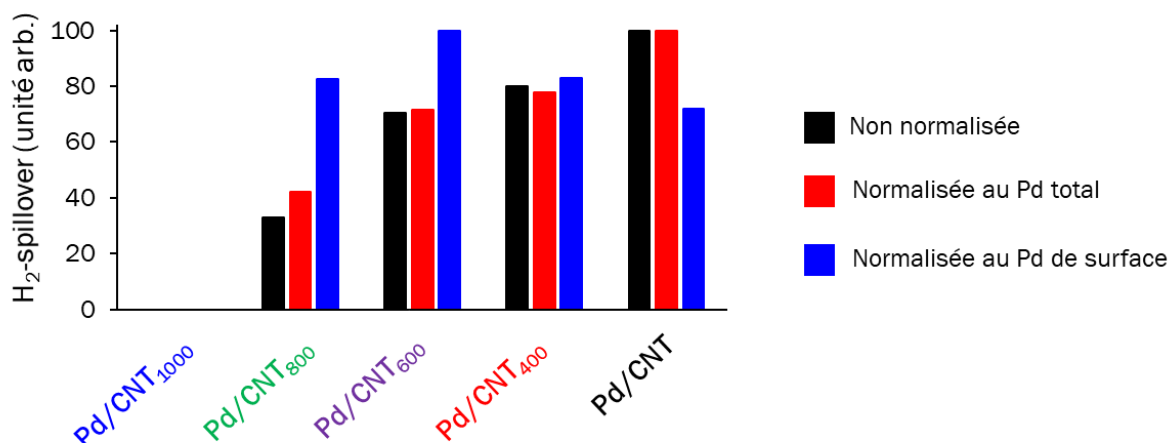


Figure 22 : Quantification du spillover d'hydrogène sur les catalyseurs Pd/CNT.

La tendance générale observée est une diminution du spillover pour les échantillons traités à haute température. Cette diminution commence à être significative pour l'échantillon Pd/CNT₈₀₀ et une absence totale de spillover est observée sur Pd/CNT₁₀₀₀. L'évolution du spillover d'hydrogène normalisé aux atomes de Pd de surface (**Fig. 22**, barres bleues) est difficile à rationaliser puisque la taille des particules pourrait affecter la chaleur d'adsorption de H₂ (qui augmente significativement en dessous de 3 nm),¹⁰⁹ la formation d'une phase β -hydrure¹¹⁰ ou le taux de recouvrement en H¹¹¹ de la surface de Pd. Cependant, même en tenant compte de cette normalisation, une diminution du spillover est remarquée sur l'échantillon Pd/CNT₈₀₀ par rapport à Pd/CNT₆₀₀.

Pour suivre le spillover d'hydrogène sur la série de catalyseurs, la même expérience que pour le catalyseur 1,09%Pd/CNT a été réalisée (purge à l'He à 120 °C, réduction à 150 °C sous H₂/N₂, refroidissement sous He à 50 °C). La **Figure 23** montre les résultats obtenus. Aucune différence significative n'est remarquée pour les profils CO₂-TPD (**Fig. 23a**). Des groupes carboxyliques et anhydrides résiduels sont détectés sur les quatre échantillons. L'échantillon Pd/CNT₄₀₀ contient encore des quantités significatives de groupes lactones, qui ont été proposés pour être impliqués dans le spillover d'hydrogène.⁴⁷ Les groupes lactones diminuent significativement pour les échantillons Pd/CNT₆₀₀ et Pd/CNT₈₀₀. La diminution du spillover d'hydrogène pour Pd/CNT₈₀₀ et sa disparition complète pour Pd/CNT₁₀₀₀ ne peuvent pas être rationalisées à partir des profils CO₂-TPD uniquement. Des différences significatives entre les échantillons Pd/CNT₈₀₀ et Pd/CNT₁₀₀₀ et les autres échantillons sont visibles sur les profils CO-TPD (**Fig. 23b**).

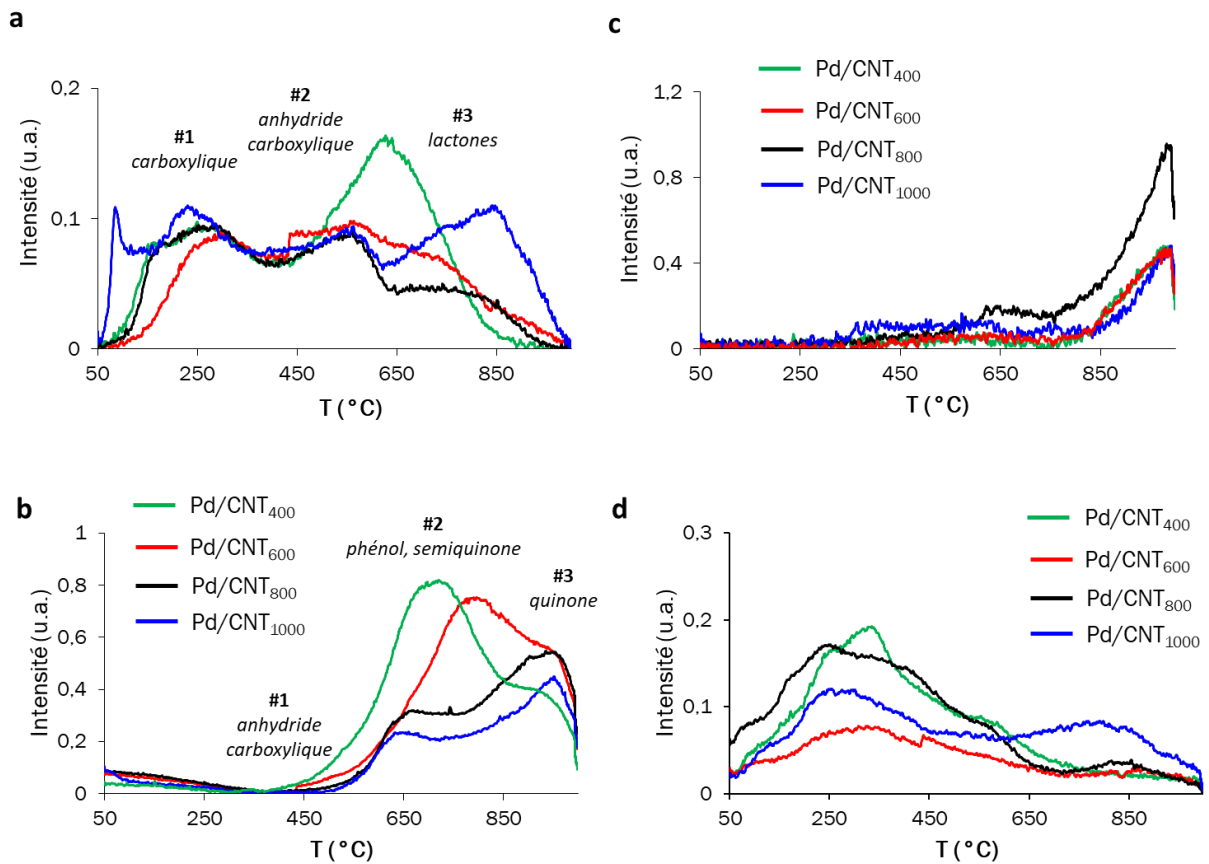


Figure 23 : Profils TPD de la série de catalyseurs après traitement à l'hydrogène. (a) CO_2 . (b) CO . (c) H_2 . (d) H_2O .

En particulier, le pic centré à 700-800 °C qui correspondait aux groupes phénol/semi-quinone a significativement diminué dans les échantillons Pd/CNT₈₀₀ et Pd/CNT₁₀₀₀. Il semble donc que la présence de groupes résiduels de type carboxylique ne soit pas suffisante pour assurer le spillover d'hydrogène. Nos calculs DFT ayant montré que les groupes carbonyles se comportent plutôt comme des pièges pour les espèces d'hydrogène, nous proposons que ce sont les groupes phénols qui, en combinaison avec les groupes carboxyliques et peut-être les groupes lactones, facilitent le spillover d'hydrogène sur les supports carbonés. Les profils H_2 -TPD des échantillons Pd/CNT₄₀₀, Pd/CNT₆₀₀ et Pd/CNT₁₀₀₀ (**Fig. 23c**) sont relativement similaires. L'échantillon Pd/CNT₈₀₀ montre une plus grande quantité de fonctions -CH qui pourraient avoir été créées pendant la réduction de ce catalyseur ou pendant l'expérience sous H_2 . Les profils H_2O -TPD sont relativement similaires pour les quatre échantillons (**Fig. 23d**). Il est intéressant de noter que l'eau se dégage à des températures relativement basses, et nous devons considérer qu'une partie de l'eau peut servir de navette pour les espèces H pendant le spillover d'hydrogène.¹¹² Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué le test de réduction de WO_3 à 20 °C avec l'échantillon Pd/CNT₁₀₀₀ qui ne permet pas le spillover d'hydrogène (**Fig. 17**), mais en

présence de vapeur d'eau. Le résultat de cette expérience est présenté sur la **Figure 24**. Il est clair que la présence de vapeur d'eau a favorisé le spillover d'hydrogène.

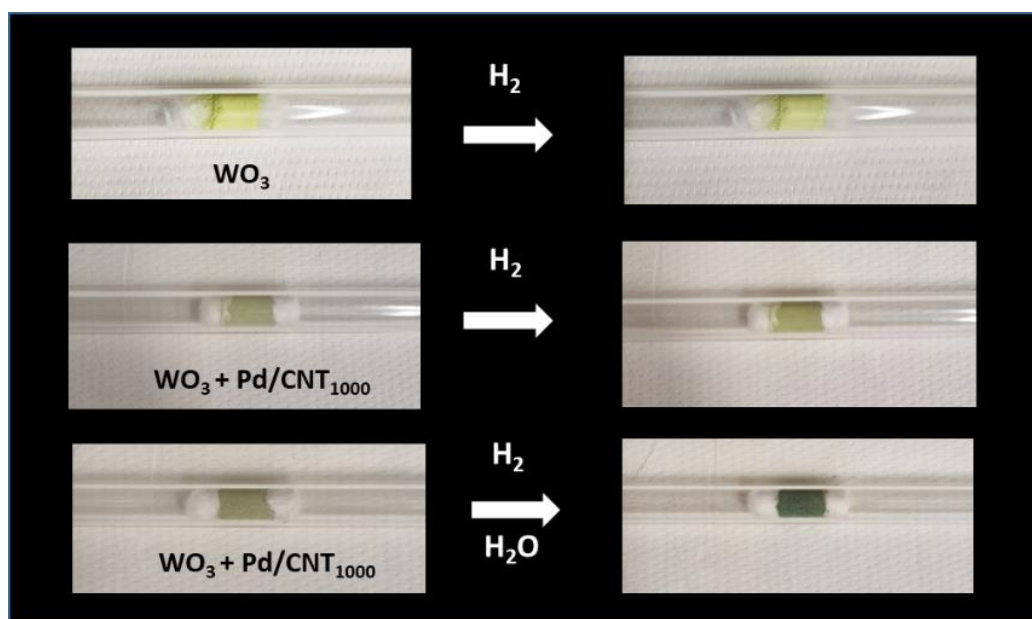


Figure 24 : Photographies d'échantillons préparés avec 1 g de WO_3 mélangé ou non avec 5 mg de catalyseurs Pd/CNT_{1000} avant (à gauche) et après (à droite) traitement avec H_2 ($10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à 20°C pendant 5 min ou avec H_2 ($10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et vapeur d'eau (le flux de H_2 bullait dans H_2O à 20°C) à 20°C pendant 5 min.

Enfin, la spectroscopie photoélectronique à rayons X sous pression quasi ambiante a également été réalisée pour suivre le spillover d'hydrogène sur l'échantillon Pd/CNT_{400} . Les expériences ont été réalisées par le Dr. Paul Dietrich de SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Berlin, Allemagne). Tout d'abord, les spectres XPS ont été enregistrés sous vide à température ambiante (expérience nommée "0"), puis des ensembles de données individuelles pour les spectres $O 1s$ et $Pd 3d$ sous 1 mbar H_2 à température ambiante ont été pris l'un après l'autre pendant plus de 2 heures (5 expériences nommées "1" à "5"). La **Figure 25** montre l'évolution des spectres à haute résolution $Pd 3d$ et $O 1s$. On peut noter certaines modifications des spectres du $Pd 3d$ et de l' $O 1s$ lors de l'introduction de H_2 et également pendant le temps lors du traitement sous H_2 . Nous avons spécifiquement suivi le rapport $Pd^{(0)}/Pd^{\delta+}$ ainsi que le pourcentage des différents types d'espèces oxygénées (I à IV) ; et présentons l'évolution de ces caractéristiques sur la **Figure 26**. Le rapport $Pd^{(0)}/Pd^{\delta+}$ augmente lors de l'introduction de H_2 et montre ensuite des fluctuations dans le temps (**Fig. 26a**).

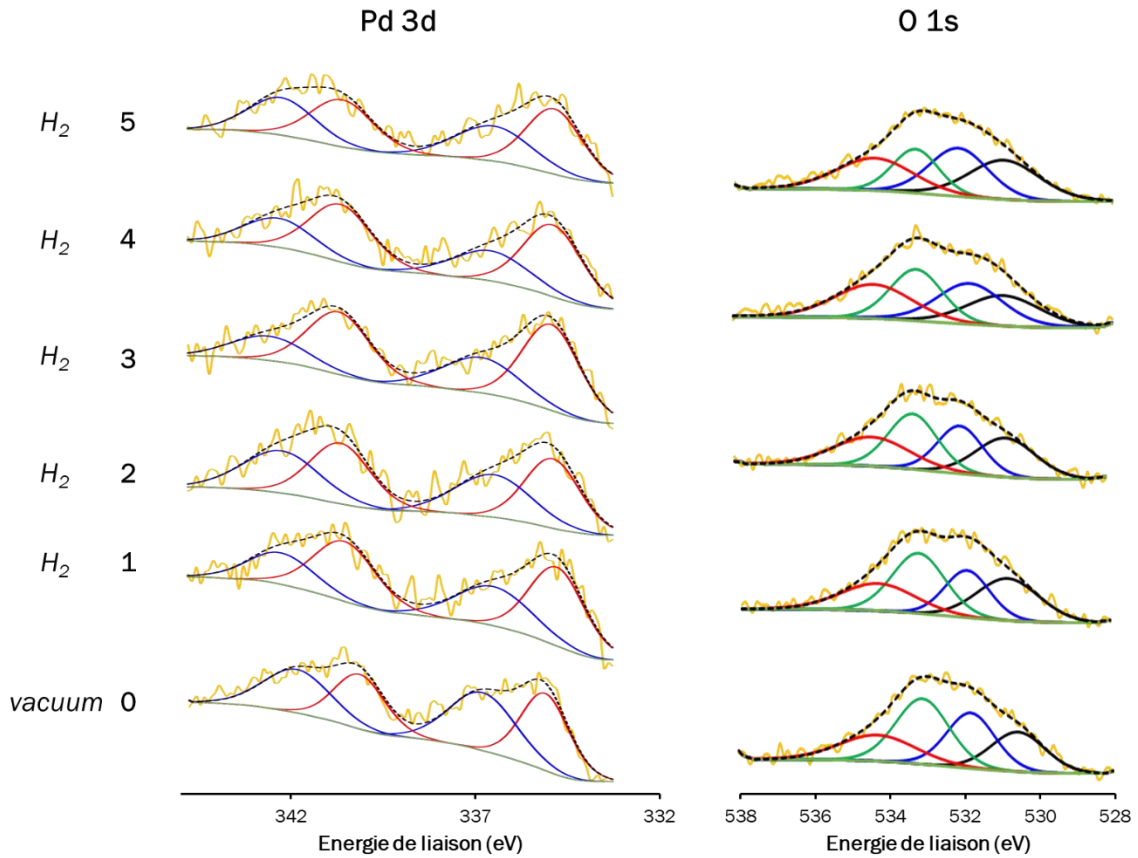


Figure 25 : Évolution des spectres XPS haute résolution de Pd 3d et O 1s de Pd/CNT₄₀₀ sous H₂.

Les concentrations relatives des différents types d'espèces oxygénées montrent également des fluctuations lors de l'introduction d'H₂ et ensuite au cours du temps (**Fig. 26b**). Lors de l'introduction d'H₂, la concentration relative des groupes de type II et III augmente alors que celle des groupes de type I et IV diminue. Puis, au fil du temps, on observe une tendance à la diminution de la concentration des groupes de type III alors que celle des groupes de type IV augmente (**Fig. 26c**). Ces résultats montrent que des modifications de surface se produisent durant le spillover d'hydrogène, et ce même à température ambiante, qui affectent à la fois la surface du palladium et celle du support.

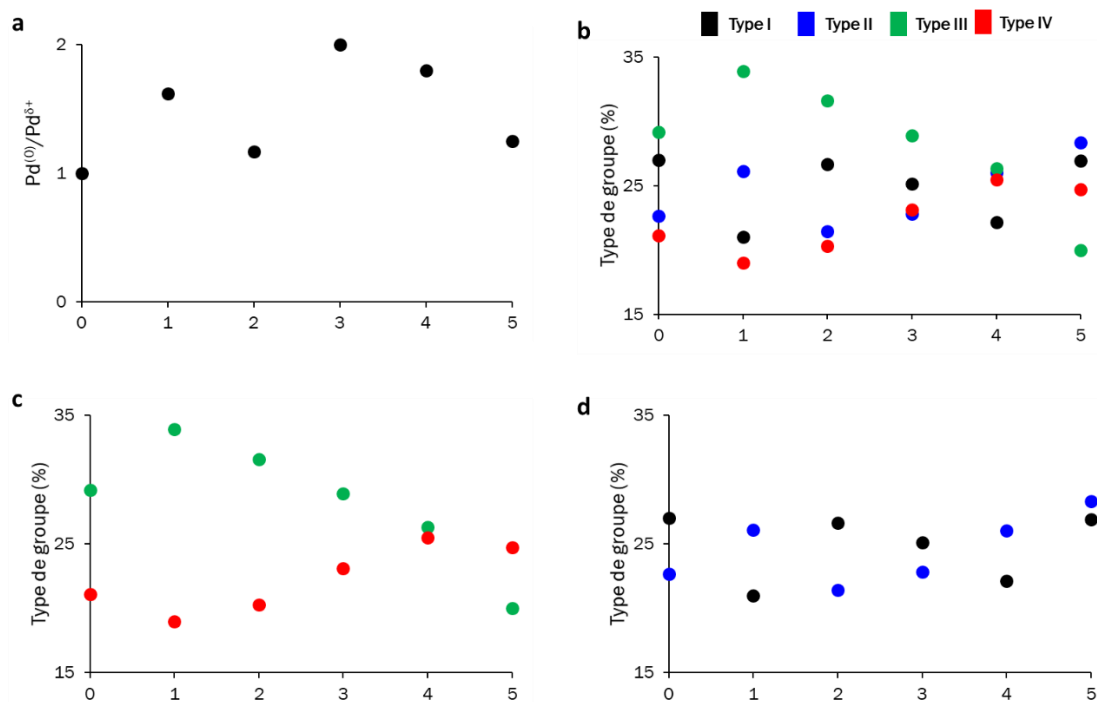


Figure 26 : Evolution de : (a) du rapport $Pd^{(0)}/Pd^{\delta+}$; (b), (c) et (d) des types de groupes contenant de l'oxygène pendant l'expérience NAP XPS.

3. Conclusion

Cette étude combinant expérience et modélisation nous a permis d'avancer dans la compréhension du système catalytique que nous nous proposons d'étudier pour des réactions d'hydrogénation sélectives. Le support a pu être modélisé grâce à une étude expérimentale visant à caractériser la chimie de surface des nanotubes oxydés. Après dépôt de palladium, des atomes isolés ainsi que des NPs de Pd coexistent sur le support. Un modèle intégrant Pd_{SA} et Pd_{NP} sur le support oxydé a également été bâti. Ce modèle nous sera précieux pour les études de catalyse qui seront décrites dans les chapitres suivants. Ce modèle nous a également servi de base pour une étude théorique sur l'activation du dihydrogène sur les Pd_{NP} et les Pd_{SA} . Cette étude a montré qu'une telle activation est aisée sur les Pd_{NP} , mais qu'elle était défavorisée cinétiquement et thermodynamiquement sur les Pd_{SA} . Ainsi, la seule façon plausible de former des espèces $Pd_{SA}-H$ devrait être par un mécanisme de spillover d'hydrogène. Une étude expérimentale et de modélisation portant sur le spillover d'hydrogène sur un catalyseur Pd/CNT, et le transfert possible d'hydrogène entre Pd_{NP} et Pd_{SA} a montré la faisabilité du procédé, et les calculs suggèrent la nécessité d'avoir des groupes carboxyliques de surface pour que la migration du H déclenche le processus de spillover. D'autre part, une étude expérimentale combinant des analyses TPD et XPS a été réalisée pour évaluer l'influence des groupes oxygénés de surface des CNTs sur le

spillover. Cette étude et les résultats de modélisation précédents nous permettent de proposer que ce sont les groupes carboxyliques qui, en combinaison avec des groupes phénol et peut-être des groupes lactone, facilitent le spillover d'hydrogène sur les supports carbonés. Enfin, nous avons également mis en évidence le rôle positif que pouvait avoir l'eau, qui peut provenir de la décomposition de groupe de surface, sur le spillover d'hydrogène.

4. Partie expérimentale

4.1 Synthèse des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été produits par CVD catalytique dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant l'éthylène comme source de carbone. Le catalyseur AlCoFeO_4 utilisé a d'abord été pré-réduit sous hydrogène pendant 30 min à 650 °C. Une expérience typique a été réalisée initialement avec de l'éthylène ($600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 30 min pour produire des CNTs. Les CNTs produits ont été purifiés (dissolution du catalyseur) par une solution aqueuse de H_2SO_4 (50 vol%) sous reflux pendant 4 h. Enfin, les CNTs ont été fonctionnalisés par un traitement des CNTs purifiés avec du HNO_3 sous reflux à 140 °C pendant 3 h. Le mélange a ensuite été filtré et lavé avec de l'eau dé-ionisée jusqu'à ce que le pH se stabilise à environ 6. Le produit final a été collecté et séché à 80 °C pendant une nuit. Enfin, les CNT oxydés ont été traités ou non à 400, 600, 800 et 1000 °C sous Ar pendant une heure.

4.2 Synthèse des catalyseurs Pd/CNT

Une méthode d'imprégnation à sec a été utilisée pour préparer les catalyseurs de palladium supportés sur les différents CNT traités. Afin d'introduire 1,2 % en masse de phase métallique, la quantité souhaitée de solution de nitrate de palladium(II) $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a été ajoutée à une suspension de 1 g de CNT dans de l'acétone (10 mL). La solution a été soniquée à température ambiante pendant 1 h et agitée magnétiquement pendant une nuit. La solution a ensuite été filtrée et lavée avec de l'acétone. Le solide résultant a été séché dans un four à 120 °C pendant une nuit. Enfin, les catalyseurs 1,2 % Pd/CNT ont été réduits dans un four à tube horizontal sous un flux d'argon et d'hydrogène (20 vol% H_2) à 300 °C pendant 2 h ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.3 Caractérisation

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un analyseur élémentaire Perkin Elmer 2400 serie II. La teneur en Pd dans les catalyseurs Pd/CNT a été mesurée par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) avec un instrument Thermo Scientific ICAP 6300. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie photoélectronique à rayons X à l'aide d'un spectrophotomètre VG Escalab MKII, qui fonctionnait avec une source $\text{Mg K}\alpha$ non

monochromatisée (1253,6 eV). Les analyses de microscopie à haute résolution ont été réalisées à l'aide d'un JEOL JEM 2100F équipé d'un canon à émission de champ (FEG) fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 2,3 Å et d'un JEOL JEM-ARM200F Cold FEG fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de $> 1,9$ Å. La distribution de la taille des particules a été déterminée par une mesure manuelle de micrographies agrandies de différentes zones de la grille TEM (au moins 300 particules). Le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} (un rapport numérique) a été mesuré à partir des analyses HAADF-STEM d'au moins 500 éléments. La distribution de taille rapportée en pourcentage atomique de Pd (basée sur le nombre total d'atomes) dans chaque plage de taille a été obtenue en calculant le nombre d'atomes (N) dans chaque nanoparticule en supposant une forme sphérique à l'aide d'une équation décrite dans la littérature.¹¹³ Le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} (un rapport numérique) a été mesuré à partir des analyses HAADF-STEM d'au moins 500 éléments. La dispersion du Pd a été calculé à partir d'une relation mathématique universelle entre la taille relative moyenne des cristallites métalliques et leur dispersion.¹¹⁴

Les spectres Raman ont été obtenus sur un montage micro-Raman (spectromètre Unabram HR800 Jobin Yvon). Un laser de 532 nm de longueur d'onde a été utilisé comme source d'excitation avec une puissance maximale de 7 mW.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) ont été obtenus à température ambiante avec un diffractomètre PANalytical X'PERT PRO, utilisant un rayonnement au Cu K α ($\lambda = 1,54187$ Å) et un miroir MPD parabolique pour le rayonnement au Cu.

La caractérisation texturale (surfaces BET, S_{BET}) des matériaux est basée sur les isothermes d'adsorption de N₂ déterminées à -196 °C avec un appareil Quantachrome Autosorb.

Des mesures de désorption programmée en température (TPD) ont été effectuées à l'aide d'un appareillage 3Flex (Micromeritics) combiné à un spectromètre de masse (Cirrus 2, MKS Spectra Product). Les échantillons (environ 50 mg) ont été prétraités sous He (50 mL.min⁻¹) à 120°C (10 °C.min⁻¹) pendant 1 h pour nettoyer leur surface. L'échantillon a été réduit à 150 °C pendant 2 h à 5 °C/min sous un flux de H₂/Ar à 5%. Le solide a ensuite été purgé avec de l'hélium à 50 °C jusqu'à ce que la ligne de base du TCD reste stable avant de commencer la désorption programmée en température à une rampe de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 1000 °C. Les produits libérés ont été analysés par spectroscopie de masse. Les fragments suivants (m/z) ont été enregistrés : 2, 15, 18, 28, et 44 correspondants à l'hydrogène (H₂), au méthane (CH₄), à l'eau (H₂O), au monoxyde de carbone (CO) et au dioxyde de carbone (CO₂), respectivement.

4.4 Calculs théoriques

Les calculs de la théorie de la fonction de densité (DFT) périodique ont été effectués à l'aide de l'approche *ab initio* du pseudopotentiel à ondes planes, telle qu'elle est mise en œuvre dans le Vienna Ab initio Simulation Package (VASP ; version 5.4). Le potentiel d'échange-corrélation a été approximé à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof et les interactions de van der Waals ont été prises en compte par la méthode de correction D3 de Grimme *et coll.*¹¹⁵ Les électrons du noyau ont été modélisés à l'aide de l'approche PAW (Projector Augmented Wave), et les états monoélectroniques de valence ont été étendus à l'aide d'un ensemble de base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 450 eV. Les occupations partielles ont été estimées avec un étalement gaussien (σ) de 0,05 eV pendant toutes les relaxations et en extrapolant les énergies à $\sigma = 0,00$ eV. Comme récemment modélisé par calcul et décrit, le catalyseur métallique supporté consiste en un graphène O-fonctionnalisé (comprenant des groupes fonctionnels oxygène abondants et des défauts ponctuels sondés expérimentalement) comme support de carbone, et un cluster Pd₁₃ comme catalyseurs métalliques supportés. Une région vide d'au moins 10 Å entre les dalles répétées périodiquement a été ajoutée pour éliminer les interactions parasites, et une correction dipolaire le long de la direction z a été prise en compte. Toutes les structures ont été optimisées jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 0,015 eV Å⁻¹. Les états de transition ont d'abord été localisés à l'aide de la méthode CI-NEB (Climbing Image version of the Nudged Elastic Band), puis correctement optimisés à l'aide de l'algorithme Quasi-Newton. Enfin, il a été prouvé qu'ils présentent une seule fréquence imaginaire par la diagonalisation de la matrice numérique hessienne avec un pas de 0,015 Å dans les directions positive et négative de chaque coordonnée.

4.5 Test pour évaluer le spillover d'hydrogène

Pour vérifier le spillover d'hydrogène, WO₃ a été utilisé pour diagnostiquer l'activation de H₂ dans les catalyseurs Pd/CNT, car l'espèce H issue du spillover migre et réagit facilement avec le WO₃ jaune pour former du H_xWO₃ bleu foncé. Des échantillons fabriqués avec 1 g de WO₃ ont été mélangés (ou non) avec 2,5 mg de catalyseur et traités avec H₂ (100 mL.min⁻¹) à 20 °C pendant 5 min.

5. Références bibliographiques

- (1) Prins, R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (5), 2714–2738.
- (2) Boudart, M.; Vannice, M. A.; Benson, J. E. Adlineation, Portholes and Spillover. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1969**, *64* (1_4), 171–177.

- (3) Rößner, F. Spillover Effects. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008; pp 1574–1585.
- (4) Tan, M. ; Yang, Y. ; Yang, Y. ; Chen, J.; Zhang, Z. ; Fu, G.; Lin, J. ; Wan, S. ; Wang, S.; Wang, Y. Hydrogen spillover assisted by oxygenate molecules over nonreducible oxides, *Nature Communications*, **2022**, 13, 1457.
- (5) Yang, F.; Hu, B.; Xia, W.; Peng, B.; Shen, J.; Muhler, M. On the Nature of Spillover Hydrogen Species on Platinum/Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Composites: A Temperature-Programmed Nitrobenzene Desorption Study. *Journal of Catalysis* **2018**, 365, 55–62.
- (6) Pyle, D. S.; Gray, E. MacA.; Webb, C. J. Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures via Spillover. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41 (42), 19098–19113.
- (7) Wang, L.; Yang, R. T. Hydrogen Storage on Carbon-Based Adsorbents and Storage at Ambient Temperature by Hydrogen Spillover. *Catalysis Reviews* **2010**, 52 (4), 411–461.
- (8) Wang, L.; Yang, R. New Sorbents for Hydrogen Storage by Hydrogen Spillover – a Review. *Energy & Environmental Science* **2008**, 1 (2), 268–279.
- (9) M. Psfogiannakis, G.; E. Froudakis, G. Fundamental Studies and Perceptions on the Spillover Mechanism for Hydrogen Storage. *Chemical Communications* **2011**, 47 (28), 7933–7943.
- (10) Tozzini, V.; Pellegrini, V. Prospects for Hydrogen Storage in Graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15 (1), 80–89. <https://doi.org/10.1039/C2CP42538F>.
- (11) Konda, S. K.; Chen, A. Palladium Based Nanomaterials for Enhanced Hydrogen Spillover and Storage. *Materials Today* **2016**, 19 (2), 100–108.
- (12) Choi, M.; Yook, S.; Kim, H. Hydrogen Spillover in Encapsulated Metal Catalysts: New Opportunities for Designing Advanced Hydroprocessing Catalysts. *ChemCatChem* **2015**, 7 (7), 1048–1057.
- (13) Juarez-Mosqueda, R.; Mavrandonakis, A.; Kuc, A. B.; Pettersson, L. G. M.; Heine, T. Theoretical Analysis of Hydrogen Spillover Mechanism on Carbon Nanotubes. *Frontiers in Chemistry* **2015**, 3.
- (14) Psfogiannakis, G. M. ; Froudakis, G. E. DFT Study of Hydrogen Storage by Spillover on Graphite with Oxygen Surface Groups, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 15133-15135.
- (15) Psfogiannakis, G. M. ; Froudakis, G. E. DFT Study of the Hydrogen Spillover Mechanism on Pt-Doped Graphite, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 14908-14915.
- (16) Wu, H.-Y.; Fan, X.; Kuo, J.-L.; Deng, W.-Q. DFT Study of Hydrogen Storage by Spillover on Graphene with Boron Substitution. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (18), 9241–9249.
- (17) Li, Q.; Wang, H.; Xia, H.; Wei, S.; Yang, J. Density Functional Study of Hydrogen Adsorption and Diffusion on Ni-Loaded Graphene and Graphene Oxide. *International Journal of Quantum Chemistry* **2014**, 114 (13), 879–884.
- (18) Ferreira-Aparicio, P. New Insights into Proton Surface Mobility Processes in PEMFC Catalysts Using Isotopic Exchange Methods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1 (9), 1946–1957.

- (19) Blanco-Rey, M.; Juaristi, J. I.; Alducin, M.; López, M. J.; Alonso, J. A. Is Spillover Relevant for Hydrogen Adsorption and Storage in Porous Carbons Doped with Palladium Nanoparticles? *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (31), 17357–17364.
- (20) López, M. J.; Blanco-Rey, M.; Juaristi, J. I.; Alducin, M.; Alonso, J. A. Manipulating the Magnetic Moment of Palladium Clusters by Adsorption and Dissociation of Molecular Hydrogen. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (38), 20756–20762.
- (21) Alonso, J. A. ; López, M. J. Interaction of Hydrogen with Graphitic Surfaces, Clean and Doped with Metal Clusters, in *Handbook of Materials Modeling: Applications: Current and Emerging Materials*, eds. W. Andreoni and S. Yip, Springer International Publishing, Cham, **2018**, pp. 1-22.
- (22) D'Anna, V.; Duca, D.; Ferrante, F.; Manna, G. L. DFT Studies on Catalytic Properties of Isolated and Carbon Nanotube Supported Pd 9 Cluster–I: Adsorption , Fragmentation and Diffusion of Hydrogen. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (20), 4077–4083.
- (23) Granja-DelRío, A.; Alonso, J. A.; López, M. J. Competition between Palladium Clusters and Hydrogen to Saturate Graphene Vacancies. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (20), 10843–10850.
- (24) Cabria, I.; López, M. J.; Fraile, S.; Alonso, J. A. Adsorption and Dissociation of Molecular Hydrogen on Palladium Clusters Supported on Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (40), 21179–21189.
- (25) Contescu, C. I.; van Benthem, K.; Li, S.; Bonifacio, C. S.; Pennycook, S. J.; Jena, P.; Gallego, N. C. Single Pd Atoms in Activated Carbon Fibers and Their Contribution to Hydrogen Storage. *Carbon* **2011**, *49* (12), 4050–4058.
- (26) Dag, S.; Ozturk, Y.; Ciraci, S.; Yildirim, T. Adsorption and Dissociation of Hydrogen Molecules on Bare and Functionalized Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (15), 155404.
- (27) López-Corral, I.; Germán, E.; Juan, A.; Volpe, M. A.; Brizuela, G. P. DFT Study of Hydrogen Adsorption on Palladium Decorated Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (10), 4315–4323.
- (28) López-Corral, I.; Germán, E.; Juan, A.; Volpe, M. A.; Brizuela, G. P. Hydrogen Adsorption on Palladium Dimer Decorated Graphene: A Bonding Study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (8), 6653–6665.
- (29) Pantha, N. ; Khaniya, A.; Adhikari, N. P. Hydrogen storage on palladium adsorbed graphene: A density functional theory study, *International Journal of Modern Physics B*, **2015**, *29*, 1550143.
- (30) López, M. J. ; Cabria, I.; Alonso, J. A. Palladium Clusters Anchored on Graphene Vacancies and Their Effect on the Reversible Adsorption of Hydrogen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 5081-5090.
- (31) Choudhary, A.; Malakkal, L.; Siripurapu, R. K.; Szpunar, B.; Szpunar, J. First Principles Calculations of Hydrogen Storage on Cu and Pd-Decorated Graphene. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (39), 17652–17656.
- (32) Granja, A.; Alonso, J.; Cabria, I.; López, M. Competition between Molecular and Dissociative Adsorption of Hydrogen on Palladium Clusters Deposited on Defective Graphene. *RSC Advances* **2015**, *5* (59), 47945–47953.

- (33) Granja-DelRío, A.; Alonso, J. A.; López, M. J. Steric and Chemical Effects on the Hydrogen Adsorption and Dissociation on Free and Graphene-Supported Palladium Clusters. *Computational and Theoretical Chemistry* **2017**, *1107*, 23–29.
- (34) López-Corral, I.; de Celis, J.; Juan, A.; Irigoyen, B. DFT Study of H₂ Adsorption on Pd-Decorated Single Walled Carbon Nanotubes with C-Vacancies. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (13), 10156–10164.
- (35) Sen, D.; Thapa, R.; Chattopadhyay, K. K. Small Pd Cluster Adsorbed Double Vacancy Defect Graphene Sheet for Hydrogen Storage: A First-Principles Study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (7), 3041–3049.
- (36) Ma, L.; Zhang, J.-M.; Xu, K.-W. Hydrogen Storage on Nitrogen Induced Defects in Palladium-Decorated Graphene: A First-Principles Study. *Applied Surface Science* **2014**, *292*, 921–927.
- (37) Ma, L.; Zhang, J.-M.; Xu, K.-W.; Ji, V. Hydrogen Adsorption and Storage on Palladium-Decorated Graphene with Boron Dopants and Vacancy Defects: A First-Principles Study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2015**, *66*, 40–47.
- (38) Faye, O.; Szpunar, J. A.; Szpunar, B.; Beye, A. C. Hydrogen Adsorption and Storage on Palladium – Functionalized Graphene with NH-Dopant: A First Principles Calculation. *Applied Surface Science* **2017**, *392*, 362–374.
- (39) Ramos-Castillo, C. M. ; Reveles, J. U. ; Zope, R. R. ; de Coss, R. Palladium Clusters Supported on Graphene Monovacancies for Hydrogen Storage, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2015**, *119*, 8402-8409.
- (40) Rangel, E.; Sansores, E. Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Nitrogen Doped Graphene Decorated with Palladium Clusters. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (12), 6558–6566.
- (41) Zhou, Q.; Wang, C.; Fu, Z.; Yuan, L.; Yang, X.; Tang, Y.; Zhang, H. Hydrogen Adsorption on Palladium Anchored Defected Graphene with B-Doping: A Theoretical Study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (6), 2473–2483.
- (42) Xiao, W.; Zeng, R.; Cheng, L.; Wang, J.; Jiang, L.; Wang, L. Tunable Catalytic Reactivity of Small Palladium Clusters Supported on Graphene: A First-Principles Study. *RSC Advances* **2015**, *5* (76), 61861–61867.
- (43) Chung, T.-Y.; Tsao, C.-S.; Tseng, H.-P.; Chen, C.-H.; Yu, M.-S. Effects of Oxygen Functional Groups on the Enhancement of the Hydrogen Spillover of Pd-Doped Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *441*, 98–105.
- (44) Anbia, M.; Mandegarzad, S. Enhanced Hydrogen Sorption on Modified MIL-101 with Pt/CMK-3 by Hydrogen Spillover Effect. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *532*, 61–67.
- (45) Wang, Y.; Wang, K.; Guan, C.; He, Z.; Lu, Z.; Chen, T.; Liu, J.; Tan, X.; Yang Tan, T. T.; Li, C. M. Surface Functionalization-Enhanced Spillover Effect on Hydrogen Storage of Ni-B Nanoalloy-Doped Activated Carbon. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36* (21), 13663–13668..
- (46) Dong Jin Suh; Tae-Jin, P.; Son-Ki, I. Effect of Surface Oxygen Groups of Carbon Supports on the Characteristics of Pd/C Catalysts. *Carbon* **1993**, *31* (3), 427–435.

- (47) Badenes, P.; Daza, L.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Mechanism of Hydrogen Spillover over Carbon Supported Metal Catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Li, C., Xin, Q., Eds.; Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts; Elsevier, 1997; Vol. 112, pp 241–250.
- (48) Das, T. K.; Banerjee, S.; Pandey, M.; Vishwanadh, B.; Kshirsagar, R. J.; Sudarsan, V. Effect of Surface Functional Groups on Hydrogen Adsorption Properties of Pd Dispersed Reduced Graphene Oxide. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (12), 8032–8041.
- (49) Wang, L.; Yang, F. H.; Yang, R. T.; Miller, M. A. Effect of Surface Oxygen Groups in Carbons on Hydrogen Storage by Spillover. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (6), 2920–2926.
- (50) Li, Q.; Lueking, A. D. Effect of Surface Oxygen Groups and Water on Hydrogen Spillover in Pt-Doped Activated Carbon. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (10), 4273–4282.
- (51) Parambath, V. B.; Nagar, R.; Sethupathi, K.; Ramaprabhu, S. Investigation of Spillover Mechanism in Palladium Decorated Hydrogen Exfoliated Functionalized Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (31), 15679–15685.
- (52) Wang, Z.; Yang, F. H.; Yang, R. T. Enhanced Hydrogen Spillover on Carbon Surfaces Modified by Oxygen Plasma. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (3), 1601–1609.
- (53) García-García, F. R.; Bion, N.; Duprez, D.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. H₂/D₂ Isotopic Exchange: A Tool to Characterize Complex Hydrogen Interaction with Carbon-Supported Ruthenium Catalysts. *Catalysis Today* **2016**, *259*, 9–18.
- (54) Keren, E.; Soffer, A. Simultaneous Electronic and Ionic Surface Conduction of Catalyst Supports: A General Mechanism for Spillover: The Role of Water in the Pd-Catalyzed Hydrogenation of a Carbon Surface. *Journal of Catalysis* **1977**, *50* (1), 43–55.
- (55) Bhat, V. V.; Contescu, C. I.; Gallego, N. C. The Role of Destabilization of Palladium Hydride in the Hydrogen Uptake of Pd-Containing Activated Carbons. *Nanotechnology* **2009**, *20* (20), 204011.
- (56) Lueking, A. D.; Yang, R. T. Hydrogen Spillover to Enhance Hydrogen Storage—Study of the Effect of Carbon Physicochemical Properties. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *265* (2), 259–268.
- (57) Wang, L.; Yang, R. T. Molecular Hydrogen and Spillover Hydrogen Storage on High Surface Area Carbon Sorbents. *Carbon* **2012**, *50* (9), 3134–3140.
- (58) Tsao, C.-S.; Liu, Y.; Chuang, H.-Y.; Tseng, H.-H.; Chen, T.-Y.; Chen, C.-H.; Yu, M.-S.; Li, Q.; Lueking, A.; Chen, S.-H. Hydrogen Spillover Effect of Pt-Doped Activated Carbon Studied by Inelastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (18), 2322–2325.
- (59) Tsao, C.-S.; Tzeng, Y.-R.; Yu, M.-S.; Wang, C.-Y.; Tseng, H.-H.; Chung, T.-Y.; Wu, H.-C.; Yamamoto, T.; Kaneko, K.; Chen, S.-H. Effect of Catalyst Size on Hydrogen Storage Capacity of Pt-Impregnated Active Carbon via Spillover. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (7), 1060–1063.
- (60) Zieliński, M.; Wojcieszak, R.; Monteverdi, S.; Mercy, M.; Bettahar, M. M. Hydrogen Storage in Nickel Catalysts Supported on Activated Carbon. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (8), 1024–1032.
- (61) Geng, Z.; Wang, D.; Zhang, C.; Zhou, X.; Xin, H.; Liu, X.; Cai, M. Spillover Enhanced Hydrogen Uptake of Pt/Pd Doped Corn-cob-Derived Activated Carbon with Ultra-High

- Surface Area at High Pressure. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (25), 13643–13649.
- (62) Itoi, H.; Nishihara, H.; Kobayashi, S.; Ittisanronnachai, S.; Ishii, T.; Berenguer, R.; Ito, M.; Matsumura, D.; Kyotani, T. Fine Dispersion of Pt_{4–5} Subnanoclusters and Pt Single Atoms over Porous Carbon Supports and Their Structural Analyses with X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (14), 7892–7902.
- (63) Nishihara, H.; Ohtake, F.; Castro-Muñiz, A.; Itoi, H.; Ito, M.; Hayasaka, Y.; Maruyama, J.; Kondo, J. N.; Osuga, R.; Kyotani, T. Enhanced Hydrogen Chemisorption and Spillover on Non-Metallic Nickel Subnanoclusters. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (26), 12523–12531.
- (64) Pevzner, S.; Pri-Bar, I.; Lutzky, I.; Ben-Yehuda, E.; Ruse, E.; Regev, O. Carbon Allotropes Accelerate Hydrogenation via Spillover Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (46), 27164–27169.
- (65) H. Nishihara, S. Ittisanronnachai, H. Itoi, L.-X. Li, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Ogawa, T. Kyotani and M. Ito, Experimental and Theoretical Studies of Hydrogen/Deuterium Spillover on Pt-Loaded Zeolite-Templated Carbon, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*, 9551-9559.
- (66) Razzhivina, I. A.; Badun, G. A.; Chernysheva, M. G.; Garshev, A. V.; Shevchenko, V. P.; Shevchenko, K. V.; Nagaev, I. Yu.; Shchepina, N. E. Hydrogen Spillover through a Gas Phase. *Mendeleev Communications* **2016**, *26* (1), 59–60.
- (67) Baumgarten, E.; Maschke, L. Hydrogen Spillover through the Gas Phase: Reaction with Graphite and Activated Carbon. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *202* (2), 171–177.
- (68) P. Broom, D.; Hirscher, M. Irreproducibility in Hydrogen Storage Material Research. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9* (11), 3368–3380.
- (69) Contreras, R. C.; Guicheret, B.; Machado, B. F.; Rivera-Cárcamo, C.; Curiel Alvarez, M. A.; Valdez Salas, B.; Rutttert, M.; Placke, T.; Favre Réguillon, A.; Vanoye, L.; de Bellefon, C.; Philippe, R.; Serp, P. Effect of Mesoporous Carbon Support Nature and Pretreatments on Palladium Loading, Dispersion and Apparent Catalytic Activity in Hydrogenation of Myrcene. *Journal of Catalysis* **2019**, *372*, 226–244.
- (70) Placke, T.; Siozios, V.; Rothermel, S.; Meister, P.; Colle, C.; Winter, M. Assessment of Surface Heterogeneity: A Route to Correlate and Quantify the 1st Cycle Irreversible Capacity Caused by SEI Formation to the Various Surfaces of Graphite Anodes for Lithium Ion Cells. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2015**, *229* (9), 1451–1469.
- (71) Cañado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3190–3196.
- (72) Smith, M.; Scudiero, L.; Espinal, J.; McEwen, J.-S.; Garcia-Perez, M. Improving the Deconvolution and Interpretation of XPS Spectra from Chars by Ab Initio Calculations. *Carbon* **2016**, *110*, 155–171.
- (73) Darmstadt, H.; Roy, C. Surface Spectroscopic Study of Basic Sites on Carbon Blacks. *Carbon* **2003**, *41* (13), 2662.
- (74) P. Brender, R. Gadiou, J.-C. Rietsch, P. Fioux, J. Dentzer, A. Ponche and C. Vix-Guterl, Characterization of Carbon Surface Chemistry by Combined Temperature Programmed Desorption with in Situ X-ray Photoelectron Spectrometry and Temperature Programmed

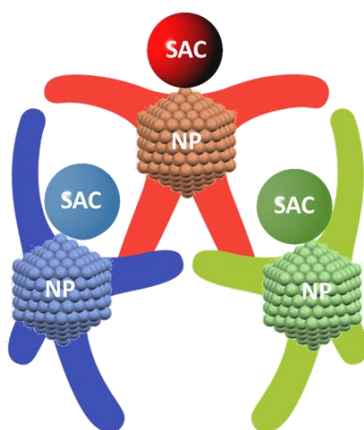
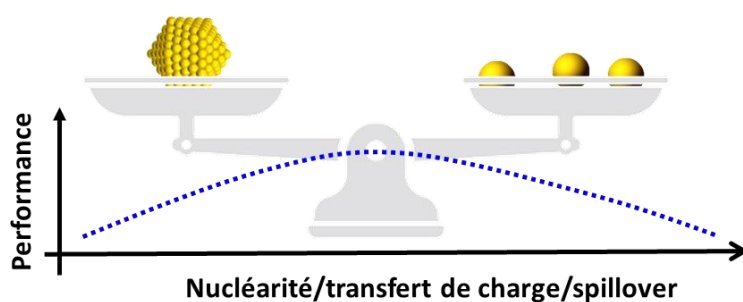
- Desorption with Mass Spectrometry Analysis, *Analytical Chemistry*, **2012**, 84, 2147-2153.
- (75) Li, N.; Ma, X.; Zha, Q.; Kim, K.; Chen, Y.; Song, C. Maximizing the Number of Oxygen-Containing Functional Groups on Activated Carbon by Using Ammonium Persulfate and Improving the Temperature-Programmed Desorption Characterization of Carbon Surface Chemistry. *Carbon* **2011**, 49 (15), 5002–5013.
- (76) Godino-Salido, M. L.; López-Garzón, R.; Gutiérrez-Valero, M. D.; Arranz-Mascarós, P.; Melguizo-Guijarro, M.; López de la Torre, M. D.; Gómez-Serrano, V.; Alexandre-Franco, M.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Domingo-García, M. Effect of the Surface Chemical Groups of Activated Carbons on Their Surface Adsorptivity to Aromatic Adsorbates Based on π - π Interactions. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, 143 (3), 1489–1499.
- (77) Zhou, J.-H.; Sui, Z.-J.; Zhu, J.; Li, P.; Chen, D.; Dai, Y.-C.; Yuan, W.-K. Characterization of Surface Oxygen Complexes on Carbon Nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* **2007**, 45 (4), 785–796..
- (78) Göckeler, M.; Berger, C. M.; Purcel, M.; Bergsträßer, R.; Schinkel, A.-P.; Muhler, M. Surface Reactions during Temperature-Programmed Desorption and Reduction Experiments with Oxygen-Functionalized Carbon Blacks. *Applied Surface Science* **2021**, 561, 150044.
- (79) Vivo-Vilches, J. F.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F.; Maldonado-Hódar, F. J. Tailoring the Surface Chemistry and Porosity of Activated Carbons: Evidence of Reorganization and Mobility of Oxygenated Surface Groups. *Carbon* **2014**, 68, 520–530.
- (80) Marchon, B.; Carrazza, J.; Heinemann, H.; Somorjai, G. A. TPD and XPS Studies of O₂, CO₂, and H₂O Adsorption on Clean Polycrystalline Graphite. *Carbon* **1988**, 26 (4), 507–514..
- (81) Navarro-Ruiz, J.; Rivera-Cárcamo, C.; Machado, B.; Serp, P.; Del Rosal, I.; Gerber, I. C. Computational Design of Pd Nanoclusters and Pd Single-Atom Catalysts Supported on O-Functionalized Graphene. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4 (11), 12235–12249.
- (82) Dronskowski, R.; Bloechl, P. E. Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP): Energy-Resolved Visualization of Chemical Bonding in Solids Based on Density-Functional Calculations. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (33), 8617–8624.
- (83) M. Shinde, V.; Skupien, E.; Makkee, M. Synthesis of Highly Dispersed Pd Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Their Excellent Catalytic Performance for Oxidation of Benzyl Alcohol. *Catalysis Science & Technology* **2015**, 5 (8), 4144–4153.
- (84) Mao, B.-H.; Liu, C.-H.; Gao, X.; Chang, R.; Liu, Z.; Wang, S.-D. In Situ Characterization of Catalytic Activity of Graphene Stabilized Small-Sized Pd Nanoparticles for CO Oxidation. *Applied Surface Science* **2013**, 283, 1076–1079.
- (85) Navarro-Ruiz, J.; Poteau, R.; Gerber, I. C.; del Rosal, I. Contribution of Theoretical Calculations to Supported Metal Single-Atom Catalysis. In *Supported Metal Single Atom Catalysis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2022; pp 241–337.
- (86) Wang, C.; Guan, E.; Wang, L.; Chu, X.; Wu, Z.; Zhang, J.; Yang, Z.; Jiang, Y.; Zhang, L.; Meng, X.; Gates, B. C.; Xiao, F.-S. Product Selectivity Controlled by Nanoporous

- Environments in Zeolite Crystals Enveloping Rhodium Nanoparticle Catalysts for CO₂ Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (21), 8482–8488.
- (87) Khoobiar, S. Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum—Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (2), 411–412.
- (88) Wang, L.; Wang, Y.; Cheng, Y.; Liu, Z.; Guo, Q.; Ha, M. N.; Zhao, Z. Hydrogen-Treated Mesoporous WO₃ as a Reducing Agent of CO₂ to Fuels (CH₄ and CH₃OH) with Enhanced Photothermal Catalytic Performance. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (14), 5314–5322.
- (89) Machado, B. F.; Oubenali, M.; Rosa Axet, M.; Trang NGuyen, T.; Tunckol, M.; Girleanu, M.; Ersen, O.; Gerber, I. C.; Serp, P. Understanding the Surface Chemistry of Carbon Nanotubes: Toward a Rational Design of Ru Nanocatalysts. *Journal of Catalysis* **2014**, *309*, 185–198.
- (90) Bhowmick, R.; Rajasekaran, S.; Friebel, D.; Beasley, C.; Jiao, L.; Ogasawara, H.; Dai, H.; Clemens, B.; Nilsson, A. Hydrogen Spillover in Pt-Single-Walled Carbon Nanotube Composites: Formation of Stable C–H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (14), 5580–5586.
- (91) Zheng, Z.; Chen, M.; Zheng, X.; Liu, K.; Yang, T.; Zhang, J. Hydrogen Spillover Facilitating Reduction of Surface Oxygen Species on Porous Carbon. *ChemistrySelect* **2021**, *6* (9), 2178–2183.
- (92) J. A. Menéndez, L. R. Radovic, B. Xia and J. Phillips, Low-Temperature Generation of Basic Carbon Surfaces by Hydrogen Spillover, *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 17243-17248
- (93) Pham, V. H.; Dang, T. T.; Singh, K.; Hur, S. H.; Shin, E. W.; Kim, J. S.; Lee, M. A.; Baek, S. H.; Chung, J. S. A Catalytic and Efficient Route for Reduction of Graphene Oxide by Hydrogen Spillover. *J. Mater. Chem. A* **2012**, *1* (4), 1070–1077.
- (94) Sun, K. G.; Chung, J. S.; Hur, S. H. Durability Improvement of Pt/RGO Catalysts for PEMFC by Low-Temperature Self-Catalyzed Reduction. *Nanoscale Res Lett* **2015**, *10* (1), 257.
- (95) Barman, B. K.; Nanda, K. K. Rapid Reduction of GO by Hydrogen Spill-over Mechanism by in Situ Generated Nanoparticles at Room Temperature and Their Catalytic Performance towards 4-Nitrophenol Reduction and Ethanol Oxidation. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *491*, 45–51.
- (96) Shin, E. W.; Cho, S.-I.; Kang, J. H.; Kim, W. J.; Park, J. D.; Moon, S. H. Palladium-Hydrogen Interaction on Supported Palladium Catalysts of Different Metal Dispersions. *Korean J. Chem. Eng.* **2000**, *17* (4), 468–472.
- (97) Berlowitz, P. J.; Goodman, D. W. Chemisorption of Ultrathin Palladium Layers on Tungsten(110) and Tungsten(100): Adsorption of Hydrogen and Carbon Monoxide. *Langmuir* **1988**, *4* (5), 1091–1095.
- (98) de la Puente, G.; Pis, J. J.; Menéndez, J. A.; Grange, P. Thermal Stability of Oxygenated Functions in Activated Carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1997**, *43* (2), 125–138.
- (99) Kwan, Y. C. G.; Ng, G. M.; Huan, C. H. A. Identification of Functional Groups and Determination of Carboxyl Formation Temperature in Graphene Oxide Using the XPS O 1s Spectrum. *Thin Solid Films* **2015**, *590*, 40–48.

- (100) S. Kundu, Y. Wang, W. Xia and M. Muhler, Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 16869-16878.
- (101) A. Rinaldi, J. Zhang, B. Frank, D. S. Su, S. B. Abd Hamid and R. Schlögl, Oxidative Purification of Carbon Nanotubes and Its Impact on Catalytic Performance in Oxidative Dehydrogenation Reactions, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 254-260.
- (102) ZHUANG, Q.-L.; KYOTANI, T.; TOMITA, A. The Change of TPD Pattern of O₂-Gasified Carbon upon Air Exposure. *Carbon (N. Y.)* **1994**, 32 (3), 539–540.
- (103) X. Sun, R. Wang, B. Zhang, R. Huang, X. Huang, D. S. Su, T. Chen, C. Miao and W. Yang, Evolution and Reactivity of Active Oxygen Species on sp²@sp³ Core–Shell Carbon for the Oxidative Dehydrogenation Reaction, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 2270-2275.
- (104) F. Herold, J. Gläsel, B. J. M. Etzold and M. Rønning, *Can Temperature-Programmed Techniques Provide the Gold Standard for Carbon Surface Characterization?*, *Chemistry of Materials*, **2022**, 34, 8490-8516.
- (105) Z. Xu, Z. Liang and F. Ding, Isomerization of sp²-hybridized carbon nanomaterials: structural transformation and topological defects of fullerene, carbon nanotube, and graphene, *WIREs Computational Molecular Science*, **2017**, 7, e1283.
- (106) J. Campos-Delgado, Y. A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R. D. Shull, M. S. Dresselhaus and M. Terrones, *Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation*, *Chemical Physics Letters*, **2009**, 469, 177-182
- (107) Yang, G.; Li, L.; Lee, W. B.; Ng, M. C. Structure of Graphene and Its Disorders: A Review. *Science and Technology of Advanced Materials* **2018**, 19 (1), 613–648..
- (108) A. C. Ghogia, B. F. Machado, S. Cayez, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica and D. Pham Minh, Beyond confinement effects in Fischer-Tropsch Co/CNT catalysts, *Journal of Catalysis*, **2021**, 397, 156-171.
- (109) Chou, P.; Vannice, M. A. Calorimetric Heat of Adsorption Measurements on Palladium: I. Influence of Crystallite Size and Support on Hydrogen Adsorption. *Journal of Catalysis* **1987**, 104 (1), 1–16.
- (110) Liu, W.; Magnin, Y.; Förster, D.; Bourgon, J.; Len, T.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Amara, H.; Zlotea, C. Size-Dependent Hydrogen Trapping in Palladium Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, 9 (16), 10354–10363.
- (111) Ferrante, F.; Prestianni, A.; Bertini, M.; Duca, D. H₂ Transformations on Graphene Supported Palladium Cluster: DFT-MD Simulations and NEB Calculations. *Catalysts* **2020**, 10 (11), 1306.
- (112) Han, S. S.; Kim, H.; Park, N. Effect of Shuttling Catalyst on the Migration of Hydrogen Adatoms: A Strategy for the Facile Hydrogenation of Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (50), 24696–24701.
- (113) Kuo, C.-T.; Lu, Y.; Kovarik, L.; Engelhard, M.; Karim, A. M. Structure Sensitivity of Acetylene Semi-Hydrogenation on Pt Single Atoms and Subnanometer Clusters. *ACS Catal.* **2019**, 9 (12), 11030–11041.
- (114) Borodziński, A.; Bonarowska, M. Relation between Crystallite Size and Dispersion on Supported Metal Catalysts. *Langmuir* **1997**, 13 (21), 5613–5620.

- (115) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.

Chapitre 3 : Ajustement du rapport atomes uniques/nanoparticules dans des catalyseurs Pd/CNT pour l'hydrogénation sélective du phénylacétylène



1. Introduction

Les alcynes peuvent être réduits sélectivement en leurs oléfines correspondantes sur des catalyseurs hétérogènes par de l'hydrogène propre (vert) et bon marché. L'hydrogénation sélective de liaisons $C\equiv C$ en liaisons $C=C$ est un procédé industriel utilisé pour purifier les flux d'hydrocarbures contenant des alcènes, des impuretés de composés alcyriques, qui agissent comme poison de catalyseur dans la production de polymères de type polyoléfine.¹ L'avantage de ce procédé est que l'alcyne indésirable est directement converti en alcène ciblé. Ainsi, l'élimination du phénylacétylène (PhA), une impureté du styrène (ST), par hydrogénation sélective, est un procédé d'importance industrielle, car le PhA empoisonne et désactive les catalyseurs de polymérisation dans les unités de production du polystyrène. Des paramètres thermodynamiques et/ou cinétiques peuvent contribuer à l'hydrogénation sélective. Cette dernière est principalement influencée par la formulation du catalyseur.

Les catalyseurs à base de Pd supporté sont très efficaces en hydrogénation car l'énergie d'activation pour la chimisorption dissociative de H_2 sur la surface du palladium est faible,² et la mobilité de l'hydrogène chimisorbé est élevée.³ Il est également bien connu que l'hydrogène ne s'adsorbe pas uniquement en surface du Pd mais aussi dans sa sous-surface (phases de type hydrures de Pd).⁴ Les catalyseurs à base de Pd sont également connus pour leur sélectivité dans l'hydrogénation de composés alcyriques, à condition que la thermodynamique soit orientée vers une adsorption plus forte des alcynes sur le Pd par rapport aux alcènes pour éviter une surhydrogénation.⁵ Différents leviers peuvent être actionnés pour améliorer la sélectivité de la réaction sur le Pd tels que : le contrôle de la taille des particules métalliques, l'ajout d'un second métal ou d'additifs spécifiques (empoisonnement sélectif), la formation d'alliage (isolation de site), le confinement, le changement de support, etc.^{6,7} La plupart de ces stratégies, comme l'isolation de site ou l'empoisonnement sélectif des sites actifs, conduisent à : (a) une utilisation non optimale du métal, puisqu'une grande partie des sites actifs du Pd sont couverts et inaccessibles aux réactifs, et/ou (b) des formulations de catalyseurs toxiques et non respectueuses de l'environnement. Par conséquent, l'amélioration de la sélectivité se fait souvent au détriment de l'activité.

Un facteur important de l'efficacité du catalyseur d'hydrogénation sélective est la taille des particules métalliques. En effet, tant les propriétés électroniques que le rapport relatif des différents types d'atomes de surface des particules métalliques changent sensiblement lorsque le nombre d'atomes d'une particule métallique est réduit. On pourrait donc s'attendre à ce qu'une modification de la taille des particules de Pd exerce une influence sur l'adsorption du PhA et du

ST en raison d'effets électroniques et/ou géométriques, et donc sur les vitesses de réaction relatives. Néanmoins, la réduction de la taille des particules métalliques dans un catalyseur supporté au Pd peut avoir d'autres effets, tels qu'une modification du transfert de charge avec le support,⁸ ou de la nature des phases d'hydrure PdH_x,⁹ qui à leur tour peuvent influencer l'interaction avec les réactifs. En fait, des résultats contradictoires sur l'influence de la dispersion du métal sur la performance catalytique ont été rapportés pour l'hydrogénation sélective du PhA.¹⁰⁻¹⁶ On a rapporté que la sélectivité pour le styrène augmentait^{10,15} ou diminuait^{11,12,14-16} lorsque la dispersion du Pd augmentait, ou qu'elle n'était pas affectée par la dispersion du Pd.¹³ A ce stade, il nous semble important de faire la distinction entre les différentes gammes de taille de particules (**Fig. 1a**) : les grandes Pd_{NP}, les petites particules de Pd, les clusters et les atomes uniques de palladium isolés (Pd_{SA}). Bien que la rationalisation des résultats contradictoires de la littérature ne soit pas facile car les différentes études ont utilisé des supports différents, qui peuvent affecter le transfert de charge,¹³ ainsi que des conditions opératoires différentes, certaines tendances peuvent néanmoins être soulignées. Les très grosses Pd_{NP} (*zone I*, **Fig. 1b**) ne semblent pas être sélectives en raison de la présence de la phase β-PdH, qui augmente avec la taille des Pd_{NP} et qui est supposée contribuer à la surhydrogénation des alcynes.^{10,15}

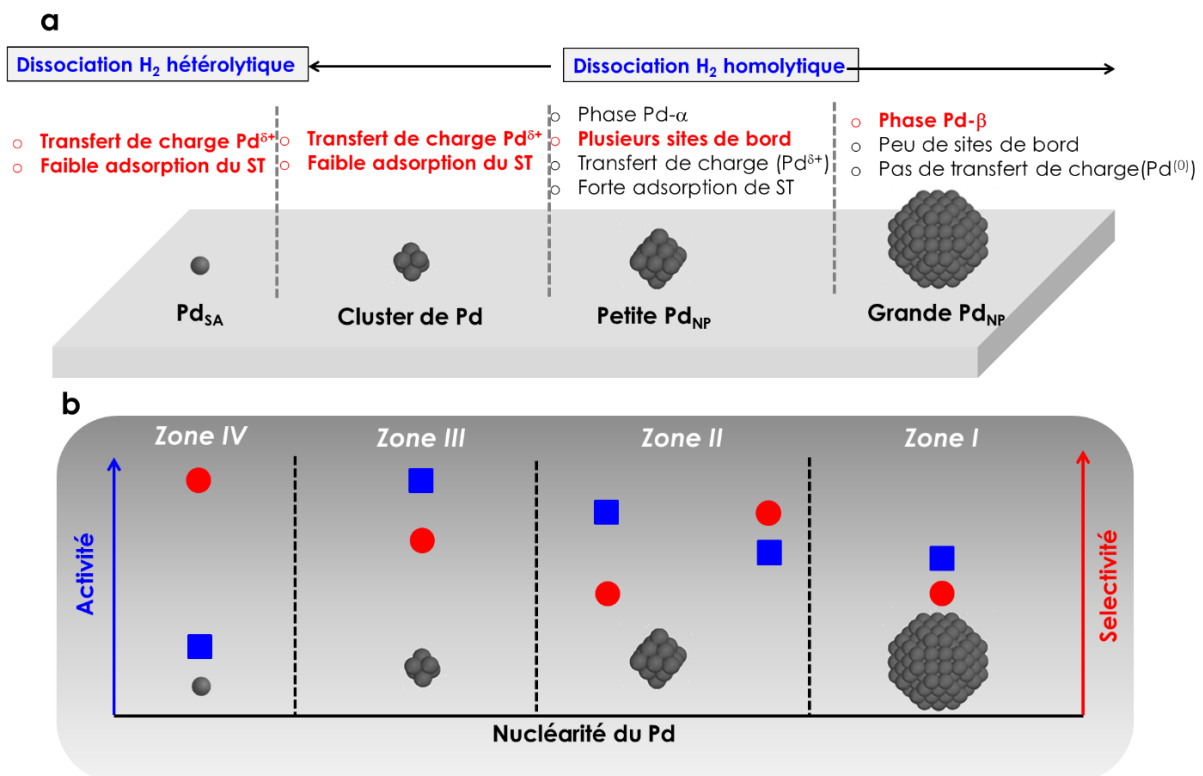


Figure 1 : Influence de la dispersion du Pd sur : (a) les caractéristiques du catalyseur ; et (b) la performance du catalyseur pour l'hydrogénation sélective de PhA en ST.

Cet effet pourrait contrebalancer l'effet géométrique, c'est-à-dire que les grosses Pd_{NP} contiennent moins de sites de bord qui sont favorables à l'adsorption du ST et à une hydrogénation ultérieure.¹⁶ Pour les petites Pd_{NP} (2-10 nm, *zone II*, **Fig. 1b**), il est souvent avancé que c'est la plus forte énergie d'adsorption du ST sur ces petites Pd_{NP} qui induit une diminution de la sélectivité.^{11,14} Ceci a été confirmé par des calculs DFT,¹⁷ au moins pour des Pd_{NP} présentant plus de 30 atomes. Il est intéressant de noter que pour les clusters de Pd avec moins de 30 atomes de Pd, l'adsorption du ST diminue rapidement avec la diminution de la taille en raison d'un effet géométrique. Ceci pourrait expliquer les activités et sélectivités élevées rapportées lors de l'utilisation de catalyseurs au Pd hautement dispersés (*zone III*, **Fig. 1b**).¹⁸ Enfin, lorsque des Pd_{SA} sont utilisés (*zone IV*, **Fig. 1b**), l'isolation optimale du site permet l'adsorption la plus faible du ST et la possibilité d'atteindre une sélectivité très élevée à une conversion élevée.¹⁹⁻²³ Cependant, dans ce dernier cas, la barrière énergétique importante pour réaliser l'activation de H₂ via une dissociation hétérolytique rend le Pd_{SA} significativement moins actif que les espèces de Pd de nucléarité plus élevée, pour lesquelles une dissociation homolytique facile de H₂ se produit (**Fig. 1b**).²⁴ Nous avons récemment démontré dans l'équipe durant la thèse de C. Rivera-Cárcamo que cet inconvénient des Pd_{SA} dans la catalyse d'hydrogénation d'alcène pouvait être surmonté en les mélangeant avec des Pd_{NP} sur le même support carboné. Le dihydrogène est facilement activé sur les Pd_{NP} et le transfert de H fournit des espèces Pd_{SA}-H, qui sont plus actives que les Pd_{NP} pour l'hydrogénation non-sélective des alcènes.²⁵

Dans ce chapitre, nous avons voulu déterminer si le même concept pouvait être appliqué à l'hydrogénation sélective du PhA. Tout d'abord, des catalyseurs Pd/CNT présentant différentes proportions de Pd_{SA} et Pd_{NP} pour une charge métallique donnée ont été préparés, puis caractérisés. Enfin, ces catalyseurs ont été testés pour l'hydrogénation du PhA à la fois en réacteur semi-batch et en flux.

2. Résultats et discussion

Cette étude porte sur la préparation de catalyseurs supportés sur CNTs, présentant une charge métallique similaire et contenant des mélanges de Pd_{SA} et de Pd_{NP}. La préparation et la caractérisation de ce type de catalyseurs n'est pas aisée. Tout d'abord, la plupart des supports carbonés présentent en quantités variables de sites capables de stabiliser les Pd_{SA}.²⁶ Par conséquent, la plupart des catalyseurs à base de Pd_{NP} supportées sur carbone (y compris les catalyseurs commerciaux) contiennent des Pd_{SA}, qui peuvent être facilement visualisés par microscopie

pie électronique à balayage en transmission corrigée des aberrations (AC-STEM).²⁷ En revanche, la préparation et la caractérisation de catalyseurs contenant exclusivement des Pd_{SA} avec des charges métalliques importantes (≥ 1 % en poids) est délicate. En particulier, la présence de clusters dans de tels catalyseurs n'est pas toujours facile à démontrer, même en combinant plusieurs techniques, telles que l'imagerie STEM à champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM), l'EXAFS et l'XPS.²⁸ L'analyse DRIFTS des surfaces de carbone couplées à une molécule sonde s'avère elle très difficile.

2.1. Préparation et caractérisation de catalyseurs Pd/CNT avec différents rapports atomes uniques/nanoparticules

Quatre catalyseurs Pd/CNT différents avec une charge nominale métallique de 1,2 % en poids ont été préparés, dans lesquels le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} (un rapport numérique calculé à partir des analyses HAADF-STEM)²⁵ a été modulé. Avant le dépôt de Pd, le support CNT ($S_{\text{BET}} = 220 \text{ m}^2/\text{g}$) a été oxydé par un traitement avec HNO₃ pour créer des groupes oxygénés de surface nécessaires au dépôt de Pd (**Fig. 2**), comme discuté dans le chapitre précédent. Pour produire un catalyseur Pd/CNT contenant principalement des Pd_{NP} (*catA*), nous avons utilisé la méthode d'imprégnation humide à partir de nitrate de palladium. Pour les trois autres catalyseurs, contenant des quantités croissantes de Pd_{SA}, nous avons d'abord utilisé un procédé thermochimique pour créer des lacunes de carbone sur le support CNT.²⁹ Ensuite, nous avons utilisé ce support CNT défectueux pour déposer sous une atmosphère inerte 1,2 % en poids de Pd à partir du précurseur bis(2-méthylallyl)palladium (**Fig. 2**). En fonction du nombre de cycles de dépôt (4 x 0,3 % Pd - *catB* ; 2 x 0,6 % Pd - *catC* ou 1 x 1,2 % Pd - *catD*), le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} a pu être modulé. Dans cette série de catalyseurs (*catB*, *catC* et *catD*), le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} a diminué en augmentant le nombre de cycles de dépôt. La charge effective de Pd dans les catalyseurs Pd/CNT a été déterminée par ICP-OES (**Tableau 1**) ; elle est proche de la charge attendue dans tous les cas.

Tableau 1 : Caractérisation des catalyseurs Pd/CNT.

Catalyseur	Charge massique du Pd (%)	Taille des Pd _{NP} (nm)	D (%)	Pd _{SA} /Pd _{NP} (STEM)	%at _{SA} (STEM)	%at _{SA} (XPS)
<i>catA</i>	1,09	1,54 ± 0,47	66	3	2	21
<i>catB</i>	1,15	1,35 ± 0,52	73	11	7	35
<i>catC</i>	1,37	1,30 ± 0,47	76	40	18	45
<i>catD</i>	1,16	0,97 ± 0,27	96	108	68	62

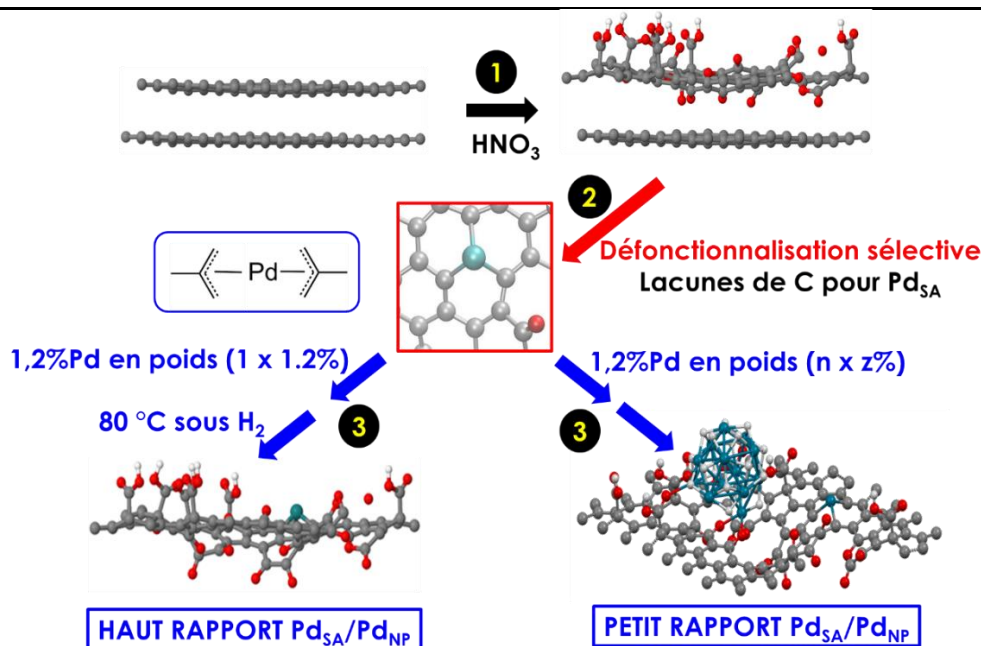


Figure 2 : Représentation schématique de la procédure utilisée pour moduler le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} dans les catalyseurs Pd/CNT. **Étape 1** : oxydation par HNO₃ du support CNT pour créer des groupes oxygénés de surface. **Étape 2** : traitement thermochimique (400 °C sous Ar) pour défonctionnaliser sélectivement le support CNT et créer des défauts pour le dépôt de Pd_{SA}. **Étape 3** : imprégnation en phase liquide (pentane) du support CNT défectueux par le précurseur bis(2-méthylallyl)palladium. Après chaque cycle d'imprégnation, le Pd est décomposé/réduit à 80 °C sous flux Ar/H₂.

Les quatre catalyseurs ont été caractérisés par HAADF-STEM, spectroscopie photoélectro-nique aux rayons X et spectroscopie d'absorption aux rayons X (XAS). La **Figure 3** montre des micrographies HAADF-STEM haute résolution représentatives des quatre catalyseurs (des micrographies à plus faible résolution sont présentées sur la **Figure 4**).

Dans la série de catalyseurs, le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} varie de 3 pour l'échantillon *catA* à 108 pour *catD* ; *catB* et *catC* montrant des valeurs intermédiaires (11 et 40, respectivement). L'évolution de la proportion de Pd_{SA} dans la série peut être appréciée à partir de la **Figure 3**, alors que celle des Pd_{NP} est plus facilement visualisable à partir de la **Figure 4**.

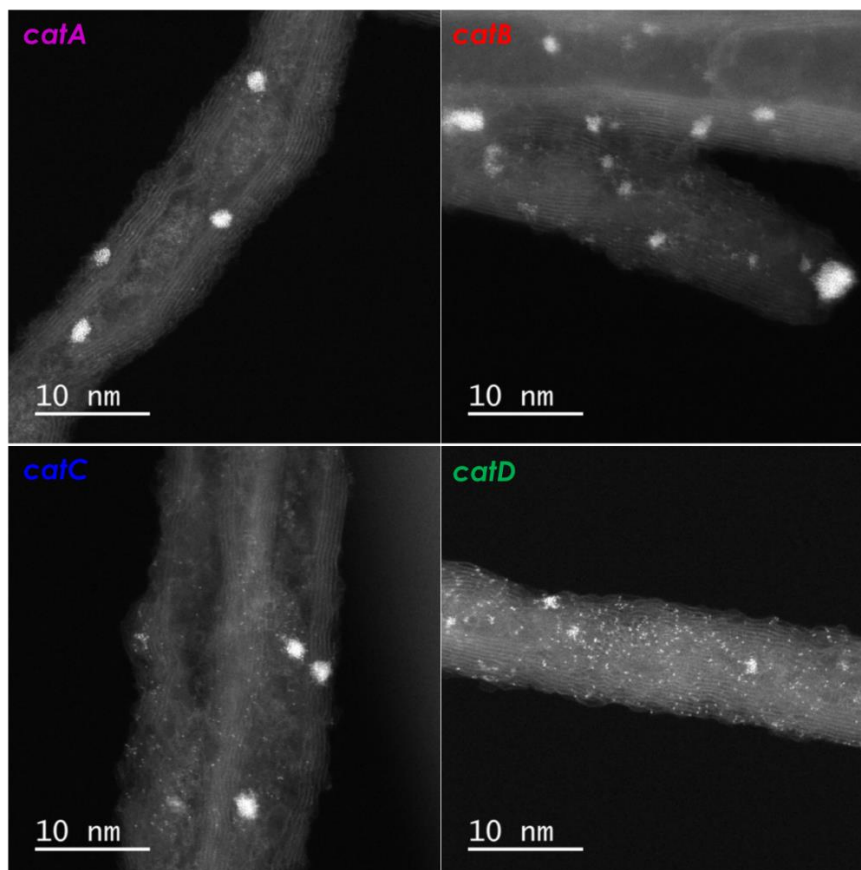


Figure 3 : Micrographies HAADF-STEM à haute résolution des quatre catalyseurs Pd/CNT (barre d'échelle = 10 nm).

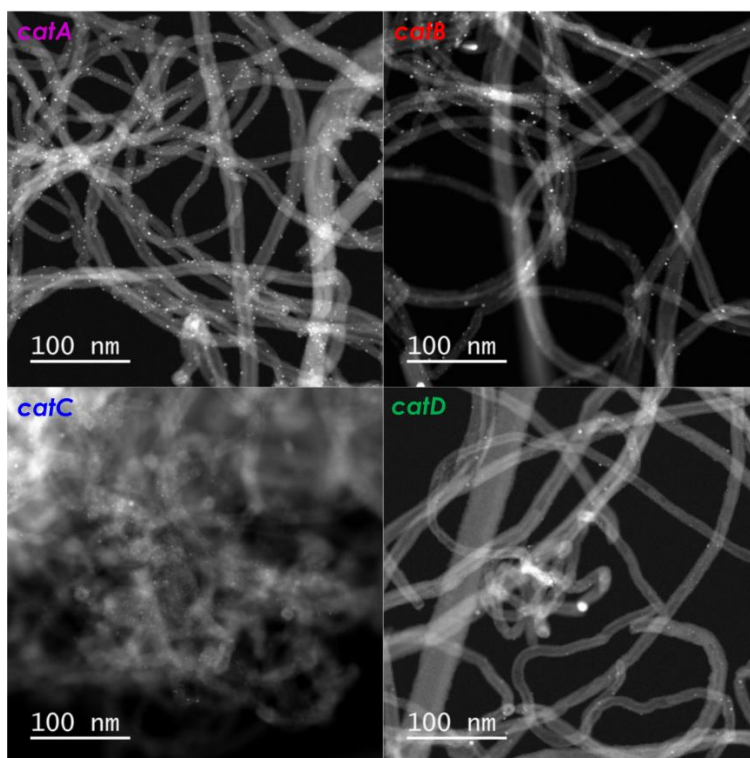


Figure 4 : Micrographies HAADF-STEM à basse résolution des quatre catalyseurs (barre d'échelle = 100 nm).

Les distributions de taille des Pd_{NP} basées sur le nombre total de NPs et le nombre total d'atomes sont présentées sur la **Figure 5**.³⁰

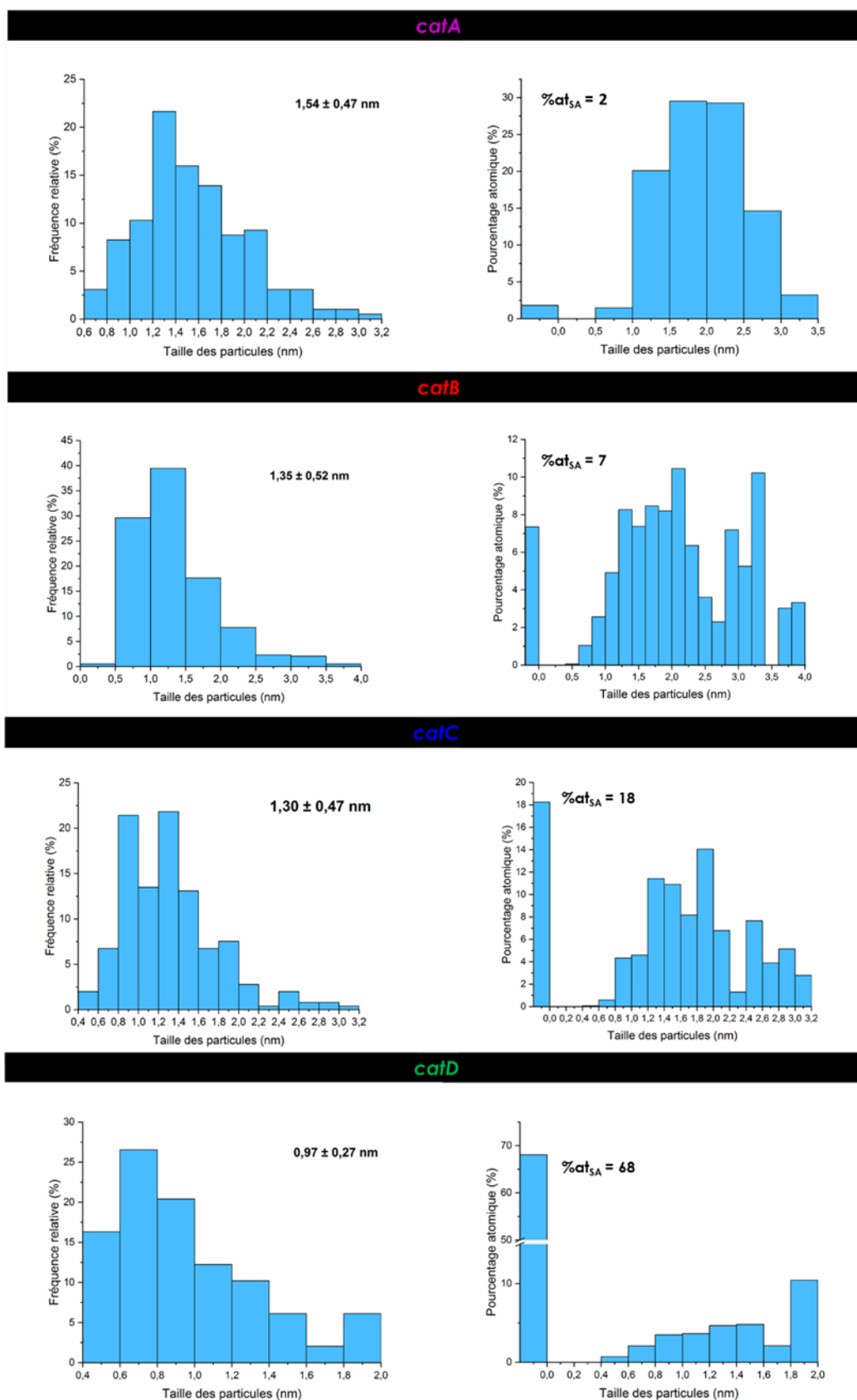


Figure 5 : Distribution de la taille des particules de Pd (à partir de micrographies HAADF-STEM) pour la série de catalyseurs Pd/CNT en fonction du nombre total de particules (côté gauche) et du nombre total d'atomes (côté droit).

Dans la série de catalyseurs (de *catA* à *catD*), la taille moyenne des Pd_{NP} diminue de 1,5 nm dans *catA* à environ 1 nm dans *catD*. La dispersion du Pd augmente donc de *catA* à *catD*. Le pourcentage atomique de Pd_{SA} déterminé par HAADF-STEM suit l'ordre suivant : *catA* (2 %) < *catB* (7 %) < *catC* (18 %) < *catD* (68 %). Comme l'analyse HAADF-STEM ne fournit qu'une information très locale (faible valeur statistique), la série de catalyseurs a également été caractérisée par XPS et XAS, deux techniques de référence pour la caractérisation des SACs.³¹

Les analyses XPS ont été réalisées avec introduction des échantillons par une cellule de transfert sous vide depuis une boîte à gants sous une atmosphère contrôlée d'argon ; de fait nous pouvons donc exclure toute oxydation par l'air de ces échantillons. La **Figure 6** montre la déconvolution des spectres de Pd 3d des quatre catalyseurs (les résultats de la déconvolution sont donnés dans le **Tableau 2**).

Tableau 2 : Données XPS des quatre catalyseurs Pd/CNT.

Catalyseur	Energie de liaison Pd 3d (eV)		FWHM (eV)		Composition (at. %)		%at _{SA}
	Pd _{NP}	Pd _{SA}	Pd _{NP}	Pd _{SA}	Pd _{NP}	Pd _{SA}	
<i>catA</i>	335,7-341,0	337,9-343,1	1,8-1,8	2,0-2,0	0,11	0,03	21
<i>catB</i>	336,2-341,6	337,6-342,9	2,0-2,0	1,8-1,8	0,13	0,07	35
<i>catC</i>	335,9-341,2	337,2-342,5	1,6-1,6	2,0-2,0	0,12	0,10	45
<i>catD</i>	335,6-341,0	337,3-342,6	1,5-1,5	2,0-2,0	0,06	0,10	62

L'énergie de liaison à 335,6-336,2 eV est en accord avec la valeur rapportée dans la littérature pour le palladium métallique dans des Pd_{NP}.³²⁻³⁵ L'énergie de liaison à 337,2-337,9 eV peut être attribuée sans risque au Pd_{SA} déficient en électrons,^{36,37} subissant un transfert de charge important du métal vers le support.^{38,39} Comme prévu, l'intensité du pic correspondant aux Pd_{SA} augmente de *catA* à *catD*, alors que celle du pic correspondant aux Pd_{NP} diminue simultanément (**Fig. 6**). Le pourcentage atomique de Pd_{SA} déterminé par XPS suit l'ordre : *catA* (21 %) < *catB* (35 %) < *catC* (45 %) < *catD* (62 %). Ces données sont en accord avec celles déterminées par HAADF-STEM (**Fig. 7**), confirmant la possibilité de moduler le ratio Pd_{SA}/Pd_{NP} dans les catalyseurs Pd/CNT.

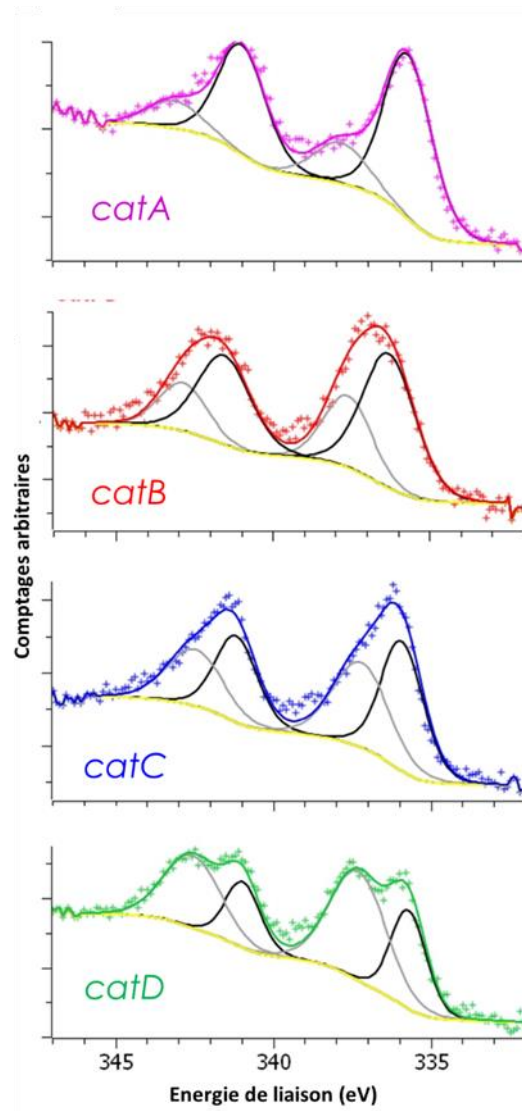


Figure 6 : Spectres XPS haute résolution du Pd 3d des quatre catalyseurs Pd/CNT.

La **Figure 8** présente l'évolution des états de la bande de valence du Pd pour les quatre catalyseurs (après soustraction de la contribution du support). Le déplacement du centroïde du niveau du noyau Pd 4d vers une énergie de liaison élevée observé pour *catB*, *catC* et *catD* peut être attribué à la présence dans ces catalyseurs de Pd_{NP} plus petites et en forte interaction avec le support par rapport à l'échantillon *catA*.^{35,40-42} La présence d'un pourcentage atomique plus élevé de Pd_{SA} dans ces échantillons peut également être à l'origine de ce phénomène. En effet, le centre de la bande *d* du Pd pour des Pd_{NP} et des Pd_{SA} ancrés sur le graphène a été calculé à 2,0 et 4,6 eV, respectivement.³⁸ Dans la série de catalyseurs, le centre de la bande *d* du Pd a été trouvé à $2,7 \pm 0,2$ eV pour *catA*, $3,7 \pm 0,2$ eV pour *catB*, $3,5 \pm 0,2$ eV pour *catC*, et $3,3 \pm 0,2$ eV pour *catD*.

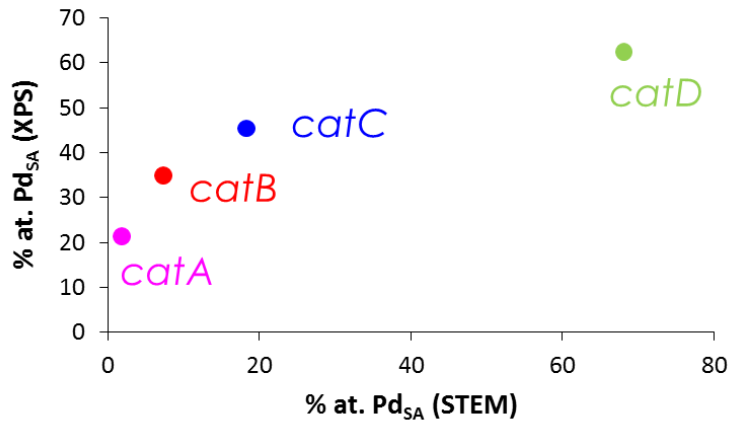


Figure 7 : Corrélation entre les pourcentages atomiques de Pd_{SA} dans les catalyseurs Pd/CNT déterminés par HAADF-STEM et par XPS.

La **Figure 9** montre les spectres XANES des quatre catalyseurs comparés au spectre d'un feuillet de référence de Pd. Il n'y a pas de déplacement significatif de la position du seuil d'absorption, indiquant que les atomes de Pd sont dans l'état de valence zéro dans les quatre catalyseurs Pd/CNT.

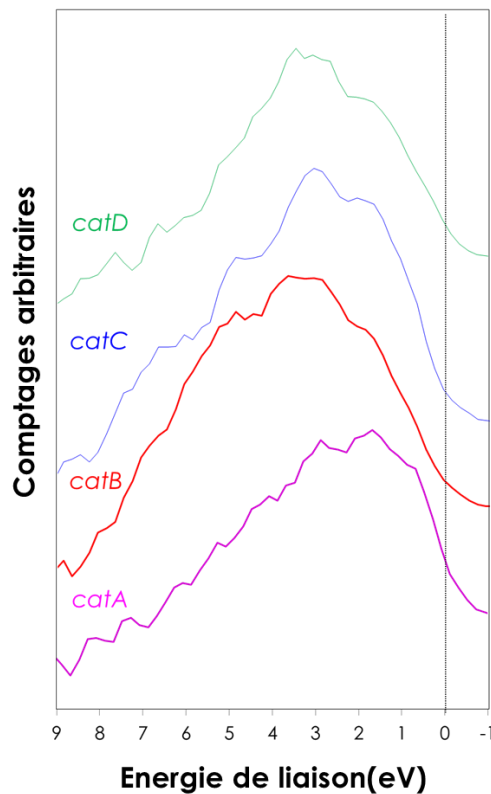


Figure 8 : Spectres de photoélectrons X de la bande de valence des catalyseurs Pd/CNT.

De plus, les pics caractéristiques du feuillet de Pd, **A** ($1s \rightarrow 5p$, pd à 24367 eV) et **B** ($1s \rightarrow 4f$, pf à 24390 eV), sont également présents dans les quatre catalyseurs ; *catA* étant le plus similaire au feuillet de Pd, tandis que pour les échantillons *catB-D*, l'intensité du pic **B** est réduite de manière significative par rapport au pic **A**. Les spectres XANES de *catB-D* sont en effet très similaires. Il faut noter qu'il n'y a aucune indication d'un déplacement des positions des caractéristiques XANES des échantillons par rapport au feuillet de Pd, comme cela a été observé pour des Pd_{NP} non supportées de 7-, 12- et 23- nm, synthétisées par évaporation thermique, phénomène qui a été attribué à une contraction du réseau.⁴³

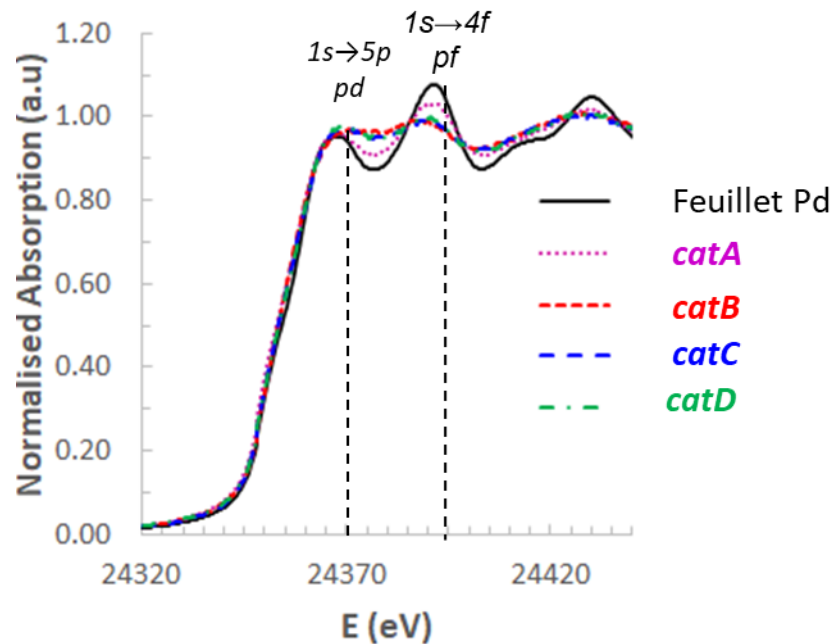


Figure 9 : Spectres XANES d'un feuillet de Pd et des quatre catalyseurs Pd/CNT.

Les $k^2\chi(k)$ de l'EXAFS et les transformées de Fourier (FT) correspondantes du feuillet de Pd et des catalyseurs sont reportés sur la **Figure 10a**. Une inspection qualitative des $k^2\chi(k)$ montre que les oscillations de tous les échantillons sont en phase avec celles du feuillet de Pd ; *catA* étant le plus similaire au feuillet de Pd, en accord avec les résultats XANES. La FT du signal correspondant au feuillet de Pd présente plusieurs pics caractéristiques de sa structure *fcc*, avec des ondulations de terminaison observées sur le côté gauche de la première couche Pd-Pd. La FT de *catA* montre un pic correspondant à la première couche du feuillet de Pd, avec une amplitude très réduite, et ne montre pas de pic à R plus faible dû aux distances Pd-C ou Pd-O. De plus, les pics à R plus élevé, dus aux autres couches Pd-Pd, sont à peine détectables. Ces résultats sont en accord avec le fait que *catA* contient principalement des Pd_{NP} sans présence

évidente de Pd_{SA}. Dans les autres échantillons, le pic correspondant à la première couche Pd-Pd de la structure *fcc* Pd est encore plus réduit en amplitude. De plus, en plus des ondulations de terminaison, la région à R plus faible pourrait contenir des contributions dues aux distances Pd-C ou Pd-O, qui sont probablement dues à la coexistence de Pd_{SA} avec des Pd_{NP} dans les échantillons *catB-D*.

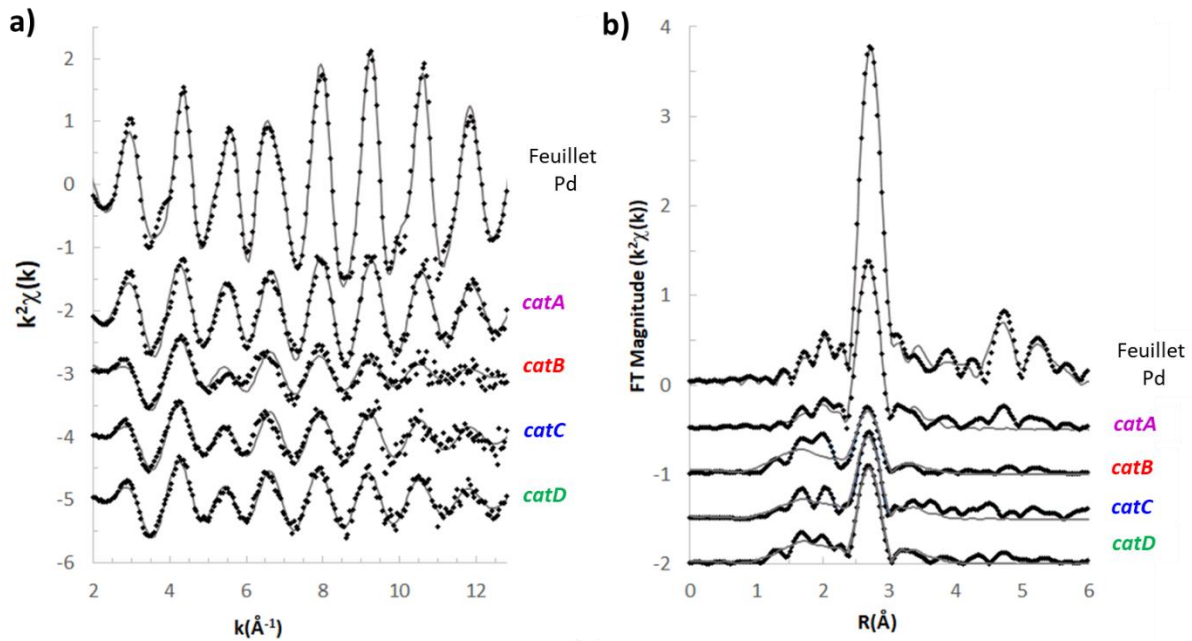


Figure 10 : (a) EXAFS $k^2\chi(k)$ et (b) FTs correspondantes pour un feuillet de référence de Pd et pour les quatre catalyseurs. Résultats de l'expérience (\blacklozenge) et de l'ajustement (ligne continue).

La **Figure 10b** montre également les résultats de l'ajustement, et les paramètres de meilleur ajustement sont donnés dans le **Tableau 3**. Le feuillet de Pd a été ajusté en utilisant les quatre premières couches des données cristallographiques connues. Pour *catA*, un bon ajustement a été obtenu en utilisant une seule couche Pd-Pd, ce qui est cohérent avec du Pd présent uniquement sous forme de Pd_{NP}, dans les limites de l'erreur expérimentale.

Le nombre de coordination observé, significativement inférieur à la valeur attendue pour le Pd massif (12), est cohérent avec une taille des Pd_{NP} d'environ 1,5 nm,⁴⁴ en accord avec les résultats STEM. Pour les échantillons *catB-D*, l'ajustement s'améliore en ajoutant une enveloppe Pd-C à l'enveloppe Pd-Pd. Ce résultat, ainsi que la diminution supplémentaire du nombre de coordination Pd-Pd dans la série *catB-D* par rapport à *catA*, indique la présence d'une quantité détectable de Pd_{SA} dans ces catalyseurs. Cependant, la tendance observée à partir des résultats EXAFS ne concorde pas avec les résultats STEM et XPS. En particulier, le STEM et l'XPS

indiquent que l'échantillon *catD* est principalement composé de Pd_{SA}, alors que l'EXAFS indique une quantité significative de Pd_{NP}, étant donné que le nombre de coordination Pd-Pd est plus grand pour *catD* que pour *catB* et *catC*. Il faut noter que l'EXAFS est plus sensible aux éléments lourds qu'aux éléments légers, ce qui signifie que les distances Pd-Pd dans les Pd_{NP} domineront les résultats. Puisque les résultats EXAFS donnent une moyenne de l'ensemble de l'échantillon, il est probable que quelques rares Pd_{NP} plus grandes qui ne seraient pas détectées par STEM pourraient être présentes, contribuant de manière significative aux résultats EXAFS globaux. Il faut également noter que la distance Pd-Pd dans les échantillons n'indique aucune contraction du réseau, en accord avec les résultats précédents pour des Pd_{NP} supportées sur SiO₂ ou Al₂O₃,⁴⁵ et différemment des Pd_{NP} non supportées.⁴³ Ces résultats semblent suggérer que la présence d'un support limite la contraction du réseau dans les Pd_{NP}. Les présents résultats démontrent que l'EXAFS n'est pas assez sensible pour identifier les SAs dans des mélanges de Pd_{SA} et Pd_{NP} ; cette technique pouvant facilement confondre les contributions des petits clusters ou des NPs en raison des effets de polydispersité et de désordre.⁴⁶

Tableau 3 : Paramètres de meilleur ajustement des données EXAFS pour les catalyseurs Pd/CNT. Nombres de coordination (N), distances (R), facteurs de Debye-Waller et E₀. Le facteur de réduction d'amplitude, S₀², a été déterminé à partir du meilleur ajustement de la feuille de Pd (0,88) et a ensuite été maintenu fixe lors de l'ajustement des données de tous les échantillons.

Catalyseur	Pd-C			Pd-Pd			ΔE ₀
	N	R(Å)	2σ ² (Å ²)	N	R(Å)	2σ ² (Å ²)	
<i>catA</i>	-	-	-	7,8±0,6	2,75±0,01	0,0078±0,0006	-5,7±0,6
<i>catB</i>	3±2	2,04±0,03	0,01±0,02	5,4±1	2,74±0,03	0,012±0,003	-6±2
<i>catC</i>	1±1	2,04±0,03	0,01±0,01	5,1±0,6	2,74±0,01	0,010±0,001	-6,2±0,8
<i>catD</i>	1,5±0,8	2,04±0,03	0,01±0,01	5,9±0,5	2,75±0,01	0,0096±0,0008	-5,7±0,7

2.2. Performances catalytiques pour l'hydrogénation du phénylacétylène

Les performances catalytiques pour l'hydrogénation sélective du PhA en ST ont été évaluées pour les quatre catalyseurs à 30 °C sous 5 bars de H₂ dans le méthanol. Toutes les réactions ont été réalisées jusqu'à une conversion de 100 %. Les profils de composition au cours du temps pour chaque catalyseur sont donnés sur la **Figure 11**. La sélectivité est rapportée au produit souhaité (styrène, S_{ST}) et a été évaluée à trois valeurs de conversion du PhA (20, 50 et 90 %). Trois valeurs de TOF ont été considérées pour évaluer l'activité des catalyseurs : le TOF₁

(PhA→ST), le TOF₂ (ST→EB) et le TOF_{H₂}. Les valeurs de TOF ont également été calculées pour trois valeurs de conversion du PhA (20, 50 et 90 %).

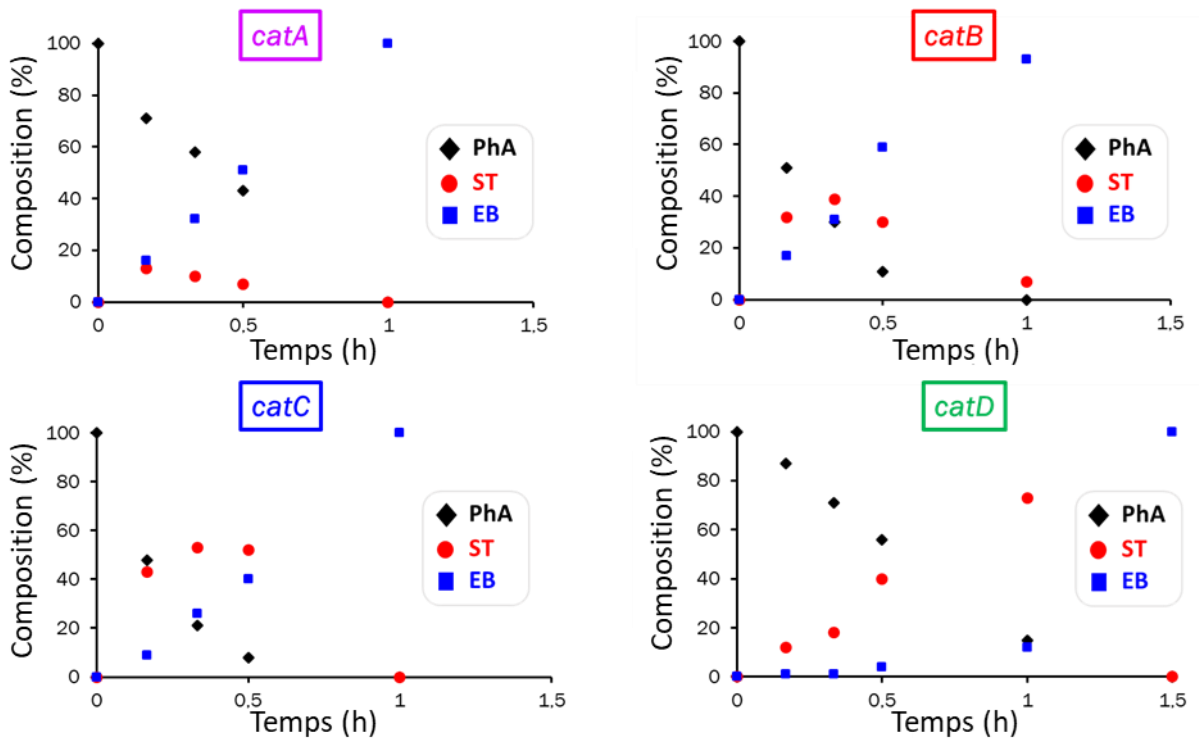


Figure 11 : Profils de composition au fil du temps pour les quatre catalyseurs.

L'évolution de la S_{ST} et des différents TOFs avec la conversion en PhA est reportée sur la **Figure 12** pour les quatre catalyseurs. L'ensemble des données mesurées pour les quatre catalyseurs est reporté dans le **Tableau 4**. D'après ces données, il apparaît que le *catD*, qui contient la plus grande proportion de Pd_{SA}, est le catalyseur le moins actif (TOF_{H₂} plus faible quel que soit le niveau de conversion) mais le plus sélectif. A l'inverse, le *catA* présentant la plus forte proportion de Pd_{NP} est de loin le catalyseur le moins sélectif, néanmoins il n'est pas le catalyseur le plus actif.

Tableau 4 : Résultats de la catalyse sous 5 bars H₂ à 30 °C dans le méthanol. Sélectivité du styrène à 3 conversions différentes (20, 50 et 90 %). TOF pour la formation de styrène (TOF₁) à 3 conversions différentes (20, 50 et 90 %). TOF pour la formation d'EB (TOF₂) à 3 conversions différentes (20, 50 et 90 %). TOF de la consommation d'H₂ à 3 conversions différentes (20, 50 et 90 %).

Catalyseur	%conv	S _{ST-20%}	S _{ST-50%}	S _{ST-90%}	TOF _{1-20%}	TOF _{1-50%}	TOF _{1-90%}	TOF _{2-20%}	TOF _{2-50%}	TOF _{2-90%}	TOF _{H₂-20%}	TOF _{H₂-50%}	TOF _{H₂-90%}
		(%)	(%)	(%)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)
<i>catA</i>	100 % (1,5h)	52	22	8	1,70	0,5	0,14	1,57	1,75	1,66	4,84	4,01	3,47
<i>catB</i>	100 % (1h)	85,5	64,2	32	4	2,79	0,71	0,68	1,55	1,50	5,35	5,89	3,72
<i>catC</i>	100 % (1h)	92	81	61	3,55	2,99	1,4	0,31	0,70	0,90	4,17	4,39	3,21
<i>catD</i>	100 % (1,5h)	95	92	80	0,75	0,79	0,77	0,04	0,07	0,19	0,84	0,92	1,16
0,1%Pd _{SA} /CNT	10 % (1,5 h)	100 ^{a)}											
0,1%Pd _{SA} /CNT ^{b)}	40 % (1,5 h)	97	/	/	0,26	/	/	0,01	/	/	0,27	/	/

a) Sélectivité à 10% de conversion. b) Réaction réalisée à 50 °C.

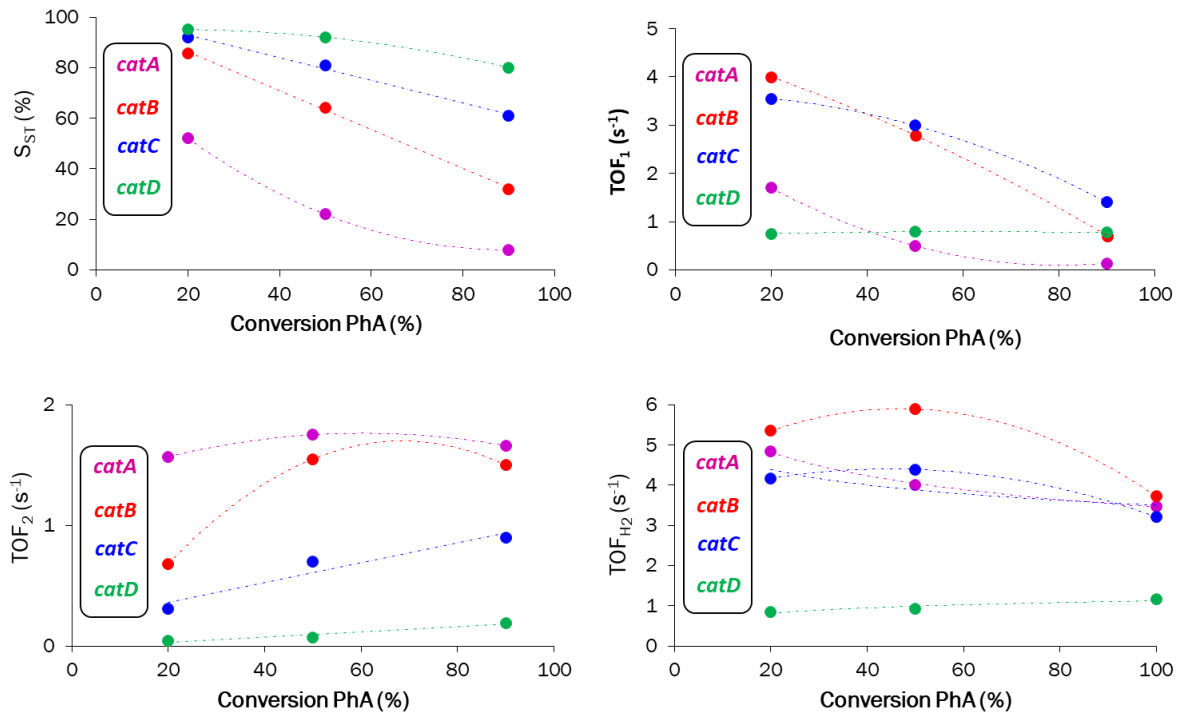
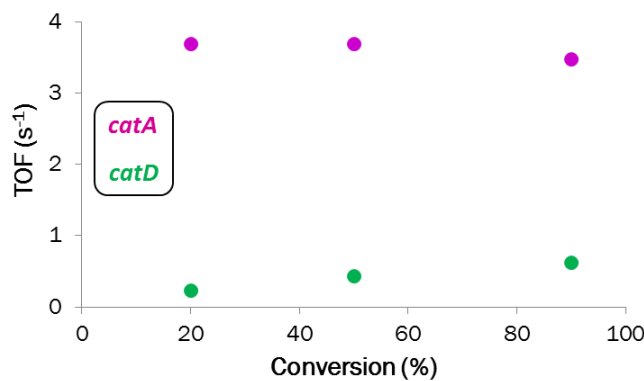


Figure 12 : Évolution de la S_{ST} et des différents TOFs avec la conversion du PhA pour les quatre catalyseurs.

Il est intéressant de noter que *catD* présente un TOF_1 plus élevé que *catA* pour des conversions supérieures à 40 % (**Fig. 12**). Nous avons indépendamment comparé les performances de *catA* et *catD* pour l'hydrogénation du ST (**Tableau 5**). *CatA* est beaucoup plus actif que *catD*, avec un TOF mesuré à 90 % de conversion de $3,48 \text{ s}^{-1}$ pour $0,62 \text{ s}^{-1}$ pour *catD*.

Tableau 5 : Résultats de l'hydrogénation du ST à 5 bars H_2 , 30 °C dans du méthanol. TOF pour la formation d'EB (TOF) à 3 conversions différentes (20, 50 et 90 %).

Catalyseur	$TOF_{20\%} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$TOF_{50\%} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$TOF_{90\%} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
<i>catA</i>	3,70	3,70	3,48
<i>catD</i>	0,23	0,44	0,62



CatB et *catC* montrent une activité élevée et une sélectivité modérée. Le catalyseur le plus actif est *catB*. Nous avons déjà rapporté que pour l'hydrogénation des alcènes sur des catalyseurs Pd/CNT, la plus grande activité est obtenue sur les catalyseurs présentant un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} optimal.²⁵ La **Figure 13** montre l'évolution des TOFs (à 90 % de conversion) en fonction du rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} . Les $TOF_{2-90\%}$ et $TOF_{H_2-90\%}$ les plus élevés sont obtenus pour le *catB* présentant un rapport $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11$, ce qui est cohérent avec nos études précédentes sur l'hydrogénation des alcènes. Ce rapport optimal devrait offrir le meilleur contrôle de l'équilibre entre l'activation de H_2 sur les Pd_{NP} , le spillover d'hydrogène et les taux d'hydrogénation des alcynes/alcènes catalysés par les $Pd_{SA}-H$. Il est à noter que nous n'avons pas pu trouver de corrélation entre la taille des Pd_{NP} ou la dispersion du Pd avec les TOFs mesurés.

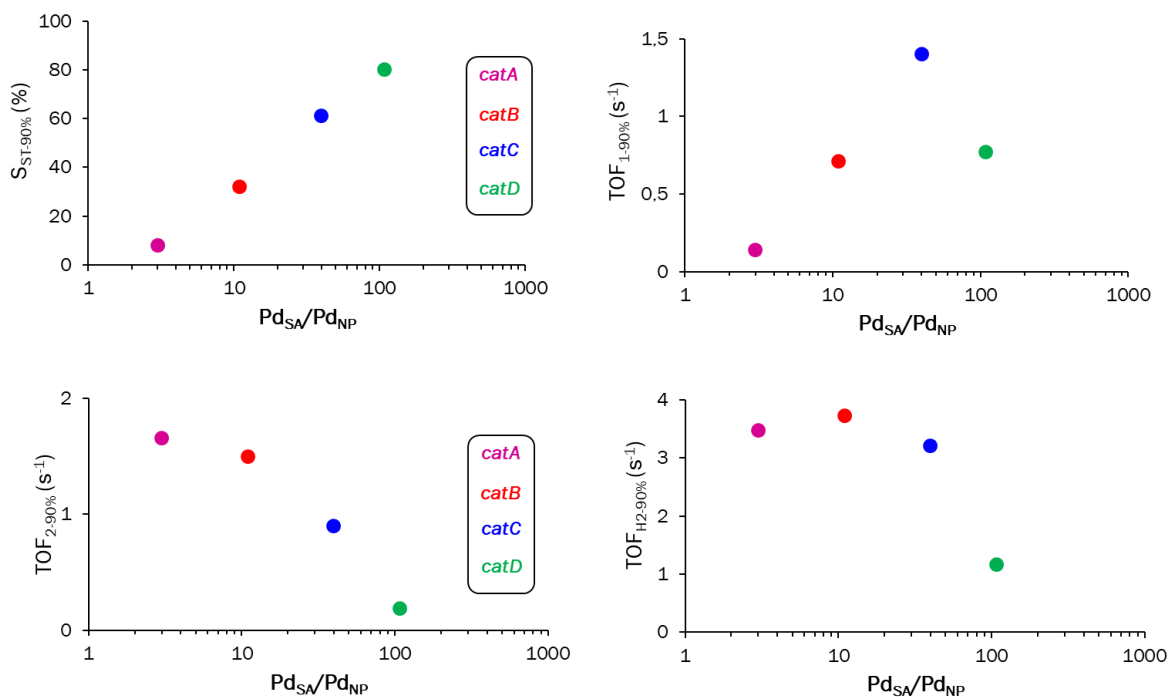


Figure 13 : Évolution des TOFs (à 90% de conversion) et du $S_{ST-90\%}$ en fonction du ratio Pd_{SA}/Pd_{NP} pour les quatre catalyseurs.

Nous avons vérifié indépendamment que *catB* présente la meilleure structure pour que le spillover d'hydrogène fonctionne. Nous avons vu que les espèces H résultant du spillover réagissent facilement dans des conditions douces avec WO_3 (poudre jaune) pour former du H_xWO_3 bleu foncé.⁴⁷ Les molécules d'hydrogène quant à elles n'effectuent la réduction qu'au-dessus de 200 °C.⁴⁸ Comme le montrent les photographies de la **Figure 14**, le WO_3 seul présente une couleur inchangée après un traitement sous H_2 pendant 5 min à 20 °C. Lorsque WO_3 est mélangé avec 2,5 mg de catalyseur Pd/CNT, des changements de couleur sont observés, qui sont

cohérents avec l'ordre suivant pour l'étendue du spillover d'hydrogène : $catB > catA > catC > catD$. Il est intéressant de noter que le $TOF_{1-90\%}$ le plus élevé n'est pas obtenu avec $catB$ mais avec $catC$ (**Fig. 13**), qui montre un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} plus élevé.

La **Figure 12** montre l'évolution du TOF_2 avec la conversion du PhA pour les quatre catalyseurs. Le TOF_2 augmente régulièrement avec la conversion (sauf pour $catA$ et $catB$ qui sont les plus actifs, pour lesquels une légère diminution est constatée à forte conversion), ce qui doit être lié à une augmentation de la concentration en ST dans le réacteur au cours du temps. La **Figure 12** montre également l'évolution du TOF_1 avec la conversion du PhA pour les quatre catalyseurs. On note une décroissance plus ou moins marquée pour les quatre catalyseurs, qui est liée à l'activité de ces catalyseurs : plus le catalyseur est actif, plus la décroissance est marquée.

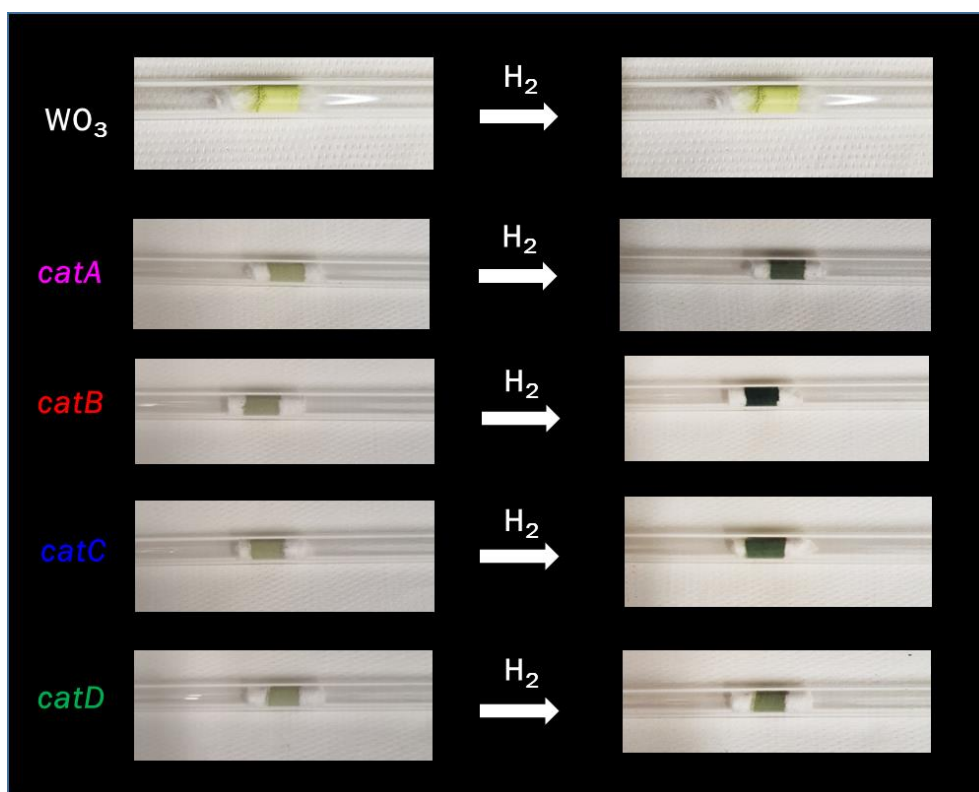


Figure 14 : Photographies d'échantillons réalisés avec 1 g de WO_3 mélangé ou non à 2,5 mg de catalyseur avant (à gauche) et après (à droite) traitement sous H_2 ($10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min.

En ce qui concerne la sélectivité, la littérature indique une plus grande sélectivité pour la semi-hydrogénation des alcynes sur les Pd_{SA} , qui est cependant associée à une faible activité en raison de la difficulté d'activation de H_2 sur ces espèces électrodéficientes. Un catalyseur 0,1 % Pd_{SA}/CNT a été préparé indépendamment afin d'évaluer ses performances pour l'hydrogénation

du PhA en ST. A partir des analyses HAADF-STEM (**Fig. 15**), il a été vérifié que ce catalyseur ne contient que des Pd_{SA}.

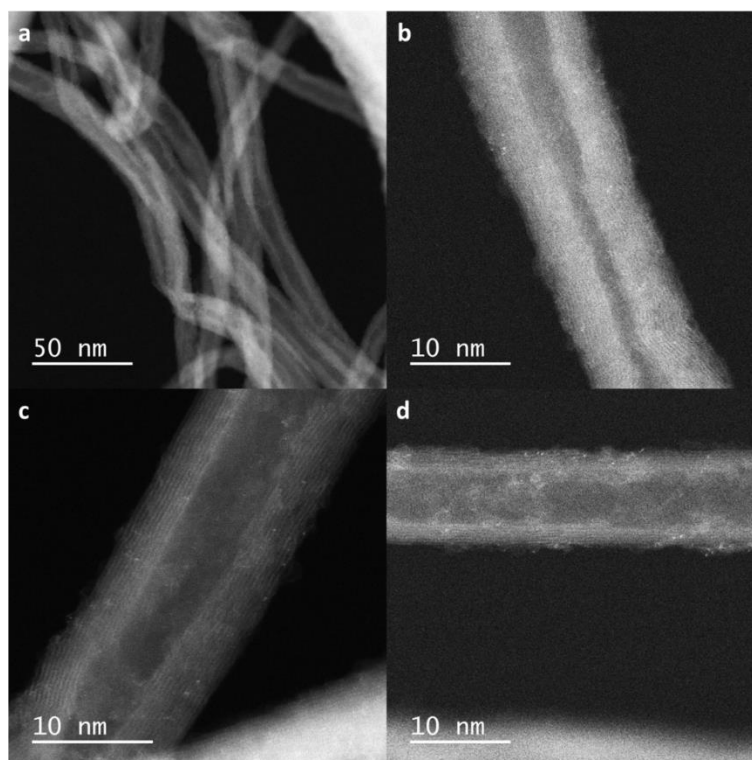


Figure 15 : Micrographies HAADF-STEM du catalyseur 0,1%Pd_{SA}/CNT à différents grossissements : a) barre d'échelle = 50 nm ; et b) à d) barre d'échelle = 10 nm.

Ce catalyseur 0,1%Pd_{SA}/CNT est beaucoup moins actif que le *catD* (**Tableau 4**), pour lequel les Pd_{SA} bénéficient de la coopérativité avec les Pd_{NP} pour former des espèces Pd_{SA}-H *via* le spillover d'hydrogène. Le catalyseur 0,1%Pd_{SA}/CNT est également plus sélectif que *catD*, ce qui confirme l'influence néfaste des Pd_{NP} sur la sélectivité en styrène (**Fig. 13**). L'origine des changements de sélectivité dans la série *catA-D* peut provenir de contraintes thermodynamiques (sélectivité thermodynamique) et/ou cinétiques (sélectivité mécanistique) (**Schéma 1**).

Les performances catalytiques de la série *catA-D* indiquent une influence significative du ratio Pd_{SA}/Pd_{NP} sur la cinétique et la sélectivité de la réaction. De ce point de vue, il est instructif d'analyser l'effet du rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} sur la cinétique globale de la réaction, les valeurs de TOF₁ et TOF₂, et sur le rapport TOF₁/TOF₂. En considérant la catalyse coopérative entre Pd_{NP} et Pd_{SA} pour l'hydrogénation des alcynes (**Fig. 13b**) mais aussi des alcènes (**Fig. 13c**), il est surprenant à première vue que le catalyseur le plus actif ne soit pas aussi le moins sélectif. Ceci pourrait suggérer une sélectivité thermodynamique.

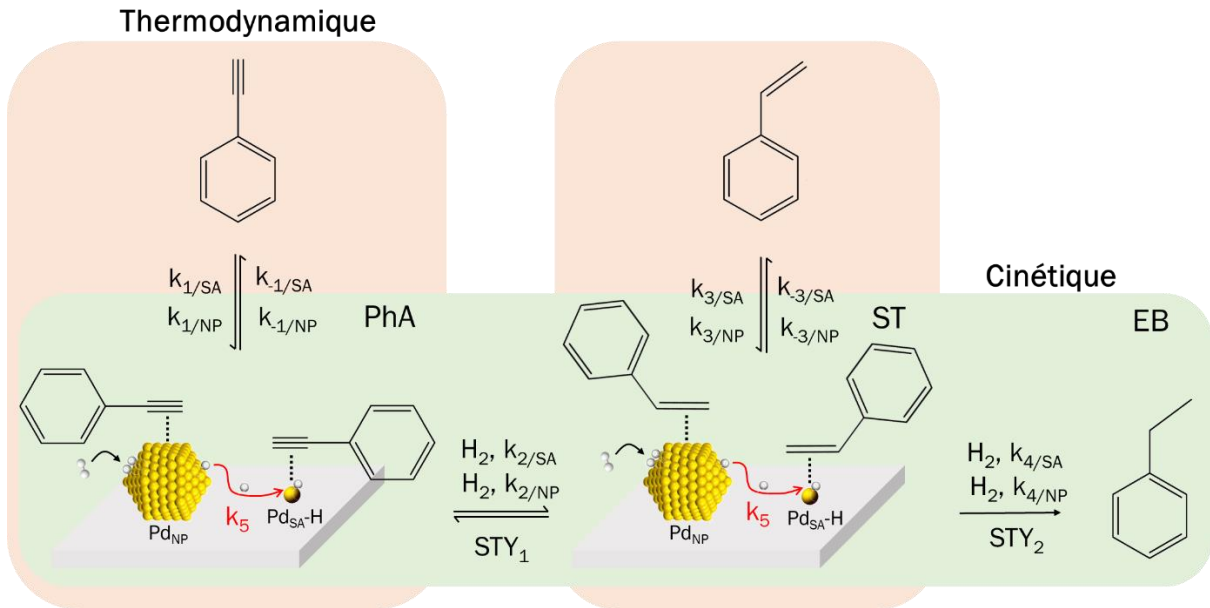


Schéma 1 : Schéma général de l'hydrogénation du phénylacétylène sur des catalyseurs Pd/CNT.

L'évolution de la sélectivité en ST obtenue sur les quatre catalyseurs en fonction du rapport TOF_1/TOF_2 pour différentes conversions du PhA est présentée sur la **Figure 16**. En raison d'un comportement de sensibilité à la structure différent pour l'addition de H aux liaisons $C\equiv C$ et $C=C$, respectivement, le rapport TOF_1/TOF_2 augmente linéairement avec le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} (**Fig. 17**).

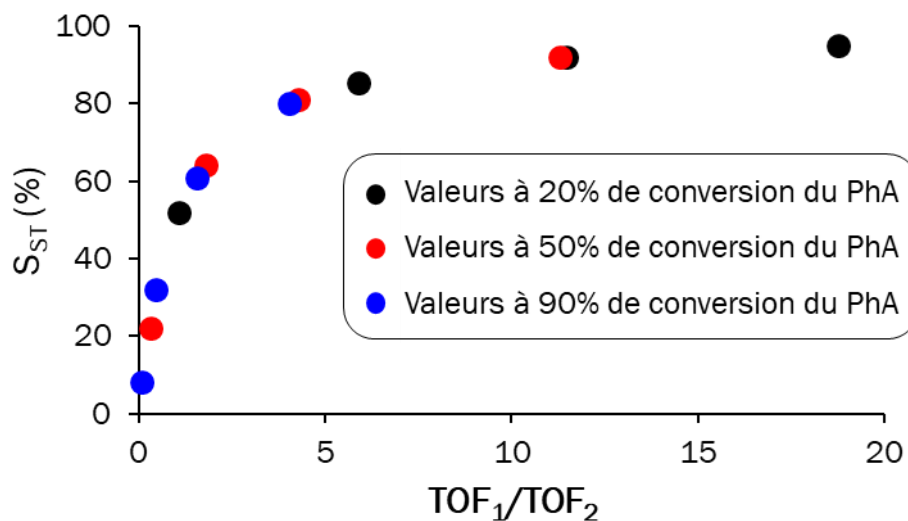


Figure 16 : Evolution de la sélectivité en ST obtenue avec les quatre catalyseurs en fonction du rapport TOF_1/TOF_2 pour différentes conversions du PhA.

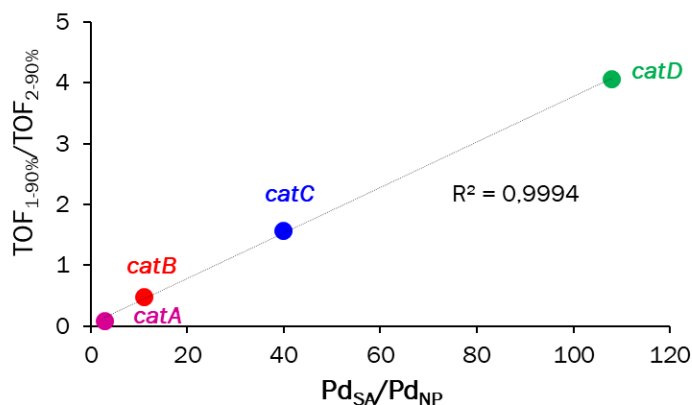


Figure 17 : Evolution du rapport TOF_1/TOF_2 avec le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} dans les catA-D.

Une étude paramétrique dans un réacteur semi-batch agité a été réalisée avec le *catD* en modifiant la nature du solvant (méthanol ou hexane), la pression d'hydrogène (1 à 10 bar), les concentrations initiales de phénylacétylène ($PhA/Pd = 1800-7500$) et la température de réaction (25-35 °C). Bien que H_2 soit plus soluble dans l'hexane que dans le méthanol,⁴⁹ et que l'hexane s'adsorbe plus faiblement que le méthanol sur le palladium,⁵⁰ *catD* est plus actif dans le méthanol que dans l'hexane (**Fig. 18**), ce qui implique un rôle majeur de la polarité/proticité du solvant sur la promotion de l'activité du catalyseur. Des résultats contrastés sont rapportés dans la littérature concernant l'effet du solvant (alcool ou alcane) pour l'hydrogénation sélective du PhA.⁵¹⁻⁵⁴

Il est intéressant de noter qu'il a été démontré que des solvants protiques tels que le méthanol pouvaient faciliter le spillover d'hydrogène, se comportant comme une navette pour les espèces H transférées.^{55,56} Nous avons également mis en évidence dans le chapitre précédent que l'eau, espèce très polaire et protique, avait un rôle clé sur le spillover. Le rapport TOF_1/TOF_2 plus élevé obtenu dans l'hexane (**Fig. 18**) entraîne une plus grande sélectivité vis-à-vis du styrène dans ce solvant. Néanmoins, les changements d'activité et de sélectivité observés lorsque la catalyse est réalisée dans l'hexane ne suggèrent pas un changement d'espèce active (Pd_{SA} vs Pd_{NP}) car la S_{ST} observée reste élevée et le TOF_{H_2} faible par rapport au *catA*.

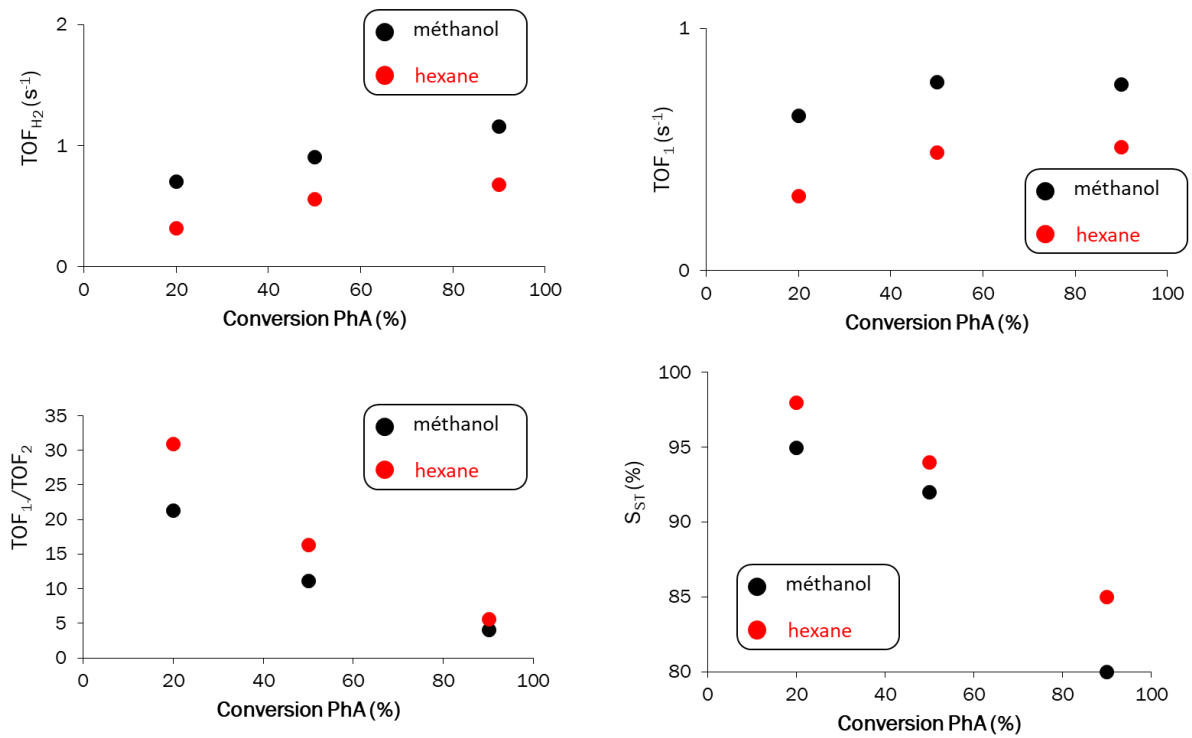


Figure 18 : Évolution de TOF_{H_2} , TOF_1 , TOF_1/TOF_2 et S_{ST} avec la conversion pour les réactions réalisées dans le méthanol et l'hexane (catD).

L'évolution des descripteurs des performances catalytiques en fonction de la pression d' H_2 , du rapport PhA/Pd et de la température est présentée sur la **Figure 19** (conversion de 20 %) et la **Figure 20** (conversion de 90 %). La fenêtre paramétrique opérationnelle pour atteindre une haute sélectivité en styrène (régime des Pd_{SA}) est relativement étroite et se situe entre : 1-5 bar H_2 , 20-30 °C et $2000 < PhA/Pd < 8000$. L'analyse des vitesses initiales est toujours utile pour comprendre la dépendance de la vitesse de réaction aux paramètres individuels. Dans le régime Pd_{SA} , la vitesse (et la S_{ST}) dépendent faiblement de la concentration en PhA et de la P_{H_2} , ce qui suggérerait que le spillover d'hydrogène (k_5 , **Schéma 1**) pourrait limiter la vitesse. Le changement de régime cinétique entraîne une forte augmentation du TOF_{H_2} , une diminution du rapport TOF_1/TOF_2 et une baisse très marquée de la sélectivité en styrène. Le changement de régime se produit pour une pression d'hydrogène > 5 bars ou lorsque la concentration en PhA est faible. L'effet de la température sur le changement de régime cinétique est également très net dès que la température dépasse les 30 °C.

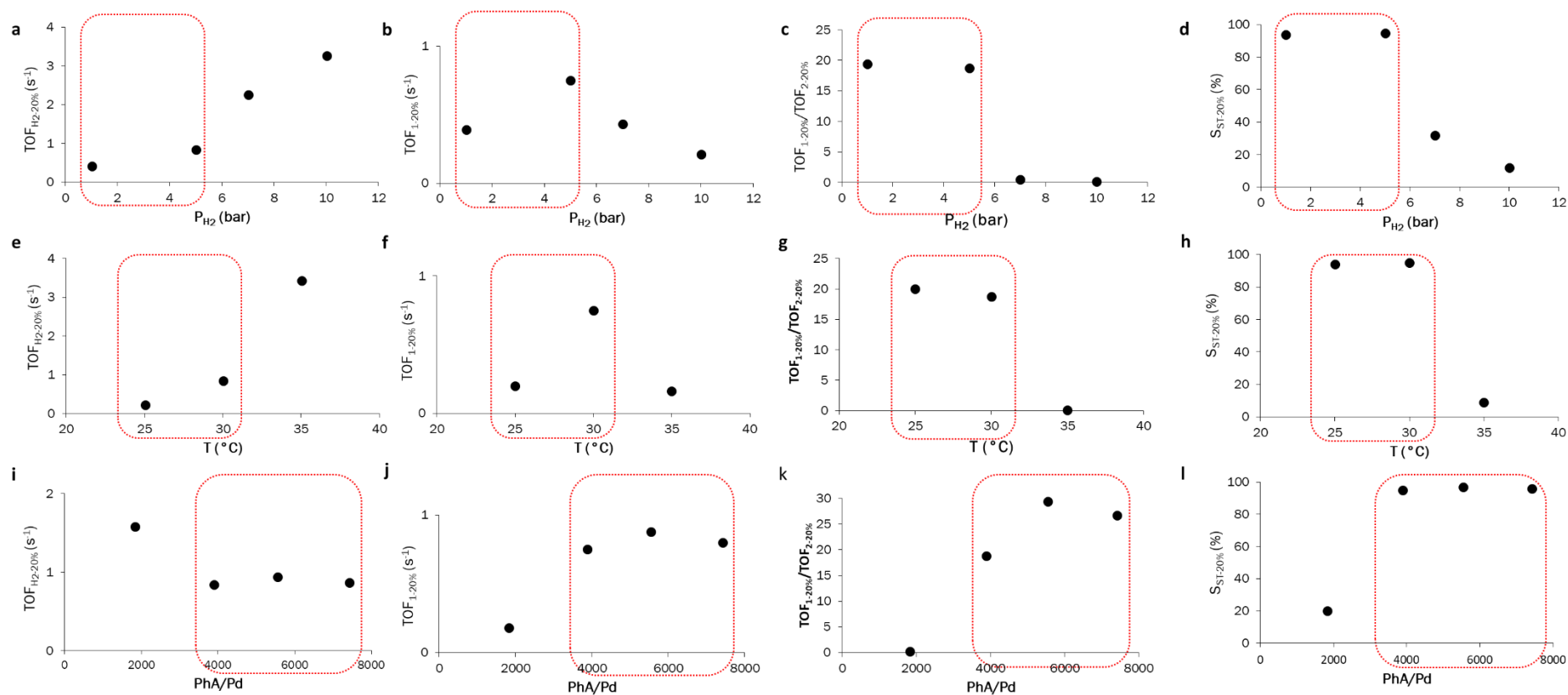


Figure 19 : Évolution du $TOF_{H_2-20\%}$, $TOF_{L-20\%}$, $TOF_{L-20\%}/TOF_{2-20\%}$ et $S_{ST-20\%}$ avec : (a), (b), (c), (d) la P_{H_2} ; (e), (f), (g), (h) la température ; et (i), (j), (k), (l) la concentration en PhA (catD).

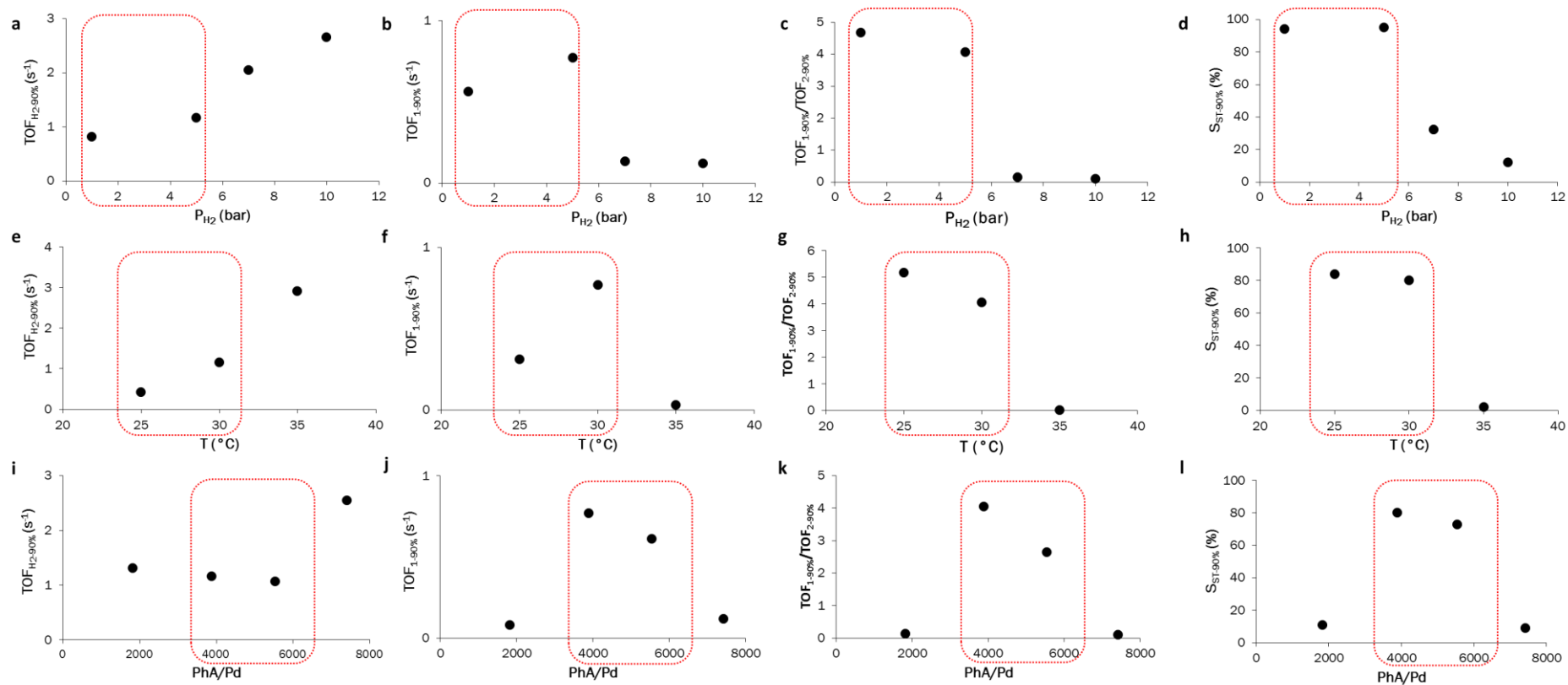


Figure 20 : Évolution de la $TOF_{H_2-90\%}$, $TOF_{1-90\%}$, $TOF_{1-90\%}/TOF_{2-90\%}$ et $S_{ST-90\%}$ avec : (a), (b), (c), (d) la P_{H_2} ; (e), (f), (g), (h) la température ; et (i), (j), (k), (l) la concentration en PhA (catD).

2.3 Études mécanistiques sur le système Pd_{NP}-Pd_{SA}

Des calculs DFT ont été effectués pour analyser les contraintes thermodynamiques et/ou cinétiques qui conduisent aux différences de performances catalytiques observées. Pour cela, le modèle de catalyseur homobimétallique Pd_{NP}-Pd_{SA} décrit au chapitre précédemment est d'abord considéré.⁵⁷ Il inclut les deux espèces métalliques d'intérêt, les atomes de Pd des Pd_{NP} et les Pd_{SA} situés dans des mono-lacunes de carbone qui sont liés à trois atomes de C, (PdC₃)_{SA}.

Pour mieux comprendre les résultats expérimentaux, le mécanisme de réaction pour l'hydrogénation complète du PhA en ST et en EB sur les deux espèces métalliques du modèle de catalyseur Pd_{NP}(PdC₃)_{SA} a été étudié. En partant du rôle du palladium dans les Pd_{NP}, la coordination du méthanol (solvant de réaction) sur la Pd_{NP} est d'abord étudiée (**Fig. 21a**) ; il en résulte une faible énergie d'adsorption d'environ -12 kcal.mol⁻¹. Ensuite, le profil énergétique et les structures correspondantes sont résumés sur la **Figure 22** (mécanismes les plus favorables), la **Figure 23** (voies d'hydrogénation complètes), et la **Figure 24**, respectivement. Les profils d'énergie sont présentés comme des énergies potentielles, par conséquent, sans tenir compte des entropies.

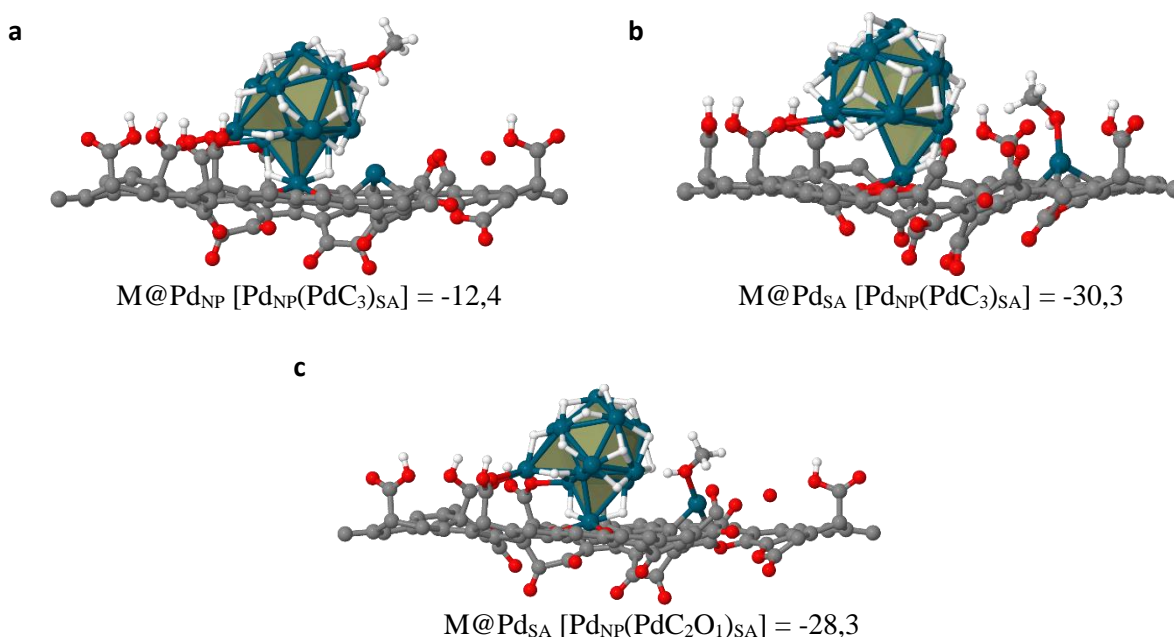


Figure 21 : Vues de côté de la coordination du méthanol sur les différents sites d'adsorption et les énergies de coordination calculées correspondantes (en kcal.mol⁻¹) : (a) sur Pd_{NP} et (b) sur Pd_{SA} du Pd_{NP}(PdC₃)_{SA} ; et (c) sur Pd_{SA} du Pd_{NP}(PdC₂O₁)_{SA}. Schéma des couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

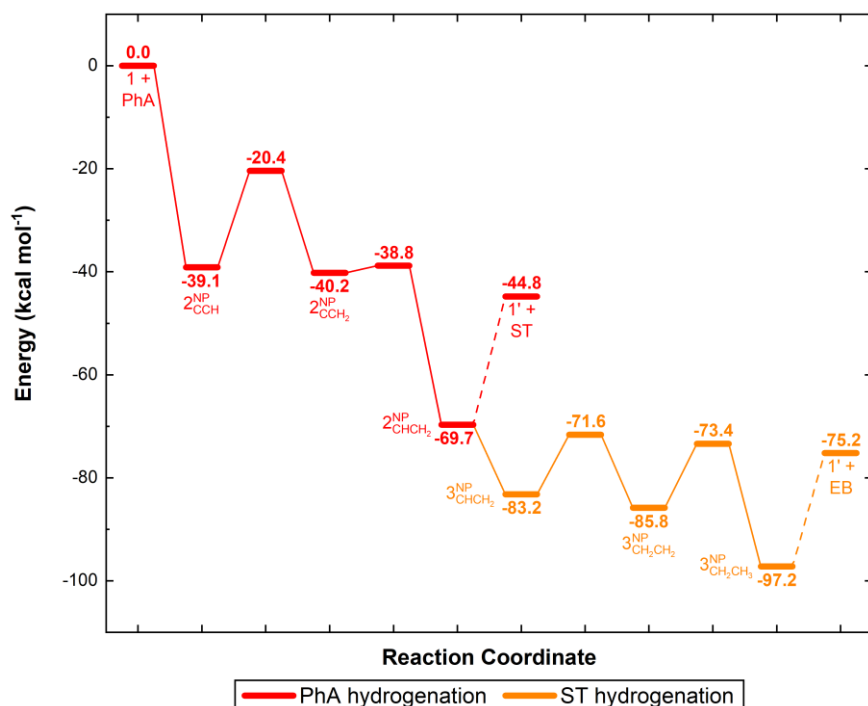


Figure 22 : Profil de réaction de l'hydrogénation de PhA en ST (en rouge) et EB (en orange) sur le Pd_{NP} du modèle de catalyseur Pd_{NP}(PdC₃)_{SA}. L'énergie est référencée par rapport au catalyseur Pd hydrogéné supporté (1) et au PhA_(g).

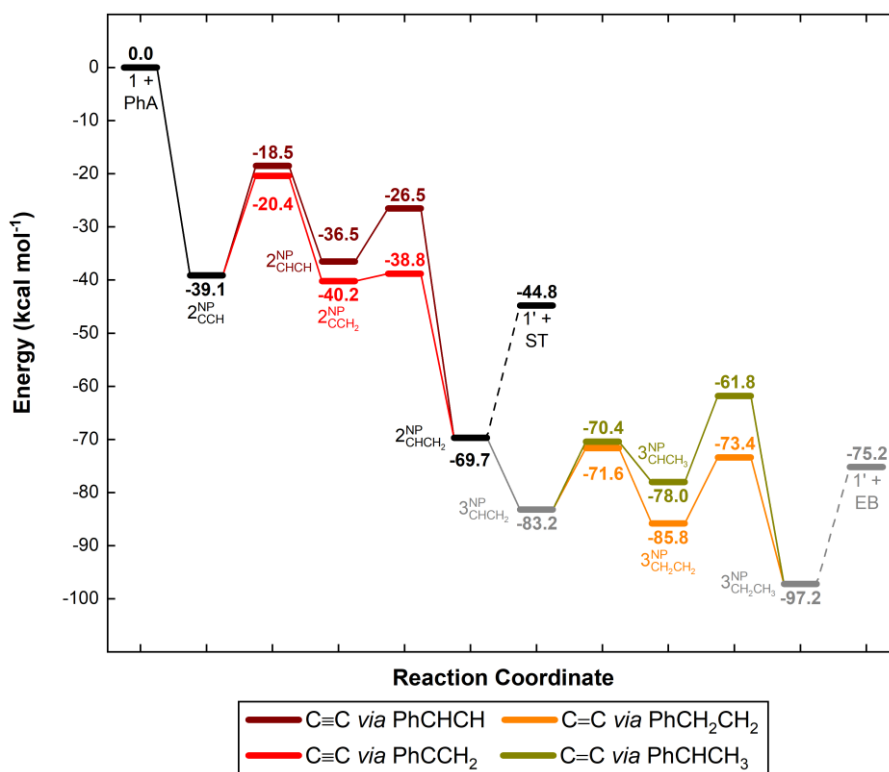


Figure 23 : Profil de réaction pour l'hydrogénation du PhA sur une Pd_{NP} du modèle de catalyseur Pd_{NP}(PdC₃)_{SA} : en ST via les intermédiaires PhCHCH (en vin) et PhCCH₂ (en rouge) ; et en EB via les intermédiaires PhCH₂CH₂ (en orange) et PhCHCH₃ (en jaune foncé) (noir et gris pour les étapes communes initiale et finale). L'énergie est référencée par rapport au catalyseur hydrogéné et au PhA_(g).

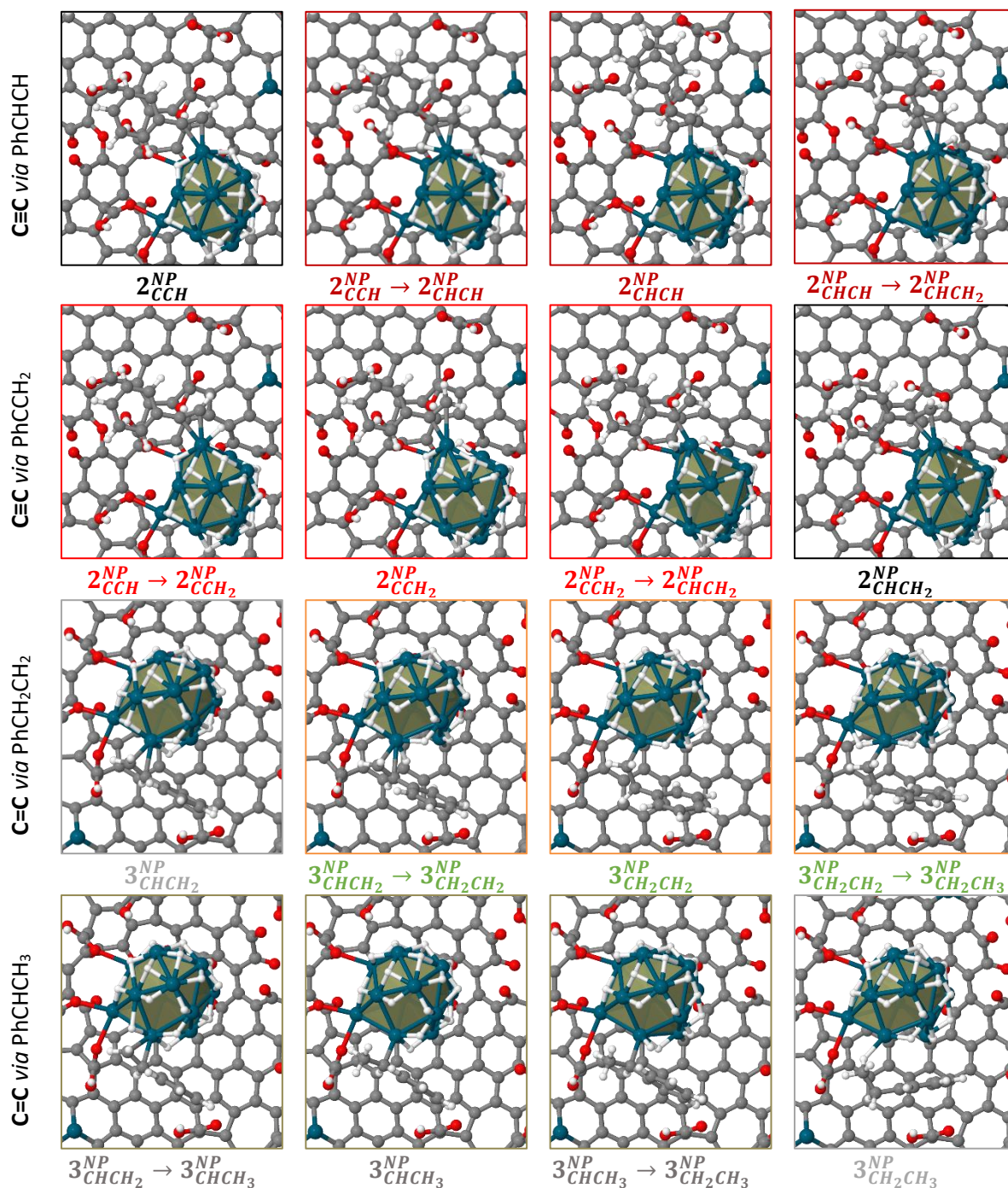


Figure 24 : Structures correspondant au profil de réaction pour l'hydrogénation du PhA en ST et EB sur une Pd_{NP} du modèle de catalyseur Pd_{NP}(PdC₃)_{SA} (voir Figure 23). Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

A partir de **1** (représentant le catalyseur modèle Pd_{NP}(PdC₃)_{SA}), la réaction commence par une coordination π de la fonction alcyne du PhA. Le substrat s'adsorbe fortement sur la surface de la Pd_{NP} (2^{NP}_{CCH} à $-39,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, voir **Figure 23** et **Figure 24**). Ainsi, en présence de PhA les molécules de solvant adsorbées doivent être facilement remplacées par le PhA. Comme les atomes de carbone de la double liaison du PhA ont une connectivité différente, la première

addition de H a été considérée sur les deux atomes de carbone. De plus, étant donné les conditions de haut taux de recouvrement en hydrogène, avec plusieurs atomes de H autour du PhA, le H qui attaque est toujours le plus proche du substrat. En commençant par $2_{\text{CCH}}^{\text{NP}}$, la première étape d'hydrogénation est un processus thermoneutre, le carbone $\equiv\text{CH}$ terminal étant le plus susceptible d'être réduit avec une énergie de réaction de $-1,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($2_{\text{CCH}_2}^{\text{NP}}$, chemin rouge sur la **Figure 22**). Avec une barrière énergétique (E_{a1} , PhA \rightarrow ST) de $18,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, cette étape est raisonnablement réalisable du point de vue cinétique. Tant la thermodynamique que la cinétique sont grandement favorisées lors de la seconde addition de H ($2_{\text{CHCH}_2}^{\text{NP}}$), notamment la cinétique, avec une chute de la barrière énergétique à seulement $1,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Une fois que le ST est obtenu, il reste fortement adsorbé (énergie de désorption autour de 25 kcal.mol^{-1}) en raison de l'interaction de la Pd_{NP} avec la double liaison $\text{C}=\text{C}$ nouvellement formée par coordination π . Ainsi, on s'attend à ce que l'hydrogénation du ST puisse avoir lieu du fait de l'activité élevée de la Pd_{NP} . Après avoir rechargé le catalyseur en hydrure sous pression de H_2 par un processus thermodynamiquement favorable, la troisième addition de H a lieu d'une manière similaire à la première, résultant en un processus quasiment thermoneutre, bien qu'avec une barrière énergétique significativement plus basse de $11,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($3_{\text{CH}_2\text{CH}_2}^{\text{NP}}$, chemin orange dans la **Figure 22**). La faible sélectivité des Pd_{NP} s'explique donc par ce fait : le styrène sera plus facilement hydrogéné ($11,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) que désorbé de la Pd_{NP} (25 kcal.mol^{-1}). L'hydrogénation du ST est complétée par la quatrième et dernière addition de H ($3_{\text{CH}_2\text{CH}_3}^{\text{NP}}$), une étape pilotée par la thermodynamique (énergie de réaction de $-11,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et la cinétique (barrière énergétique de $12,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, E_{a2} , ST \rightarrow EB). Enfin, l'EB est désorbé de la Pd_{NP} avec une énergie de désorption de 22 kcal.mol^{-1} (**Figure 23**). Par conséquent, l'hydrogénation complète du PhA est clairement réalisable sur les Pd_{NP} . Le catalyseur est très actif en raison des fortes énergies d'adsorption et des faibles barrières énergétiques mises en évidence. Bien que la première hydrogénation soit l'étape la plus énergivore, le processus global implique une faible sélectivité par rapport à la semi-hydrogénation du PhA en ST, en accord avec les résultats expérimentaux.

En ce qui concerne le rôle du palladium dans le $(\text{PdC}_3)_{\text{SA}}$ isolé du système $\text{Pd}_{\text{NP}}(\text{PdC}_3)_{\text{SA}}$, l'adsorption du méthanol sur les espèces $(\text{PdC}_3)_{\text{SA}}$ et $(\text{PdC}_3)_{\text{SA}}\text{-H}$ est de $-30,3$ et $-26,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivement (**Figure 21b**), significativement plus élevée que celle obtenue sur la Pd_{NP} . Par la suite, les profils énergétiques et les structures correspondantes sont résumés sur les **Figure 25** et **Figure 26**, respectivement. Comme cela a été mis en évidence expérimentalement, la formation de l'espèce active $(\text{PdC}_3)_{\text{SA}}\text{-H}$ au moyen d'un processus de transfert de H (1_{H}) s'est

avérée être légèrement favorable du point de vue thermodynamique (énergie de transfert de -2,8 kcal.mol⁻¹). Après une adsorption favorable du PhA par un mode $\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ ($2^{\text{SA}}_{\text{CCH}}$, énergie de liaison de -25,1 kcal.mol⁻¹), la réduction de la triple à la double liaison est un processus thermodynamiquement très favorable, l'énergie globale de réaction étant de -52,1 kcal.mol⁻¹. La cinétique de la réaction explique que l'étape la plus exigeante en énergie est la seconde addition de H (barrière énergétique de 13,3 kcal.mol⁻¹, voie de couleur vin sur la **Figure 25**), qui se déroule exclusivement en utilisant du H₂ moléculaire.

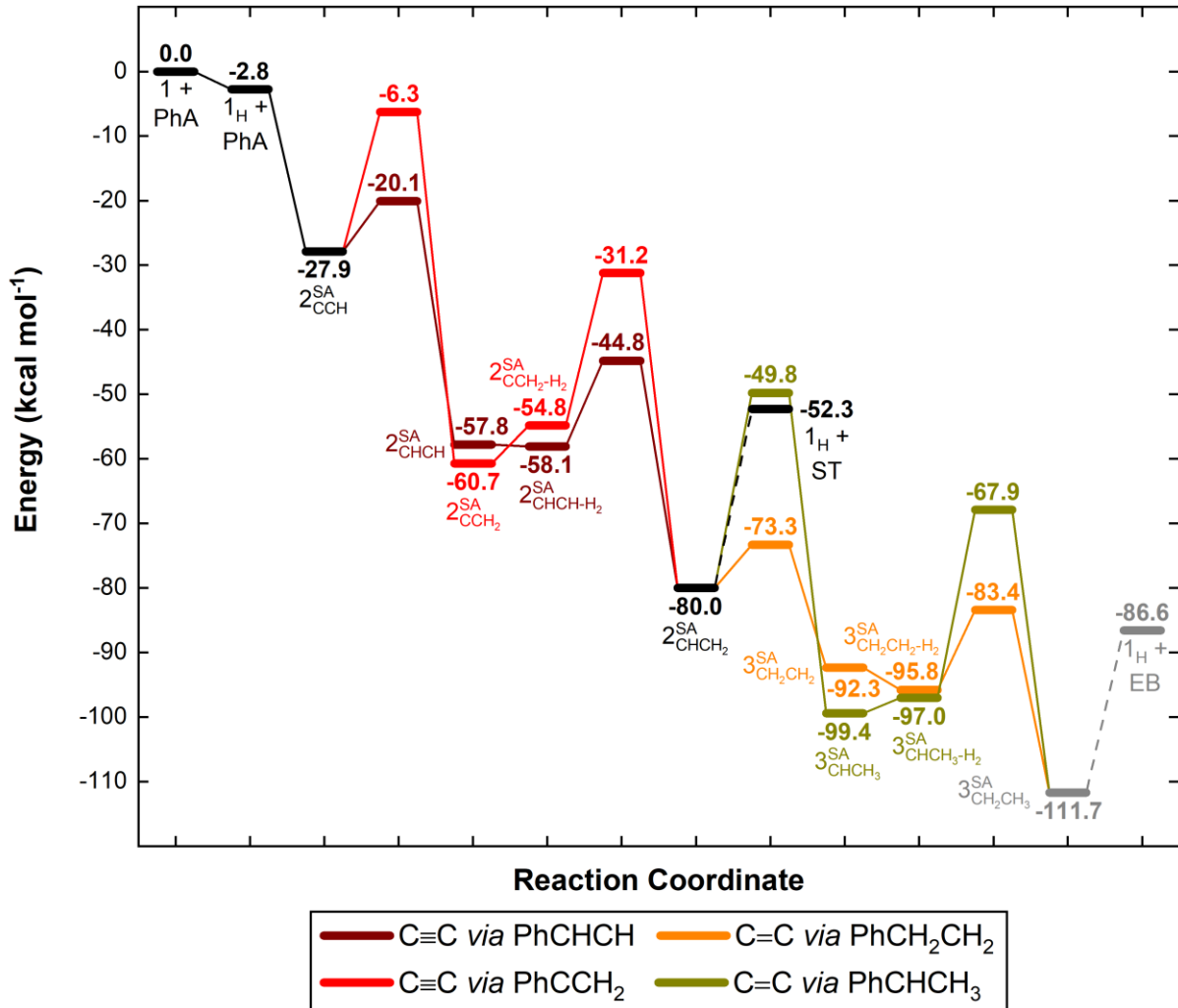


Figure 25 : Profil de réaction pour l'hydrogénation du PhA sur le Pd_{SA} du modèle de catalyseur Pd_{NP}(PdC₃)_{SA} : en ST via les intermédiaires PhCHCH (en vin) et PhCCH₂ (en rouge) ; et en EB via les intermédiaires PhCH₂CH₂ (en orange) et PhCHCH₃ (en jaune foncé) (noir et gris pour les étapes communes initiale et finale). L'énergie est référencée par rapport au catalyseur hydrogéné (1) et au PhA_(g).

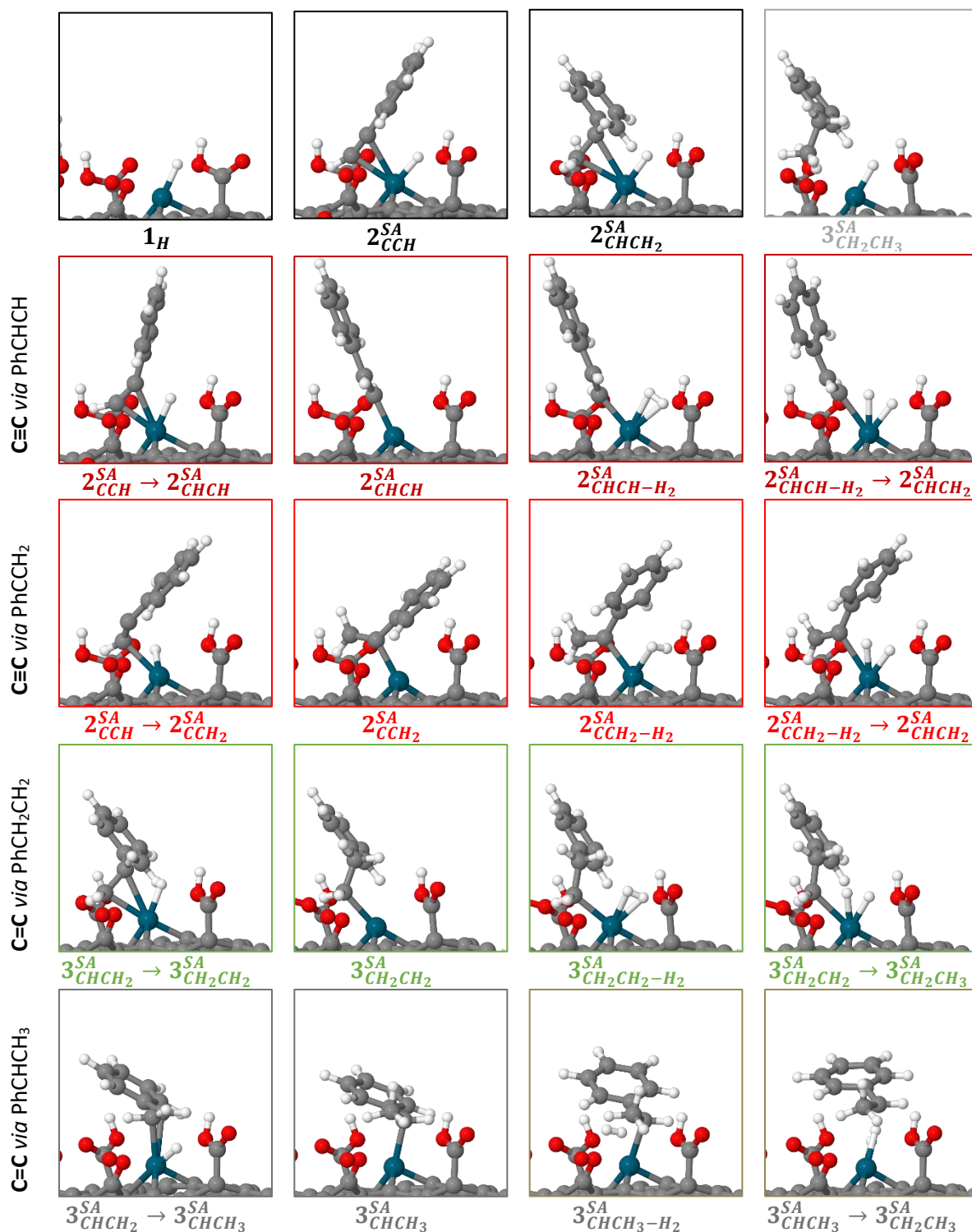


Figure 26 : Structures correspondant au profil de réaction pour l'hydrogénation du PhA en ST et EB sur le Pd_{SA} du modèle de catalyseur Pd_{NP}(PdC₃)_{SA} (voir Figure 25). Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Ce résultat est cohérent avec le TOF₁ élevé mesuré dans les échantillons présentant un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} élevé (Fig. 13b). Par conséquent, ces résultats montrent de manière concluante

la production de l'alcène sur les Pd_{SA}. Cependant, l'espèce (PdC₃)_{SA} reste active pour une hydrogénation complète en EB, de façon similaire à ce qui s'est produit sur les Pd_{NP}. Alors que l'énergie de désorption du ST est de 27,7 kcal.mol⁻¹, la barrière énergétique pour la troisième addition de H s'est avérée n'être que de 6,7 kcal.mol⁻¹, indiquant des processus non compétitifs où l'hydrogénation est clairement avantagée. La double liaison C=C peut donc être réduite à saturation dans un second processus d'hydrogénation, également favorisé du point de vue thermodynamique (énergie de réaction globale de -31,7 kcal.mol⁻¹) et cinétique (barrière énergétique maximale de 12,7 kcal.mol⁻¹, parcours orange dans la **Figure 25**). Ces résultats sont en accord avec ce qui a été proposé par notre équipe dans des travaux précédents pour l'hydrogénation de composés insaturés sur des catalyseurs de Pd supportés sur des carbones nanostructurés.^{25,58-60} Pour toutes ces raisons, bien qu'il soit nécessaire que le phénomène de spillover d'hydrogène opère pour le site actif (PdC₃)_{SA} (les (PdC₃)_{SA} non promus sont peu actifs), le comportement thermodynamique et cinétique est similaire à celui montré par la Pd_{NP}. Basés sur une activité élevée et une faible sélectivité pour la réaction de semi-hydrogénation, ces résultats ne permettent pas d'expliquer l'hydrogénation sélective observée expérimentalement. Ils peuvent être le résultat d'un choix erroné au niveau de la première sphère de coordination des Pd_{SA}.

Du fait des groupes fonctionnels oxygénés présents sur le support carboné, la possibilité d'un environnement de coordination différent est envisageable. Pour ce faire, le site d'adsorption proposé a été modélisé en remplaçant l'un des trois atomes de C qui constituent la mono-lacune où le SA est déposé par un atome d'oxygène, ce qui donne lieu à une nouvelle structure de coordination (PdC₂O₁)_{SA}. Ce Pd_{SA} ancré au support préserve deux liaisons covalentes avec les carbones voisins, en plus de l'interaction avec l'oxygène (longueur moyenne des liaisons Pd-C et Pd-O de 1,97 et 2,69 Å, respectivement, contre 1,95 Å dans le système de carbone tricoordonné). Le Pd_{SA} est également déplacé vers l'extérieur de la surface graphitique de 1,38 Å (contre 1,00 Å dans le modèle initial du catalyseur), probablement en raison de la perte d'une liaison covalente Pd-C et de la faible interaction Pd-O. Le centre de la bande *d* du Pd, régi par la géométrie locale et la composition du matériau, a été calculé à 2,8 eV contre 4,6 eV pour le système précédent. De fait, une contribution différente dans l'activité catalytique du métal est à prévoir. De plus, un changement de la charge atomique partielle de l'atome de Pd est observé lors de l'analyse de la distribution électronique, subissant un processus d'oxydation qui lui fait formellement avoir une charge atomique de +0,5 (transfert de charge du métal vers le support) par rapport à +1 pour le système précédent (PdC₃)_{SA}. Expérimentalement, il a été montré par le spectre XANES du catalyseur Pd/CNT *catD* (rapport atomique Pd_{SA}/Pd_{NP} le plus élevé) que les

atomes de Pd sont dans l'état de valence zéro. De plus, le meilleur ajustement du nombre de coordination et des distances Pd-C des données EXAFS sont $1,5 \pm 0,8$ et $2,04 \pm 0,03$, respectivement (voir **Tableau 3**), ce qui donne à l'environnement de coordination Pd-C₂O₁ de meilleures similitudes que la mono-lacune basée exclusivement sur le carbone.

D'après la thermodynamique, le phénomène complet de transfert de H de la Pd_{NP} à (PdC₂O₁)_{SA} est devenu sensiblement endothermique (énergie de transfert de 9,8 kcal.mol⁻¹, voir **Figure 27**).

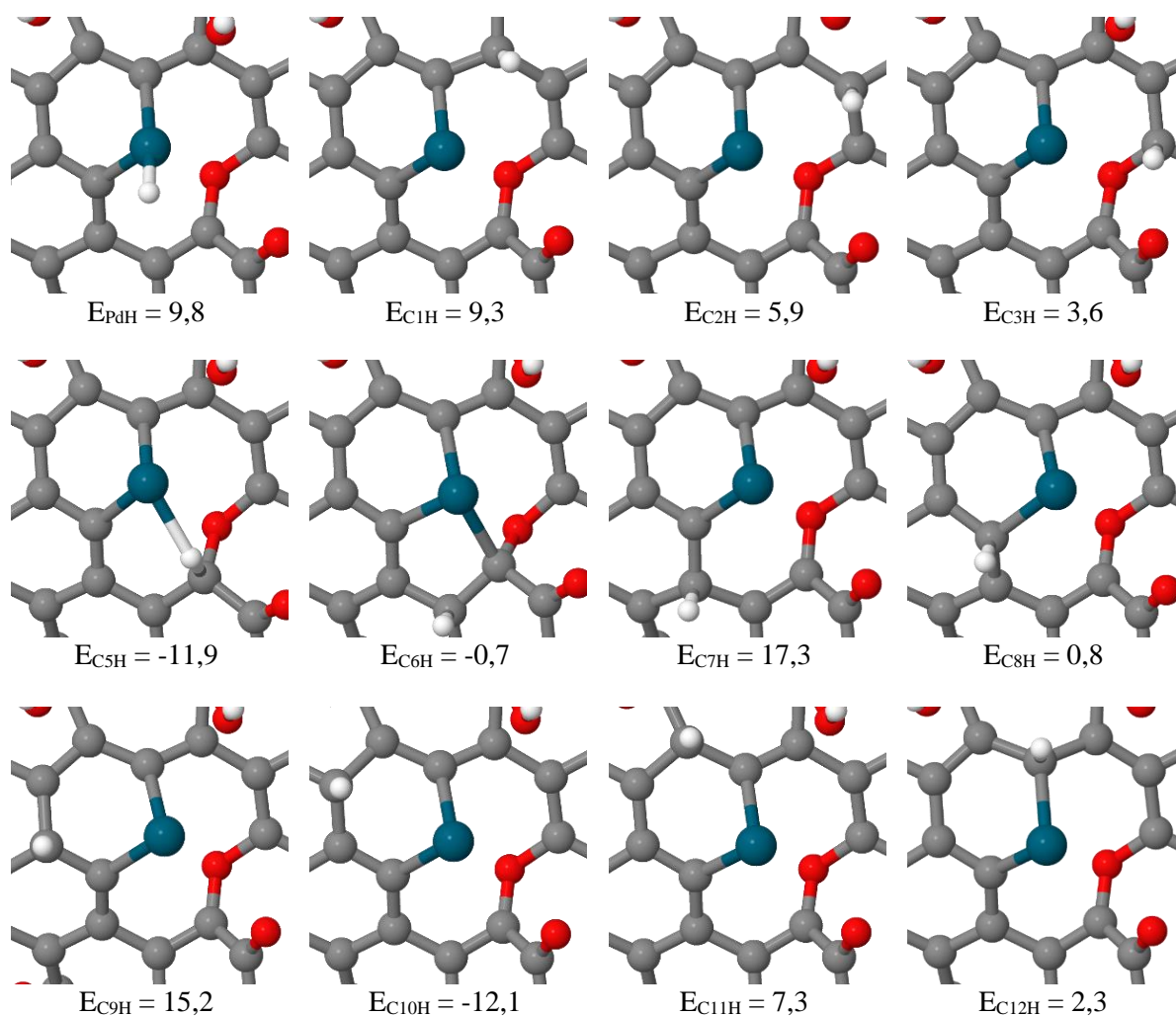


Figure 27 : Energies de réaction calculées (en kcal.mol⁻¹) pour le processus de transfert de H (de la Pd_{NP} au Pd_{SA} ou vers un C) sur le modèle de catalyseur Pd_{NP}(PdC₂O₁)_{SA}. Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Cependant, en examinant l'arrivée des atomes de H sur les carbones voisins dans l'environnement de coordination du (PdC₂O₁)_{SA}, le processus s'est avéré réalisable pour certaines positions bien définies. Les plus stables étaient celles dans lesquelles l'hydrogène se trouvait en

position para du cycle carboné à six chaînons par rapport au métal (en raison d'un réarrangement électronique approprié), ainsi qu'en position méta du cycle contenant de l'oxygène et le plus proche du Pd (provoquant une légère activation de la liaison C-H). Par conséquent, ces structures ont été examinées comme une source d'hydrogène possible pour la réduction du PhA en ST et EB sur le site métallique $(\text{PdC}_2\text{O}_1)_{\text{SA}}$. Concernant le rôle du $(\text{PdC}_2\text{O}_1)_{\text{SA}}$ dans le modèle $\text{Pd}_{\text{NP}}(\text{PdC}_2\text{O}_1)_{\text{SA}}$, aucune différence significative n'a été observée pour l'adsorption du méthanol par rapport au $(\text{PdC}_3)_{\text{SA}}$ vierge (énergie d'adsorption de $-28,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, voir **Fig. 21c**). Par la suite, les profils énergétiques et les structures correspondantes sont résumés sur la **Figure 28** (mécanismes les plus favorables), la **Figure 29** (voies d'hydrogénation complètes) et la **Figure 30**, respectivement. En partant de **4** (représentant le modèle de catalyseur $\text{Pd}_{\text{NP}}(\text{PdC}_2\text{O}_1)_{\text{SA}}$), le processus de transfert de H en début de la réaction (**4_H**) est toujours essentiel et est relativement plus favorable dans cet environnement de coordination selon la discussion ci-dessus. L'absence d'espèces Pd-H conduit à une augmentation de la densité électronique des atomes de Pd, ce qui facilite l'adsorption du PhA (**5_{CCH}^{SA}**, énergie de liaison de $-37,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La coordination π du PhA est très similaire à celles trouvées précédemment sur la Pd_{NP} et sur le $(\text{PdC}_3)_{\text{SA}}$. Une fois le PhA adsorbé, la possibilité d'hydrogéner préalablement l'un ou l'autre carbone du groupe alcyne s'ouvre à nouveau. D'un point de vue thermodynamique, la réduction de la triple à la double liaison s'est avérée être globalement un processus très exothermique, le carbone terminal étant préférentiellement hydrogéné lors de la première addition de H (**5_{CCH₂}^{SA}**, parcours rouge sur la **Figure 28**). L'importance réside dans la cinétique de la réaction. Avec une première barrière énergétique de $37,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'hydrogénation du premier atome de C est l'étape la plus exigeante en énergie et pourrait également être considérée comme étant à la limite de se produire dans les conditions de la catalyse (1-5 bar H_2 et 20-30 °C), probablement en raison de la force de la liaison C-H comparée à la liaison Pd-H. Bien que la deuxième barrière énergétique qui conduit à la formation de ST (**5_{CHCH₂}^{SA}**) soit plus accessible ($19,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), le processus est globalement ralenti. Ce résultat n'est pas cohérent avec le TOF_1 élevé mesuré dans les échantillons présentant un rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ élevé (**Fig. 13b**).

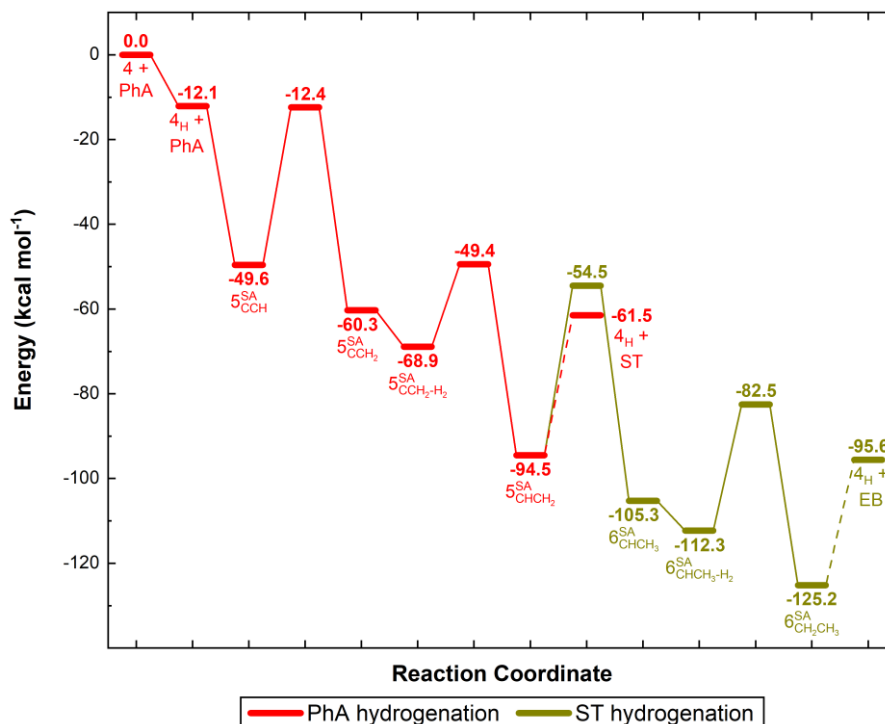


Figure 28 : Profil de réaction de l'hydrogénation du PhA en ST (en rouge) et EB (en jaune foncé) sur le Pd_{SA} du modèle de catalyseur $Pd_{NP}(PdC_2O_1)_{SA}$. L'énergie est référencée par rapport au catalyseur hydrogéné (4) et au $PhA_{(g)}$.

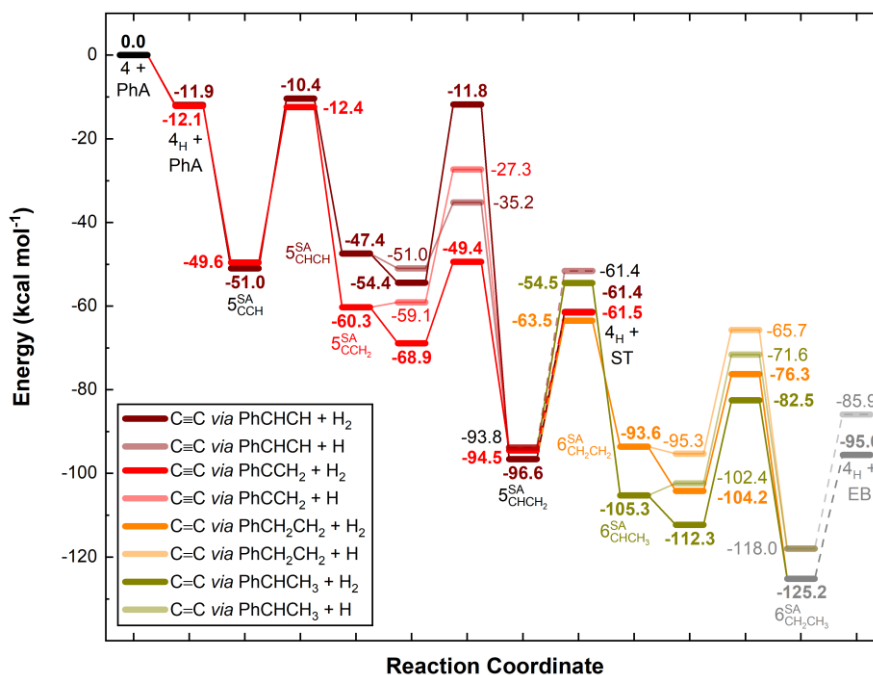
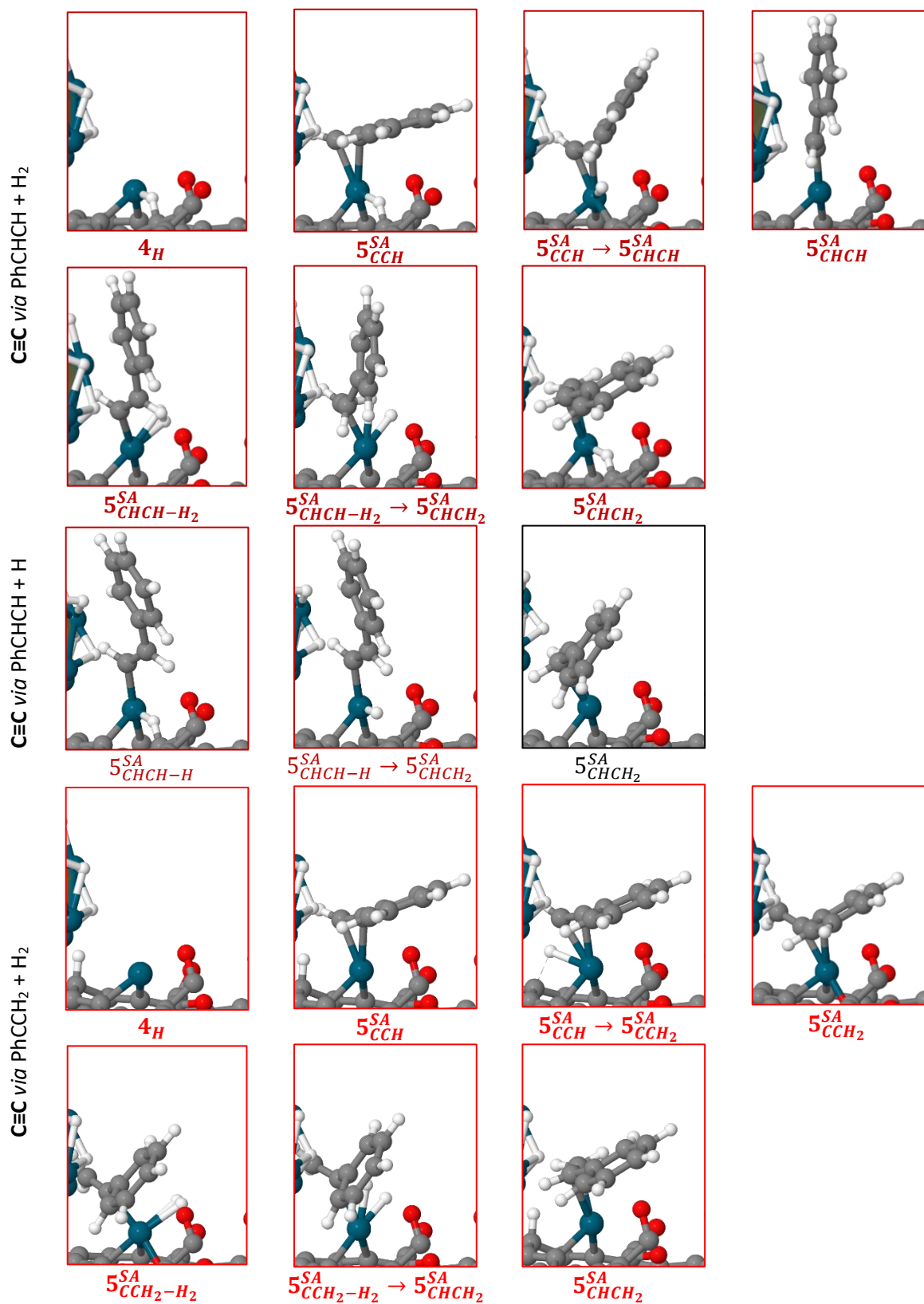
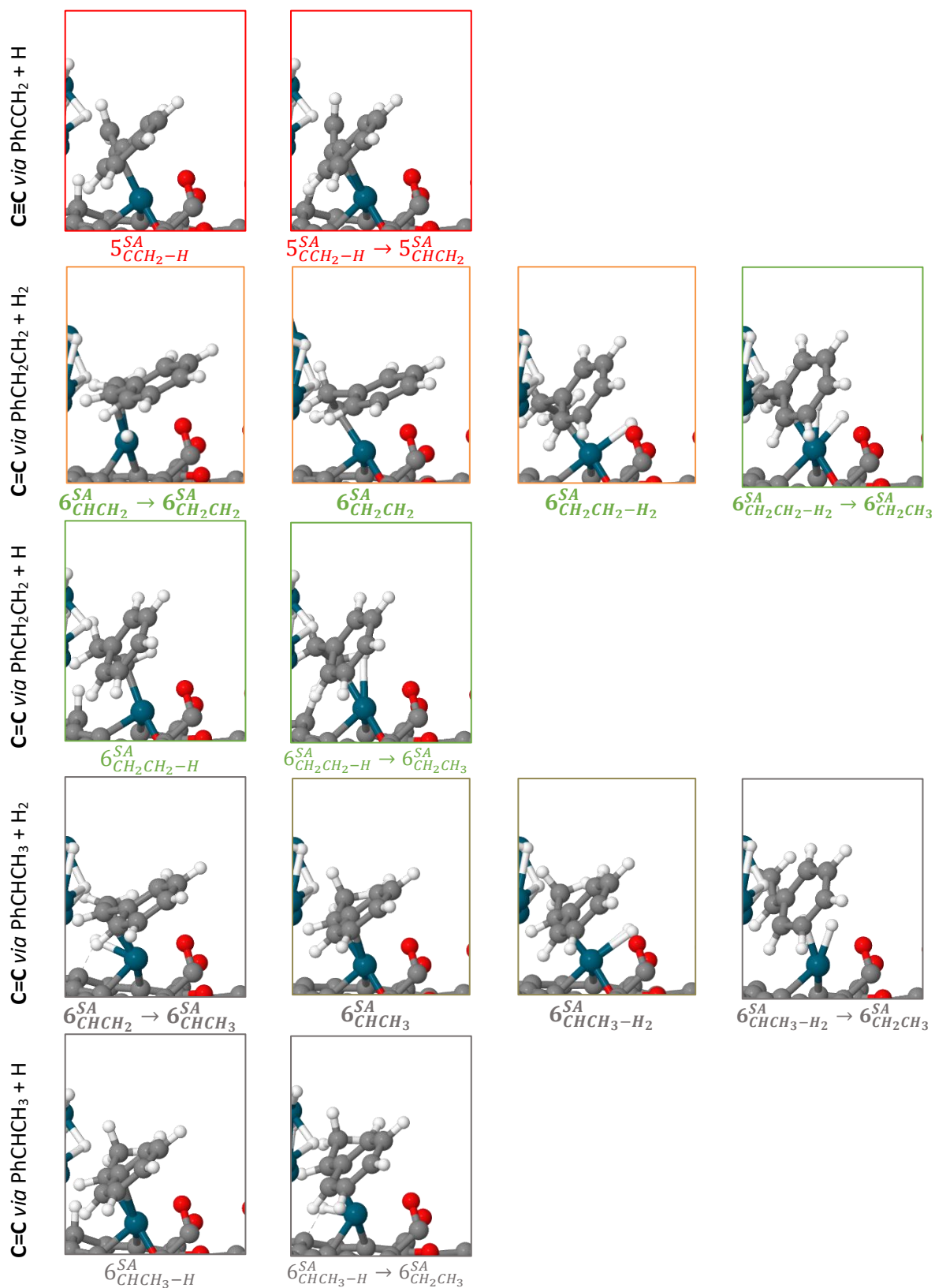


Figure 29 : Profil de réaction pour l'hydrogénation du PhA sur le Pd_{SA} du modèle de catalyseur $Pd_{NP}(PdC_2O_1)_{SA}$: en ST via les intermédiaires $PhCHCH+H_2$ (vin), $PhCHCH+H$ (vin pâle), $PhCCH_2+H_2$ (en rouge), et $PhCCH_2+H$ (en rouge pâle) ; et en EB via les intermédiaires $PhCH_2CH_2+H_2$ (en orange), $PhCH_2CH_2+H$ (en orange pâle), $PhCHCH_3+H_2$ (en jaune foncé) et $PhCHCH_3+H$ (en jaune foncé pâle) (noir et gris pour les étapes communes initiale et finale). L'énergie est référencée par rapport au catalyseur hydrogéné (4) et au $PhA_{(g)}$.





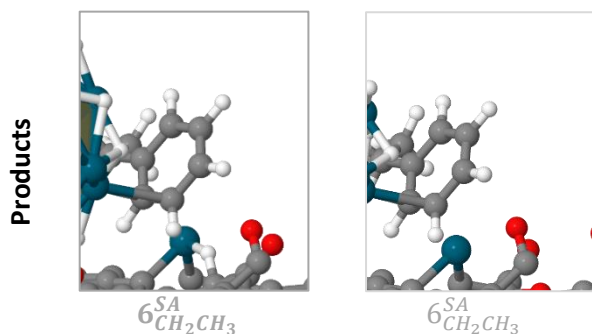


Figure 30 : Structures correspondant au profil de réaction pour l'hydrogénation du PhA en ST et EB sur le Pd_{SA} du modèle de catalyseur Pd_{NP}(PdC₂O₁)_{SA} (voir Figure 29). Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

D'autre part, la désorption du ST du Pd(C₂O₁)_{SA} entraîne un coût énergétique d'environ 33 kcal.mol⁻¹, ce qui est moins coûteux que le second processus d'hydrogénation par une troisième addition de H (barrière énergétique de 40,0 kcal.mol⁻¹, chemin jaune foncé sur la **Figure 28**). Les calculs ont donc permis d'élucider que la thermodynamique et la cinétique de la seconde hydrogénation sont moins favorables que la première sur le système Pd(C₂O₁)_{SA}. Ces résultats nous permettraient de comprendre la plus grande sélectivité en ST observée expérimentalement sur les Pd_{SA} par rapport aux Pd_{NP} et de renforcer davantage l'activité préférentielle des Pd_{SA} basés sur une coordination impliquant l'oxygène.

Globalement, cette étude de modélisation permet de conclure quant à la réactivité des catalyseurs présentant un faible rapport Pd_{SA}/Pd_{NP}, mais n'est pas suffisante pour expliquer la réactivité des catalyseurs présentant un rapport élevé Pd_{SA}/Pd_{NP}. Selon la DFT, les échantillons présentant principalement des Pd_{NP} devraient montrer une activité assez élevée ($E_{a1} = 18,7$ kcal.mol⁻¹ et $E_{a2} = 12,4$ kcal.mol⁻¹) mais une faible sélectivité, en accord avec les résultats expérimentaux. L'étude de modélisation révèle avant tout l'importance de la première sphère de coordination autour du Pd_{SA}. Un environnement C₃ conduit à un système où le spillover d'hydrogène est possible ainsi qu'à une activité élevée ($E_{a1} = 13,3$ kcal.mol⁻¹ et $E_{a2} = 12,7$ kcal.mol⁻¹), comme observé expérimentalement. Néanmoins, ni la cinétique, ni la thermodynamique de l'adsorption du PhA et du ST sur le Pd_{SA} (activé ou non activé) ne permettent d'expliquer les sélectivités élevées observées expérimentalement à un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} élevé. Un environnement C₂O conduit à un système où le spillover d'hydrogène est limité, ce qui entraîne une faible activité ($E_{a1} = 37,5$ kcal.mol⁻¹ et $E_{a2} = 33$ kcal.mol⁻¹). Expérimentalement, une faible activité n'a été observée que sur le catalyseur 0,1%Pd_{SA}/CNT ne contenant que des Pd_{SA}. Néanmoins, dans ce cas, la cinétique et la thermodynamique peuvent expliquer les sélectivités élevées observées expérimentalement à un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} élevé.

2.4. Exploitation des catalyseurs Pd/CNT en flux continu

Enfin, *catC* et *catD* ont été déposés par *wash-coating* sur des mousses métalliques à cellules ouvertes afin de tester ces catalyseurs en mode continu. Une telle transposition "batch à continu" contribue à évaluer de manière robuste la stabilité du catalyseur, mais constitue également une démonstration intéressante pour un fonctionnement alternatif du réacteur avec ces catalyseurs. Les photographies optiques (**Fig. 31**) et l'analyse SEM (**Fig. 32**) confirment une couverture assez uniforme des structures avec une épaisseur moyenne de la couche de catalyseur de 10-15 μm , en bon accord avec les estimations théoriques basées sur la pesée.

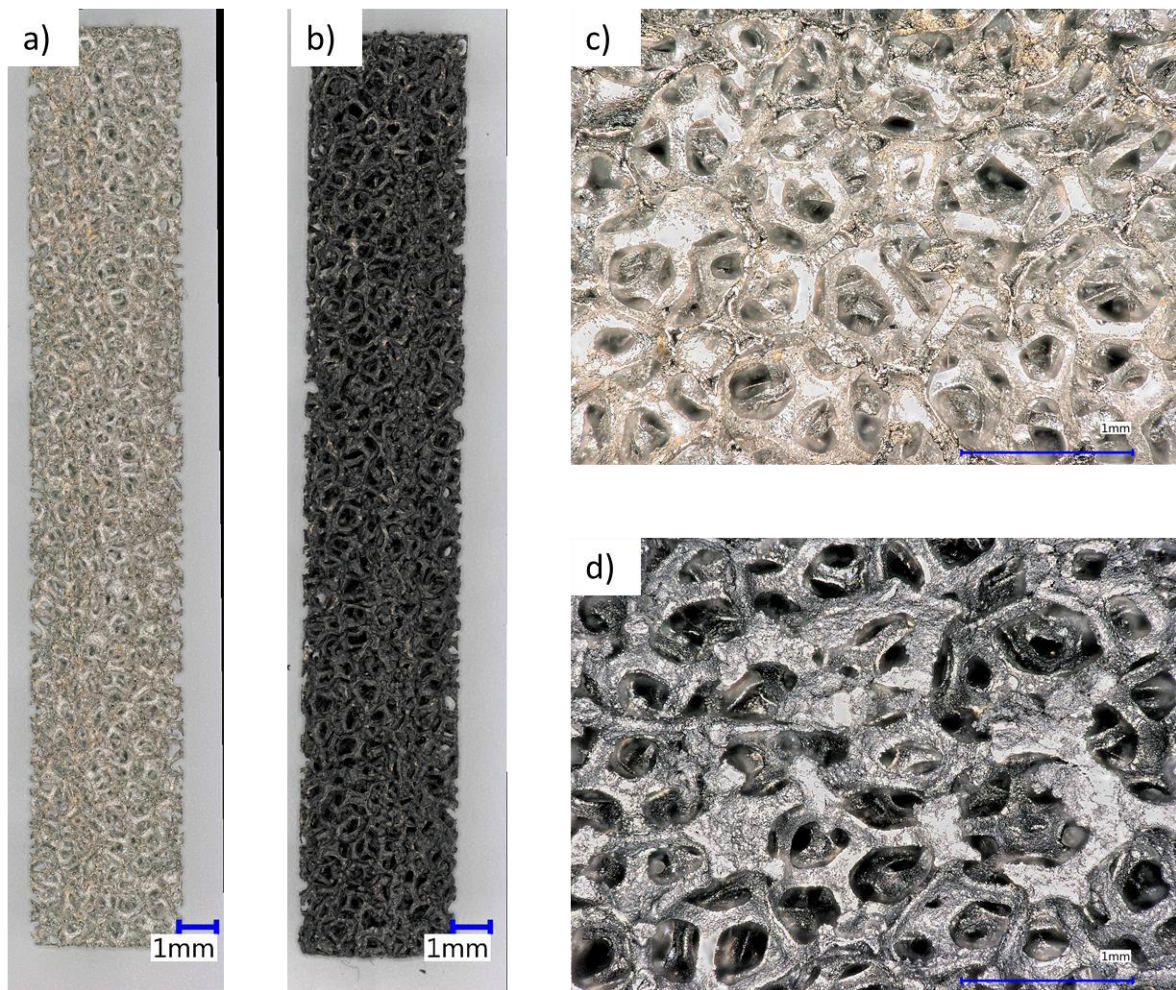


Figure 31 : Images de microscopie optique de la mousse de NiCr vierge (a, c) et revêtue (b, d) de *catC* à différents grossissements montrant une couverture assez uniforme de la mousse.

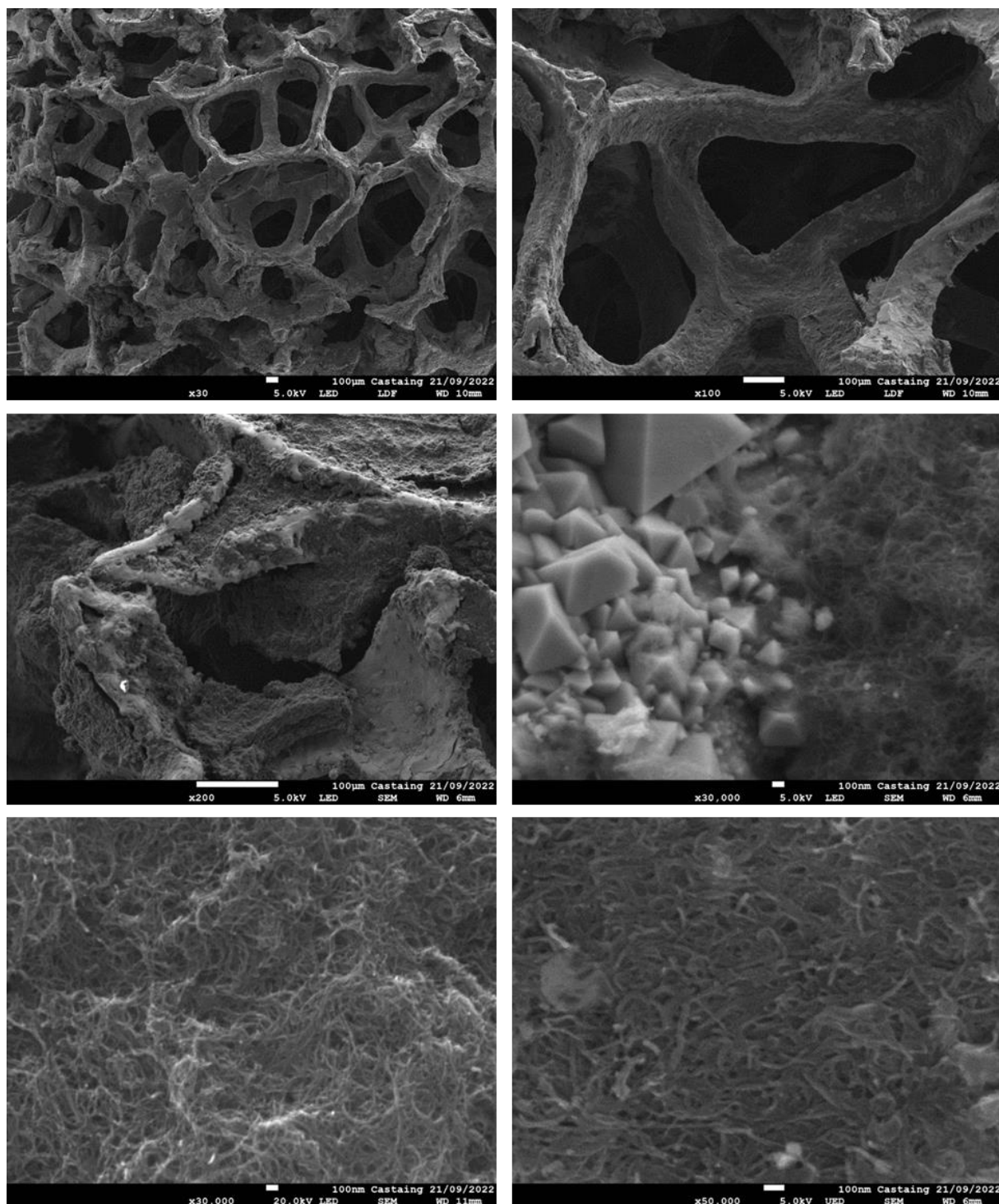


Figure 32 : Images de microscopie électronique à balayage de la mousse NiCr revêtue de catC à différents grossissements.

La Figure 33 montre les résultats obtenus pour les catalyseurs *catC* (Fig. 33a-b) et *catD* (Fig. 33c-d) déposés sur mousses dans les expériences de flux continu pour différents débits de liquide et différents temps de contact.

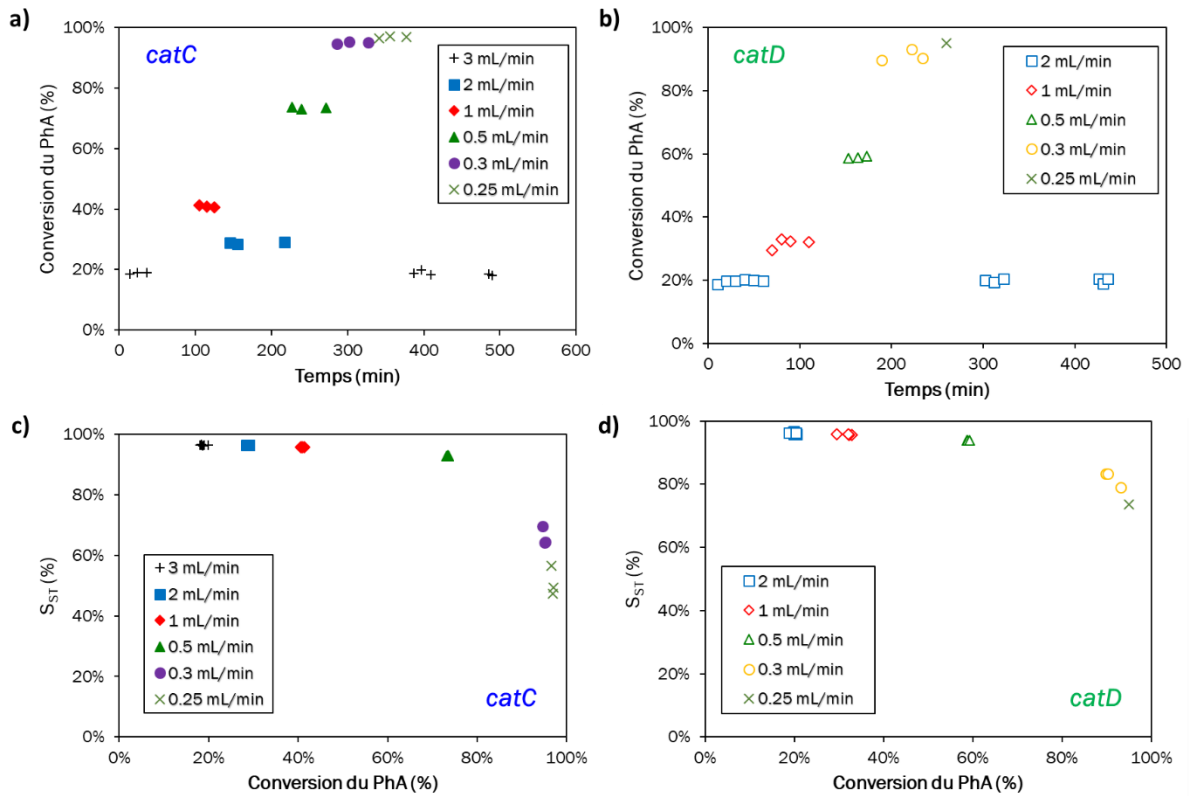


Figure 33 : Expériences d'hydrogénation partielle du PhA en flux continu (30 °C, 5 bar, 20 NmL.min H_2^{-1}). (a-b) Évolution en temps réel de la conversion du PhA pour catC et catD ;(c-d) Profils de sélectivité par rapport à la conversion pour cat C et catD.

En raison de la teneur similaire en catalyseur, une comparaison directe des niveaux de conversion/sélectivité est possible pour les deux expériences en flux. Pour un débit identique, *catC* présente une conversion plus élevée que *catD*, indiquant une activité plus élevée. Ce résultat est en accord avec les expériences précédentes en batch. La comparaison des profils de sélectivité vs conversion indique que *catD* maintient une haute sélectivité à une conversion assez élevée alors que la sélectivité en ST diminue pour le *catC* à des conversions similaires. Ceci est à nouveau en accord avec les expériences en batch. Ces comportements similaires tendent à indiquer que la procédure de *wash-coating* ne modifie pas sensiblement la nature et les performances du catalyseur. Les deux catalyseurs déposés sur mousse présentent une bonne stabilité pour tous les débits de liquide. Les expériences de contrôle effectuées au débit initial à la fin de la séquence confirment cette bonne stabilité avec un retour à la même conversion. Pour apprécier quantitativement le travail du catalyseur, des Turn Over Numbers (TON, en mol_{PhA}/mol_{Pd}) ont été calculés pour chaque expérience en flux. Les catalyseurs *catC* et *catD* atteignent des niveaux de TON relativement élevés, 13500 et 8800 respectivement, sans aucune désactivation notable.

Les évolutions de la conversion du PhA et du rendement en ST sont tracées en fonction du temps de contact ($\text{s.mol}_{\text{Pd}}^{-1}.\text{mol}_{\text{PhA}}^{-1}$) sur la **Figure 34** pour les deux catalyseurs. Cette figure montre clairement un comportement cinétique d'ordre pseudo-zéro pour ces deux catalyseurs à des conversions du PhA inférieures à 90 %. En ce qui concerne les rendements en ST, *catD*, qui présente le rapport SA/NP le plus élevé, permet d'atteindre un rendement maximal de 75 % alors qu'il reste autour de 68 % pour le *catC* plus actif et contenant un rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ plus faible. Ceci est à nouveau en bon accord avec les résultats précédents obtenus en réacteur batch.

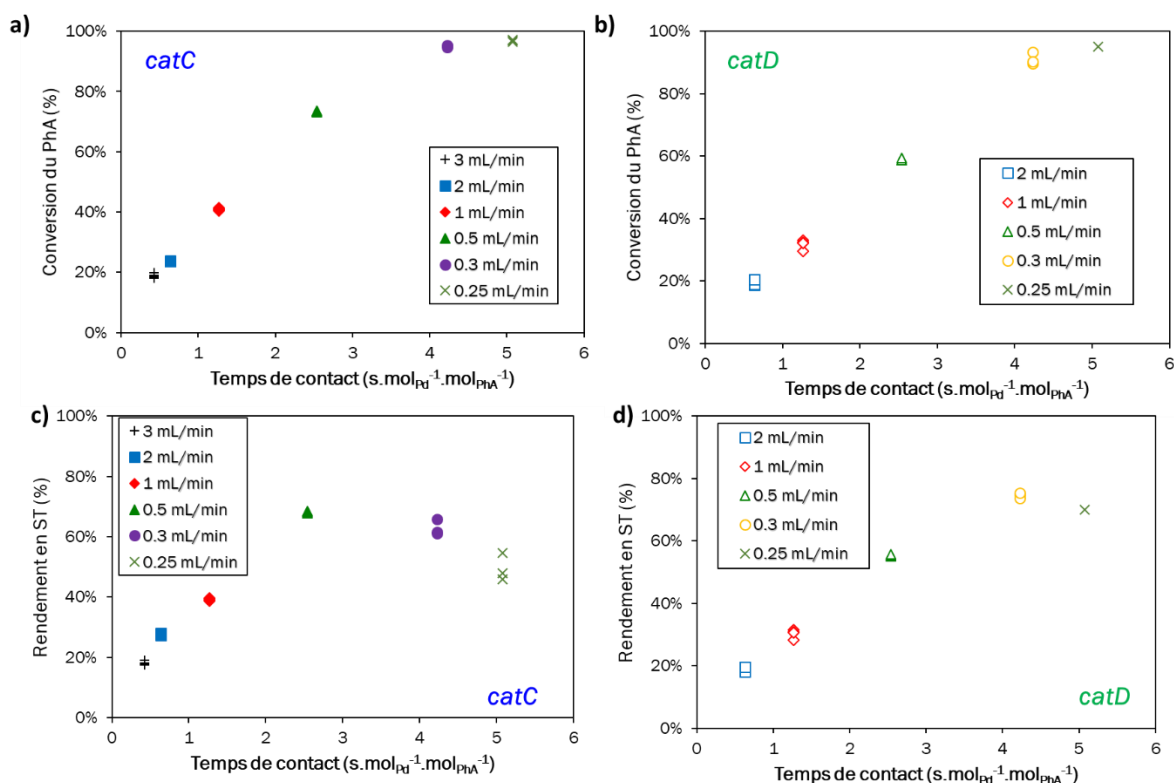


Figure 34 : Expériences d'hydrogénation partielle du PhA en flux continu. Conversions (a-b) et rendements en ST (c-d) en fonction des profils de temps de contact pour le *catC* (a, c) et le *catD* (b, d).

3. Conclusion

Une série de catalyseurs au Pd supporté sur des CNTs présentant différentes proportions de Pd_{SA} et Pd_{NP} (pour une charge métallique identique) ont été préparés et caractérisés. Alors que les analyses STEM et XPS permettent de proposer un ordre cohérent dans les rapports $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$, cette étude montre que l'EXAFS peut montrer certaines limites pour la caractérisation de tels systèmes. Dans la série de catalyseurs, la taille moyenne des Pd_{NP} diminue lorsque le rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ augmente. L'expérience a montré que le spillover d'hydrogène est possible

dans ces systèmes, et que son intensité diminue à des rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} élevés. Pour l'hydrogénation sélective du PhA en mode semi-batch, il est montré qu'un faible rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} donne des catalyseurs actifs mais peu sélectifs. L'augmentation de ce rapport conduit à une augmentation de la sélectivité vis-à-vis du styrène, mais pas systématiquement à une diminution de l'activité, comme cela est généralement observé dans l'hydrogénation du PhA. Le catalyseur le plus sélectif est celui qui présente la plus grande proportion de Pd_{SA}, tandis que le plus actif présente un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} optimal, permettant un bon équilibre entre l'hydrogénation et le spillover d'hydrogène. Les catalyseurs les plus sélectifs ont également été mis en œuvre avec succès en flux continu. Des calculs DFT ont révélé que l'hydrogénation sélective de PhA en ST est une réaction hautement exothermique, cinétiquement accessible seulement sur des Pd_{SA} présentant un environnement de coordination partiellement oxydé. L'espèce Pd_{NP} est plus active mais beaucoup moins sélective que tout site actif de type Pd_{SA}, favorisant la réduction complète en EB *via* une voie cinétiquement viable. Dans le système (PdC₂O₁)_{SA}, l'étape la plus exigeante en énergie pour la réaction d'hydrogénation de la triple à la double liaison (37,2 kcal.mol⁻¹) est nettement supérieure à celle du système (PdC₃)_{SA} (18,7 kcal.mol⁻¹). La modification de la mono-lacune où le Pd_{SA} est déposé par introduction d'un atome d'oxygène a considérablement augmenté les barrières nécessaires à l'addition de H, contribuant à une activité plus faible mais à une sélectivité élevée. Cette étude révèle donc l'importance d'une bonne connaissance de la première sphère de coordination des Pd_{SA} pour rationaliser leurs performances catalytiques.

4. Partie expérimentale

4.1. Préparation des catalyseurs Pd/CNT

Les trois catalyseurs 1,2%Pd/CNT *catB-D* avec différents rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} ont été produits selon une procédure publiée,^{25,29} en utilisant le précurseur bis(2-méthylallyl)palladium (voir **Figure 2**). Brièvement, les CNTs préparés au laboratoire ont d'abord été oxydés avec HNO₃ sous reflux à 140 °C pendant 3 h.⁵⁸ La solution a été filtrée et les CNTs oxydés ont été lavés avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH se stabilise à environ 6. Le solide a été séché dans un four à 80 °C pendant une nuit. Les CNTs oxydés (S_{BET} = 220 m².g⁻¹) ont été chauffés sous Ar jusqu'à 400 °C pendant 1 h, puis refroidis à température ambiante sous Ar. Les CNTs ont été transférés dans un tube de Schlenk sous Ar. Séparément, une quantité désirée de précurseur de Pd a été dissoute dans 30 mL de pentane dégazé. La solution a été mélangée avec le support et laissée réagir pendant 1 h à température ambiante sous Ar. Ensuite, le solide a été filtré, lavé trois fois avec du pentane pur, et séché sous vide. Enfin, l'échantillon a été chauffé à

80 °C pendant 1 h, sous un mélange gazeux 80/20 Ar/H₂. L'échantillon *catB* a été préparé suite à 4 cycles de dépôt, *catC* suite à 2 cycles de dépôt et *catD* avec un seul cycle de dépôt.

Le catalyseur *catA* a été préparé en utilisant la méthode d'imprégnation à sec. La quantité souhaitée de solution de nitrate de palladium(II) [Pd(NO₃)₂(H₂O)₂] a été ajoutée à de l'acétone (10 mL) contenant 1 g de CNTs afin d'obtenir 1,2 % en masse de Pd. La solution a été soniquée à température ambiante pendant 1 h et agitée magnétiquement pendant une nuit. La solution a ensuite été filtrée et lavée avec de l'acétone. Le solide résultant a été séché dans un four à 120 °C pendant une nuit. Enfin, le catalyseur 1,2 % Pd/CNT a été réduits dans un four à tube horizontal sous un flux d'argon et d'hydrogène (20 vol% H₂) à 300 °C pendant 2 h (10 °C.min⁻¹).

Le catalyseur 0,1%Pd_{SA}/CNT contenant exclusivement des Pd_{SA} a été préparé par la méthode d'imprégnation humide. La quantité souhaitée de nitrate de palladium(II) dihydraté [Pd(NO₃)₂·2H₂O] a été ajoutée à une solution d'acétone (100 mL) contenant 1 g de CNTs oxydés, de manière à introduire 0,1 % en poids de métal. La solution a été soniquée à température ambiante pendant 6 h en utilisant un doigt à ultrasons. La solution a été filtrée et le solide a été lavé avec de l'acétone et séché dans un four à 120 °C. Enfin, le catalyseur a été réduit dans un four à tube horizontal sous un flux d'argon et d'hydrogène (20 vol% H₂ dans l'argon) à 300 °C pendant 2 heures.

4.2. Revêtement d'une mousse métallique à cellules ouvertes avec un catalyseur Pd/CNT

Les mousses NiCr métalliques (RECEMAT NC2733) à cellules ouvertes ont été découpées avec précision en cylindres (diamètre : 4,3 mm et longueur : 25,0 mm) par usinage par décharge à arc électrique. Les pièces de mousse ont été dégraissées dans de l'acétone sous sonication pendant 15 min et séchées pendant une nuit. Ensuite, les substrats nettoyés ont été activés thermiquement (5 °C.min⁻¹, plateau de 4 h à 600 °C, refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante) sous atmosphère d'air. Les pièces de mousse activées ont ensuite été recouvertes par trempage d'une suspension aqueuse (60 g.L⁻¹) du catalyseur Pd/CNT selon une procédure déjà décrite et adaptée de travaux précédents réalisé au LGPC.^{61,62} L'excès de suspension a été éliminé par soufflage d'air à travers les structures revêtues. Les échantillons ont ensuite été séchés pendant une nuit à 80 °C et pesés. Les catalyseurs *catC* et *catD* ont été enrobés selon cette procédure. Des charges de catalyseur similaires de 28,0 ± 3,0 g_{Pd/CNT}.L_{mousse}⁻¹ ont été obtenues pour les différents morceaux de mousse, correspondant à une épaisseur de couche moyenne

estimée à environ 15 μm (en supposant une couverture homogène). L'homogénéité du revêtement a été caractérisée par microscopie optique (Keyence VHX-6000) et des mesures SEM-EDX permettant de confirmer l'épaisseur moyenne des revêtements.

4.3. Caractérisation

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un analyseur élémentaire Perkin Elmer 2400 serie II. La teneur en Pd dans les catalyseurs Pd/CNT a été mesurée par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) avec un instrument Thermo Scientific ICAP 6300. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie photoélectronique à rayons X à l'aide d'un spectrophotomètre VG Escalab MKII, qui fonctionnait avec une source Mg K_{α} non monochromatisée (1253,6 eV). Les analyses de microscopie à haute résolution ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 2100F équipé d'un canon à émission de champ (FEG) fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 2,3 Å et d'un JEOL JEM-ARM200F Cold FEG fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 1,9 Å. La distribution de taille des particules a été déterminée par une mesure manuelle de micrographies agrandies de différentes zones de la grille TEM (au moins 300 particules). La distribution de taille rapportée en pourcentage atomique de Pd (basée sur le nombre total d'atomes) dans chaque plage de taille a été obtenue en calculant le nombre d'atomes (N) dans chaque nanoparticule, en supposant une forme sphérique, à l'aide d'une équation décrite dans la littérature.³⁰ Le rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ (un rapport numérique) a été mesuré à partir des analyses HAADF-STEM d'au moins 500 éléments. La dispersion du Pd a été calculé à partir d'une relation mathématique universelle entre la taille relative moyenne des cristallites métalliques et leur dispersion.⁶³

Les spectres d'absorption des rayons X ont été enregistrés sur la ligne de faisceau B18 du synchrotron DIAMOND (Oxfordshire, UK) et les mesures ont été effectuées par le Dr. Anna Corrias de l'université du Kent (UK). Les échantillons sous forme de poudre, ont été dilués avec de la polyvinylpyrrolidone (PVP) à l'intérieur d'une boîte à gants et pressés pour former une pastille qui a ensuite été scellée dans une pochette en aluminium pour éviter toute oxydation. Les spectres au seuil K du Pd (24350 eV) ont été collectés à température ambiante en mode fluorescence en utilisant un monochromateur Si(311). L'échelle d'énergie du monochromateur a été calibrée en utilisant un feuillet de référence de Pd. Tous les spectres ont été collectés en mesurant simultanément le feuillet de Pd placé après le détecteur de fluorescence *via* une chambre d'ionisation. L'analyse des données a été réalisée à l'aide des logiciels ATHENA et ARTEMIS.⁶⁴ Avec ATHENA, le seuil d'absorption, E_0 , est déterminé, et l'absorption due à l'atome isolé est soustraite, en ajustant les régions de pré-seuil et de post-seuil pour obtenir la

fonction d'interférence EXAFS, $\chi(k)$, et les spectres XANES normalisés. Le logiciel ARTEMIS est utilisé pour effectuer l'ajustement de la région EXAFS aux modèles de diffusion dans l'espace R obtenus par FEFF, validés sur le feuillet de Pd. Le facteur de réduction d'amplitude, S_0^2 , a été déterminé à partir du meilleur ajustement du feuillet de Pd (0,88) et a ensuite été maintenu fixe lors de l'ajustement des données de tous les échantillons. Le nombre de paramètres ajustés était toujours inférieur au nombre de points indépendants.

4.4. Calculs théoriques

Les calculs DFT ont été effectués à l'aide de l'approche *ab initio* du pseudopotentiel à ondes planes, telle qu'elle est mise en œuvre dans le Vienna Ab initio Simulation Package (VASP ; version 5.4).^{65,66} Le potentiel d'échange-corrélation a été approximé à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof⁶⁷ et les interactions de van der Waals ont été prises en compte par la méthode de correction D3 de Grimme *et coll.*⁶⁸ Les électrons du noyau ont été modélisés à l'aide de l'approche PAW (Projector Augmented Wave),^{69,70} et les états monoélectroniques de valence ont été étendus à l'aide d'un ensemble de base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 450 eV. Les occupations partielles ont été estimées avec un étalement gaussien (σ) de 0,05 eV pendant toutes les relaxations et en extrapolant les énergies à $\sigma = 0,00$ eV. Comme récemment modélisé par calcul et décrit par certains d'entre nous,⁵⁷ le catalyseur métallique supporté consiste en un graphène O-fonctionnalisé (comprenant des groupes fonctionnels oxygène abondants et des défauts ponctuels sondés expérimentalement) comme support de carbone, ainsi qu'un seul atome de Pd dans une mono-lacune et une nanoparticule Pd₁₃ comme catalyseurs métalliques supportés, ces dernières étant hydrogénés avec un rapport entre les hydrures adsorbés et les atomes métalliques de surface supérieur à l'unité. Un maillage de points k Γ -centré ($3 \times 3 \times 1$) généré à l'aide de la méthode Monkhorst-Pack a été utilisé.⁷¹ Une région de vide d'au moins 10 Å entre les dalles répétées périodiquement a été ajoutée pour éliminer les interactions parasites, et une correction dipolaire le long de la direction z a été prise en compte.⁷² Toutes les structures ont été optimisées jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 0,015 eV.Å⁻¹. Les états de transition ont d'abord été localisés à l'aide de la méthode CI-NEB (Climbing Image version of the Nudged Elastic Band),^{73,74} puis correctement optimisés à l'aide de l'algorithme Quasi-Newton. Enfin, il a été prouvé qu'ils présentent une seule fréquence imaginaire par la diagonalisation de la matrice numérique hessienne avec un pas de 0,015 Å dans les directions positive et négative de chaque coordonnée.

4.5. Tests pour évaluer le spillover d'hydrogène

Pour vérifier le spillover d'hydrogène, WO_3 a été utilisé pour diagnostiquer l'activation de H_2 dans les catalyseurs *catA-D*, car l'espèce H issue du spillover migre et réagit facilement avec le WO_3 de couleur jaune pour former du H_xWO_3 de couleur bleu foncé. Des échantillons préparés avec 1 g de WO_3 ont été mélangés (ou non) avec 2,5 mg de catalyseur et traités sous H_2 ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min.

4.6. Hydrogénation catalytique du phénylacétylène en réacteur discontinu

Les réactions d'hydrogénation ont été réalisées dans un autoclave Top Industrie en acier inoxydable à haute pression et température équipée d'un système de contrôle. Dans une expérience typique, l'autoclave a été purgé par trois cycles vide/argon. Un mélange contenant le catalyseur au Pd (10 mg), 40 mL d'une solution de phénylacétylène dans du méthanol (PhA/Pd ≈ 4000) et du décane (75 mg, étalon interne) a été soumis à des ultrasons pendant 5 min, puis transféré dans l'autoclave sous une atmosphère d'argon. L'autoclave a été chauffé à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ et pressurisé avec 5 bars d' H_2 ; la vitesse d'agitation a été fixée à 1500 rpm pour éviter les limitations par transfert de masse. La durée du test de réaction pour atteindre 100 % de conversion était comprise entre 60 et 90 minutes selon le catalyseur de la série *catA-D*. Des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés périodiquement et ensuite analysés par GC-MS.

4.7. Hydrogénation catalytique du phénylacétylène dans un réacteur à flux continu

Trois mousses ont été insérées dans un milliréacteur en acier inoxydable (diamètre interne de 4,4 mm, longueur de la zone active de 75 mm) correspondant à une masse impliquée de 30 mg de catalyseur Pd/CNT. L'alimentation en fluide était assurée par un écoulement ascendant à co-courant grâce à une pompe HPLC (Shimadzu, LC2 0 AD) pour le liquide et un contrôleur de débit massique (Bronkhorst Elflow Prestige) pour le gaz. Une simple jonction en T en amont du réacteur assure la mise en contact de deux fluides. La température et la pression sont contrôlées respectivement par un four électrique régulé et un régulateur de contre-pression (Equilibar). En aval, la séparation gaz-liquide et la collecte du liquide ont été réalisées par un simple séparateur à gravité. Dans la série d'expériences, le débit de gaz H_2 a été réglé à $20 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le liquide a été réglé au débit souhaité entre $0,25$ et $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant à des temps de contact entre $0,4$ et $5,1 \text{ s}\cdot\text{mol}_{\text{PhA}}^{-1}\cdot\text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}$. Le mélange liquide consiste en une solution de $0,16 \text{ M}$ de PhA (Sigma Aldrich, 99 %) dans de l'éthanol absolu (Sigma Aldrich) comme solvant. Une petite quantité de tétradécane ($0,02 \text{ M}$) (Sigma Aldrich, 99 %) a été utilisée comme étalon interne. L'analyse en phase liquide a été réalisée hors ligne de façon périodique grâce à un équipement GC-FID (Shimadzu Nexis GC2030).

5. Références bibliographiques

- (1) S. A. Nikolaev, L. N. Zanaevskii, V. V. Smirnov, V. A. Averyanov, K. L. Zanaevskii, "Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities in alkenes. Practical and theoretical aspects", *Usp. Khim.*, 78:3 **2009**, 248–265; *Russian Chem. Reviews*, 231–247.
- (2) C. Zhou, S. Yao, J. Wu, R. C. Forrey, L. Chen, A. Tachibana and H. Cheng Hydrogen dissociative chemisorption and desorption on saturated subnano palladium clusters (Pdn, n = 2–9) - *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, 10, 5445-5451.
- (3) H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima and T. Aruga Path and mechanism of hydrogen absorption at Pd(100), *Surface Science*, **1998**, 401, 344-354.
- (4) E. Wicke, H. Brodowsky and H. Züchner, Hydrogen in palladium and palladium alloys, in *Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties*, eds. G. Alefeld and J. Völkl, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1978**.
- (5) J. A. Delgado, O. Benkirane, C. Claver, D. Curulla-Ferré and C. Godard, Advances in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches, *Dalton Transactions*, **2017**, 46, 12381-12403.
- (6) M. T. Ravanchi, S. Sahebdehfar and S. Komeili, Acetylene selective hydrogenation: a technical review on catalytic aspects, *Reviews in Chemical Engineering*, **2018**, 34, 215-237.
- (7) Delgado, J.; Godard, C. Progress in the Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes by Nanocatalysis; **2020**; pp 303–344.
- (8) Rao, R. G.; Blume, R.; Hansen, T. W.; Fuentes, E.; Dreyer, K.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Hibbitts, D. D.; Chabal, Y. J.; Schlögl, R.; Tessonier, J.-P. Interfacial Charge Distributions in Carbon-Supported Palladium Catalysts. *Nat. Commun.* **2017**, 8 (1), 340.
- (9) Parker, S. F.; Walker, H. C.; Callear, S. K.; Grünewald, E.; Petzold, T.; Wolf, D.; Möbus, K.; Adam, J.; Wieland, S. D.; Jiménez-Ruiz, M.; Albers, P. W. The Effect of Particle Size, Morphology and Support on the Formation of Palladium Hydride in Commercial Catalysts. *Chem. Sci.* **2019**, 10 (2), 480–489.
- (10) Carturan, G.; Facchin, G.; Cocco, G.; Enzo, S.; Navazio, G. Influence of Metal Dispersion on Selectivity and Kinetics of Phenylacetylene Hydrogenation Catalyzed by Supported Palladium. *J. Catal.* **1982**, 76 (2), 405–417.
- (11) Del Angel, G.; Benitez, J. L. Selective Hydrogenation of Phenylacetylene on Pd/Al₂O₃: Effect of the Addition of Pt and Particle Size. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1993**, 51 (2), 547–553.
- (12) Del Angel, G.; Benitez, J. L. Ammonia and Sulfur Poisoning Effects on Hydrogenation of Phenylacetylene over Pd Supported Catalysts. *J. Mol. Catal.* **1994**, 94 (3), 409–416.
- (13) Duca, D.; Liotta, L. F.; Deganello, G. Selective Hydrogenation of Phenylacetylene on Pumice-Supported Palladium Catalysts. *J. Catal.* **1995**, 154 (1), 69–79.
- (14) Weerachawanasak, P.; Mekasuwandumrong, O.; Arai, M.; Fujita, S.-I.; Praserttham, P.; Panpranot, J. Effect of Strong Metal–Support Interaction on the Catalytic Performance of Pd/TiO₂ in the Liquid-Phase Semihydrogenation of Phenylacetylene. *J. Catal.* **2009**, 262 (2), 199–205.

- (15) Hu, J.; Zhou, Z.; Zhang, R.; Li, L.; Cheng, Z. Selective Hydrogenation of Phenylacetylene over a Nano-Pd/ α -Al₂O₃ Catalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, 381, 61–69.
- (16) Markov, P. V.; Mashkovsky, I. S.; Bragina, G. O.; Wärnå, J.; Gerasimov, E. Yu.; Bukhtiyarov, V. I.; Stakheev, A. Yu.; Murzin, D. Yu. Particle Size Effect in Liquid-Phase Hydrogenation of Phenylacetylene over Pd Catalysts: Experimental Data and Theoretical Analysis. *Chem. Eng. J.* **2019**, 358, 520–530.
- (17) Xia, Z.; Zhang, S.; Liu, F.; Ma, Y.; Qu, Y.; Wu, C. Size-Dependent Adsorption of Styrene on Pd Clusters: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (4), 2182–2188.
- (18) Xiang, L.; Feng, H.; Liu, M.; Zhang, X.; Fan, G.; Li, F. Surface Defect-Induced Site-Specific Dispersion of Pd Nanoclusters on TiO₂ Nanoparticles for Semihydrogenation of Phenyl Acetylene. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4 (5), 4688–4698.
- (19) Yin, X.-P.; Tang, S.-F.; Zhang, C.; Wang, H.-J.; Si, R.; Lu, X.-L.; Lu, T.-B. Graphdiyne-Based Pd Single-Atom Catalyst for Semihydrogenation of Alkynes to Alkenes with High Selectivity and Conversion under Mild Conditions. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8 (40), 20925–20930.
- (20) Chen, Z.; Zhang, S.; Yang, J.; Chen, C.; Song, Y.; Xu, C.; Wu, M.; Liao, J. Rational Design and Controllable Synthesis of Polymer Aerogel-Based Single-Atom Catalysts with High Loading. *Mater. Adv.*, **2021**, 2 (21), 6885–6900.
- (21) Chen, C.; Ou, W.; Yam, K.-M.; Xi, S.; Zhao, X.; Chen, S.; Li, J.; Lyu, P.; Ma, L.; Du, Y.; Yu, W.; Fang, H.; Yao, C.; Hai, X.; Xu, H.; Koh, M. J.; Pennycook, S. J.; Lu, J.; Lin, M.; Su, C.; Zhang, C.; Lu, J. Zero-Valent Palladium Single-Atoms Catalysts Confined in Black Phosphorus for Efficient Semi-Hydrogenation. *Adv. Mater.* **2021**, 33 (35), 2008471.
- (22) Qin, F.; Lu, P.; Sun, S.; Bai, X.; Wang, Y.; Lu, M.; Zhang, Y. Improved Hole Injection for CsPbI₃ Nanocrystals Based Light-Emitting Diodes via Coevaporation of Hole Transport Layer. *Appl. Phys. Lett.* **2022**, 120 (6), 061101.
- (23) Wu, Z.; Yang, X.; Wu, J. Conductive Hydrogel- and Organohydrogel-Based Stretchable Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13 (2), 2128–2144.
- (24) Vorobyeva, E.; Fako, E.; Chen, Z.; Collins, S. M.; Johnstone, D.; Midgley, P. A.; Hauert, R.; Safonova, O. V.; Vilé, G.; López, N.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. Atom-by-Atom Resolution of Structure-Function Relations over Low-Nuclearity Metal Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 8724–8729.
- (25) Rivera-cárcamo, C.; Gerber, I. C.; Del rosál, I.; Guicheret, B.; Contreras, R. C.; Vanoye, L.; Favre-Reguillon, A.; Machado, B. F.; Audevard, J.; de Bellefon, C.; Philippe, R.; Serp, P. Control of the Single Atom/Nanoparticle Ratio in Pd/C Catalysts to Optimize the Cooperative Hydrogenation of Alkenes. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11 (3), 984–999.
- (26) I. C. Gerber and P. Serp A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts, *Chemical Reviews*, **2020**, 120, 1250-1349.
- (27) Petek, U.; Ruiz-Zepeda, F.; Bele, M.; Gaberšček, M. Nanoparticles and Single Atoms in Commercial Carbon-Supported Platinum-Group Metal Catalysts. *Catalysts* **2019**, 9 (2), 134.

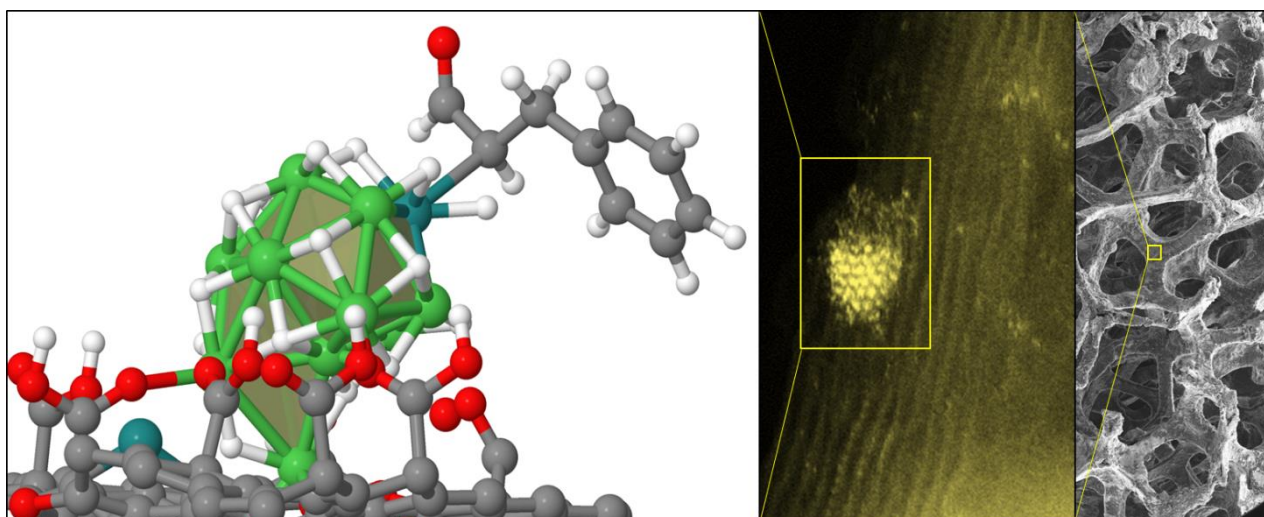
- (28) Rivera-Cárcamo, C.; Leng, F.; Gerber, I. C.; Rosal, I. del; Poteau, R.; Collière, V.; Lecante, P.; Nechiyil, D.; Bacsá, W.; Corrias, A.; Axet, M. R.; Serp, P. Catalysis to Discriminate Single Atoms from Subnanometric Ruthenium Particles in Ultra-High Loading Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10 (14), 4673–4683.
- (29) Rivera-Cárcamo, C.; Scarfiello, C.; García, A. B.; Tison, Y.; Martinez, H.; Baaziz, W.; Ersen, O.; Le Berre, C.; Serp, P. Stabilization of Metal Single Atoms on Carbon and TiO₂ Supports for CO₂ Hydrogenation: The Importance of Regulating Charge Transfer. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 8 (8), 2001777.
- (30) Kuo, C.-T.; Lu, Y.; Kovarik, L.; Engelhard, M.; Karim, A. M. Structure Sensitivity of Acetylene Semi-Hydrogenation on Pt Single Atoms and Subnanometer Clusters. *ACS Catal.* **2019**, 9 (12), 11030–11041.
- (31) Zhang, L.; Doyle-Davis, K.; Sun, X. Characterization of Supported Metal Single-Atom Catalysts. In Supported Metal Single Atom Catalysis; *John Wiley & Sons, Ltd*, **2022**; pp 169–198.
- (32) Chen, X.; Hou, Y.; Wang, H.; Cao, Y.; He, J. Facile Deposition of Pd Nanoparticles on Carbon Nanotube Microparticles and Their Catalytic Activity for Suzuki Coupling Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (22), 8172–8176.
- (33) Rojas, J. V.; Castano, C. H. Production of Palladium Nanoparticles Supported on Multi-walled Carbon Nanotubes by Gamma Irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, 81 (1), 16–21.
- (34) Xu, X.; Li, Y.; Gong, Y.; Zhang, P.; Li, H.; Wang, Y. Synthesis of Palladium Nanoparticles Supported on Mesoporous N-Doped Carbon and Their Catalytic Ability for Biofuel Upgrade. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (41), 16987–16990.
- (35) Cheung, T. T. P. X-Ray Photoemission of Small Platinum and Palladium Clusters. *Surf. Sci.* **1984**, 140 (1), 151–164.
- (36) Xiang, W.; Zhao, Y.; Jiang, Z.; Li, X.; Zhang, H.; Sun, Y.; Ning, Z.; Du, F.; Gao, P.; Qian, J.; Kato, K.; Yamauchi, M.; Sun, Y. Palladium Single Atoms Supported by Interwoven Carbon Nanotube and Manganese Oxide Nanowire Networks for Enhanced Electrocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (46), 23366–23377.
- (37) Huang, X.; Yan, H.; Huang, L.; Zhang, X.; Lin, Y.; Li, J.; Xia, Y.; Ma, Y.; Sun, Z.; Wei, S.; Lu, J. Toward Understanding of the Support Effect on Pd₁ Single-Atom-Catalyzed Hydrogenation Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (13), 7922–7930.
- (38) J. Navarro-Ruiz, C. Rivera-Cárcamo, B. Machado, P. Serp, I. Del Rosal and I. C. Gerber Computational Design of Pd Nanoclusters and Pd Single-Atom Catalysts Supported on O-Functionalized Graphene, *ACS Applied Nano Materials*, **2021**, 4, 12235-12249.
- (39) H. Yan, H. Cheng, H. Yi, Y. Lin, T. Yao, C. Wang, J. Li, S. Wei and J. Lu., Single-Atom Pd₁/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene, *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137, 10484-10487.
- (40) Wertheim, G. K.; DiCenzo, S. B.; Buchanan, D. N. E. Noble- and Transition-Metal Clusters: The d Bands of Silver and Palladium. *Phys. Rev. B* **1986**, 33 (8), 5384–5390.
- (41) Felten, A.; Ghijsen, J.; Pireaux, J.-J.; Drube, W.; Johnson, R. L.; Liang, D.; Hecq, M.; Van Tendeloo, G.; Bittencourt, C. Electronic Structure of Pd Nanoparticles on Carbon Nanotubes. *Micron* **2009**, 40 (1), 74–79.

- (42) Cini, M.; De Crescenzi, M.; Patella, F.; Motta, N.; Sastry, M.; Rochet, F.; Pasquali, R.; Balzarotti, A.; Verdozzi, C. Palladium Clusters on Graphite: Evidence of Resonant Hybrid States in the Valence and Conduction Bands. *Phys. Rev. B* **1990**, 41 (9), 5685–5695.
- (43) Lin, C.-M.; Hung, T.-L.; Huang, Y.-H.; Wu, K.-T.; Tang, M.-T.; Lee, C.-H.; Chen, C. T.; Chen, Y. Y. Size-Dependent Lattice Structure of Palladium Studied by x-Ray Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2007**, 75 (12), 125426.
- (44) A. I. Frenkel, C. W. Hills and R. G. Nuzzo, A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 12689-12703.
- (45) Srabionyan, V. V.; Bugaev, A. L.; Pryadchenko, V. V.; Avakyan, L. A.; van Bokhoven, J. A.; Bugaev, L. A. EXAFS Study of Size Dependence of Atomic Structure in Palladium Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solids* **2014**, 75 (4), 470–476.
- (46) Feng, K.; Zhang, H.; Gao, J.; Xu, J.; Dong, Y.; Kang, Z.; Zhong, J. Single Atoms or Not? The Limitation of EXAFS. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, 116 (19), 191903.
- (47) Gerand, B.; Figlarz, M. Reduction of Hexagonal WO₃ by Hydrogen Spillover : Formation of New Hydrogen Hexagonal Tungsten Bronzes HxWO₃. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Pajonk, G. M., Teichner, S. J., Germain, J. E., Eds.; Spillover of Adsorbed Species; *Elsevier*, **1983**; Vol. 17, pp 275–283.
- (48) Khoobiar, S. Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum—Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68 (2), 411–412.
- (49) Katayama, T.; Nitta, T. Solubilities of Hydrogen and Nitrogen in Alcohols and N-Hexane. *J. Chem. Eng. Data* **1976**, 21 (2), 194–196.
- (50) Zhao, S.; Cai, J.; Chen, H.; Shen, J. Understanding the Effects of Solvents on the Hydrogenation of Toluene over Supported Pd and Ru Catalysts. *Catal. Commun.* **2021**, 157, 106330.
- (51) Caga, I. T.; Shutt, E.; Winterbottom, J. M. The Composition of Reduced Palladium Oxide and Its Behavior as a Catalyst for Liquid Phase Hydrogenation. *J. Catal.* **1976**, 44 (2), 271–280.
- (52) Song, H.; Liu, Y.; Wang, Y.; Feng, B.; Jin, X.; Huang, T.; Xiao, M.; Gai, H. Design of Hypercrosslinked Poly(Ionic Liquid)s for Efficiently Catalyzing High-Selective Hydrogenation of Phenylacetylene under Ambient Conditions. *Mol. Catal.* **2020**, 493, 111081.
- (53) Ma, L.; Jiang, P.; Wang, K.; Lan, K.; Huang, X.; Yang, M.; Gong, L.; Jia, Q.; Mu, X.; Xiong, Y.; Li, R. Phosphorus and Nitrogen-Doped Palladium Nanomaterials Support on Coral-like Carbon Materials as the Catalyst for Semi-Hydrogenation of Phenylacetylene and Mechanism Study. *J. Alloys Compd.* **2021**, 868, 159047.
- (54) Yang, L.; Jin, Y.; Fang, X.; Cheng, Z.; Zhou, Z. Magnetically Recyclable Core–Shell Structured Pd-Based Catalysts for Semihydrogenation of Phenylacetylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56 (48), 14182–14191.
- (55) S. S. Han, H. Kim and N. Park, Effect of Shuttling Catalyst on the Migration of Hydrogen Adatoms: A Strategy for the Facile Hydrogenation of Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 24696-24701.
- (56) M. Tan, Y. Yang, Y. Yang, J. Chen, Z. Zhang, G. Fu, J. Lin, S. Wan, S. Wang and Y. Wang, Hydrogen spillover assisted by oxygensate molecules over nonreducible oxides, *Nature Communications*, **2022**, 13, 1457.

- (57) Navarro-Ruiz, J.; Rivera-Cárcamo, C.; Machado, B.; Serp, P.; Del Rosal, I.; Gerber, I. C. Computational Design of Pd Nanoclusters and Pd Single-Atom Catalysts Supported on O-Functionalized Graphene. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4 (11), 12235–12249.
- (58) R. C. Contreras, B. Guicheret, B. F. Machado, C. Rivera-Cárcamo, M. A. Curiel Alvarez, B. Valdez Salas, M. Rutttert, T. Placke, A. Favre Réguillon, L. Vanoye, C. de Bellefon, R. Philippe and P. Serp. Effect of mesoporous carbon support nature and pretreatments on palladium loading, dispersion and apparent catalytic activity in hydrogenation of myrcene, *Journal of Catalysis*, **2019**, 372, 226-244.
- (59) Guicheret, B.; Vanoye, L.; Rivera-Cárcamo, C.; de Bellefon, C.; Serp, P.; Philippe, R.; Favre-Réguillon, A. Solvent-Free Hydrogenation of Squalene Using Parts per Million Levels of Palladium Supported on Carbon Nanotubes: Shift from Batch Reactor to Continuous-Flow System. *ChemSusChem* **2022**, 15 (19), e202200916.
- (60) Vanoye, L.; Guicheret, B.; Rivera-Cárcamo, C.; Castro Contreras, R.; de Bellefon, C.; Meille, V.; Serp, P.; Philippe, R.; Favre-Réguillon, A. Process Intensification of the Catalytic Hydrogenation of Squalene Using a Pd/CNT Catalyst Combining Nanoparticles and Single Atoms in a Continuous Flow Reactor. *Chem. Eng. J.* **2022**, 441, 135951.
- (61) Simescu-Lazar, F.; Chaieb, T.; Pallier, S.; Veyre, L.; Philippe, R.; Meille, V. Direct Coating of Carbon-Supported Catalysts on Monoliths and Foams – Singular Behaviour of Pd/MWCNT. *Appl. Catal. Gen.* **2015**, 508, 45–51.
- (62) Guicheret, B.; Vanoye, L.; Rivera-Cárcamo, C.; de Bellefon, C.; Serp, P.; Philippe, R.; Favre-Réguillon, A. Solvent-Free Hydrogenation of Squalene Using Parts per Million Levels of Palladium Supported on Carbon Nanotubes: Shift from Batch Reactor to Continuous-Flow System. *ChemSusChem* **2022**, 15 (19), e202200916.
- (63) Borodziński, A.; Bonarowska, M. Relation between Crystallite Size and Dispersion on Supported Metal Catalysts. *Langmuir* **1997**, 13 (21), 5613–5620.
- (64) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, 12 (4), 537–541.
- (65) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6 (1), 15–50.
- (66) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, 54 (16), 11169–11186.
- (67) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- (68) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132 (15), 154104.
- (69) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, 50 (24), 17953–17979.
- (70) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, 59 (3), 1758–1775.
- (71) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, 13 (12), 5188–5192.

- (72) Makov, G.; Payne, M. C. Periodic Boundary Conditions in Ab Initio Calculations. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (7), 4014–4022.
- (73) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9901–9904.
- (74) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9978–9985.

Chapitre 4 : Catalyse de type "cocktail" pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde



1. Introduction

Contrôler la sélectivité d'un catalyseur tout en maintenant son activité est une tâche difficile, notamment dans les réactions d'hydrogénation sélective de substrats organiques. L'hydrogénation sélective des aldéhydes α,β -insaturés est un exemple représentatif qui suscite l'intérêt tant du côté académique qu'industriel. Tout d'abord, cette réaction peut être utilisée pour sonder les effets géométriques, électroniques ou de confinement des catalyseurs ;¹ de plus, les produits correspondants sont largement utilisés dans plusieurs segments de l'industrie chimique. Le cinnamaldéhyde (CAL) est un substrat modèle classique, et les principaux produits d'hydrogénation sélective, l'hydrocinnamaldéhyde (HCAL) et l'alcool cinnamylique (COL) peuvent être utilisés comme intermédiaires pharmaceutiques, produits chimiques, parfums ou fragrances. Les performances des catalyseurs supportés à base de Pd, Ru ou Ni ont été évaluées pour cette réaction.² Parmi ces métaux, le Pd est de loin le plus actif et permet généralement une sélectivité élevée en HCAL ($S_{\text{HCAL}} > 80\%$).³ Le Ru est moins actif et est généralement préféré pour produire le COL, bien qu'avec une sélectivité modérée. Les métaux de transition non promus de la première rangée, tels que le Ni, présentent une faible activité et sont, comme le Pd, sélectifs en HCAL. La tendance de la sélectivité pourrait être corrélée avec la largeur de la bande d du métal,⁴ plus la bande d est large, plus la sélectivité en alcool insaturé est élevée (Ru > Pd \approx Ni).

Une stratégie efficace pour régler les performances catalytiques des réactions d'hydrogénation sélective consiste à utiliser des systèmes catalytiques bimétalliques ou des alliages dilués.^{5,6} La promotion par l'addition d'un second métal peut s'expliquer par : (a) des effets géométriques/électroniques ; (b) l'apparition de sites actifs mixtes ; et/ou (c) un affaiblissement de la liaison M-H.

En général, les systèmes bimétalliques combinent un métal qui peut activer H_2 et un autre, généralement plus électropositif, qui peut améliorer la performance catalytique. Un contact intime entre les deux métaux n'est pas obligatoire tant que le spillover d'hydrogène⁷ peut se produire, ce qui est le cas sur les oxydes réductibles^{8,9} ou les matériaux carbonés.^{10,11} La nature exacte de ces espèces H (H atomique, H^+ , H^-) dépend de la nature du support et fait encore l'objet d'études.^{9,12,13} Les systèmes impliquant le spillover d'hydrogène peuvent être classés en quatre catégories (**Schéma 1**). La première catégorie suit la *voie A*. Dans ce cas, l'hydrogène moléculaire est facilement dissocié sur une NP de métal noble et l'hydrogène activé atteint le site d'hydrogénation (une NP de métal non noble) par l'intermédiaire d'un transfert d'hydrogène.

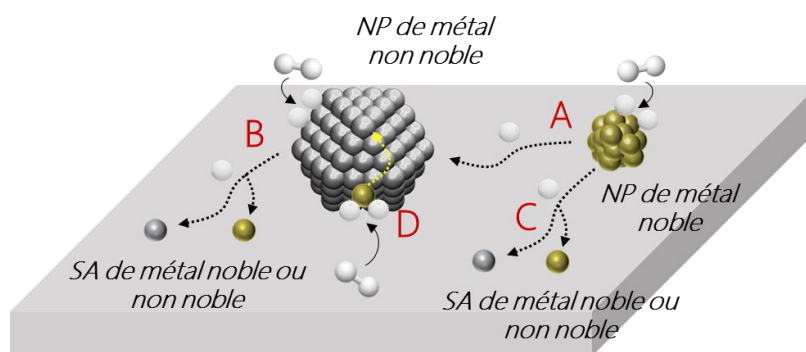


Schéma 1 : Différentes voies pour la catalyse coopérative induite par le spillover d'hydrogène (voir texte pour description et exemples).

Un tel mécanisme a été rapporté pour l'hydrogénation sélective du CAL en HCAL sur des catalyseurs bimétalliques Ni-Ir/TiO₂.¹⁴ Le rôle des Ir_{NP} est de produire de l'hydrogène activé, tandis que l'hydrogénation du CAL se produit sur les Ni_{NP}, dont la structure électronique est éventuellement modifiée par l'ajout des Ir_{NP}. Ce système Ni-Ir est significativement plus actif que les systèmes monométalliques, mais moins sélectif que le catalyseur Ni/TiO₂. Un mécanisme similaire a également été rapporté pour l'hydrogénation du crotonaldéhyde sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Sn, dans lesquels les Pt_{NP} activent H₂.¹⁵ Pour la deuxième et la troisième catégorie (voies B et C), les NPs métalliques sont associées à des atomes métalliques uniques isolés, résultant en un "cocktail" de catalyseurs avec des espèces de nucléarité différente. Il convient de mentionner que dans ce cas, le système n'est pas nécessairement bimétallique. Bien que l'utilisation de catalyseurs à atome unique en hydrogénation (sélective) soit assez répandue,^{16,17} ces catalyseurs souffrent souvent de difficultés à activer H₂ en raison de leur électrodéfiance, résultant d'un fort transfert de charge avec le support. Par conséquent, des sites spécifiques (la plupart du temps un hétéroatome tel que O^{18,19} ou N²⁰) doivent être présents à leur proximité sur le support pour que l'activation hétérolytique de H₂ puisse avoir lieu. Pour surmonter cet inconvénient, les SAs métalliques peuvent être associés à des NPs métalliques qui initieront le transfert de H (voir **Chapitre 1**). La voie B a été proposée pour l'hydrogénation sélective du CAL sur des catalyseurs Ni/C, pour lesquels les Ni_{NP} activent H₂, et le transfert de H sur le support carboné a fourni des espèces hydrures aux Ni_{SA}, sur lesquels le CAL est sélectivement hydrogéné en HCAL.²¹ La voie C implique la coopérativité entre des NPs de métaux nobles qui activent H₂ et des SAs métalliques qui effectuent l'hydrogénation. Bien que cette voie n'ait pas encore été rapportée pour les réactions d'hydrogénation sélective, elle a déjà été décrite sur des catalyseurs au Pd supportés pour l'hydrogénation des liaisons C=C²² et C=O,²³ ainsi que pour la réaction d'hydrodésoxygénation.²⁴ Dans la dernière catégorie

(voie D), le SA métallique est directement déposé sur une NP métallique, ce qui donne des catalyseurs de type alliage à atome unique (SAA, pour Single Atom Alloy), pour lesquels le transfert de H se produit à la surface de la NP. Ce mécanisme a été proposé pour des systèmes $\text{Pt}_{\text{SA}}\text{-Cu}_{\text{NP}}$ qui favorisent sélectivement l'hydrogénation des liaisons C=O dans les aldéhydes insaturés.^{25,26} Pour cette dernière catégorie, la NP peut également être une NP de métal noble, comme pour les systèmes $\text{Pt}_{\text{SA}}\text{-Au}_{\text{NP}}$ pour la production de HCAL.²⁷ Dans ces systèmes SAAs, il a été proposé que l'activation de H_2 se produise sur les Pt_{SA} et l'hydrogénation à la surface des NPs.

Dans la continuité des études menées dans notre équipe sur la catalyse coopérative entre atomes métalliques isolés et NPs,^{22,28-31} nous évaluerons dans ce chapitre les performances catalytiques d'un catalyseur $\text{Ru}_{\text{SA}}/\text{CNT}$ pour l'hydrogénation du CAL et les comparerons à celles de catalyseurs $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{-M}_{\text{NP}}/\text{CNT}$ (M = Ru, Pd, Ni) qui peuvent suivre différentes voies (B, C et/ou D). L'objectif principal de ce travail est de discuter de l'interaction entre les espèces actives et le rôle des M_{NP} dans les catalyseurs $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{-M}_{\text{NP}}/\text{CNT}$ pour l'hydrogénation sélective.

2. Résultats et discussion

Cette étude porte sur la préparation de catalyseurs à base de SAs isolés, de NPs métalliques ou de mélanges de SAs et NPs présentant une charge métallique classiquement utilisée pour la réaction d'hydrogénation du CAL (1-2 % en masse). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la préparation et la caractérisation de ce type de catalyseurs sur des supports carbonés n'est pas triviale, car la plupart des supports carbonés présentent des sites capables de stabiliser des SAs,⁴⁶ et de fait la plupart des catalyseurs à base de NPs sur supports carbonés contiennent des SAs.⁴⁷ De plus, la préparation de catalyseurs contenant exclusivement des SAs est difficile⁴⁸ et la présence de clusters n'est pas toujours facile à démontrer.⁴⁹

2.1. Systèmes monométalliques $\text{Ru}_{\text{SA}}/\text{CNT}$ et $\text{Ru}_{\text{SA}+\text{NP}}/\text{CNT}$

Un catalyseur 1,2% $\text{Ru}_{\text{SA}}/\text{CNT}$ a été préparé par une méthode mise au point au laboratoire qui implique la création de lacunes de carbone sur un support CNT pour stabiliser les Ru_{SA} (voir **Chapitre 3**).⁵⁰ Pour ce catalyseur, le précurseur (η^4 -1,5-cyclooctadiène)(η^6 -1,3,5-cyclooctatriène) ruthénium(0) [$\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$] est utilisé pour déposer le ruthénium. L'analyse ICP-OES a montré une teneur en métal de 0,94 % en masse. L'échantillon a été caractérisé par HAADF-STEM, XPS, et EXAFS. La **Figure 1a** montre une image HAADF-STEM représentative du catalyseur des images à plus basse résolution sont présentées sur la **Figure 2a-b**.

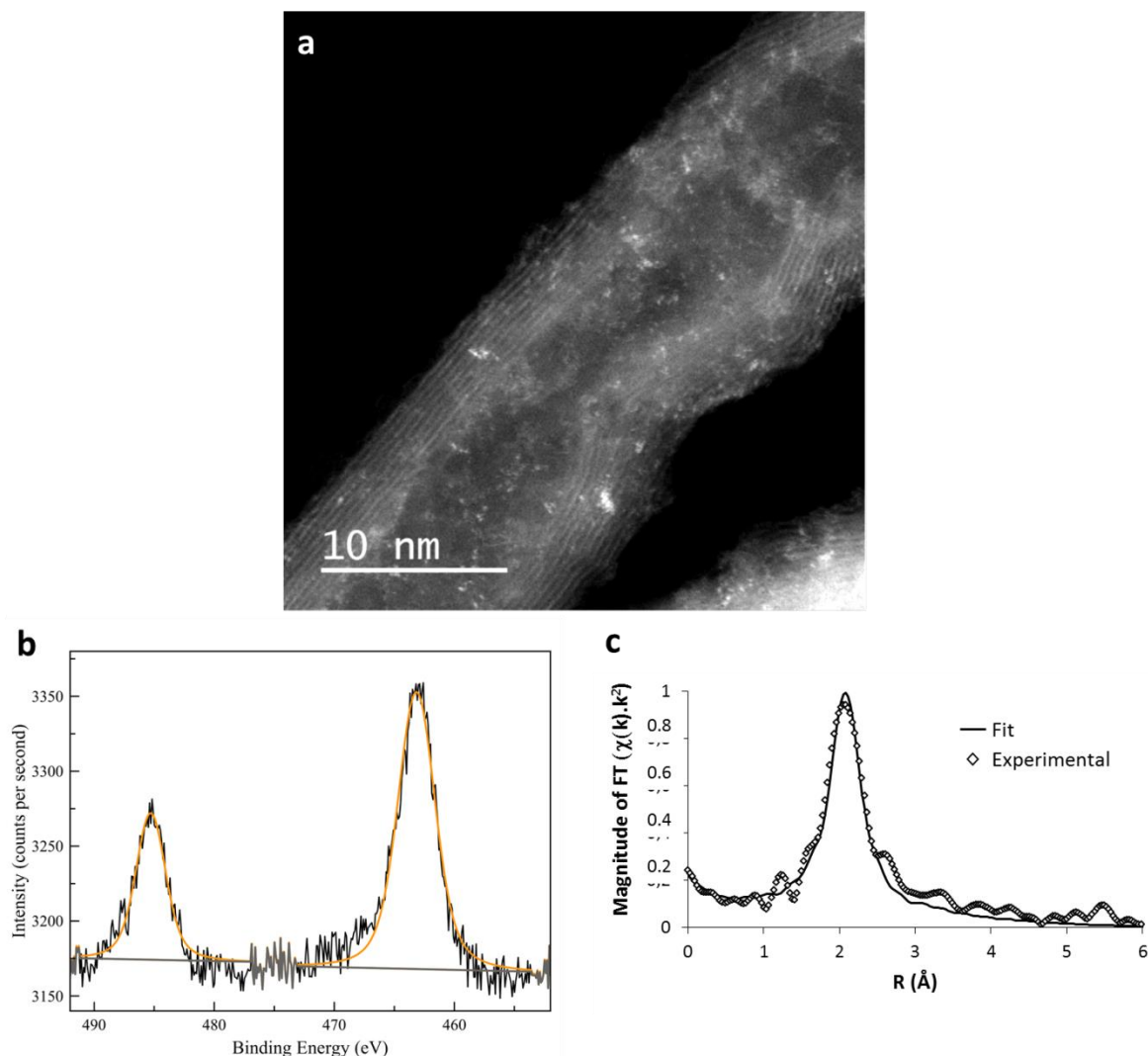


Figure 1 : (a) Image HAADF-STEM du catalyseur Ru_{SA}/CNT (barre d'échelle = 10 nm). (b) Spectre XPS Ru 3p haute résolution du catalyseur Ru_{SA}/CNT . (c) Amplitude de la transformée de Fourier du seuil K du Ru du catalyseur Ru_{SA}/CNT et résultats de l'ajustement (corrigés du décalage de phase).

Ce catalyseur contient presque exclusivement des Ru_{SA} (92 at%, voir **Figure 2c-d** pour les distributions de taille de NPs basées sur le nombre total de NPs et le nombre total de SAs⁵¹). A côté des Ru_{SA} , très peu de clusters présentant une taille moyenne de 0,8 nm sont détectés (rapport en nombre $Ru_{SA}/Ru_{NP} = 201$).

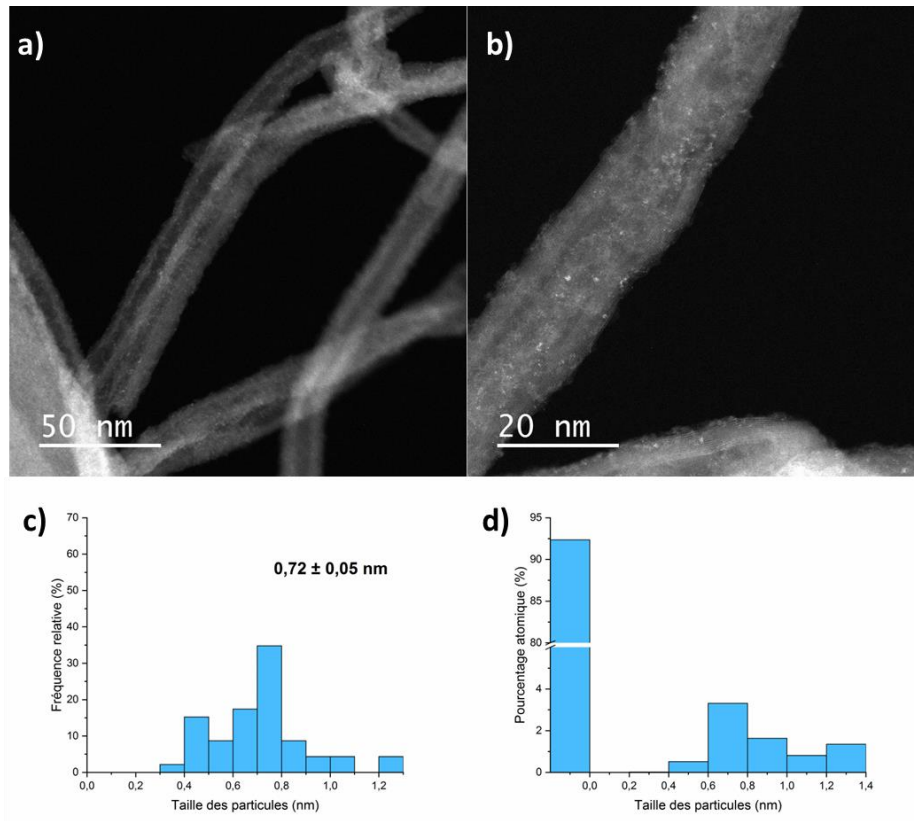


Figure 2 : Images HAADF-STEM du catalyseur Ru_{SA}/CNT (a) : barre d'échelle = 50 nm ; (b) : barre d'échelle = 20 nm. Distribution de la taille des particules à partir des micrographies HAADF-STEM basée : (c) sur le nombre total de particules ; et (d) sur le nombre total d'atomes.

L'analyse EDX démontre que les espèces de Ru sont distribuées de manière homogène sur le support CNT (**Fig. 3**).

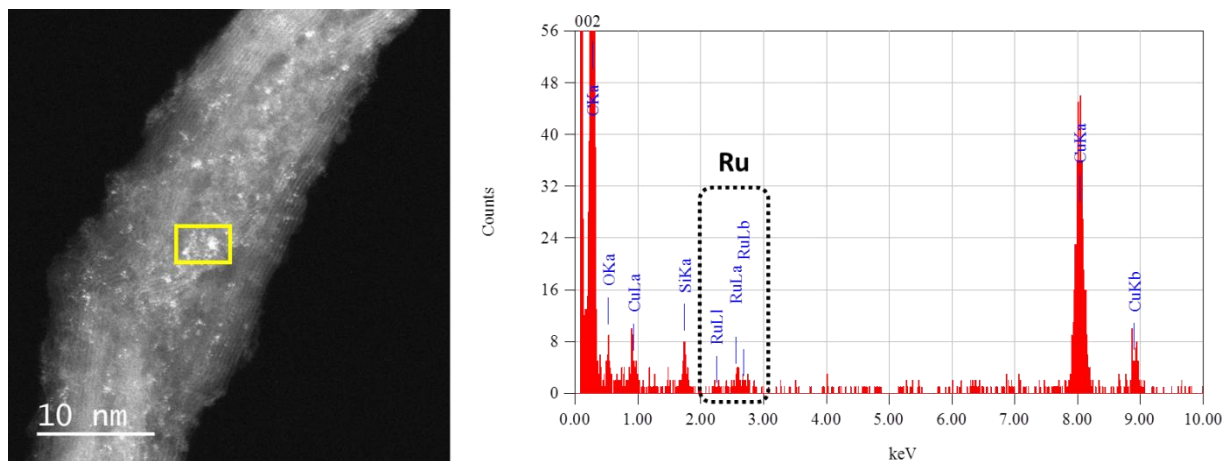


Figure 3 : Analyse STEM-EDX du catalyseur Ru_{SA}/CNT .

L'analyse XPS a été réalisée avec introduction de l'échantillon Ru_{SA}/CNT par une cellule de transfert sous vide depuis une boîte à gants sous une atmosphère contrôlée d'argon, ce qui permet d'exclure toute oxydation de l'échantillon par l'air. Les énergies de liaison Ru 3*p* à 463,2 et 485,3 eV (**Fig. 3b**) sont excessivement élevées pour correspondre à du Ru⁰ sur un support carboné (Ru 3*p*_{3/2} = 461-462 eV^{52,53}), et doivent être associées à un transfert de charge significatif du Ru vers chacun des atomes de C voisins du support. Des études de modélisation ont été réalisées (Dr. Javier Navarro Ruiz, LPCNO, Toulouse) pour modéliser et décrire les propriétés géométriques et électroniques d'un graphène O-fonctionnalisé (comme support modèle) décoré avec des NPs métalliques et/ou des SAs métalliques (voir **Chapitre 2**).⁴¹ Dans le cas présent, le modèle de catalyseur supporté au Ru (**Fig. 4**) est utilisé pour interpréter les résultats obtenus avec l'échantillon Ru_{SA}/CNT. En analysant la distribution électronique, une charge atomique partielle autour de +0.9|e| est observée pour un Ru_{SA} ancré sur une lacune ; confirmant le transfert de charge du Ru_{SA} vers le support carboné (voir **Figure 5** pour la caractérisation détaillée du système Ru_{SA}+NP).

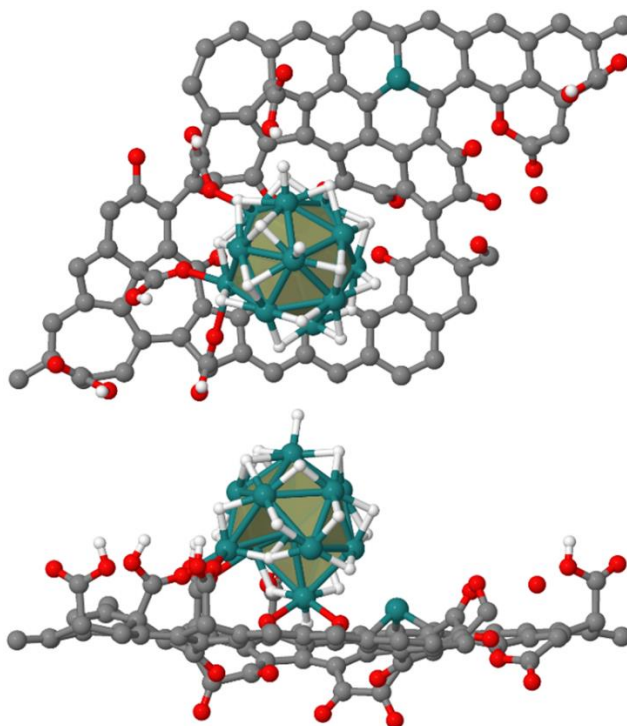


Figure 4 : Vues de dessus et latérale de la structure atomistique du modèle de catalyseur Ru_{SA}+NP. Schéma de couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Pour mieux comprendre la dispersion des espèces de Ru sur le catalyseur Ru_{SA}/CNT, l'environnement de coordination du Ru a été étudié par le Dr. Anna Corrias (Université du Kent, UK) à l'aide de l'EXAFS (**Fig. 1c**).

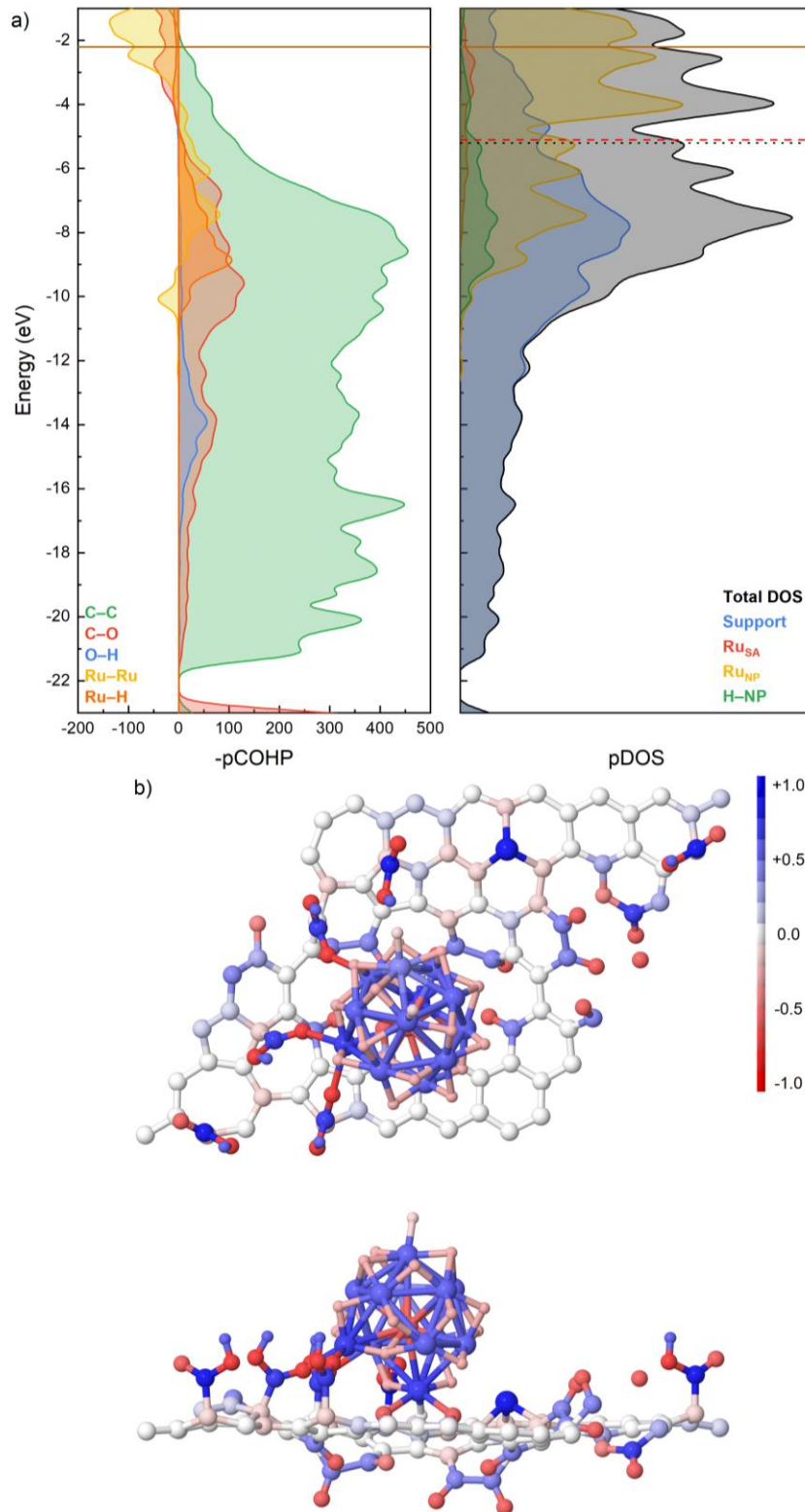


Figure 5 : Caractérisation du modèle de catalyseur Ru_{SA+NP} . (a) Projection des profils DOS (Density of States) et COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) pour les interactions proches. La position du niveau de Fermi (ligne horizontale brune), et le centre de la bande d pour le Ru_{SA} (ligne rouge pointillée) et la Ru_{NP} (ligne noire pointillée) sont également rapportés. Les tracés pCOHP sont calculés pour les voisins les plus proches uniquement. (b) Vues supérieure et latérale des charges atomiques projetées de la MPA (Mulliken-like Population Analysis).

L'échantillon ne présente qu'une seule couche et aucun pic détectable dû aux interactions Ru-Ru, ce qui indique la présence de Ru_{SA} ou de très petits clusters. Les données EXAFS ont été ajustées avec une seule sphère de coordination d'atomes de C afin de maintenir le nombre de paramètres d'ajustement à un minimum. Les nombres de coordination (CN, Coordination Number) de la liaison Ru-C dans cette sphère de coordination sont estimés à 7,0 à une distance de 2,12 Å, ce qui suggère que le Ru_{SA} se trouve sur un défaut de type Stone-Wales (paire 5775).⁵⁴

Cependant, un modèle atomique simplifié (*modèle I*, voir **Figure 6a**) montre que le Ru_{SA} initialement dans le cycle à 7 chaînons du défaut de type Stone-Wales converge vers un CN = 5 à une distance de 2,16 Å, tout en étant thermodynamiquement très défavorable (énergie de liaison de +50,2 kcal.mol⁻¹). Par conséquent, d'autres modèles plus stables avec un CN aussi proche de 7 que possible ont été explorés, avec le Ru_{SA} dans une lacune multiple du support carboné O-fonctionnalisé (*modèles II à IV*, voir **Figure 6b-d**). Le modèle thermodynamiquement le plus stable, avec le Ru_{SA} dans une mono-lacune du support de carbone a également été étudié (*modèle V*, voir **Figure 6e**). Les modèles DFT ont été utilisés dans ARTEMIS³² pour générer des chemins FEFF à comparer avec les données EXAFS expérimentales comme le montre la **Figure 7**. Les distances Ru-O/Ru-C dans le *modèle I* et le *modèle IV* sont celles qui donnent le meilleur accord avec l'expérience. Les distances dans le *modèle V* ne semblent pas compatibles avec les données EXAFS expérimentales, car il y a une très grande divergence entre les oscillations produites par le modèle avec celles de l'expérience, qui sont en opposition de phase.

Ainsi, grâce aux informations moyennes fournies par la technique EXAFS, la coexistence du *modèle I*, du *modèle IV* et du *modèle V* est envisageable, ce dernier modèle correspondant à l'espèce minoritaire par rapport aux deux premiers. En raison de l'encombrement stérique observé autour du centre métallique dans les *modèles I* et *IV*, le *modèle V* est considéré ici comme le plus approprié pour effectuer l'hydrogénation sélective de CAL (de plus amples détails sur ce choix seront fournis ci-dessous lors de la discussion de la réactivité des catalyseurs à base de ruthénium).

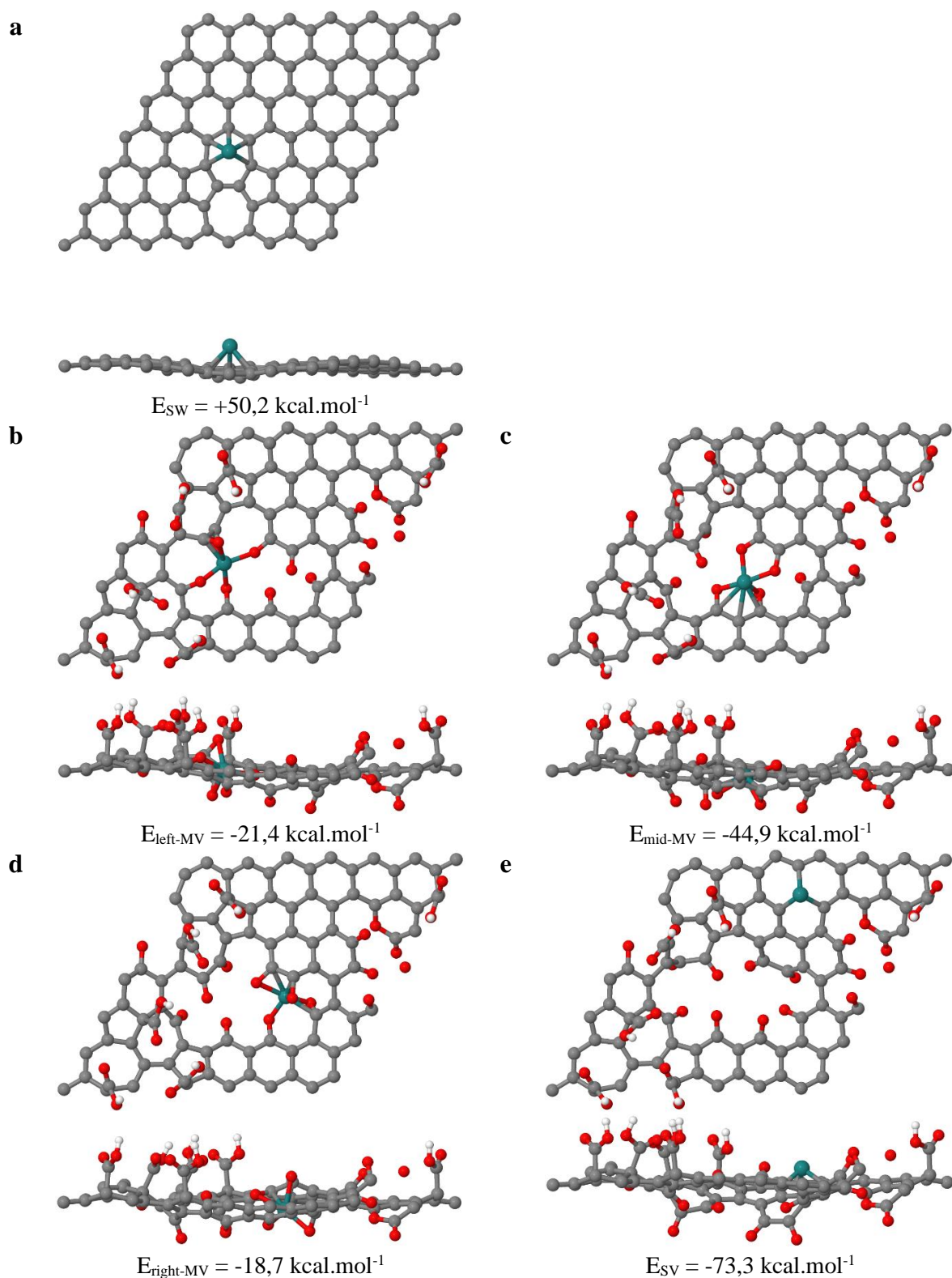


Figure 6 : Energies de formation (en kcal mol^{-1}) pour des environnements de coordination plausibles du Ru_{SA} . (a) Modèle I, dans un défaut de type Stone-Wales. (b) Modèle II, côté gauche dans une lacune multiple. (c) Modèle III, centre de la lacune multiple. (d) Modèle IV, côté droit dans une lacune multiple. (e) Modèle V, dans une mono-lacune. Schéma de couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

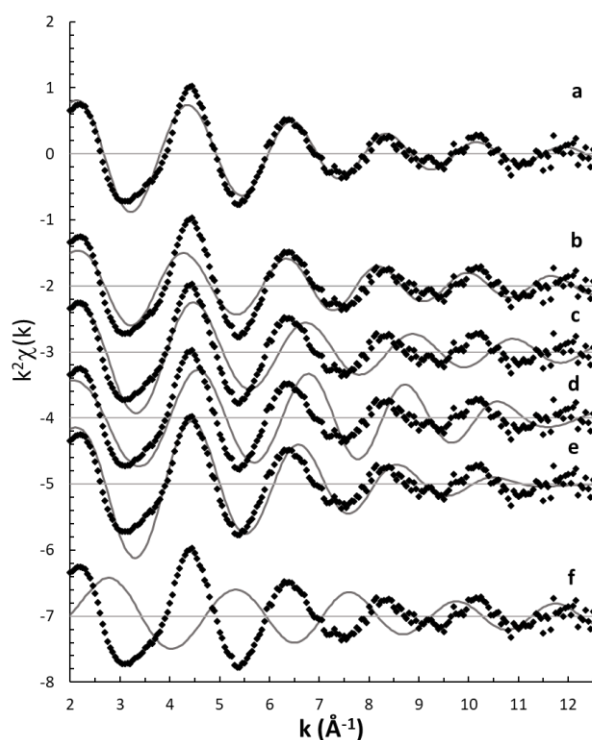
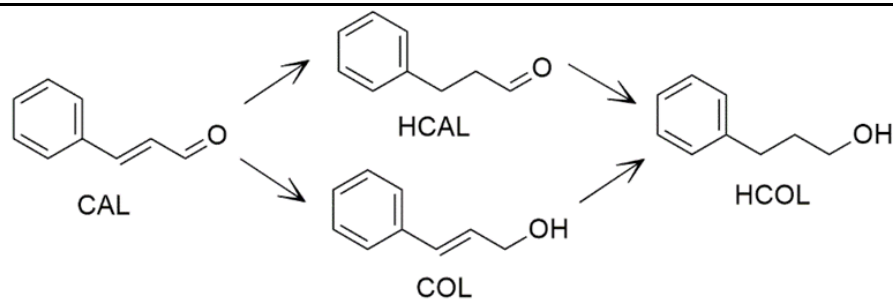


Figure 7 : Fonctions EXAFS $k^2 \chi(k)$ expérimentale comparée (a) au meilleur ajustement (réalisé en utilisant uniquement des atomes de C, tous à la même distance pour maintenir le nombre de paramètres d'adaptation minimum), et aux principales trajectoires FEFF calculées à l'aide des cinq modèles DFT présentés dans la Figure 6 ; (b) Modèle-I, (c) Modèle-II, (d) Modèle-III, (e) Modèle-IV, et (f) Modèle-V.

L'hydrogénation sélective du CAL a été réalisée sur le catalyseur 0,94%Ru_{SA}/CNT à 100 °C sous 20 bars de H₂ dans du dioxane. Outre les produits principaux COL et H_{CAL}, une hydrogénation supplémentaire conduit à la formation d'alcool hydrocinnamique (H_{COL}). La formation de diacétals n'est pas observée, car elle nécessite l'utilisation de solvants alcooliques.⁵⁵ Les performances catalytiques sont présentées dans le **Tableau 1**. Ce catalyseur montre une très faible activité pour l'hydrogénation du CAL à 100 °C, avec un TOF_{1h} de 8 h⁻¹ et une S_{H_{CAL}} = 73 % à 5 % de conversion. Le manque de réactivité du catalyseur Ru_{SA}/CNT peut être expliqué par le fait que les Ru_{SA} déficients en électrons ne sont pas capables de chimisorber H₂ de manière dissociative. En fait, la coordination de H₂ est possible avec une énergie d'adsorption allant jusqu'à -12 kcal.mol⁻¹, mais ni la dissociation homolytique (H-Ru-H), ni hétérolytique (RuH+CH) de H₂ ne se produit. Alors que la première donne lieu à une recombinaison de H₂, la seconde n'est pas favorable du point de vue thermodynamique, avec des énergies de réaction (après avoir testé tous les atomes de C environnants possibles) dans la gamme de 4-28 kcal.mol⁻¹ (voir la **Figure 8a** pour une description détaillée des valeurs calculées).

Tableau 1 : Performances des catalyseurs pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde.



Catalyseur	Taille NP (nm)	Rapport	Conversion CAL à 1 h (%)	TOF (h ⁻¹) ^a	S ₂₀ (%) ^b		
		SA/NP			HCAL	HCOL	COL
0,94%Ru_{SA}/CNT	0,72 ± 0,05	201	0,6	8	73 ^c	13 ^c	14 ^c
1,21%Ru_{SA+NP}/CNT	1,15 ± 0,46	5	15,2	154	72	6	22
0,99%Pd_{NP}/CNT	1,54 ± 0,47	3	97,8 ^d	4800 ^d	84,3	12,3	3,4
2%Ru_{SA}Pd_{NP}/CNT	1,87 ± 1,22	8	74,1 ^d	3085 ^d	90,4	8	1,6
1,2%Ni_{NP}/CNT	9,56 ± 2,87	12	4,7	46	91,8	8,2	0
2%Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT	1,29 ± 0,49	17	53,8	487	94,8	5,2	0

^a TOF (mol_{CAL} mol_{metal}⁻¹ h⁻¹) à 1 h de réaction. ^b Sélectivité à 20% de conversion. ^c A 5% de conversion. ^d Avec 15 min de temps de réaction.

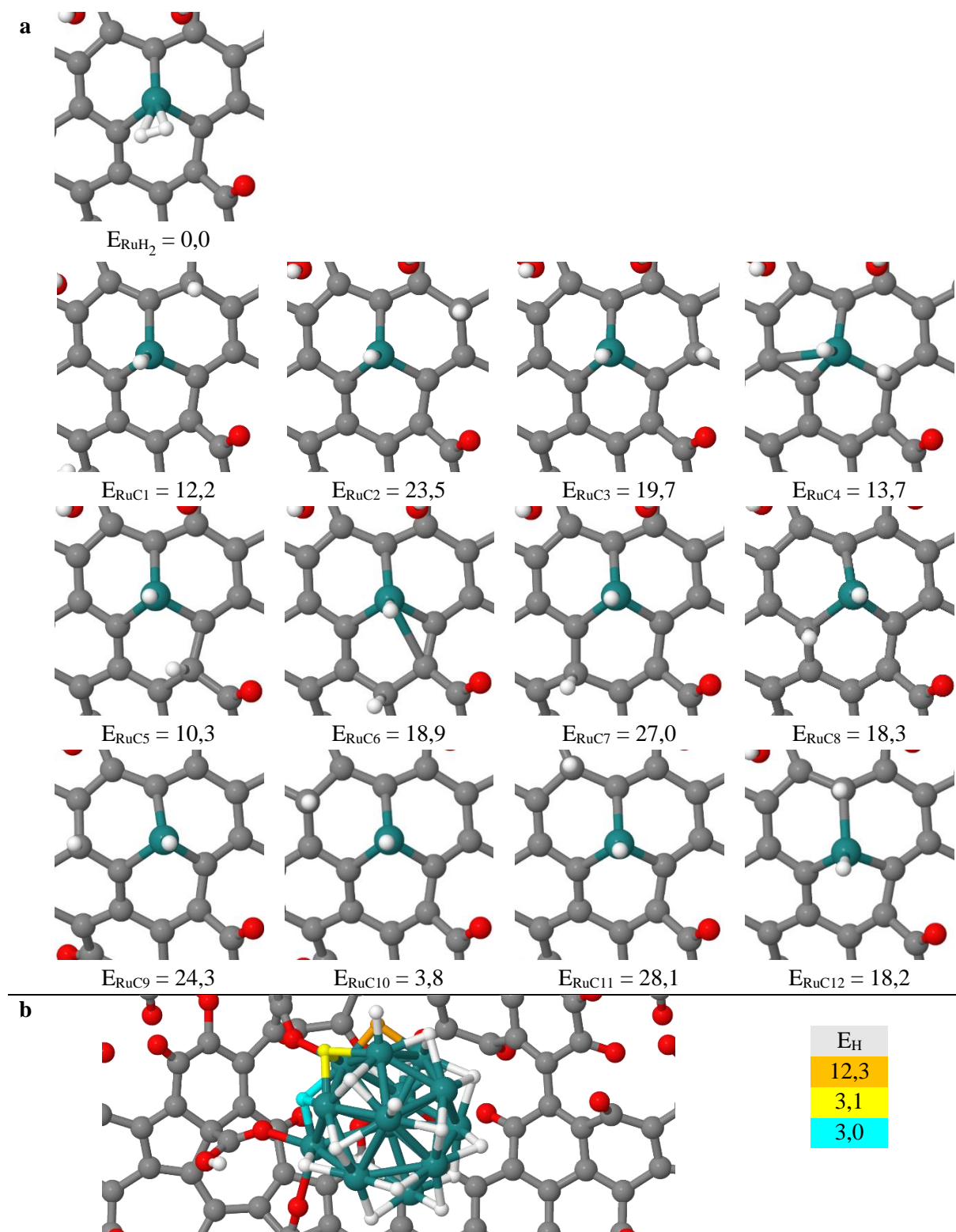


Figure 8 : Energies de réaction calculées (en kcal.mol^{-1}) pour le système $\text{Ru}_{\text{SA}+\text{NP}}$. (a) Activation de H_2 et dissociation hétérolytique de H_2 sur le Ru_{SA} . L'énergie est référencée par rapport à l'état non dissocié. (b) Processus de transfert de H de la Ru_{NP} au Ru_{SA} . Schéma de couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Par conséquent, pour améliorer la réactivité du Ru_{SA} via le transfert de H, la réactivité de Ru_{SA} combiné à des Ru_{NP} déposées sur le même support a été examinée. Un catalyseur contenant un mélange de Ru_{SA} et de Ru_{NP} a été préparé à partir d'une solution de nitrosyl nitrate de ruthénium(III). L'analyse HAADF-STEM de ce catalyseur 1,21%Ru_{SA+NP}/CNT montre : 8 at% Ru_{SA}, un rapport Ru_{SA}/Ru_{NP} = 5, et une taille de Ru_{NP} = 1,1 nm (**Fig. 9**).

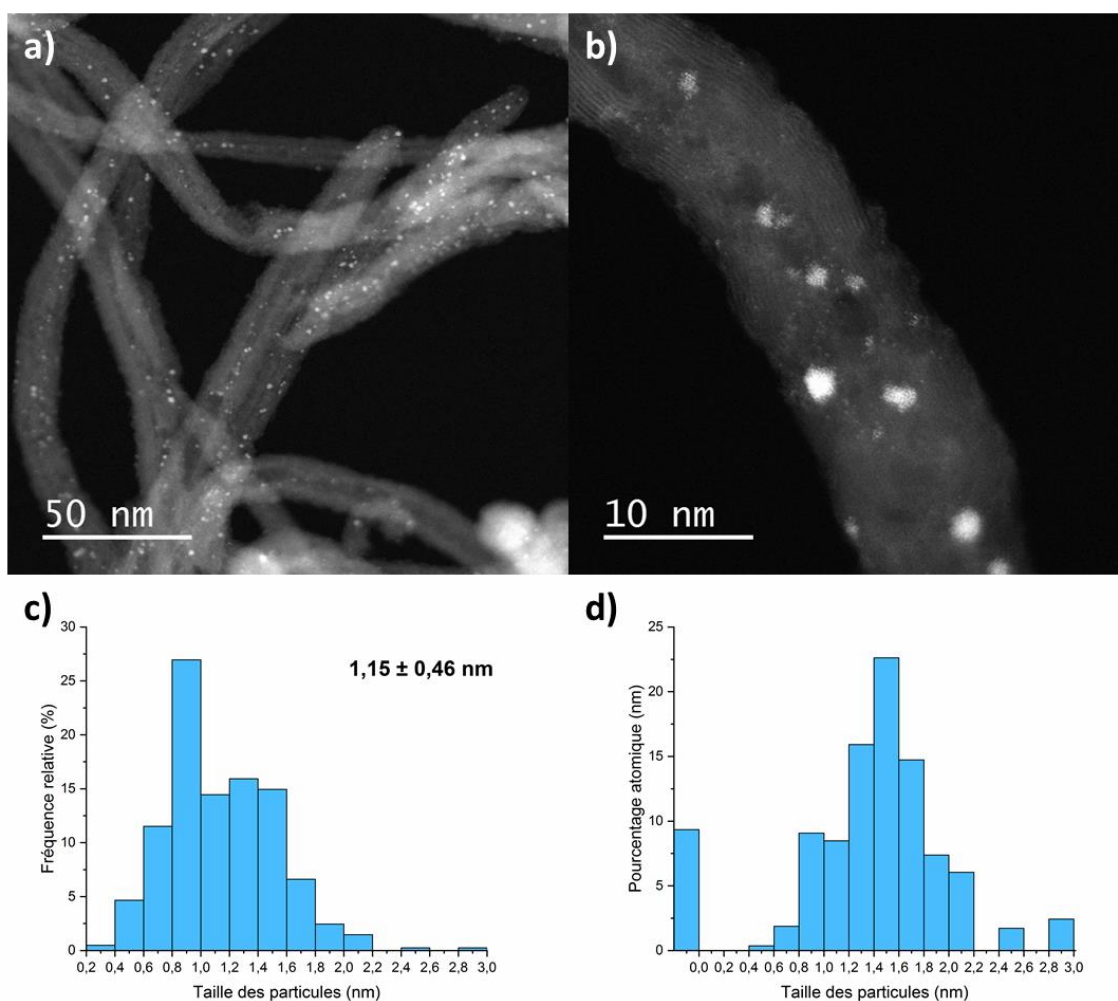


Figure 9 : Images HAADF-STEM du catalyseur 1,21%Ru_{SA+NP}/CNT (a) : barre d'échelle = 100 nm ; (b) : barre d'échelle = 10 nm. Distribution de la taille des particules (à partir des micrographies HAADF-STEM) basée : (c) sur le nombre total de particules ; et (d) sur le nombre total d'atomes.

L'utilisation de ce catalyseur permet une amélioration de l'activité (TOF_{1h} = 154 h⁻¹) mais pas de la sélectivité (S_{H_{CAL}} = 72 %). Pour que la catalyse coopérative induite par le spillover d'hydrogène fonctionne, le transfert d'hydrogène de la Ru_{NP} au Ru_{SA} doit être possible. Cependant, le spillover sur le système Ru_{SA+NP} est défavorable d'un point de vue thermodynamique. Tous les atomes H de la Ru_{NP} susceptibles de subir un spillover (c'est-à-dire situés à proximité

d'un groupe fonctionnel oxygéné, voir **Chapitre 2**) ont été testés. Les énergies de réaction obtenues sont toutes positives et comprises entre 3 et 12 kcal.mol⁻¹ (**Fig. 8b**). Puisqu'il n'est pas possible d'activer H₂ sur le Ru_{SA} et que le transfert de H de la Ru_{NP} au Ru_{SA} est entravé, les Ru_{SA} dans le catalyseur Ru_{SA+NP}/CNT devraient être faiblement actifs pour l'hydrogénation en raison du manque d'espèces Ru_{SA}-H. Pour cette raison, l'hydrogénation du CAL sur Ru_{SA} n'a pas été modélisée. L'absence de spillover sur ce catalyseur a également été mise en évidence expérimentalement en utilisant la réduction de WO₃ comme test.⁵⁶ Comme le montrent les photographies de la **Figure 10a**, le WO₃ seul présente une couleur inchangée après un traitement par H₂ pendant 10 minutes à 100 °C. Lorsqu'il est mélangé avec le catalyseur Ru_{SA+NP}/CNT, aucun changement de couleur n'est remarqué (**Fig. 10b**). Comme le spillover d'hydrogène ne peut pas fonctionner entre Ru_{NP} et Ru_{SA} sur le support CNT, la performance du catalyseur 1,21% Ru_{SA+NP}/CNT doit être attribuée principalement aux Ru_{NP}.

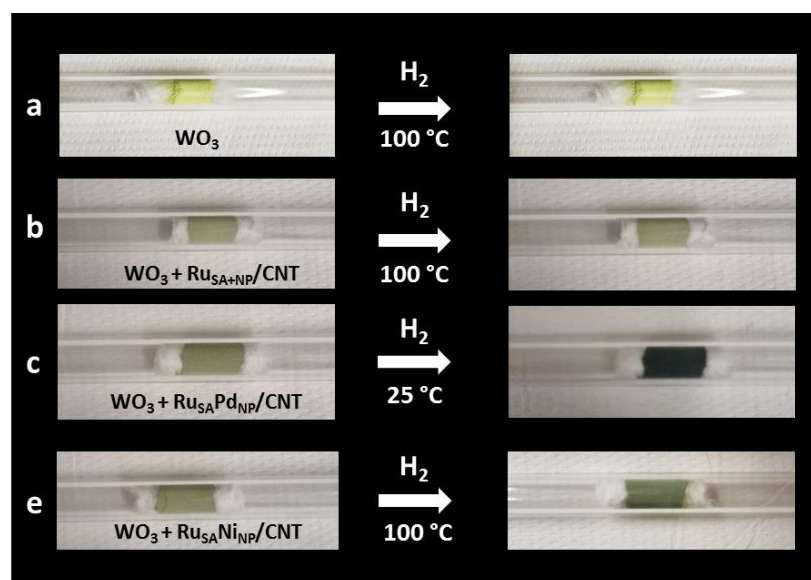


Figure 10 : Photographies d'échantillons réalisés avec 1 g de WO₃ mélangé ou non à 1 mg de catalyseur avant (à gauche) et après (à droite) traitement par H₂ (10 mL.min⁻¹) à 100 °C pendant 10 min : (a) pas de catalyseur ; (b) Ru_{SA+NP}/CNT, (c) Ru_{SA}Pd_{NP}/CNT ; et (d) Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT.

Le mécanisme de la réaction pour la semi-hydrogénation du CAL en H_{CAL} et COL sur des Ru_{NP} a été étudié par DFT (le profil énergétique est résumé sur la **Figure 11** et la **Figure 12** montre les structures correspondant au profil de réaction). L'adsorption du CAL peut se faire par la double liaison C=C ou C=O, le premier mode étant particulièrement favorable (-57 et -

45 kcal.mol⁻¹, respectivement). Le processus d'hydrogénation est thermodynamiquement favorable pour les deux produits possibles, avec des énergies de réaction allant de -19 pour le COL à -28 kcal.mol⁻¹ pour le HCAL.

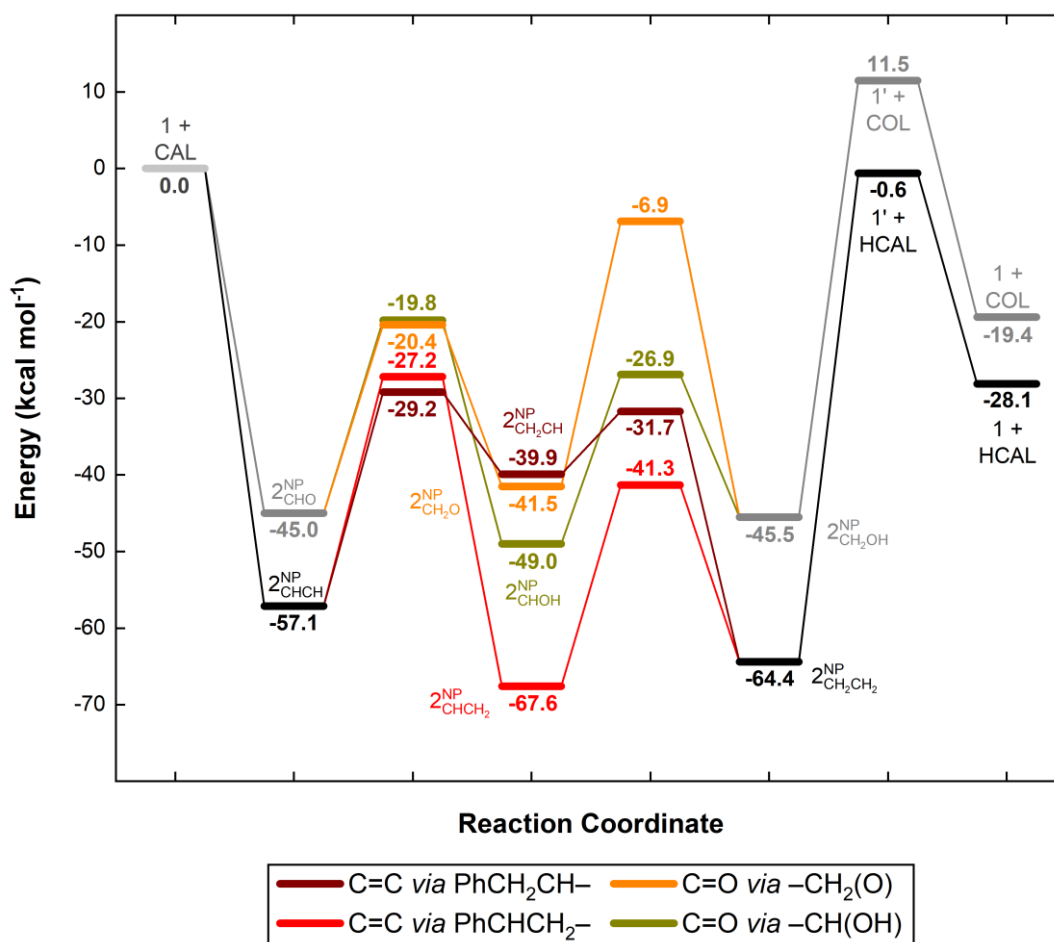


Figure 11 : Profil de réaction pour la semi-hydrogénation du CAL sur la Ru_{NP} du système Ru_{SA+NP} : (i) en HCAL via les intermédiaires PhCH₂CH- (couleur vin) et PhCHCH₂- (en rouge) ; et (ii) en COL via les intermédiaires -CH₂(O) (en orange) et -CH(OH) (en jaune foncé) (noir et gris pour les étapes communes initiale et finale). L'énergie est référencée par rapport au catalyseur hydrogéné Ru supporté (1) et CAL_(g).

L'étape cinétiquement la plus exigeante en énergie selon les deux mécanismes préférés est toujours la première insertion de H, avec des barrières énergétiques moyennes autour de 25 kcal.mol⁻¹. Cela pourrait expliquer la faible augmentation d'activité (la réaction se produit à 100 °C) ainsi que la sélectivité peu élevée (les Ru_{NP} pourraient conduire aux deux produits car ils sont énergétiquement similaires). Malgré cela, il semble que les Ru_{NP} donnent le HCAL comme produit principal d'hydrogénation, puisque les espèces sont plus fortement adsorbées, rendant les insertions d'H surmontables. Le TOF obtenu avec ce catalyseur (TOF_{1h} = 154 h⁻¹) est dans la même gamme que ceux rapportés dans la littérature pour des catalyseurs Ru/C contenant des

Ru_{NP} pour l'hydrogénation du CAL (15-450 h⁻¹).⁵⁷ En conclusion, la voie C du **Schéma 1** ne peut pas fonctionner avec le système associant Ru_{NP} et Ru_{SA} sur support carboné.

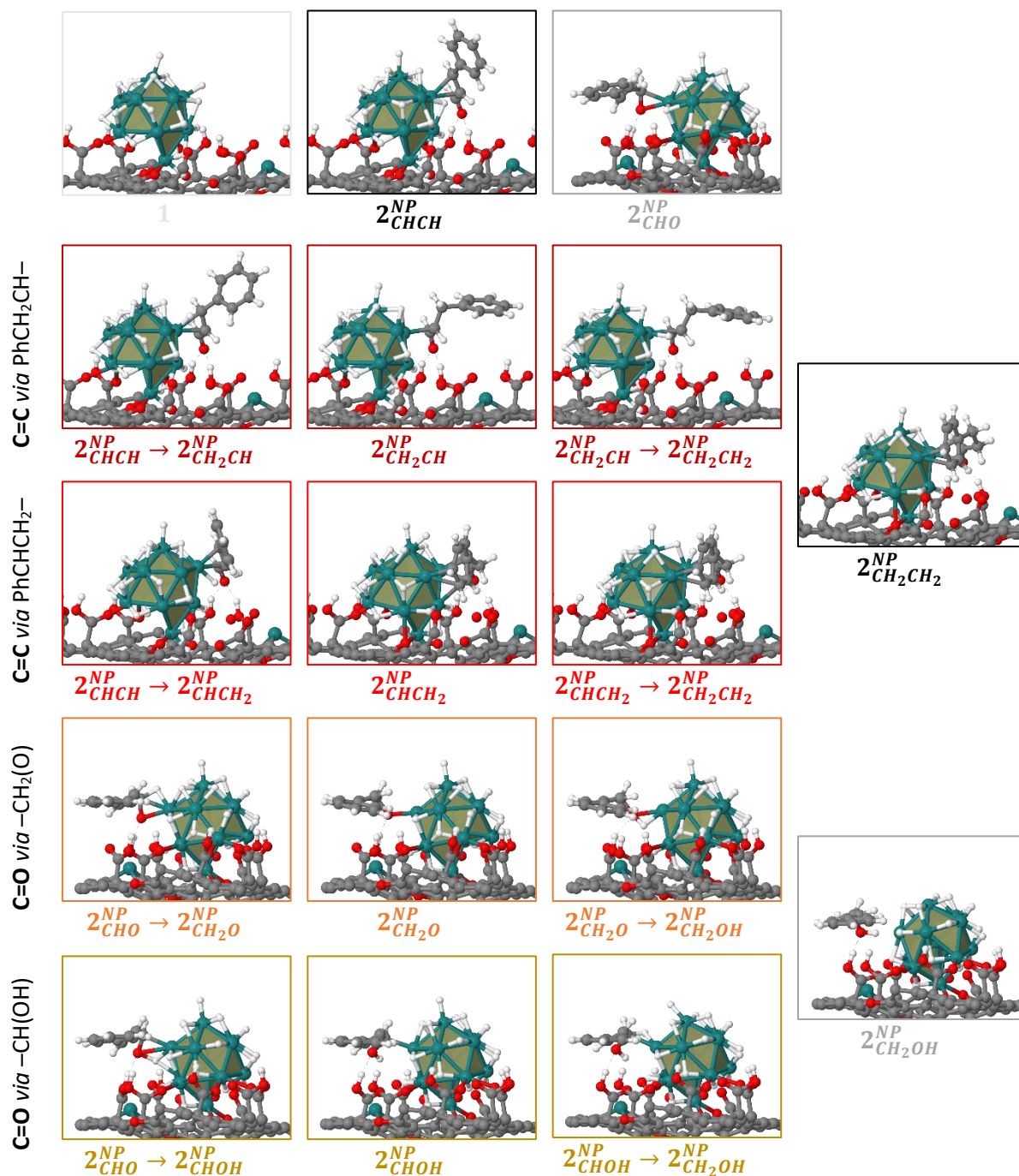


Figure 12 : Structures correspondant au profil de réaction pour la semi-hydrogénation du cinnamaldéhyde en hydrocinnamaldéhyde et en alcool cinnamylique sur la Ru_{NP} du système Ru_{SA+NP} (voir Fig. 11). Schéma des couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Enfin, nous avons également étudié la possibilité de spillover d'hydrogène pour les différents modèles de Ru_{SA} ancrés dans une lacune multiple, comme proposé précédemment à partir des mesures EXAFS. D'une part, grâce à une analyse de décomposition d'énergie pour le Ru_{SA} dans une mono-lacune (système *modèle-V* et Ru_{SA+NP} , voir **Fig. 13**), nous constatons que le seul modèle capable de spillover d'un point de vue thermodynamique est le *modèle-II*.

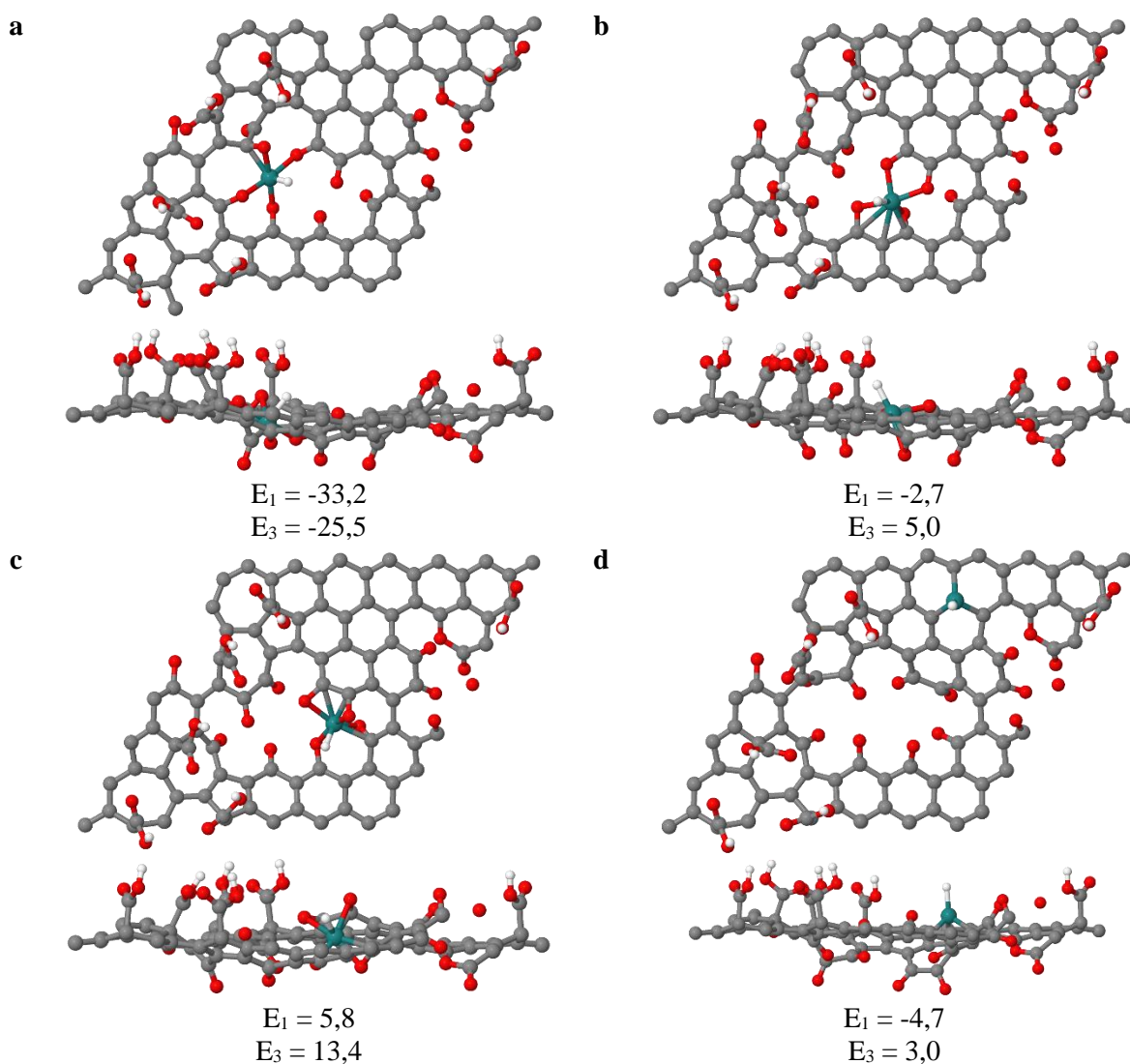
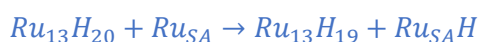
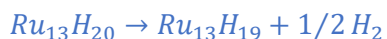


Figure 13 : Décomposition énergétique du spillover d'hydrogène pour les environnements plausibles de coordination du Ru_{SA} selon les réactions suivantes :



(a) Modèle-II, côté gauche d'une lacune multiple. (b) Modèle-III, centre d'une lacune multiple. (c) Modèle-IV, côté droit d'une lacune multiple. (d) Modèle-V, dans une mono-lacune. Schéma de couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (Blanc).

Cependant, aucun des deux modes de coordination du CAL (C=C et C=O) n'est favorable sur les espèces $Ru_{SA}-H$ de ce modèle. En revanche, le *modèle-IV* permet bien l'adsorption du CAL (uniquement par la fonction aldéhyde) mais dans ce cas le spillover n'est pas favorable (autour de 13 kcal.mol^{-1}). Par conséquent, le modèle le plus stable thermodynamiquement avec le Ru_{SA} dans une mono-lacune (*modèle-V*) est le seul qui puisse conduire à la formation de l'espèce $Ru_{SA}-H$ et à la coordination du CAL. Ce modèle apparaît donc comme le plus pertinent pour discuter la réactivité.

La catalyse coopérative entre Ru_{NP} et Ru_{SA} ne pouvant pas fonctionner, nous l'avons sondé avec deux autres métaux associés sous forme de NPs aux Ru_{SA} , le palladium et le nickel.

2.2. Systèmes hétérobiméalliques $Ru_{SA}Pd_{NP}/CNT$ et $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$

Le palladium est beaucoup plus actif que le ruthénium pour cette réaction et produit généralement le HCAL avec une sélectivité élevée. Les catalyseurs supportés au Pd sont également connus pour favoriser le spillover d'hydrogène,⁵⁸ et puisque ce phénomène a été rapporté pour un catalyseur Pd-Ru/C,⁵⁹ une coopérativité entre Pd_{NP} et Ru_{SA} pourrait être attendue. Il a été vérifié par DFT que dans le cas du système $Ru_{SA}Pd_{NP}$, le spillover d'hydrogène peut se produire en raison d'une thermodynamique favorable, entre -4 et -9 kcal.mol^{-1} selon l'atome d'H (voir **Figure 14** pour une description des valeurs calculées et **Figure 15** pour la caractérisation du modèle de catalyseur $Ru_{SA}Pd_{NP}$).

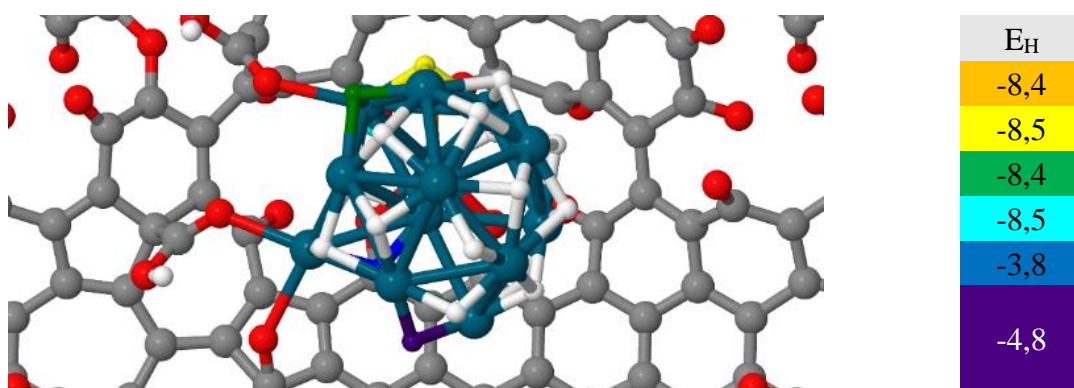


Figure 14 : Energies de réaction calculées (en kcal.mol^{-1}) pour le processus de transfert de H d'une Pd_{NP} vers un Ru_{SA} pour le système $Ru_{SA}Pd_{NP}$. Schéma de couleurs atomiques : Pd (bleu marine) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

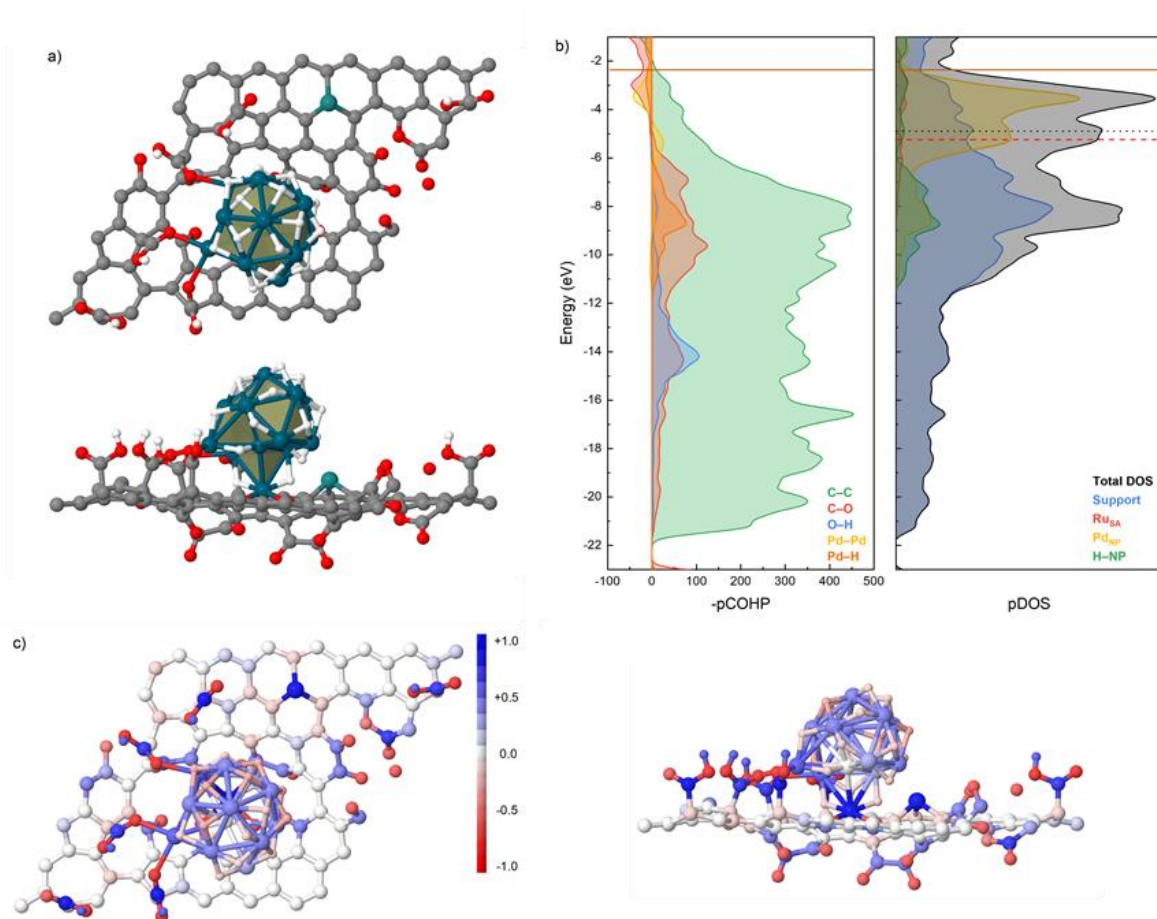


Figure 15 : Caractérisation du modèle de catalyseur $Ru_{SA}Pd_{NP}$. (a) Vues du dessus et latérale de la structure atomistique. (b) Profils DOS et COHP projetés pour les interactions entre les plus proches voisins. (c) Vues de dessus et de côté des charges atomiques MPA projetées.

Un catalyseur 1,2%Pd/CNT a d'abord été préparé à partir de nitrate de palladium (4 at% Pd_{SA} , ratio $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 3$, taille $Pd_{NP} = 1,5$ nm, **Figure 16**) pour évaluer la réactivité des Pd_{NP} . Compte tenu de la faible concentration en Pd_{SA} dans cet échantillon, il est nommé 0,99% Pd_{NP}/CNT .

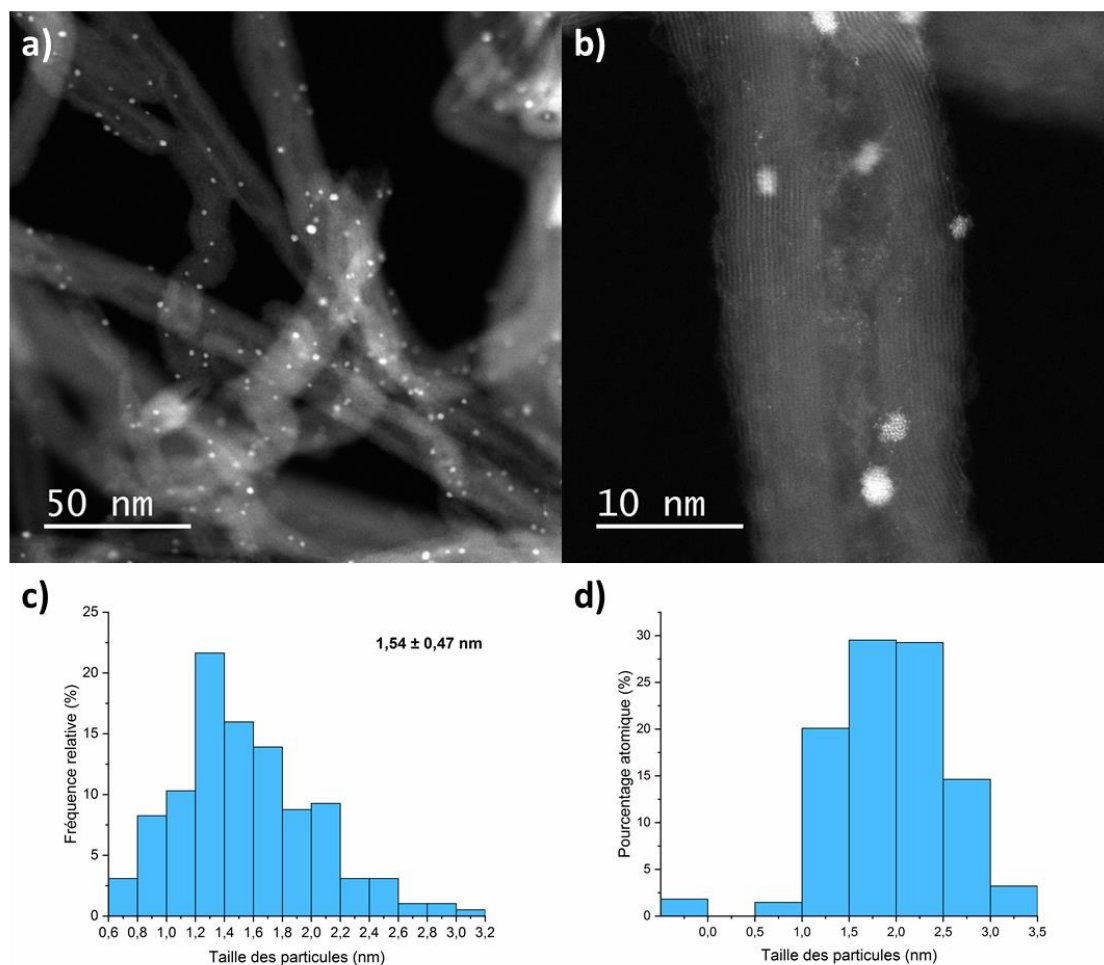
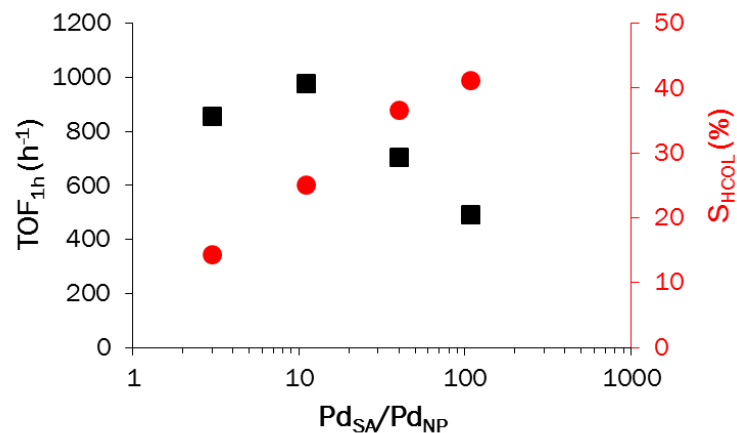


Figure 16 : Images HAADF-STEM du catalyseur 0,99%Pd_{NP}/CNT (a) : barre d'échelle = 50 nm ; (b) : barre d'échelle = 10 nm. Distribution de la taille des particules à partir des micrographies HAADF-STEM) basée : (c) sur le nombre total de particules ; et (d) sur le nombre total d'atomes.

Ce catalyseur est très actif à 100 °C pour l'hydrogénation du CAL ($\text{TOF}_{15\text{min}} = 4800 \text{ h}^{-1}$), et comme attendu il présente une S_{HCAL} élevée de 84,3 % (**Tableau 1**). Nous avons également préparé une série de catalyseurs au Pd présentant des charges théoriques similaires (1,2 % en poids) avec des rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} différents afin de vérifier s'il peut exister une coopérativité entre SAs et NPs pour cette réaction (voir **Chapitre 3** pour les détails expérimentaux de la préparation et caractérisation de cette série de catalyseurs). Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été mesurées à 70 °C (**Tableau 2**). Les résultats obtenus montrent que les performances catalytiques évoluent avec le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP}. Lorsque le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} augmente, la sélectivité en HCAL diminue, suggérant ainsi que les espèces Pd_{SA}-H contribuent à l'activation de la liaison C=O pendant que les Pd_{NP} participent à la dissociation de H₂ ainsi qu'à l'activation de la liaison C=C.

Tableau 2 : Performance des catalyseurs à base de Pd pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde à 70 °C et sous 20 bar d'H₂.

Catalyseur	Taille NP (nm)	Ratio SA/NP	Conversion CAL à 1 h (%)	TOF _{1h} (h ⁻¹) ^a	S ₂₀ (%) ^b		
					HCAL	HCOL	COL
0,99%Pd_{NP}/CNT	1,54 ± 0,47	3	64,5	855	85,7	14,3	0
1,15%Pd_{SA}/NP/CNT	1,35 ± 0,52	11	15,2	978	75	25	0
1,37%Pd_{SA}/NP/CNT	1,30 ± 0,47	40	97,8	703	63,4	36,6	0
1,16%Pd_{SA}/NP/CNT	0,97 ± 0,27	108	74,1	492	56,8	41,1	2,1



^a TOF (mol_{CAL} mol_{metal}⁻¹ h⁻¹) à 1 h de réaction. ^b Sélectivité à 20% de conversion.

De plus, les valeurs du **Tableau 2** montrent un maximum pour le TOF_{1h} lorsque le ratio $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ est de 11. Il est aussi remarqué que lorsque le ratio augmente au-delà de 11 le TOF_{1h} diminue fortement, ce qui est en corrélation avec les travaux réalisés précédemment dans notre équipe sur l'hydrogénation d'alcènes.⁶⁰

L'hydrogénation du CAL à 150 °C et 50 bars sur un catalyseur 5%Pd-1%Ru/CNT contenant des NPs métalliques a déjà été rapportée dans la littérature.⁶¹ Sur ce catalyseur bimétallique, la conversion du CAL et la S_{COL} étaient meilleurs que sur les contreparties monométalliques. Pour sonder une éventuelle coopérativité entre Pd_{NP} et Ru_{SA} , 1 % de Pd en masse a été déposé à partir de nitrate de Pd sur le catalyseur 0,94% $\text{Ru}_{\text{SA}}/\text{CNT}$ pour produire un nouveau catalyseur 2% $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{Pd}_{\text{NP}}/\text{CNT}$ (0,82 % Ru et 1,03 % Pd issu de l'ICP). Ce catalyseur présente 1,7 at% Ru_{SA} , un rapport $\text{SA}/\text{NP} = 8$, et une taille des Pd_{NP} de 1,9 nm (**Fig. 17**).

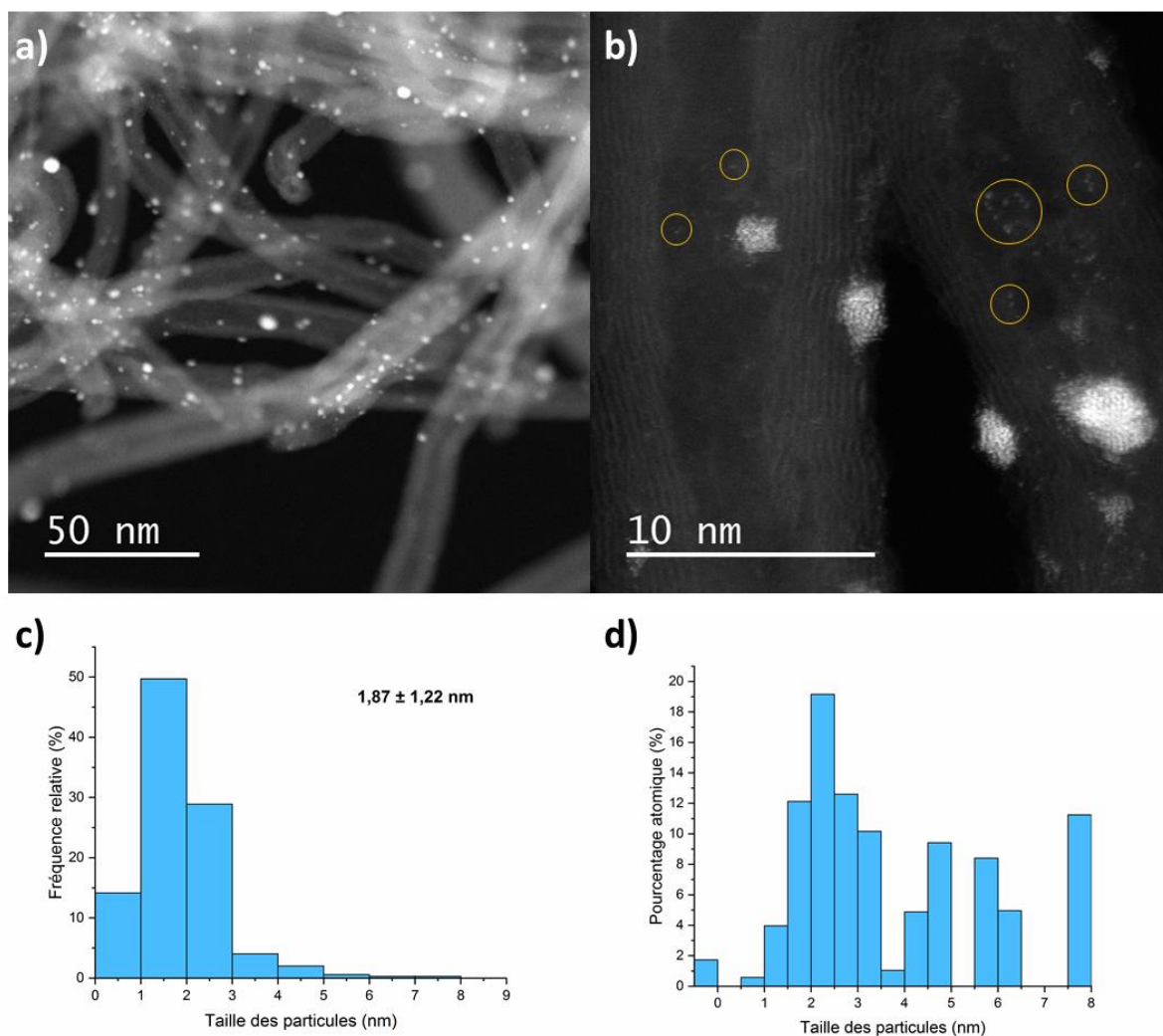


Figure 17 : Images HAADF-STEM du catalyseur 2 % $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{Pd}_{\text{NP}}/\text{CNT}$ (a) : barre d'échelle = 50 nm ; (b) : barre d'échelle = 10 nm. Distribution de la taille des particules (à partir des micrographies HAADF-STEM) basée : (c) sur le nombre total de particules ; et (d) sur le nombre total d'atomes.

Dans un tel catalyseur, les Ru_{SA} doivent agir comme des centres de nucléation réactifs pour le dépôt de Pd, donc en plus des Ru_{SA} prédéposés, les Pd_{NP} sont associées aux Ru_{SA} (**Figure 18** pour l'analyse EDX). Par conséquent, les deux voies C (Pd_{NP}+Ru_{SA}) et D (catalyseur Ru_{SA}@Pd_{NP} SAA) du **Schéma 1** pourraient coexister dans ce système.

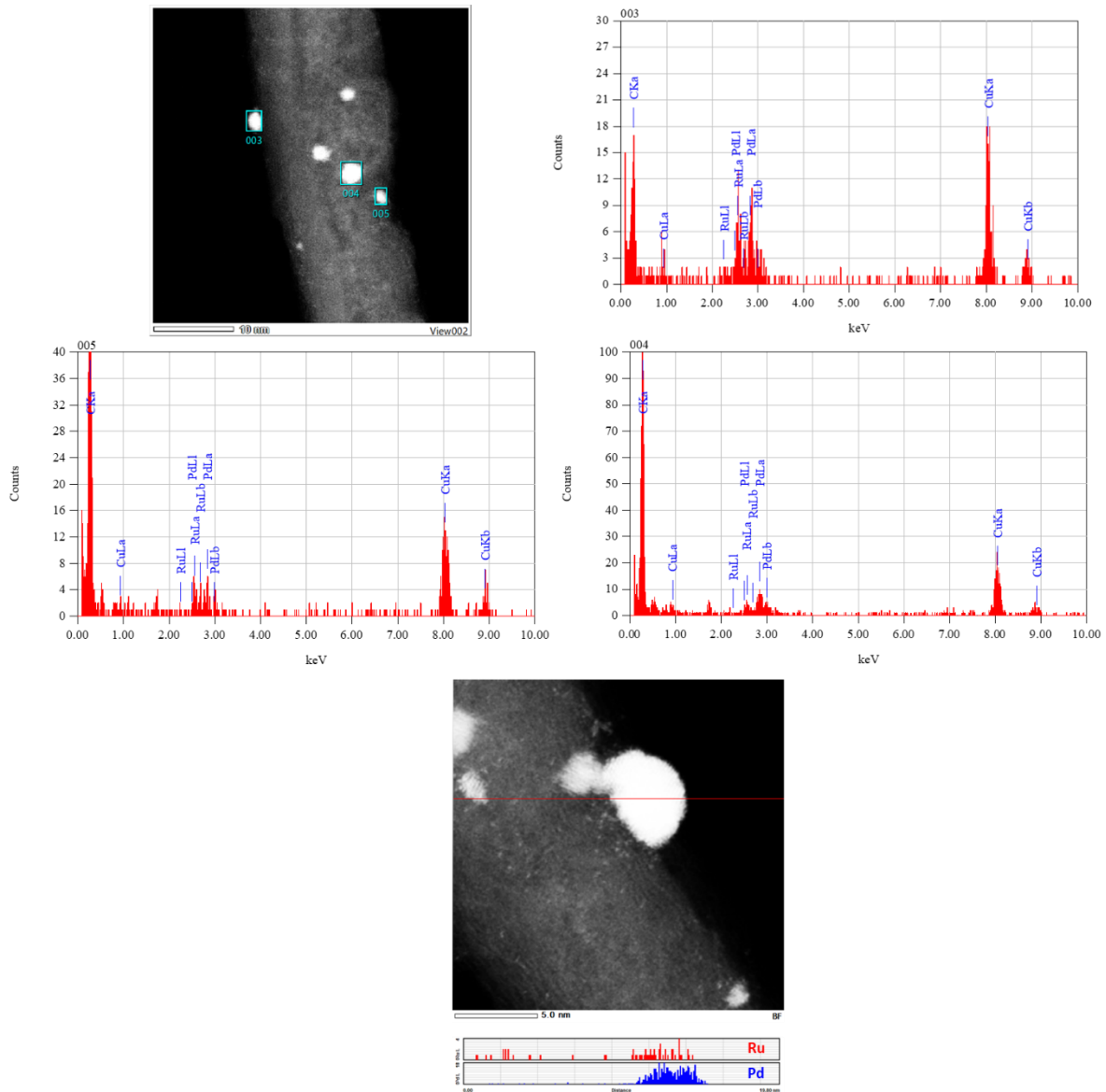


Figure 18 : Analyse EDX HAADF-STEM du catalyseur 2%Ru_{SA}Pd_{NP}/CNT.

L'analyse XPS réalisée sur cet échantillon n'a pas permis de distinguer les Ru_{SA} isolés des Pd_{NP}@Ru_{SA} SAA. En effet, le spectre Ru 3p haute résolution de cet échantillon (**Fig. 19**, en bleu) est similaire à celui du catalyseur Ru_{SA}/CNT (**Fig. 19**, en noir), ce qui indique soit l'absence de transfert de charge significatif dans le SAA, soit une forte proportion de Ru_{SA} isolés.

Il a été vérifié expérimentalement que le spillover est opérationnel sur ce catalyseur (**Fig. 10c**), confirmant les calculs DFT.

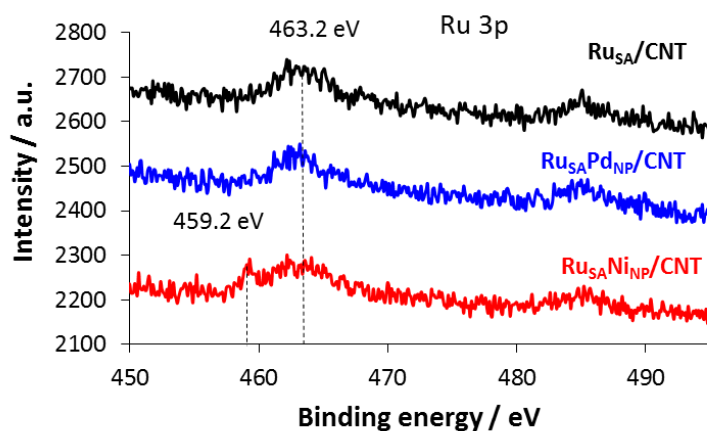


Figure 19 : Comparaison des spectres XPS du Ru 3p des catalyseurs Ru_{SA}/CNT , $Ru_{SA}Pd_{NP}/CNT$ et $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$.

La combinaison de Ru_{SA} et de Pd_{NP} permet d'augmenter la S_{HCAL} , atteignant 90,4 % (**Tableau 1**). Le TOF lié à la quantité totale de métal a diminué ($TOF_{15min} = 3085 \text{ h}^{-1}$) par rapport au catalyseur 1,2% Pd_{NP}/CNT ($TOF_{15min} = 4800 \text{ h}^{-1}$), ce qui suggère une activité plus faible pour les Ru_{SA} activés par rapport aux Pd_{NP} . S'il apparaît que la catalyse coopérative induit une meilleure sélectivité pour le HCAL grâce aux Ru_{SA} (présent sur le support ou sur les Pd_{NP}), la très forte activité des Pd_{NP} rend difficile de se prononcer sur l'activité intrinsèque des espèces $Ru_{SA}-H$. Pour aller dans ce sens, un métal ayant une activité nettement inférieure à celle du Pd a été utilisé pour l'hydrogénation du CAL : le nickel.

Bien que moins actifs que ceux à base de Pd en raison d'une liaison M-H plus forte,⁶² les catalyseurs au Ni supportés sur carbone sont également actifs pour le spillover d'hydrogène.^{63,64} Il a été vérifié indépendamment par DFT que le spillover peut fonctionner dans le système $Ru_{SA}Ni_{NP}$, résultant en un processus thermodynamiquement favorable avec des énergies de réaction entre -4 et -7 kcal.mol^{-1} , très similaires aux valeurs obtenues pour le système $Ru_{SA}Pd_{NP}$ (voir **Figure 20** pour la caractérisation du modèle de catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}$ et **Figure 21** pour une description détaillée des valeurs calculées). Il est également intéressant de noter que dans les systèmes où le Ru et le Ni sont directement associés, il a été rapporté que c'est le Ru qui active H_2 pour fournir des espèces H au Ni, ce qui contribue à une meilleure performance catalytique.⁶⁵⁻⁶⁸

Pour l'hydrogénation du CAL sur des systèmes Ni-Ru, des résultats contrastés ont été rapportés. Des NPs bimétalliques 99%Ni-1%Ru, dans lesquelles de petites quantités de Ru ont été déposées par déplacement galvanique sur la surface des Ni_{NP}, ont été étudiées par Zhang *et coll.*⁶⁹

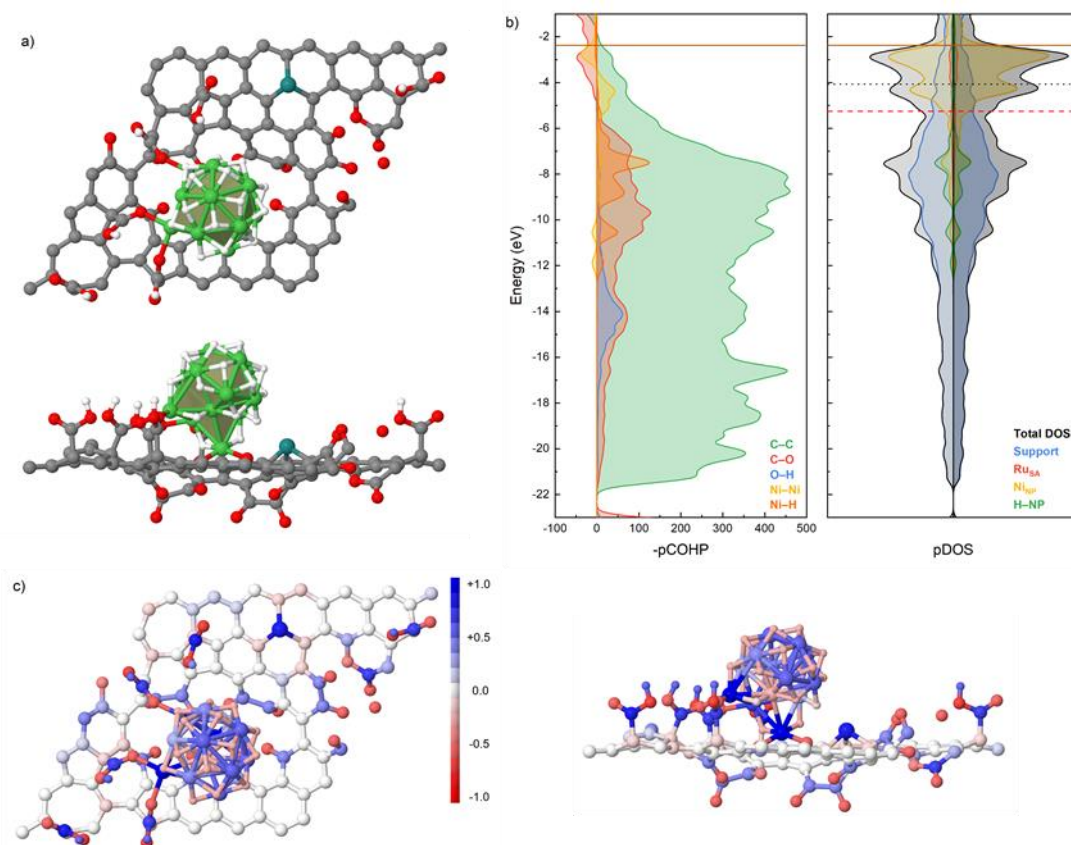


Figure 20 : Caractérisation du modèle de catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}. (a) Vues de dessus et latérale de la structure atomistique. (b) Profils DOS et COHP projetés pour les interactions entre les plus proches voisins. (c) Vues de dessus et de côté des charges atomiques MPA projetées.

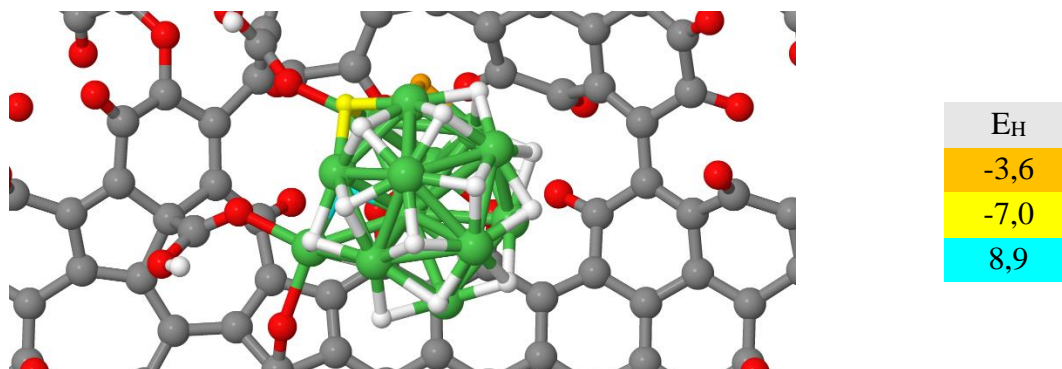


Figure 21 : Energies de réaction calculées (en kcal.mol⁻¹) pour le processus de transfert de H de la Ni_{NP} au Ru_{SA} sur le système Ru_{SA}Ni_{NP}. Schéma des couleurs atomiques : Ni (pomme) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Ce catalyseur, qui pourrait contenir des Ru_{SA} sur des Ni_{NP} (type SAA) montre, à 100 °C et 15 bars, une conversion similaire à celle obtenue avec des Ni_{NP}, mais est plus sélectif envers le CAL ($S_{\text{HCAL}} = 79,1 \%$ pour le système Ni-Ru et $54,1 \%$ pour les Ni_{NP}). De manière surprenante, à 150 °C et 10 bars, une sélectivité de 97,5 % envers le HCOL a été rapportée pour un catalyseur Ni-Ru supporté sur de l'hydrotalcite de magnésium/aluminium.⁷⁰

Un catalyseur 1%Ni/CNT (1,02 % Ni issu de l'ICP) a tout d'abord été préparé à partir de nitrate de nickel ($\approx 0 \text{ at\% Ni}_{\text{SA}}$, ratio $\text{Ni}_{\text{SA}}/\text{Ni}_{\text{NP}} = 12$, taille des Ni_{NP} = 9,5 nm, **Figure 22**). Ce catalyseur (**Tableau 1**) présente une faible activité ($\text{TOF}_{1\text{h}} = 46 \text{ h}^{-1}$) et une sélectivité S_{HCAL} élevée de 91,8 %, en accord avec la réactivité des catalyseurs Ni/C pour l'hydrogénation du CAL.⁷¹⁻⁷³

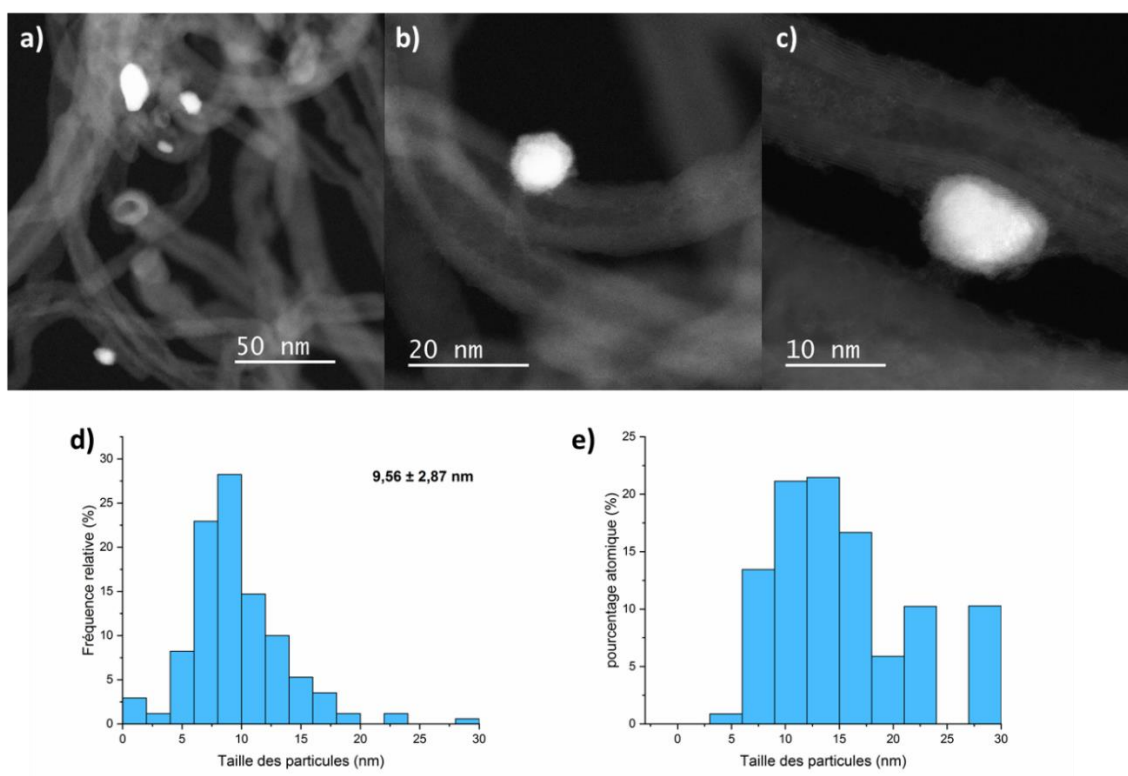


Figure 22 : Images HAADF-STEM du catalyseur 1,2 % Ni_{NP}/CNT (a) : barre d'échelle = 50 nm ; (b) : barre d'échelle = 20 nm ; (c) : barre d'échelle = 10 nm. Distribution de la taille des particules à partir des micrographies HAADF-STEM basée : (d) sur le nombre total de particules ; et (e) sur le nombre total d'atomes.

Pour comprendre la coopérativité entre Ni_{NP} et Ru_{SA}, 1 % de Ni en masse a été déposé à partir de nitrate de nickel sur le catalyseur 0,94%Ru_{SA}/CNT pour donner un catalyseur 2%Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT (0,72 % Ru et 1,07 % Ni d'après l'ICP). Ce catalyseur présente 3 at% Ru_{SA}, un

rapport SA/NP = 17, et une taille de $Ni_{NP} = 1,3 \text{ nm}$ (**Fig. 23**). Dans ce système hétérobimétallique, les Ru_{SA} agissent comme des centres de nucléation pour le dépôt de Ni. La première conséquence d'un taux de nucléation élevé est que les Ni_{NP} sont significativement plus petites dans le catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ que dans Ni_{NP}/CNT . De plus, la plupart des Ni_{NP} sont associées aux Ru_{SA} (**Figure 24** pour des analyses STEM-EDX représentatives).

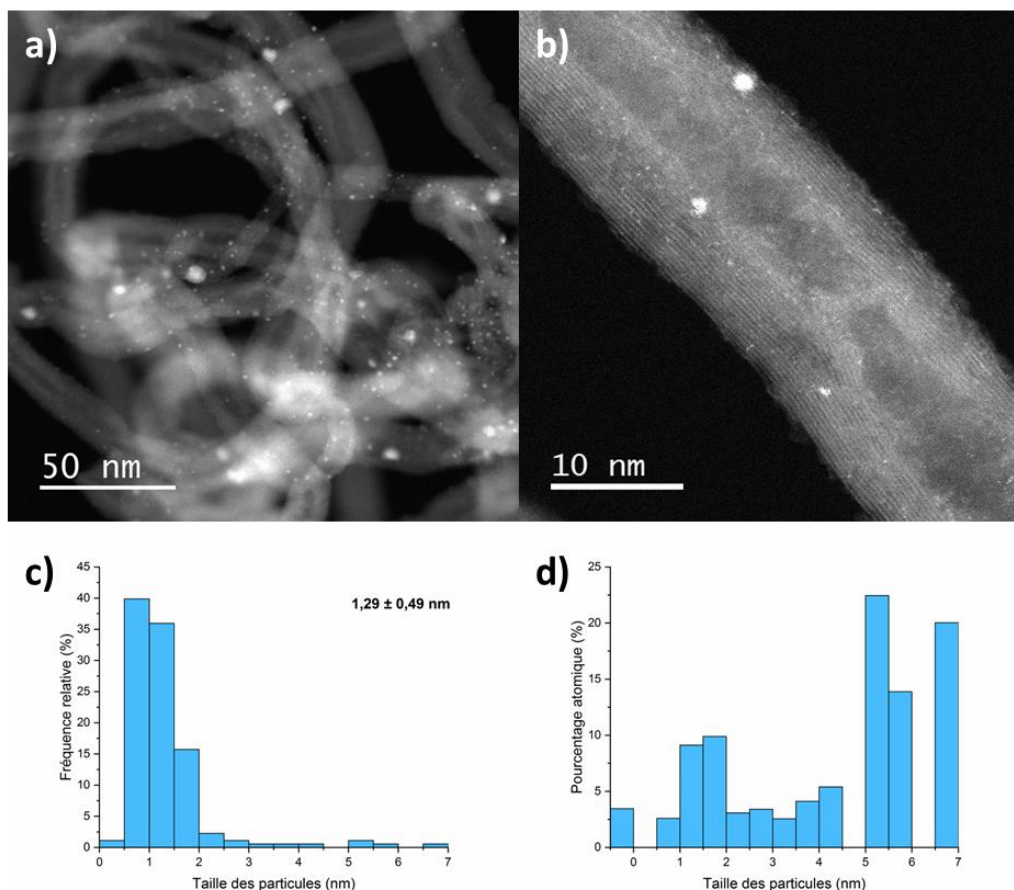


Figure 23 : Images HAADF-STEM du catalyseur 2% $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ (a : barre d'échelle = 50 nm ; b : barre d'échelle = 10 nm). Distribution de la taille des particules (à partir des micrographies HAADF-STEM) basée : sur (c) le nombre total de particules ; et (d) sur le nombre total d'atomes.

Le spillover d'hydrogène a été mis en évidence expérimentalement sur ce catalyseur à 100 °C. Comme le montrent les photographies de la **Figure 10d**, lorsqu'il est mélangé au catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$, le WO_3 change de couleur après traitement par H_2 , ce qui indique sa réduction en H_xWO_3 par les espèces issues du spillover. Le changement de couleur est cependant moins marqué que dans le cas de l'échantillon $Ru_{SA}Pd_{NP}/CNT$ (**Fig. 10c**).

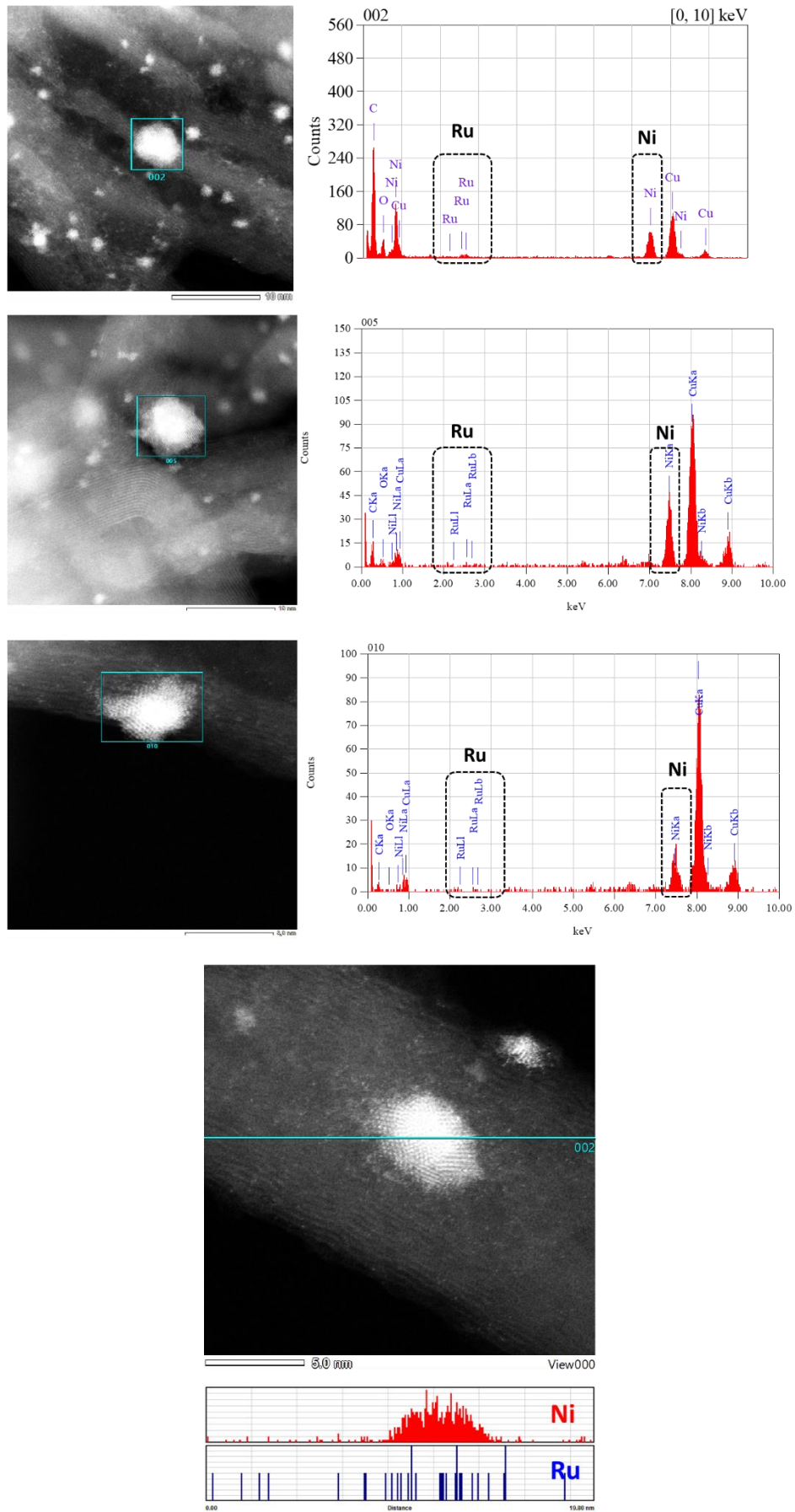


Figure 24 : Analyses STEM-EDX du catalyseur Ru_{SA}NiNP/CNT.

Ainsi, le catalyseur 2%Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT contient un cocktail de Ru_{SA} isolés et de Ni_{NP} décorées de Ru, Ru_{SA}@Ni_{NP} (voir **Figure 25** pour des images HAADF-STEM représentatives). Par conséquent, les deux voies *B* (Ni_{NP}+Ru_{SA}) et *D* (catalyseur Ru_{SA}@Ni_{NP} SAA) du **Schéma 1** pourraient coexister dans ce système.

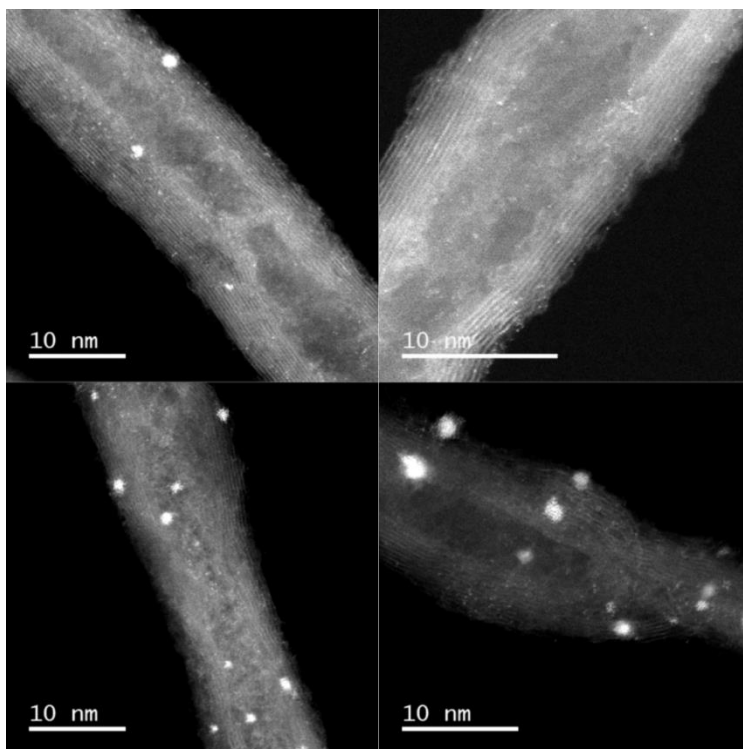


Figure 25 : Images HAADF-STEM représentatives du catalyseur 2%Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT (barre d'échelle = 10 nm).

L'analyse XPS effectuée sur cet échantillon permet de distinguer les Ru_{SA} isolés des Ru_{SA}@Ni_{NP} de type SAA. En effet, le spectre Ru 3*p* haute résolution de cet échantillon (**Fig. 19**, en rouge) est différent de celui du catalyseur Ru_{SA}/CNT (**Fig. 19**, en noir). Pour le catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT, deux espèces sont présentes, les Ru_{SA} isolés montrant une énergie de liaison Ru 3*p*_{3/2} à 463,2 eV comme dans le catalyseur Ru_{SA}/CNT, et une nouvelle espèce à 459,2 eV. Ce nouveau pic peut être attribué à des espèces de Ru interagissant avec les Ni_{NP} dans le SAA. Il convient de noter que le décalage important de l'énergie de liaison par rapport à ce qui est attendu pour du Ru⁰ sur carbone (Ru 3*p*_{3/2} = 461-462 eV^{52,53}) indique un transfert de charge important des Ni_{NP} vers les atomes de Ru. La présence d'espèces Ru riches en électrons a déjà été signalée dans le cas de systèmes bimétalliques Ni-Ru⁷⁴ et Co-Ru.⁷⁵ En analysant l'électronique d'un système non hydrogéné Ru_{SA}Ni_{NP} SAA (voir **Figure 26** pour la structure atomique

et la distribution de charge), une charge atomique partielle autour de $+0,8$ et $+0,7|e|$ est observée pour les espèces Ru_{SA} et $Ru_{SA}@Ni_{NP}$ dans le SAA, respectivement.

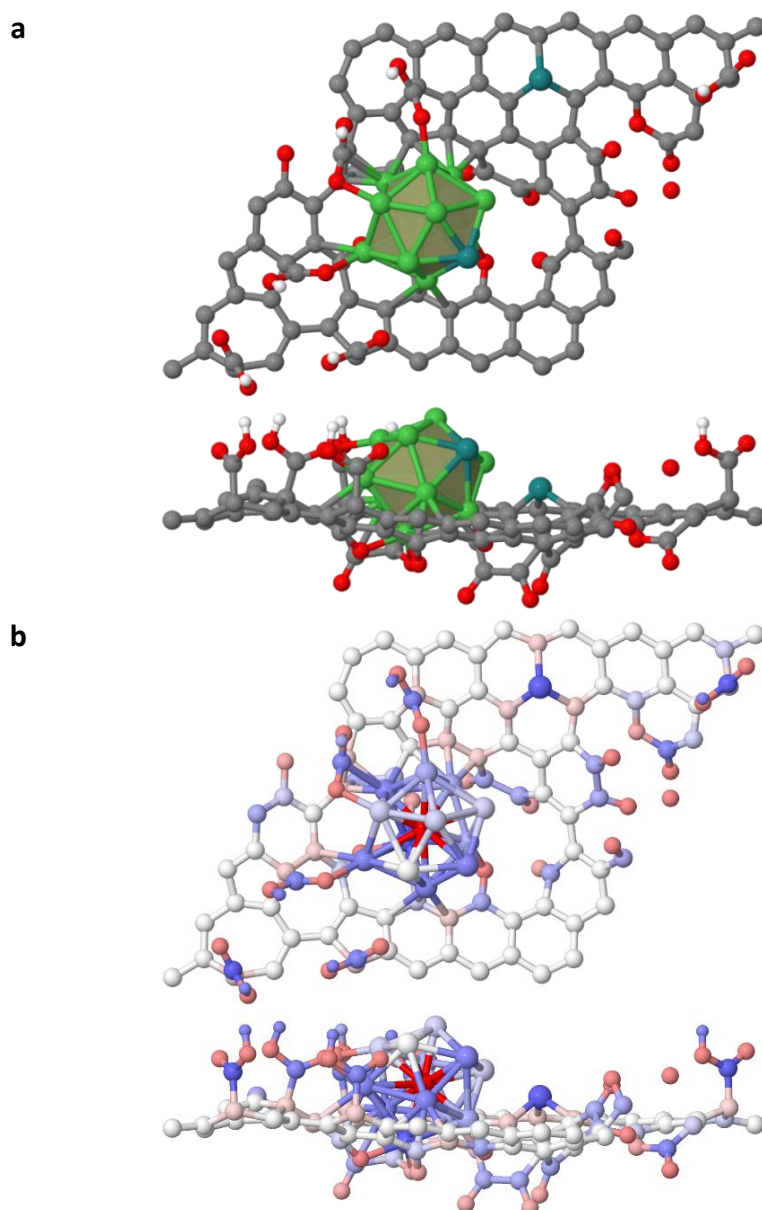


Figure 26 : Vues de dessus et de côté de (a) la structure atomique et (b) des charges atomiques MPA projetées du modèle de catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}$ SAA non hydrogéné. Schéma de couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; Ni (pomme) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

La charge atomique plus faible de cette dernière pourrait provenir d'un transfert de charge par les atomes de Ni environnants, notamment ceux situés au fond de la NP, entre l'atome de Ru et le support de carbone.

Le catalyseur 2% $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ présente une activité ($TOF_{1h} = 487 h^{-1}$) bien supérieure à celle du catalyseur 0,94% Ru_{SA}/CNT ($TOF_{1h} = 8 h^{-1}$) et du catalyseur 1,2% Ni_{NP}/CNT ($TOF_{1h} =$

46 h⁻¹). Comme la taille des Ni_{NP} est significativement différente dans les catalyseurs 2%Ru_{SA}-Ni_{NP}/CNT et 1,2%Ni_{NP}/CNT (D = 75 % et 15 %, respectivement), le TOF_{1h} a également été calculé sur la base des atomes de surface de Ni. Bien que moins prononcée, la différence d'activité reste très significative, puisque le TOF_{1h} (rapporté aux atomes métalliques de surface) du catalyseur 2%Ru_{SA}-Ni_{NP}/CNT est de 649 h⁻¹, alors que pour les catalyseurs 1,2%Ni_{NP}/CNT, il n'est que de 306 h⁻¹. En outre, la S_{HCAL} atteint une valeur de 94,8 %, qui est la plus élevée obtenue parmi tous les systèmes étudiés. Il est remarquable que la S_{HCAL} reste très élevée même à une conversion élevée de CAL (**Fig. 27a**), car une sélectivité de 94 % en HCAL a été obtenue à une conversion du CAL de 99 % avec ce catalyseur à 100 °C et une pression de 20 bars.

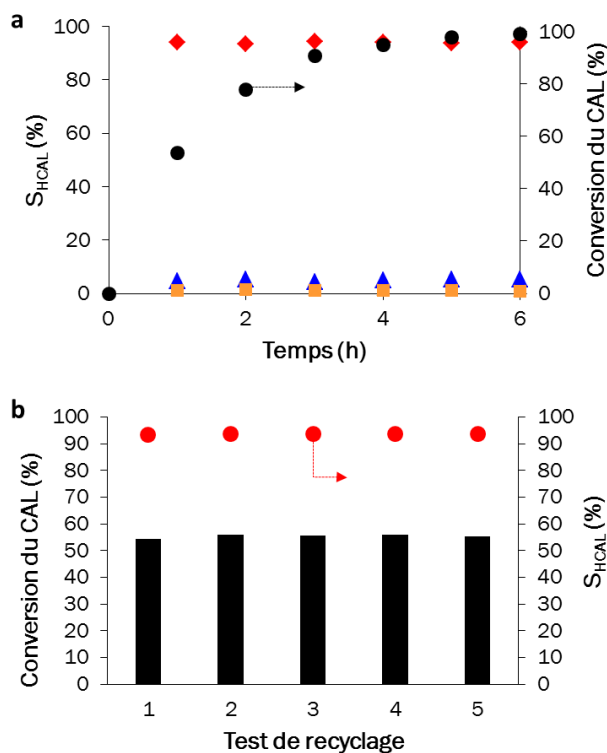


Figure 27 : (a) Évolution de la conversion du CAL et de la sélectivité sur le catalyseur 2%Ru_{SA}-Ni_{NP}/CNT. S_{HCAL} (losange rouge) ; S_{COL} (triangle bleu) ; et S_{COL} (carré orange). (b) Résultats des expériences de recyclage (temps de réaction de 1 h).

En d'autres termes, la sélectivité du produit est indépendante de la conversion, ce qui n'est généralement pas observé dans cette réaction avec des catalyseurs au Ru supportés par du carbone.⁷⁶⁻⁷⁹ Ce catalyseur se classe au-dessus des catalyseurs à base de Ru décrits dans la littérature en terme d'activité et de sélectivité en HCAL.⁵⁷ Il montre également une bonne stabilité,

puisque aucune modification de l'activité ou de la sélectivité n'a été notée après cinq expériences de recyclage (**Fig. 27b**).

2.3. Exploitabilité du système $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ en flux continu

Le catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ a été déposé sur des mousses de NiCr de taille millimétrique afin de tester sa capacité à fonctionner en flux continu (voir la partie expérimentale pour les procédures réalisées au laboratoire Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M) à Lyon). Les tests continus sont intéressants pour discuter de la stabilité du catalyseur avec un accès facile à un nombre de rotation (TON, Turn Over Number) relativement élevé. La **Figure 28** présente des photographies optiques typiques des objets en mousse utilisés dans cette étude avant et après l'étape de revêtement.

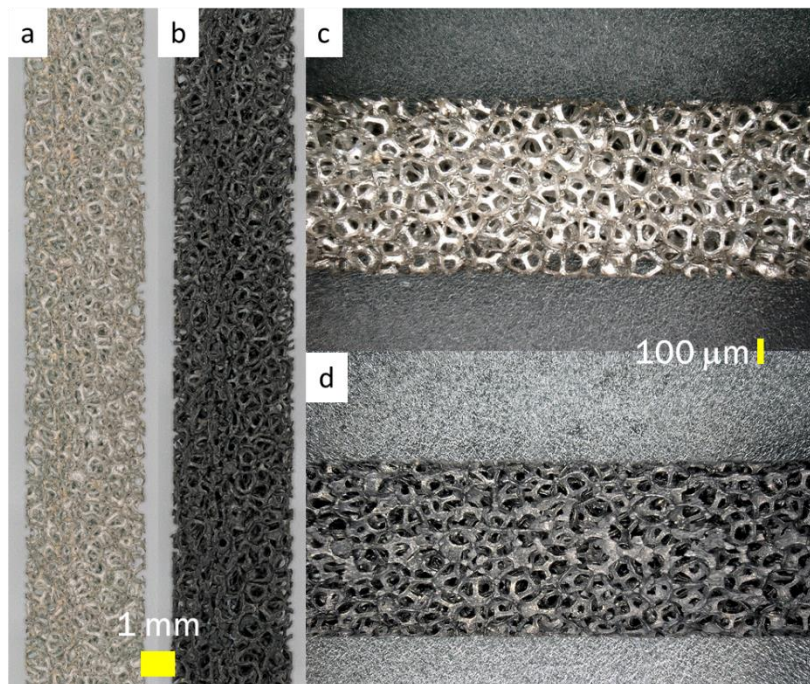


Figure 28 : Photographies optiques à différents grossissements de (a), (c) la mousse métallique avant l'étape de revêtement ; et (b), (d) la mousse métallique après l'étape de revêtement avec le catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$.

Un revêtement relativement homogène a été obtenu, ce qui est également confirmé par les analyses SEM (**Fig. 29**).

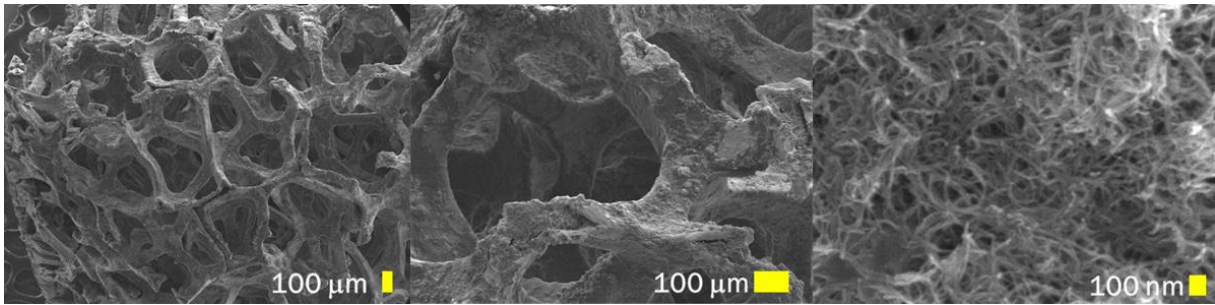


Figure 29 : Micrographies SEM à différents grossissements de la mousse métallique après l'étape de revêtement avec le catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$.

Des analyses HAADF-STEM confirment que le catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ revêtu a conservé son intégrité (**Fig. 30**).

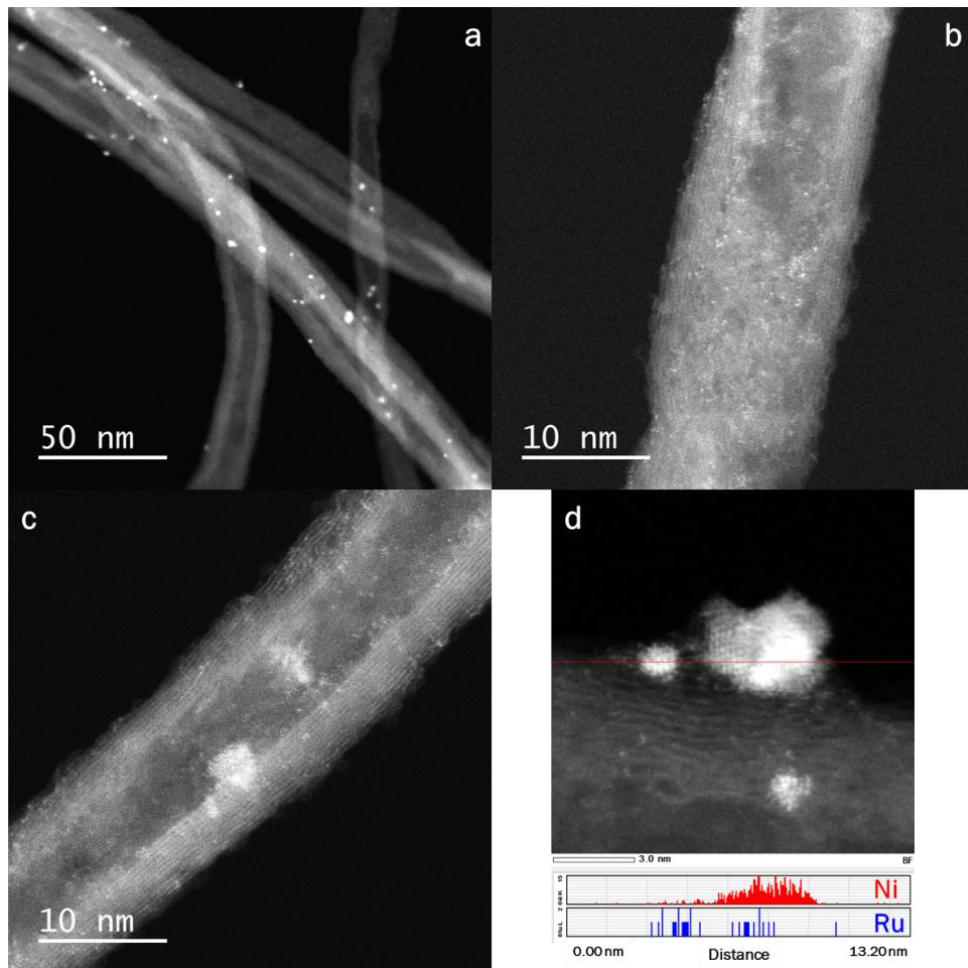


Figure 30 : Micrographies HAADF-STEM à différents grossissements du catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ après l'étape de revêtement sur la mousse métallique. L'échantillon a été gratté de la mousse avant les analyses. (a) barre d'échelle = 50 nm ; (b) barre d'échelle = 10 nm ; (c) barre d'échelle = 10 nm ; et (d) analyse STEM-EDX du catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ après l'étape de revêtement sur la mousse métallique (barre d'échelle = 3 nm).

Une légère augmentation de la taille moyenne des particules de nickel (2 nm après revêtement pour 1,3 avant revêtement, **Fig. 31**) et une diminution du rapport SA/NP (13 après revêtement pour 17 avant revêtement) ont été constatées.

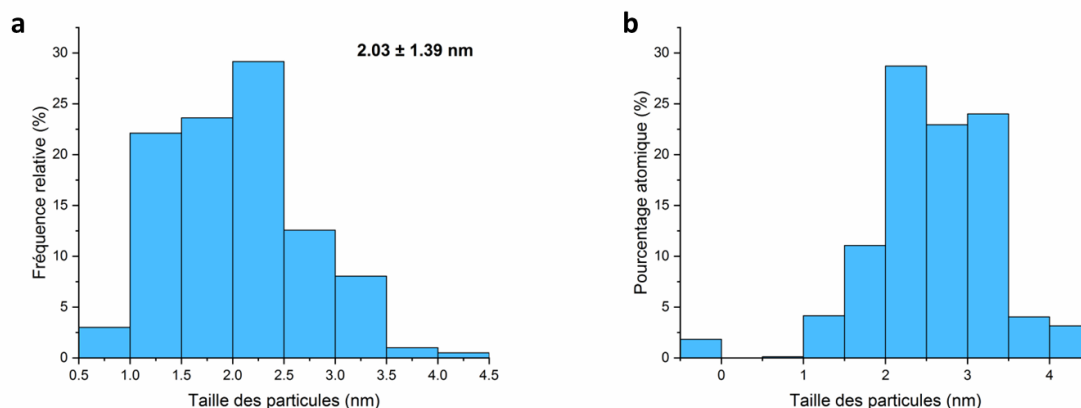


Figure 31 : Distribution de la taille des particules dans le catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ après l'étape de revêtement sur la mousse métallique (à partir des micrographies HAADF-STEM) basée : sur (a) le nombre total de particules ; et (b) sur le nombre total d'atomes.

Des expériences d'écoulement continu ont été réalisées pour différents débits de liquide à température et pression constantes avec un excès d'hydrogène. La **Figure 32** illustre les résultats obtenus dans cette série d'expériences. Les **Figure 32a-b** montrent respectivement l'évolution de la conversion du CAL avec le temps sous flux et le profil de sélectivité-conversion correspondant. On peut voir qu'une diminution du débit de liquide tend à augmenter la conversion du CAL et à diminuer légèrement la sélectivité en HCAL dans un schéma de réactions consécutives. On constate également que la conversion est stable pour chaque débit de liquide et qu'un retour au débit initial de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ en fin de séquence conduit à une conversion identique, proche de 30 %. Les résultats obtenus peuvent être retravaillés pour être représentés en fonction du temps de contact, typique du fonctionnement d'un réacteur catalytique continu (**Fig. 32c**).

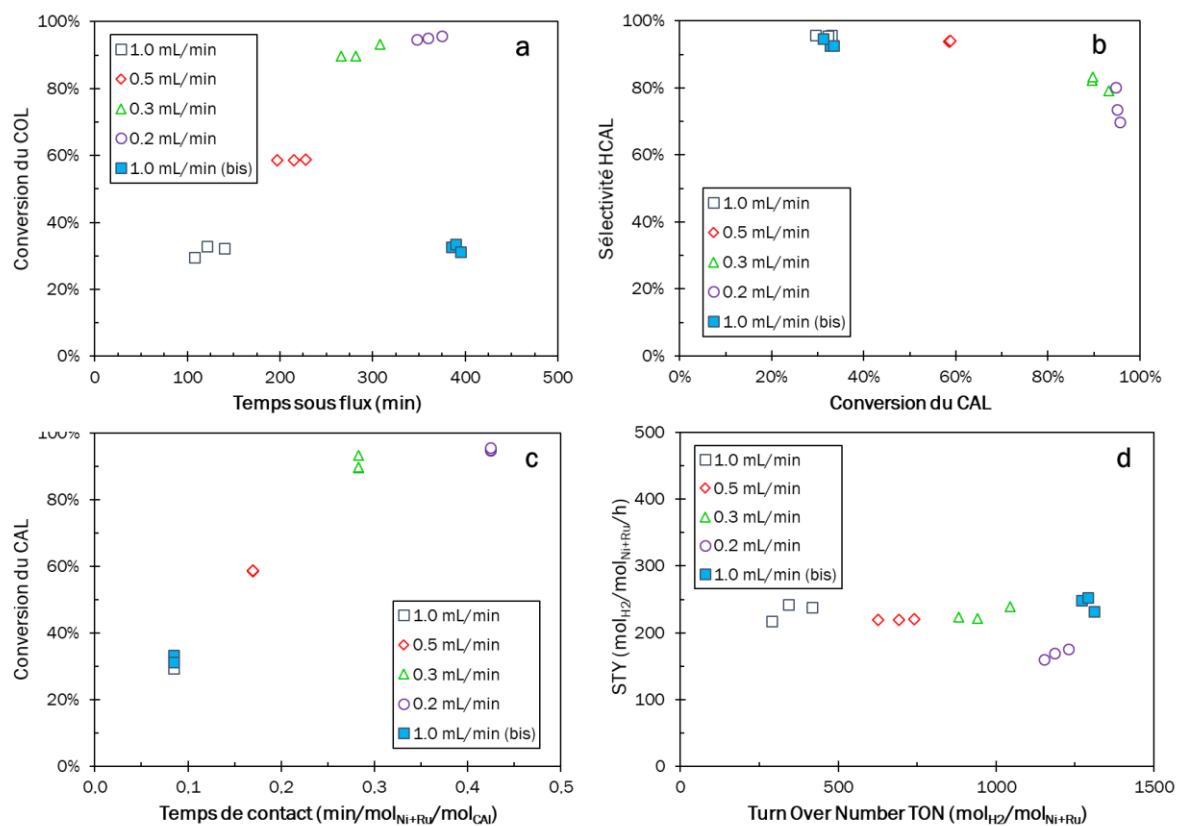


Figure 32 : (a) Évolution de la conversion du CAL en fonction du temps dans des expériences en flux continu. (b) Sélectivité en HCAL correspondante en fonction de la conversion du CAL. (c) Évolution de la conversion du CAL en fonction du temps de contact. (d) Évolution du rendement espace-temps (STY, Space Time Yield) en fonction du nombre de rotations (TON).

Cette représentation fait clairement apparaître un comportement linéaire typique d'un ordre pseudo-zéro pour le CAL lorsque des conversions inférieures à 90 % sont obtenues. Ce comportement tend à se rapprocher du premier ordre pour les conversions les plus élevées (> 90 %). Le rendement espace-temps (STY) observé dans les expériences en continu est tracé en fonction de l'indice de rotation (TON) sur la **Figure 32d**. Pour les conversions les plus faibles, en raison de l'ordre pseudo-zéro, cette activité moyenne le long du lit catalytique semble indépendante de la concentration (ou du niveau de conversion) et est représentative de l'activité locale constante. Un profil STY stable est obtenu, jusqu'à un TON relativement important de 1300 mol_{H2}·mol_{Ni+Ru}⁻¹, indiquant une bonne stabilité du catalyseur. Le STY plus faible obtenu à un débit de liquide de 0,2 mL·min⁻¹ n'est pas à relier à une désactivation du catalyseur mais au changement d'ordre apparent avec la conversion élevée obtenue pour ce point. Ceci est confirmé avec l'expérience de contrôle répétée à 1,0 mL·min⁻¹ à la fin de la séquence où un STY similaire est à nouveau atteint. Dans l'ensemble, ce catalyseur semble stable et peut être utilisé en flux continu.

2.4. Étude mécanistique sur le système Ru_{SA}Ni_{NP}

Des calculs DFT ont été effectués pour comprendre si l'effet observé était lié à la présence des Ru_{SA} isolés activés (*voies B* - Ni_{NP}+Ru_{SA}) ou aux atomes de Ru liés aux Ni_{NP} (*voies D* - Ru_{SA}@Ni_{NP} type SAA). Le modèle de catalyseur SAA utilisé est basé sur le système Ru_{SA}Ni_{NP} déjà décrit, en remplaçant un des atomes de la Ni_{NP} par un atome de ruthénium (l'énergie de formation, E_{form}, de chaque échange Ni-Ru possible est présentée sur la **Figure 33**).

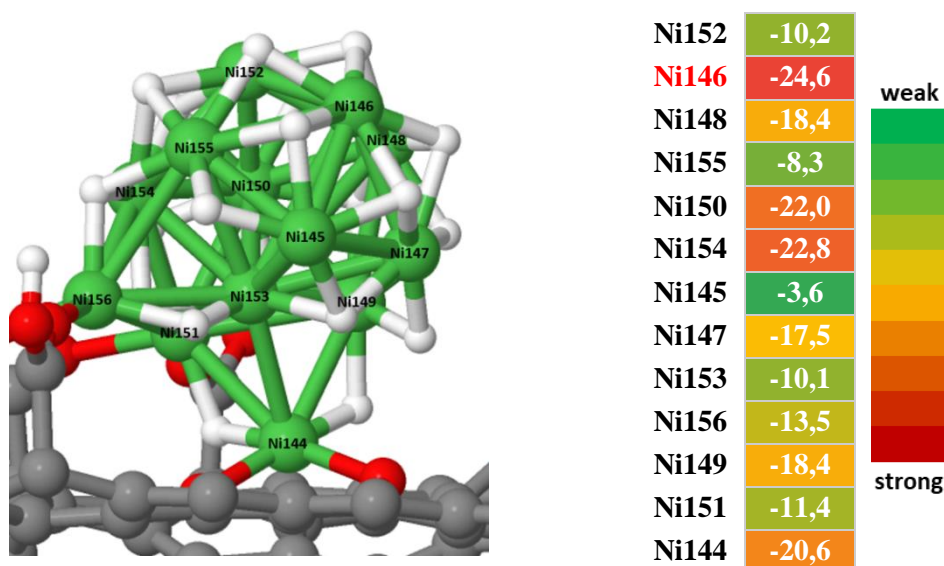


Figure 33 : Carte thermique pour les énergies de formation, E_{form} en kcal.mol⁻¹, des Ru SAA pour le système Ru_{SA}Ni_{NP}. L'énergie est calculée selon la réaction d'échange Ni-Ru suivante : Ni₁₃H₂₀ + 1/13 Ru₁₃ → Ru₁Ni₁₂H₂₀ + 1/13 Ni₁₃, où Ni₁₃H₂₀ et Ru₁Ni₁₂H₂₀ correspondent aux NPs supportées, et Ru₁₃ et Ni₁₃ sont des NPs isolées en phase gazeuse. Les énergies sont ordonnées en fonction de la hauteur de chaque atome de Ni de la NP supportée. Schéma de couleurs atomiques : Ni (pomme) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

La thermodynamique de toutes ces substitutions est favorable et de fait, la formation de ce type de SAA peut donc avoir lieu. La configuration la plus stable se produit avec l'atome de Ru situé dans la partie médiane supérieure de la Ni_{NP} (configuration Ni146, **Figure 33**). Par conséquent, les espèces métalliques présentes dans le système modèle Ru_{SA}Ni_{NP} SAA sont : (a) les atomes de Ni de la Ni_{NP}, (b) l'atome de Ru lié à la Ni_{NP} (Ru@Ni_{NP}) (voir **Figure 34** pour la structure atomique et **Figure 35** pour une caractérisation électronique détaillée du modèle de catalyseur le plus stable), ainsi que (c) le Ru_{SA} isolé.

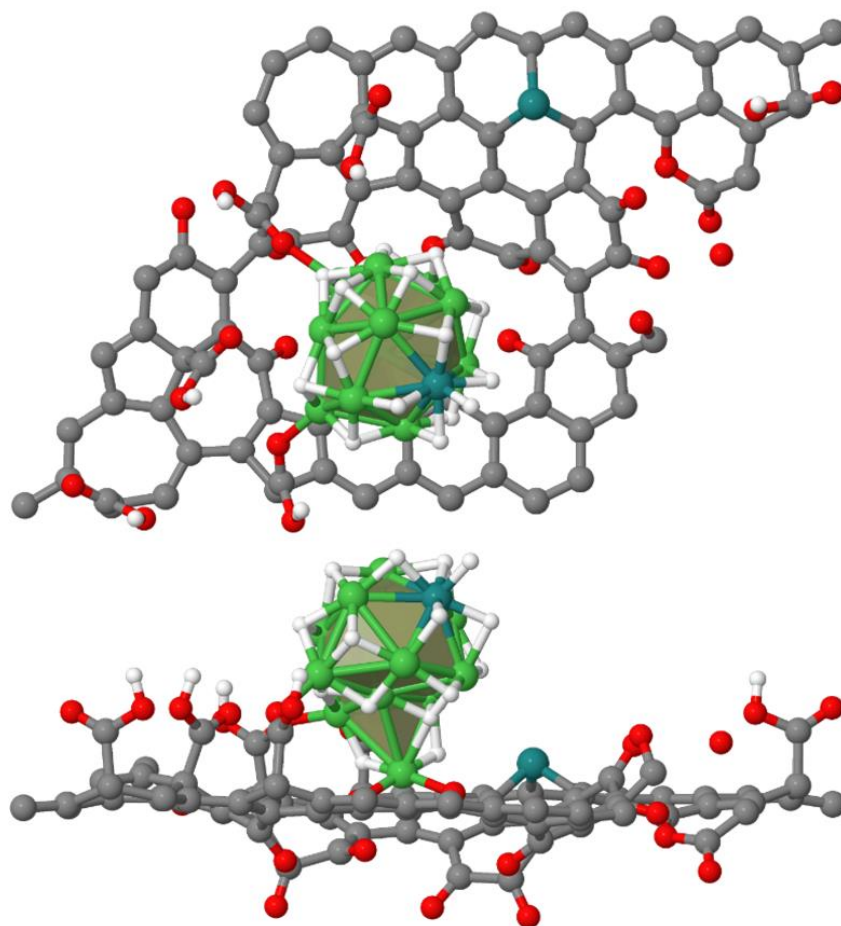


Figure 34 : Vues de dessus et latérale de la structure atomistique du modèle de catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}$ SAA. Schéma de couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; Ni (pomme) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Pour mieux comprendre les observations expérimentales, le mécanisme de l'hydrogénation sélective du CAL sur les trois espèces métalliques du modèle de catalyseur SAA a été étudié dans le cadre de la DFT.

En partant du rôle du nickel dans la Ni_{NP} , la coordination du 1,4-dioxane comme solvant de réaction utilisé est d'abord considérée (**Fig. 36a**), ce qui donne une énergie d'adsorption de $-21,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

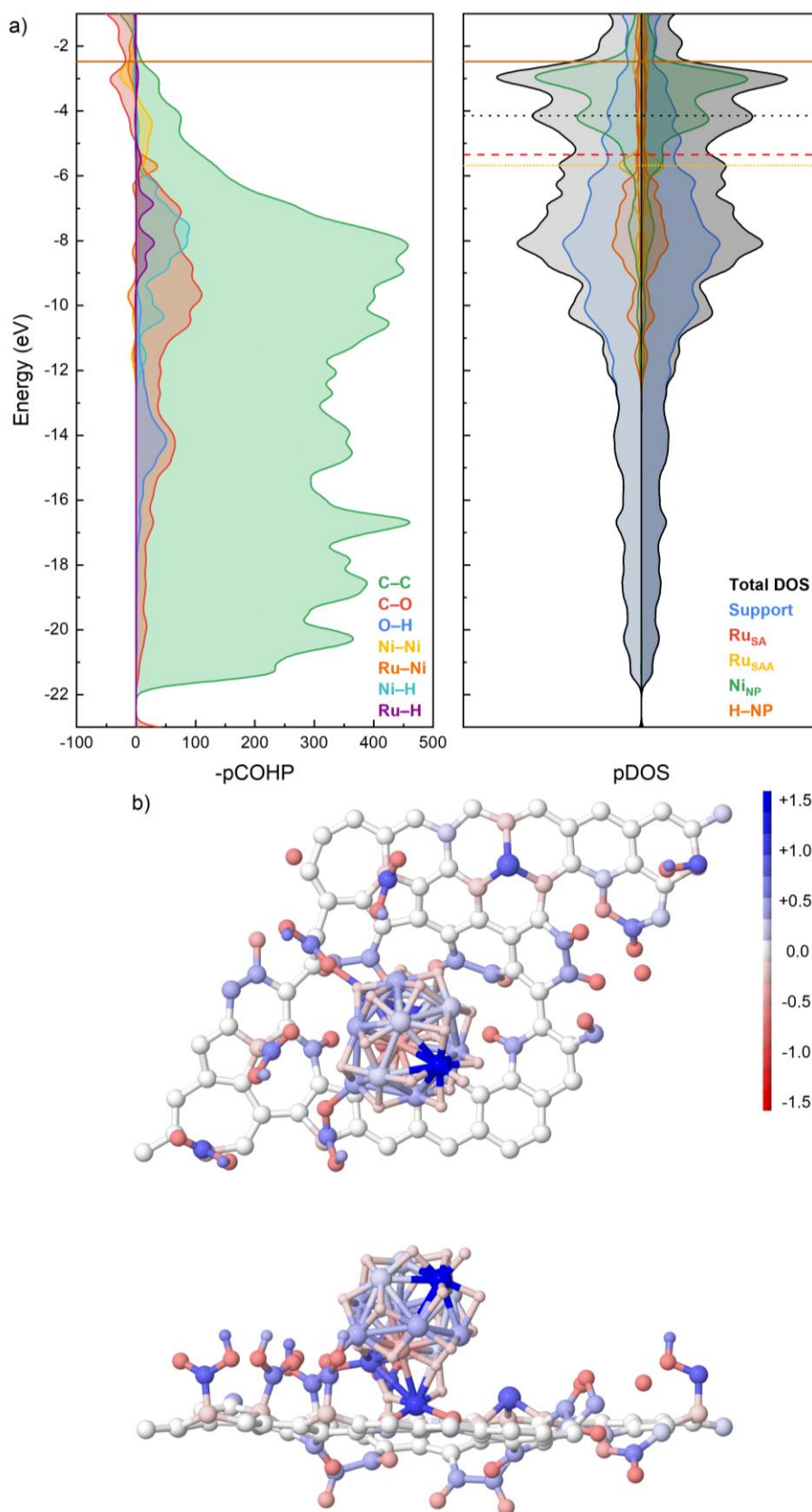


Figure 35 : Caractérisation du modèle de catalyseur SAA Ru_{SA}Ni_{NP} "Ni146" le plus stable (voir Figure 33). (a) Profils DOS et COHP projetés pour les interactions entre les plus proches voisins. (b) Vues de dessus et latérale des charges atomiques projetées de l'AMP.

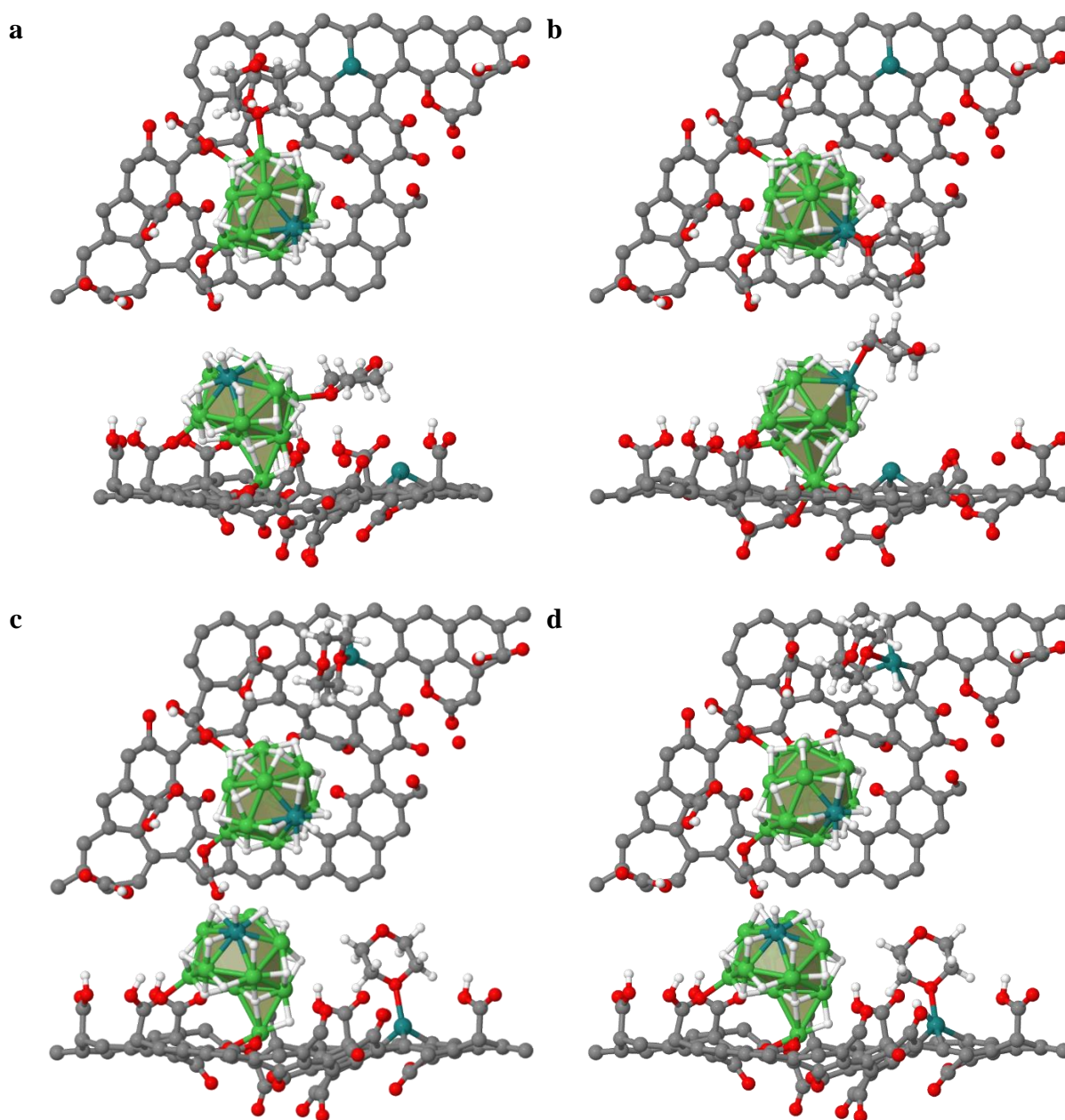


Figure 36 : Vues de dessus et de côté des modes d'adsorption du 1,4-dioxane sur les différents sites d'adsorption du modèle de catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}$ SAA : (a) sur Ni_{NP} ; et (b) sur $Ru@Ni_{NP}$; (c) sur Ru_{SA} ; et (d) sur $Ru_{SA}-H$. Schéma des couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; Ni (pomme) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Le profil énergétique et les structures correspondantes sont résumés dans les **Figure 37** et **Figure 38**, respectivement (les profils d'énergie sont présentés comme des énergies potentielles, ne considérant donc pas les entropies). Sur l'espèce 3 (représentant le modèle de catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}$ SAA, voir **Fig. 37** et **Fig. 38**) la réaction commence par une coordination π de la fonction alcène ou carbonyle du CAL. Dans les deux cas, les intermédiaires résultants sont

fortement adsorbés en surface de la Ni_{NP} ($4_{\text{CHCH}}^{\text{NP}}$ à $-43,2$ et $4_{\text{CHO}}^{\text{NP}}$ à $-35,8$ kcal.mol^{-1} , respectivement) par l'interaction π de la double liaison avec un atome de Ni (dans un site d'adsorption supérieur) et du fait de la présence de deux liaisons hydrogène entre le substrat organique et les groupes fonctionnels $-\text{COOH}$ du support. Par conséquent, les molécules de solvant sont facilement décoordonnées des atomes de Ni du fait de la présence du CAL.

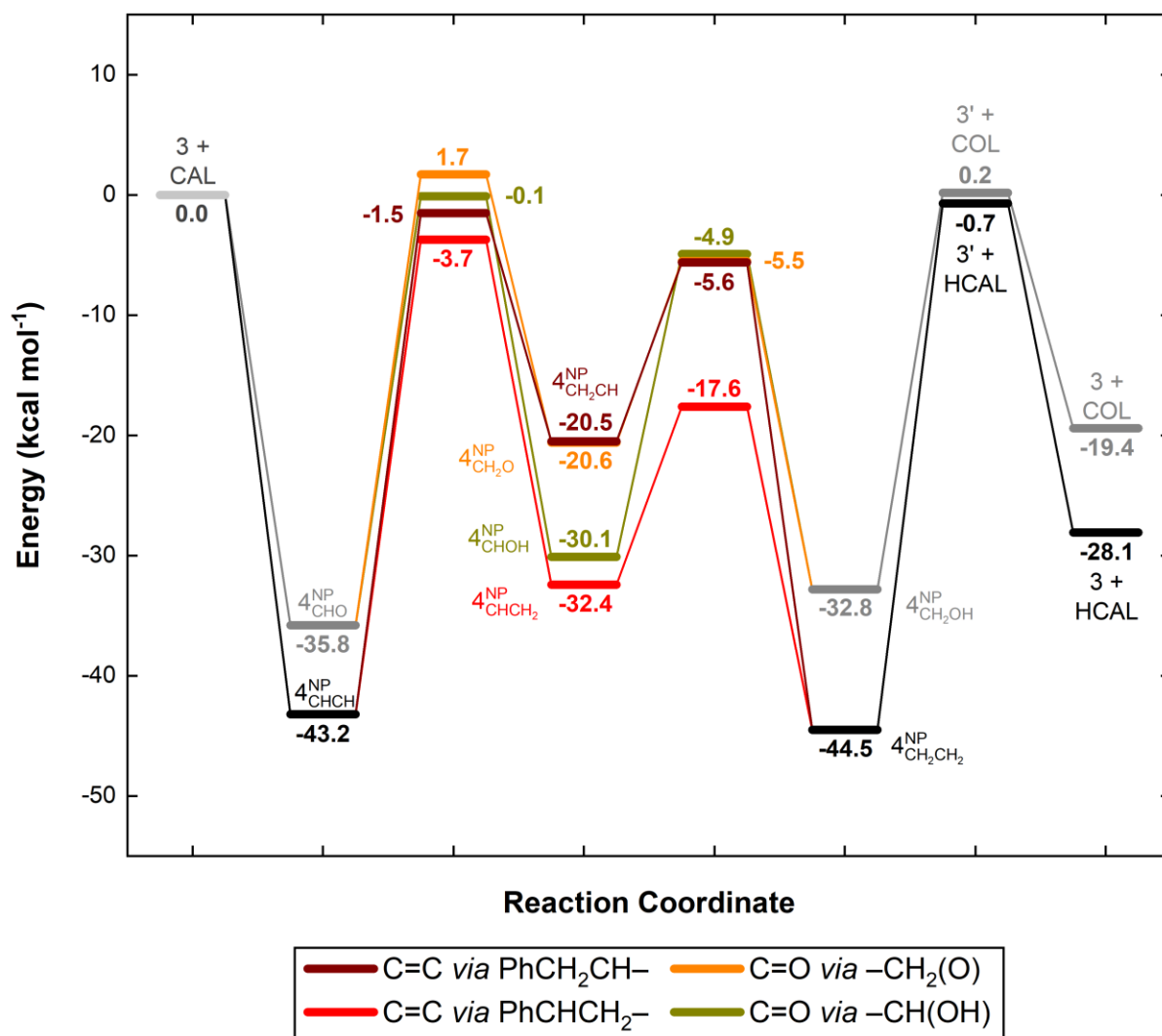


Figure 38 : Profil de réaction pour la semi-hydrogénation du CAL sur la Ni_{NP} du modèle de catalyseur $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{Ni}_{\text{NP}}$ SAA : en HCAL via les intermédiaires $\text{PhCH}_2\text{CH}-$ (en vin) et PhCHCH_2- (en rouge) ; et en COL via les intermédiaires $-\text{CH}_2(\text{O})$ (en orange) et $-\text{CH}(\text{OH})$ (en jaune foncé) (noir et gris pour les étapes communes initiale et finale). L'énergie est référencée par rapport au catalyseur supporté par le (Ru-Ni) hydrogéné (3) et $\text{CAL}_{(\text{g})}$.

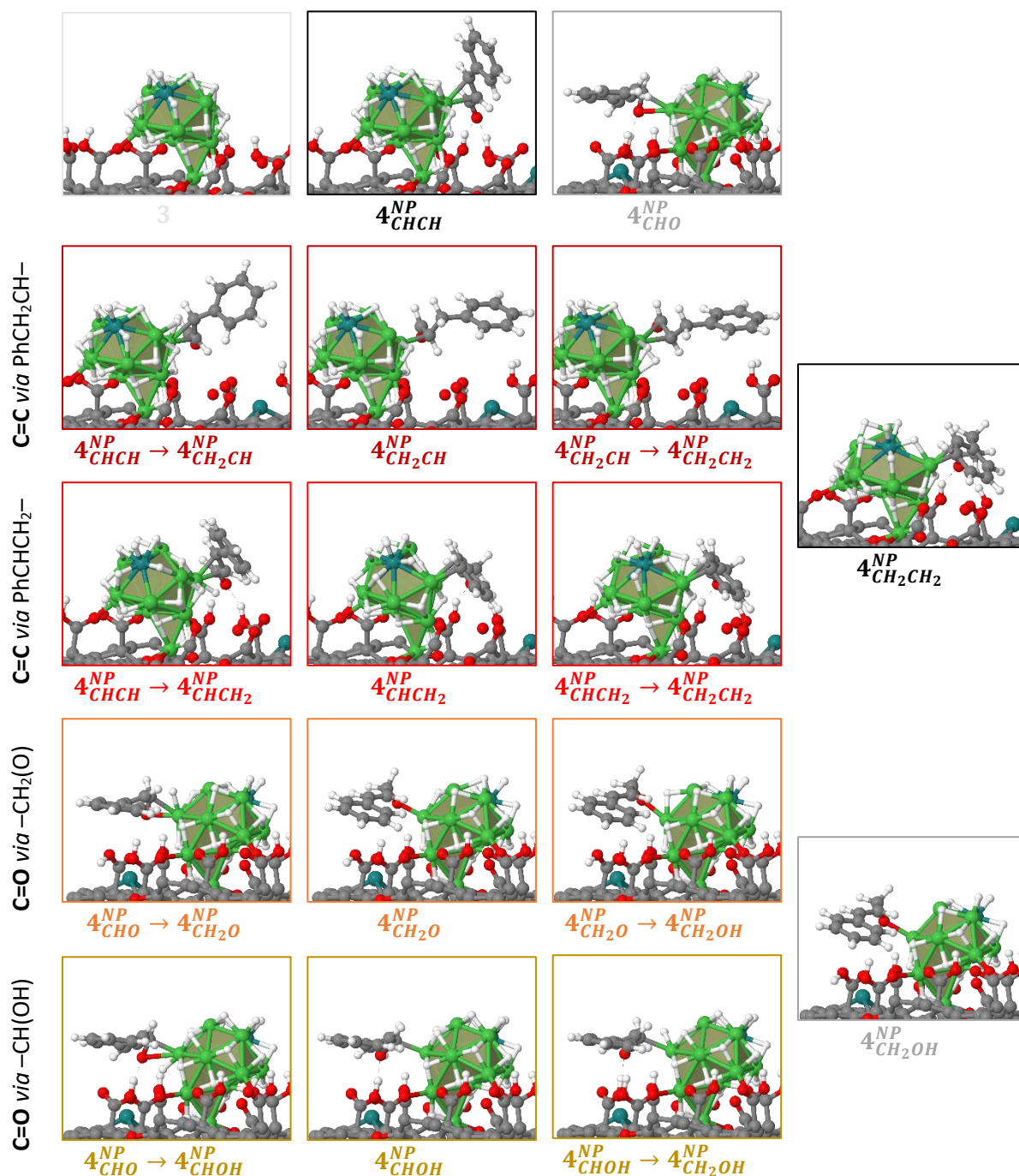


Figure 38 : Structures correspondant au profil de réaction pour la semi-hydrogénation du CAL en HCAL et en COL sur la Ni_{NP} du modèle de catalyseur $Ru_{5SA}Ni_{NP}$ SAA (voir Figure 37). Schéma des couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; Ni (pomme) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Comme les atomes formant les doubles liaisons ont une connectivité différente, la première addition de H sur les deux atomes est également considérée pour tous les cas étudiés. De plus, étant donné les forts taux de recouvrement en H de la Ni_{NP} (plusieurs H autour du CAL), l'H attaquant la partie organique est toujours le plus proche pour réaliser la réaction. A partir de

$4_{\text{CHCH}}^{\text{NP}}$, la première étape d'hydrogénation est thermodynamiquement relativement défavorable sur les deux atomes de carbone, la préférée, d'environ $10,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, étant sur le carbone connecté au groupe $-\text{CHO}$ ($4_{\text{CHCH}_2}^{\text{NP}}$, chemin rouge sur la **Figure 37**). Dans les deux cas, la barrière énergétique est pratiquement identique et avoisine les $40\text{-}42 \text{ kcal.mol}^{-1}$, la première étape est donc difficilement réalisable d'un point de vue cinétique. La situation change surtout en termes d'énergie de réaction pour la seconde addition de H ($4_{\text{CH}_2\text{CH}_2}^{\text{NP}}$), favorisée par la thermodynamique quel que soit l'intermédiaire réactionnel obtenu. Par ailleurs, les barrières énergétiques, sont notablement plus faibles que celles de la première addition, de l'ordre de 15 kcal.mol^{-1} . D'autre part, à partir de $4_{\text{CHO}}^{\text{NP}}$, la première étape d'hydrogénation n'est que légèrement défavorisée thermodynamiquement sur l'atome d'oxygène ($4_{\text{CHOH}}^{\text{NP}}$, parcours jaune foncé sur la **Figure 37**) d'environ $5,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, alors que les barrières énergétiques restent cinétiquement difficiles d'accès, autour de $36\text{-}38 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

La thermodynamique et en particulier la cinétique sont également favorisées dans la seconde étape d'hydrogénation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ ($4_{\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{NP}}$) ; avec des diminutions de la barrière énergétique jusqu'à $15\text{-}25 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Une fois que le CAL ou le COL sont obtenus, ils sont fortement coordonnés à la surface (énergie de désorption moyenne de 39 kcal.mol^{-1}) en raison de l'interaction de la Ni_{NP} avec le cycle aromatique par un mode de coordination $\eta^2(\text{C})$. Enfin, le catalyseur peut être régénéré sous pression d' H_2 par un processus thermodynamiquement favorable. Par conséquent, l'hydrogénation du CAL est difficile sur les Ni_{NP} , la première hydrogénation étant toujours l'étape la plus coûteuse en énergie. Ceci est cohérent avec la faible activité observée pour le catalyseur $\text{Ni}_{\text{NP}}/\text{CNT}$.

En ce qui concerne le rôle de l'atome de Ru lié à la Ni_{NP} ($\text{Ru}@\text{Ni}_{\text{NP}}$) dans le modèle $\text{Ru}_{\text{SAA}}\text{Ni}_{\text{NP}}$ SAA, la coordination du solvant 1,4-dioxane sur le Ru est seulement de $-1,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (voir **Figure 36b**), ce qui donne à l'atome de Ru une plus grande disponibilité en tant que site actif. Par la suite, les profils énergétiques et les structures correspondantes sont résumés sur la **Figure 39** (mécanismes les plus favorables), la **Figure 40** (voies d'hydrogénation complètes) et la **Figure 41**, respectivement. Sur **3** (**Fig. 40** et **Fig. 41**), l'adsorption du CAL ($4_{\text{CHCH}}^{\text{SAA}}$ et $4_{\text{CHO}}^{\text{SAA}}$ selon la fonction de coordination $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$, respectivement) est favorable du point de vue thermodynamique dans les deux cas, et supérieure dans le cas de la première (énergies de liaison de $-23,8$ et $-14,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivement). La coordination π du substrat organique sur le site $\text{Ru}@\text{Ni}_{\text{NP}}$ est très similaire à celles trouvées précédemment sur la Ni_{NP} , mais aucune liaison

hydrogène n'est observée puisque le centre actif est relativement éloigné du support carboné fonctionnalisé.

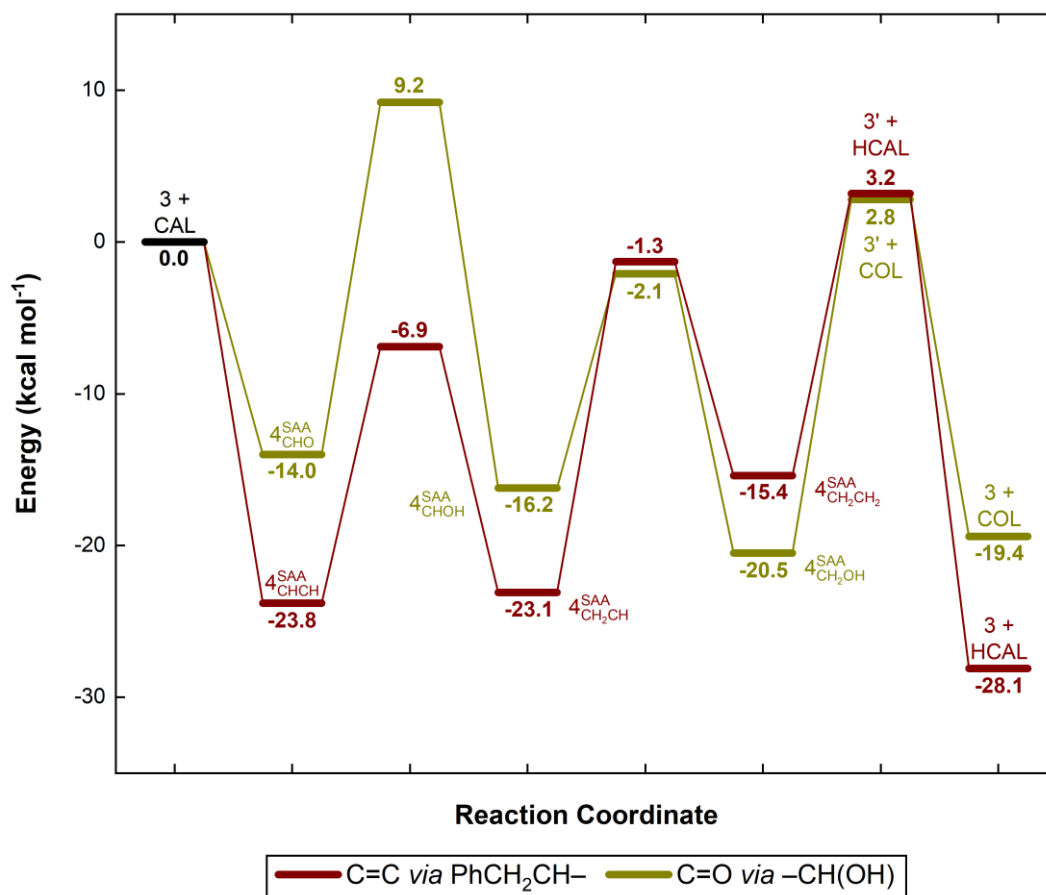


Figure 39 : Profil de réaction de semi-hydrogénation du CAL en HCAL (en vin) et en COL (en jaune foncé) sur le site Ru@Ni_{NP} du modèle de catalyseur Ru_{SAA}Ni_{NP} SAA (noir pour l'étape commune initiale). L'énergie est référencée par rapport au catalyseur supporté par le (Ru-Ni) hydrogéné (3) et CAL_(g).

Une fois le CAL adsorbé, la possibilité d'une première hydrogénation de l'un ou l'autre carbone de l'alcène, ainsi que du carbone ou de l'oxygène de l'aldéhyde, s'ouvre à nouveau. D'un point de vue thermodynamique, la première hydrogénation s'avère être légèrement endothermique pour la liaison C=C et légèrement exothermique pour la liaison C=O, avec des énergies de réaction comprises entre 0,7 (4^{SAA}_{CH₂CH}, voie couleur bordeaux sur la **Figure 39**) et -2,2 kcal.mol⁻¹ (4^{SAA}_{CHOH}, voie jaune foncé sur la **Figure 39**). L'importance réside dans la cinétique de la réaction puisque les deux voies sont énergétiquement faibles. En fait, avec une barrière d'activation de 16,9 kcal.mol⁻¹, l'hydrogénation de l'atome de C le plus facile de l'alcène peut se produire aisément dans les conditions expérimentales de fonctionnement (température de 100 °C).

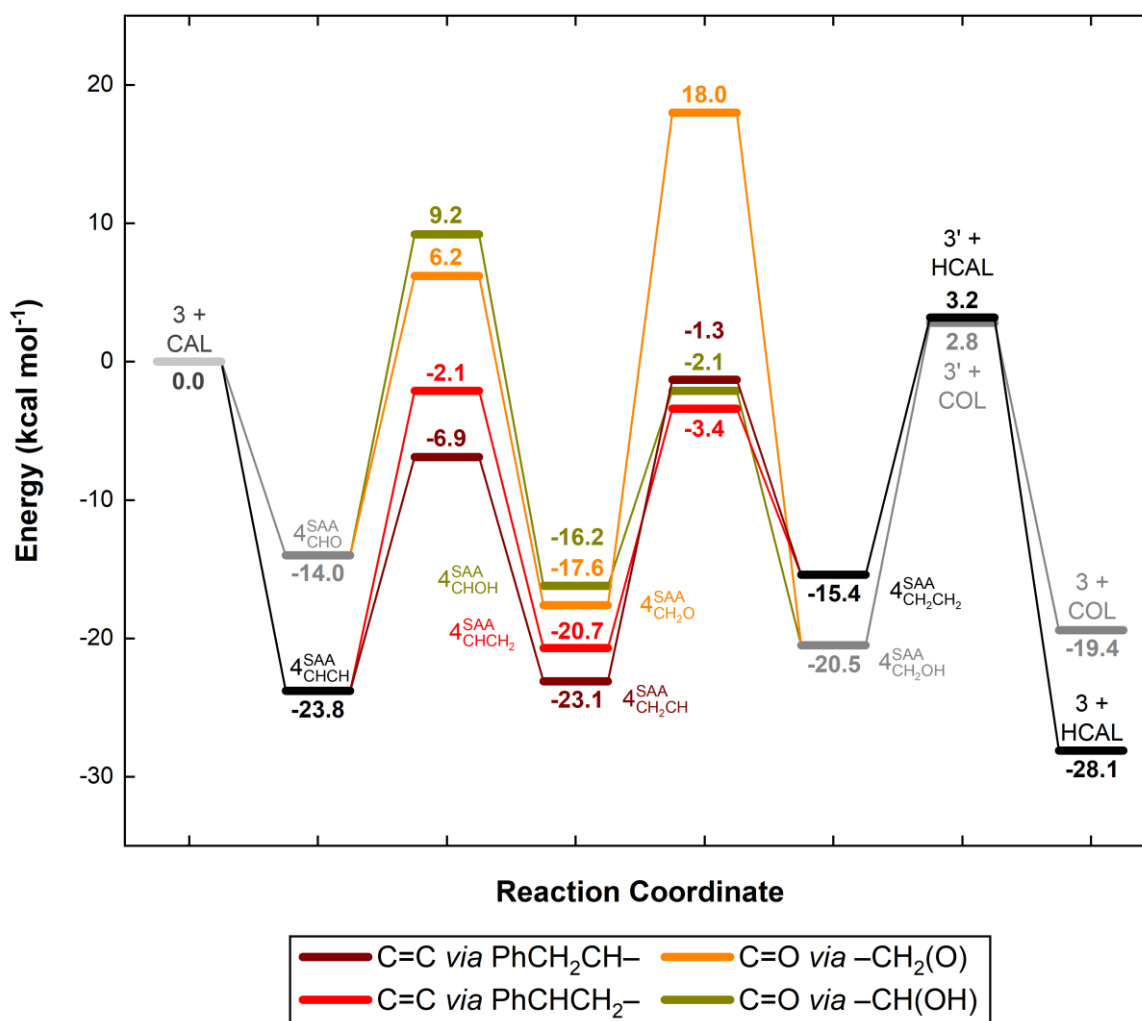


Figure 40 : Profil de réaction pour la semi-hydrogénation du CAL sur le site Ru@Ni_{NP} du modèle de catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP} SAA : (i) en HCAL via des intermédiaires PhCH₂CH- (en vin) et PhCHCH₂- (en rouge) ; et (ii) en COL via des intermédiaires -CH₂(O) (en orange) et -CH(OH) (en jaune foncé) (noir et gris pour les étapes communes initiale et finale). Les conventions sont les mêmes que dans la Figure 37.

Cependant, la barrière d'activation du groupe aldéhyde (23,2 kcal.mol⁻¹), bien qu'également abordable, est supérieure à l'énergie de désorption du réactif (14,0 kcal.mol⁻¹). Par conséquent, une activité élevée sur le Ru_{SA}@Ni_{NP} est attendue en ce qui concerne l'hydrogénation C=C en raison de la faible compétition entre la coordination des deux fonctions, en plus du processus de décooordination de la C=O. La deuxième étape d'hydrogénation de l'alcène pour obtenir le HCAL (4^{SAA}_{CH₂CH₂}) est légèrement désavantagée du point de vue thermodynamique de 7,7 kcal.mol⁻¹, bien que la cinétique de la réaction soit raisonnablement rapide comme pour la première étape (21,8 kcal.mol⁻¹).

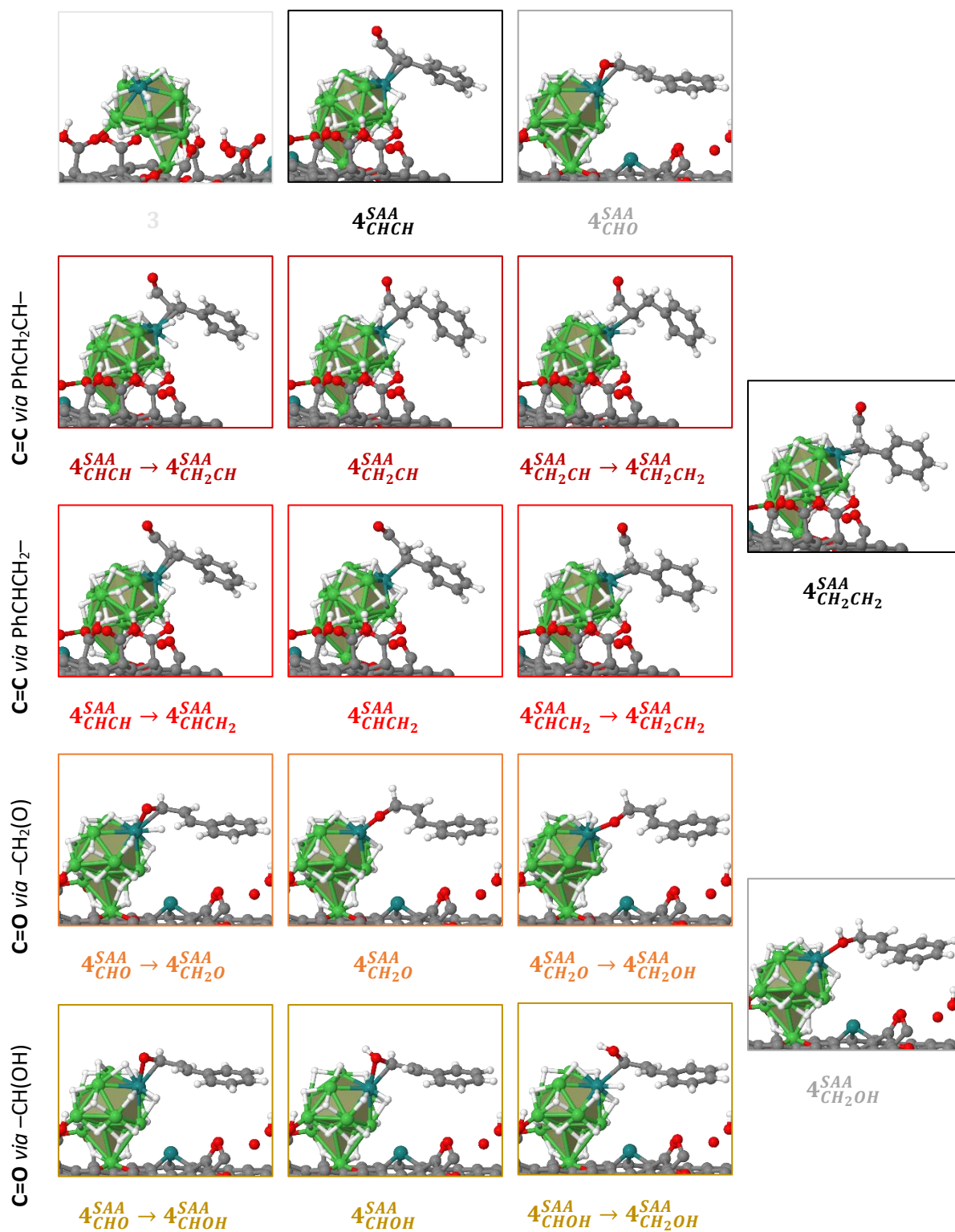


Figure 41 : Structures correspondant au profil de réaction pour la semi-hydrogénation du CAL en HCAL et en COL sur le site Ru@Ni_{NP} du modèle de catalyseur Ru_S@Ni_{NP} SAA (voir Figure 40). Schéma des couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; Ni (pomme) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

Dans le cas où la première étape de la réaction d'hydrogénation de l'aldéhyde a lieu, la deuxième étape conduisant à la formation du COL ($4_{\text{CH}_2\text{OH}}^{\text{SAA}}$) est thermodynamiquement favorable ($-4,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$), alors que d'un point de vue cinétique, elle est également accessible avec une valeur de barrière énergétique de $14,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Enfin, la désorption du HCAL et du COL du site $\text{Ru}_{\text{SA}}@\text{Ni}_{\text{NP}}$ entraîne un faible coût énergétique autour de $18,6$ et $23,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivement, ce qui renforce encore l'activité préférentielle et la sélectivité du HCAL dans le SAA à base de Ru.

Concernant le rôle des Ru_{SA} isolé du système $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{Ni}_{\text{NP}}$ SAA, la coordination du 1,4-dioxane sur les espèces Ru_{SA} et $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{-H}$ est de $-31,2$ et $-4,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivement (**Fig. 36c-d**), clairement chimisorbée dans le cas du Ru_{SA} nu. Par la suite, les profils énergétiques et les structures correspondantes sont résumés dans les **Figure 42** et **Figure 43**, respectivement. De manière inattendue, la formation de l'espèce active $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{-H}$ au moyen d'un processus de transfert de H (3_{H}) s'avère être quelque peu défavorable du point de vue thermodynamique, contrairement au système $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{Ni}_{\text{NP}}$ ($4,1$ vs $-7,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivement). La présence de l'atome de Ru sur la Ni_{NP} provoque un renforcement subtil des interactions métal-H comme dans le cas du système monométallique $\text{Ru}_{\text{SA}+\text{NP}}$. Le pCOHP intégré (IpCOHP), un indice de force de liaison moyenne, est de $55,2$, $25,7$, et $27,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par interaction métal-H dans les modèles de catalyseurs $\text{Ru}_{\text{SA}+\text{NP}}$, $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{Ni}_{\text{NP}}$, et $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{Ni}_{\text{NP}}$ SAA, respectivement. Ceci limite les possibilités que l'espèce $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{-H}$ soit une espèce active pour l'hydrogénation du CAL. Dans le cas d'un phénomène de transfert de H (comme cela a été mis en évidence expérimentalement, puisque certaines Ni_{NP} ne contiennent pas de Ru), la réaction commence uniquement par la coordination favorable de la liaison C=O du CAL sur le $\text{Ru}_{\text{SA}}\text{-H}$ ($4_{\text{H-CHO}}^{\text{SA}}$, énergie de liaison de $-18,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La coordination de la liaison C=C n'est pas observée ; principalement à cause de l'encombrement stérique, ainsi qu'une préférence pour les liaisons H avec le support loin du Ru_{SA} . Il faut noter que sur le Ru_{SA} , seul le mode de coordination $\eta^1(\text{O})$ est observé, contrairement à la Ni_{NP} ou au $\text{Ru}_{\text{SA}}@\text{Ni}_{\text{NP}}$ dans lesquels le mode $\eta^2(\text{C=O})$ est favorisé par rapport aux autres. Néanmoins, l'étude de l'hydrogénation du CAL sur Ru_{SA} est particulièrement pertinente pour exclure la formation de COL dans les catalyseurs SAAs, comme observée expérimentalement.

En partant de $4_{\text{H-CHO}}^{\text{SA}}$, la première étape d'hydrogénation est un processus thermodynamiquement favorable pour les deux voies, l'énergie moyenne de réaction étant d'environ $-19 \text{ kcal.mol}^{-1}$. En revanche, aucune des deux voies n'est cinétiquement facile, car bien que la barrière énergétique la plus basse soit de $28,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$, les états de transition des deux voies dépassent largement l'énergie d'adsorption du substrat organique. Dans le cas où l'on peut les

surmonter (grâce aux conditions expérimentales de la réaction), à partir de n'importe lequel des intermédiaires réactionnels, la seconde étape d'hydrogénation se déroule exclusivement en utilisant le H₂ moléculaire (voies de couleurs bordeaux et rouge de la **Figure 42**). Si un second transfert d'H se produit, les processus seraient énergétiquement très défavorables (voies orange et jaune foncé de la **Figure 42**). Enfin, l'hydrogénation grâce au dihydrogène pourrait donner lieu à la formation de COL ($4_{\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}}^{\text{SA}}$), qui reste coordonné par le groupe hydroxyle. D'après ces résultats, les espèces Ru_{SA} ne semblent pas être suffisamment actives et, par conséquent, la production de COL doit rester très limitée, comme observé expérimentalement.

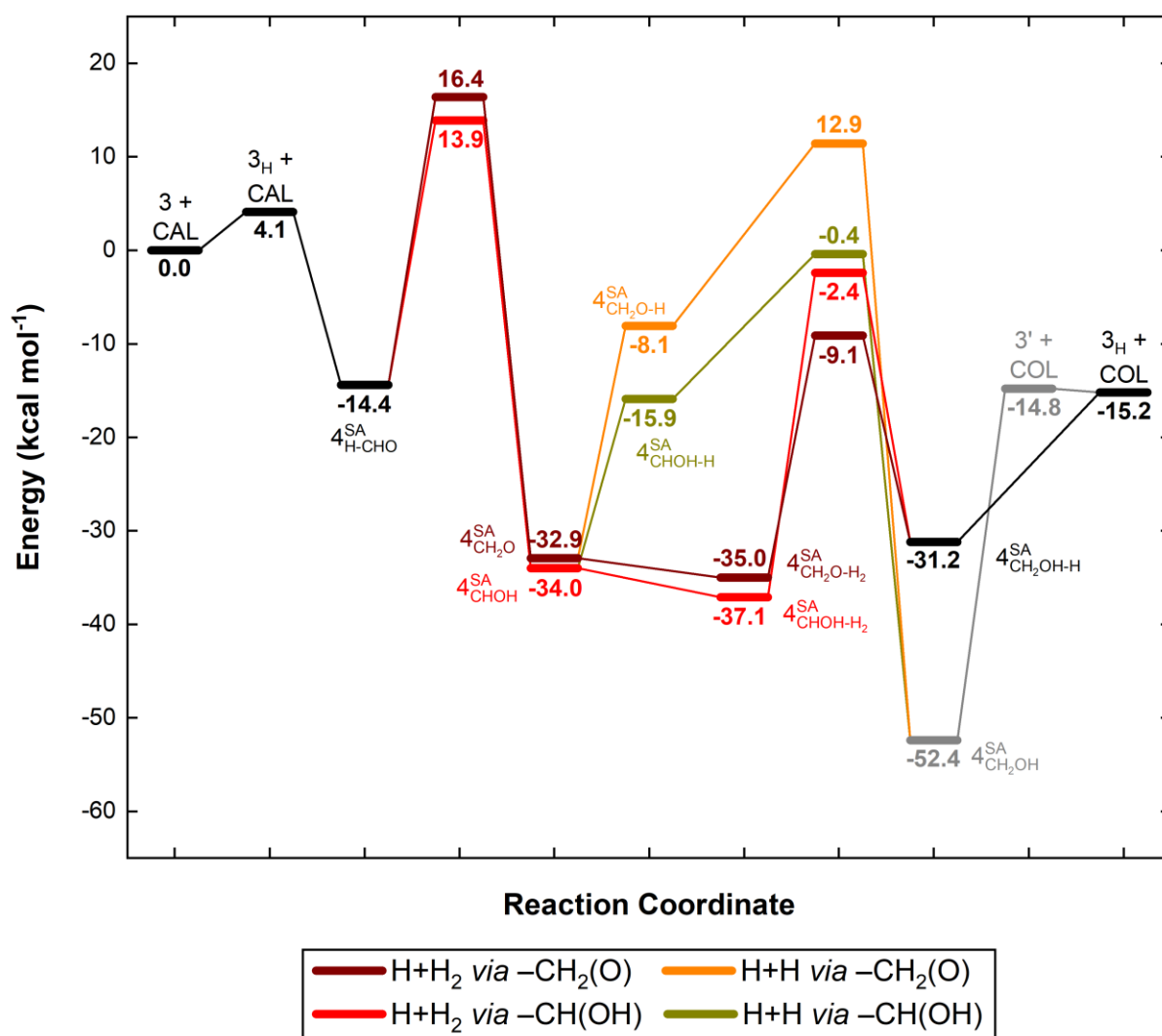


Figure 42 : Profil de réaction pour la semi-hydrogénation du CAL en COL sur le site Ru_{SA} du modèle de catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP} SAA : au moyen d'un mécanisme de transfert H non-Horiuti-Polanyi d'atome H plus molécule de H₂ via des intermédiaires -CH₂(O) (en bordeaux) et -CH(OH) (en rouge) ; et au moyen d'un mécanisme de transfert Horiuti-Polanyi en deux étapes via des intermédiaires -CH₂(O) (en orange) et -CH(OH) (en jaune foncé) (noir et gris pour les étapes communes initiale et finale).

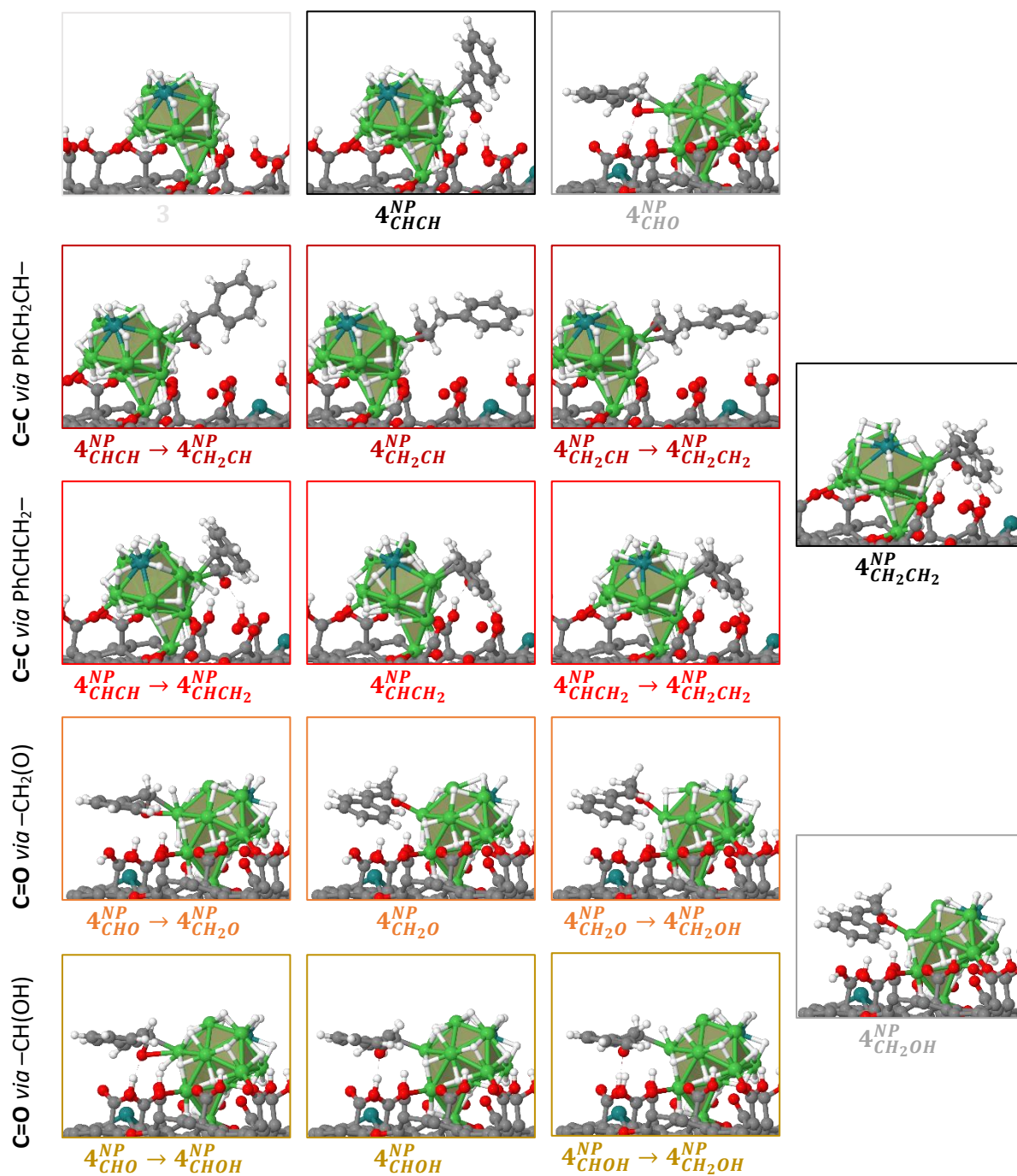


Figure 43 : Structures correspondant au profil de réaction pour la semi-hydrogénation du CAL en COL sur le site Ru_{SA} du modèle de catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP} SAA (voir Figure 42). Schéma des couleurs atomiques : Ru (vert céladon) ; Ni (pomme) ; O (rouge) ; C (gris) ; H (blanc).

3. Conclusion

Des atomes uniques de Ru supportés sur des nanotubes de carbone ont été associés à des nanoparticules métalliques (Ru, Pd, Ni) pour sonder la catalyse coopérative assistée par le spillover d'hydrogène dans l'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Le catalyseur Ru_{SA}/CNT montre une faible performance pour cette réaction (TOF = 8 h⁻¹, S_{HCAL} = 73 %). Aucune coopérativité n'a été observée lorsque les Ru_{SA} sont associés à des Ru_{NP} car le spillover d'hydrogène ne peut pas fonctionner dans le système Ru_{SA}Ru_{NP}/CNT pour des raisons thermodynamiques. La performance de ce dernier catalyseur (TOF = 154 h⁻¹, S_{HCAL} = 72 %) doit être associée principalement aux Ru_{NP}. L'association des Ru_{SA} à des Pd_{NP} permet au spillover de fonctionner pour produire des espèces Ru_{SA}-H. Pour ce catalyseur Ru_{SA}Pd_{NP}/CNT, la sélectivité envers le HCAL est améliorée (S_{HCAL} = 90 %) par rapport aux systèmes Ru_{SA}/CNT (S_{HCAL} = 73 %) et Pd_{NP}/CNT (S_{HCAL} = 84 %). Cependant, l'activité très élevée des Pd_{NP} empêche de sonder correctement l'activité des espèces Ru_{SA}-H. Le dépôt de Ni sur le catalyseur Ru_{SA}/CNT résulte en un système contenant deux espèces de Ru distinctes : des Ru_{SA} isolés et des Ru_{SA} associés aux Ni_{NP} (Ru_{SA}@Ni_{NP}, type SAA). Le transfert d'hydrogène des Ni_{NP} isolées aux Ru_{SA} isolés peut fonctionner mais n'est pas favorable thermodynamiquement des Ru_{SA}@Ni_{NP} aux Ru_{SA}. Le catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT montre de meilleures performances en termes d'activité et de sélectivité (S_{HCAL} = 94,8 %) par rapport aux systèmes Ru_{SA}/CNT (S_{HCAL} = 73 %) et Ni_{NP}/CNT (S_{HCAL} = 91,8 %). Ce catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT présente également une excellente recyclabilité et des performances prometteuses dans un réacteur en flux à l'échelle du laboratoire. Des calculs DFT ont révélé que l'hydrogénation sélective du CAL en HCAL est une réaction légèrement endothermique, cinétiquement accessible uniquement par les sites Ru_{SA}@Ni_{NP} formant des alliages à atome unique. L'espèce Ru_{SA}-H ne permet pas la formation de HCAL pour des raisons stériques, cependant elle favorise la production de COL par une voie cinétiquement limitée. Dans le SAA, les barrières d'activation pour la réaction d'hydrogénation sur le site Ru_{SA}@Ni_{NP} (21,8 kcal.mol⁻¹) sont beaucoup plus faibles que sur les Ni_{NP} (39,5 kcal.mol⁻¹). L'introduction de Ru_{SA} sur les Ni_{NP} permet de considérablement réduire les barrières nécessaires à la première addition de H et à la désorption du HCAL.

4. Partie expérimentale

4.1. Synthèse des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été produits par CVD catalytique dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant l'éthylène comme source de carbone. Le catalyseur AlCoFeO_4 utilisé a d'abord été préréduit sous H_2 pendant 30 min à 650 °C. Une expérience typique implique l'utilisation d'éthylène ($600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 30 min pour produire les CNTs. Les CNTs produits ont été purifiés (dissolution du catalyseur) par une solution aqueuse de H_2SO_4 (50 vol%) sous reflux pendant 4 h. Enfin, les CNTs ont été fonctionnalisés par un traitement à l'acide nitrique sous reflux à 140 °C pendant 3 h. Le mélange a ensuite été filtré et lavé avec de l'eau dé-ionisée jusqu'à ce que le pH se stabilise à environs 6. Le produit final a été collecté et séché à 80 °C pendant une nuit.

4.2. Préparation des catalyseurs monométalliques

Une méthode d'imprégnation à sec a été utilisée pour préparer les catalyseurs de ruthénium supportés sur CNTs ($\text{Ru}_{\text{SA}+\text{NP}}/\text{CNT}$). La quantité souhaitée de solution de nitrosyl nitrate de ruthénium(III) a été ajoutée à de l'acétone (10 mL) contenant 1 g de CNTs pour introduire 1,2 % en masse de phase métallique. La solution a été soniquée à température ambiante pendant 1 h et agitée magnétiquement pendant une nuit. La solution a ensuite été filtrée et lavée avec de l'acétone. Le solide résultant a été séché dans un four à 120 °C pendant une nuit. Enfin, les catalyseurs 1,2 % $\text{Ru}_{\text{SA}+\text{NP}}/\text{CNT}$ ont été réduits dans un four à tube horizontal sous un flux d'argon et d'hydrogène (20 vol% H_2) à 300 °C pendant 2 h (25 °C à 300 °C à $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). La même procédure a été suivie pour les catalyseurs 1,2 % $\text{Pd}_{\text{NP}}/\text{CNT}$ et 1,2 % $\text{Ni}_{\text{NP}}/\text{CNT}$, préparés en utilisant le nitrate de palladium(II) $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et le nitrate de nickel(II) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, respectivement.

Pour la synthèse de Ru_{SA} (1,2% $\text{Ru}_{\text{SA}}/\text{CNT}$), le procédé consiste à :

- Créer des groupes carboxyliques sur le support par oxydation à l'acide nitrique (étape I)
- Décomposer ces groupes sous atmosphère inerte pour produire du CO_2 , un peu de H_2 et des lacunes de carbone (étape II) ; et
- Déposer le métal sur ce support défectueux (étape III).

Avant l'étape III, la quantité désirée de $(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadiène})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-cyclooctatriène})$ ruthénium(0) $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$ a été ajoutée à 30 mL de pentane. Ensuite, la solution a été ajoutée sur le support (étape III) sous argon. Le mélange a été agité pendant 1 h et lavé avec du

pentane. Le solide a été séché sous vide pendant une nuit. Enfin, le catalyseur a été traité sous un flux d'argon et d'hydrogène (20 vol% H₂) à 80 °C pendant 1 h.

4.3. Préparation des catalyseurs bimétalliques

Pour préparer le catalyseur bimétallique 2% Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT, la quantité désirée de nitrate de nickel(II) (Ni(NO₃)₂(H₂O)₆) a été ajoutée à une solution d'acétone (10 mL) contenant le catalyseur Ru_{SA}/CNT pour introduire 1 % en masse de la phase métallique de Ni. Après sonication (1 h à température ambiante) et agitation (pendant une nuit à température ambiante), l'échantillon a été filtré, lavé à l'acétone et séché dans un four à 120 °C. Enfin, le catalyseur 2% Ru_{SA}-Ni_{NP}/CNT a été réduit dans un four à tube horizontal sous un flux d'azote et d'hydrogène (20 vol% H₂) à 300 °C pendant 2 h (25 °C à 300 °C à 10 °C.min⁻¹). La même procédure a été suivie pour la préparation du catalyseur Ru_{SA}Pd_{NP}/CNT à 2 % en utilisant le Pd(NO₃)₂(H₂O)₂ comme précurseur de Pd.

4.4. Caractérisation

La teneur en métaux des produits a été mesurée par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) réalisée sur un instrument Thermo Scientific ICAP 6300.

Les analyses TEM ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JEM 1400 fonctionnant à 120 kV. Les analyses à haute résolution ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JEM 2100F équipé d'un canon à émission de champ (FEG) fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 2,3 Å et d'un FEG froid JEOL JEM-ARM200F fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 1,9 Å. La distribution de taille des particules a été déterminée par une mesure manuelle de micrographies agrandies de différentes zones de la grille TEM (au moins 300 particules). Le rapport Ru_{SA}/Ru_{NP} (un rapport numérique) a été mesuré à partir des analyses HAADF-STEM d'au moins 500 éléments.

Les spectres d'absorption des rayons X ont été enregistrés sur la ligne de faisceau B18 du synchrotron DIAMOND (Oxfordshire, UK). Les échantillons, sous forme de poudre, ont été dilués avec de la polyvinylpyrrolidone (PVP) à une concentration appropriée à l'intérieur d'une boîte à gants et pressés pour former une pastille, qui a ensuite été scellée dans une pochette en aluminium pour éviter toute oxydation. Les spectres au seuil K du Ru (24350 eV) ont été collectés à température ambiante en mode fluorescence en utilisant un monochromateur Si(311). L'échelle d'énergie du monochromateur a été calibrée via une troisième chambre d'ionisation avec une feuille de référence. L'analyse des données a été réalisée à l'aide des logiciels

ATHENA et ARTEMIS.³² Avec ATHENA, le seuil d'absorption, E_0 , est déterminé, et l'absorption due à l'atome isolé est soustraite, en ajustant les régions de pré-bord et de post-bord pour obtenir $\chi(k)$. Le logiciel ARTEMIS est utilisé pour effectuer l'ajustement de la région EXAFS aux modèles de diffusion dans l'espace R obtenus par FEFF, validés sur des composés standards ; le facteur de réduction d'amplitude S_0^2 a été fixé à 0,9 pendant l'ajustement. Le nombre de paramètres ajustés était toujours inférieur au nombre de points indépendants.

Les échantillons ont également été analysés par spectroscopie photoélectronique à rayons X à l'aide d'un spectrophotomètre VG Escalab MKII, qui fonctionnait avec une source Mg K_α non monochromatique (1253,6 eV).

4.5. Hydrogénation du cinnamaldéhyde dans un réacteur discontinu à cuve agitée

Les réactions d'hydrogénation ont été réalisées dans un autoclave Top Industrie en acier inoxydable à haute pression et température avec un système de contrôle de la température/agitation/pression. Dans une expérience typique, un mélange de catalyseur (0,004 mmol), de nonane (1,5 mmol, 200 mg, comme étalon interne), de trans-cinnamaldéhyde (4,0 mmol, 528 mg), et de 30 mL de dioxane comme solvant a été soumis à des ultrasons pendant 5 min, puis transféré dans l'autoclave. L'autoclave a été purgé 3 fois avec de l'azote. Ensuite, l'autoclave a été chauffé à 100 °C et pressurisé avec 20 bars de H_2 , en réglant la vitesse d'agitation à 1000 rpm. La durée du test de réaction était de 6 heures. Des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés périodiquement. Les produits ont été analysés sur un chromatographe en phase gazeuse Perkin Elmer équipé d'une colonne capillaire Elite-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 mm) avec un détecteur à ionisation de flamme. Pour les expériences de recyclage, la même procédure a été suivie. Entre chaque cycle, le catalyseur a été séparé par filtration et lavé trois fois avec du dioxane avant d'être réutilisé.

4.6. Revêtement d'une mousse métallique à cellules ouvertes avec le catalyseur 2% $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$

Des mousses solides métalliques à cellules ouvertes (OCSF) NiCr 2733 de RECEMAT (surface spécifique géométrique de 3010 $m^2.m^{-3}$ et porosité de 92 % déterminée grâce à la tomographie à rayons X) ont été découpées avec précision en cylindres (diamètre : 4,3 mm et longueur : 25,0 mm) par un usinage par décharge à arc électrique. Ces objets ont été lavés dans de l'acétone sous sonication pendant 15 min à température ambiante et séchés pendant une nuit. Ensuite, les substrats OCSF nettoyés ont été chauffés (5 °C.min⁻¹) jusqu'à 600 °C sous atmosphère d'air suivi d'un plateau de 4 h à cette température. Un refroidissement naturel jusqu'à la

température ambiante a complété l'activation des objets. Le catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT pré-réduit à 2 % en poids (300 °C, atmosphère H₂, 2 h) a été utilisé pour préparer une suspension de 60 g.L⁻¹ dans l'eau selon la procédure suivante adaptée de travaux antérieurs:^{31,33} dans un broyeur à billes planétaire (Retsch PM100), 20 mL d'eau déminéralisée sont mélangés avec 0,4 g de dextrine (Sigma-Aldrich) pendant 5 min à 300 rpm. Ensuite, 0,4 g de triton X (Sigma-Aldrich) sont ajoutés et mélangés à nouveau pendant 5 min à 300 rpm. Enfin, 1,2 g de catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT sont mis dans le broyeur et le mélange a été broyé pendant 45 min à 500 rpm (3x15 min avec changement de sens de rotation). Cette suspension a été utilisée pour enduire par trempage une série de cylindres de mousse activée. L'excès de suspension a été éliminé par une circulation d'air à travers les structures enduites. Les échantillons ont ensuite été séchés pendant une nuit à 80 °C et pesés. Une teneur en catalyseur similaire de 29,0 ±3,0 g_{RuNi/CNT}.L_{mousse}⁻¹ a été obtenue pour les différents morceaux de mousse correspondant à une épaisseur de couche moyenne estimée à 15 µm (en supposant une couverture homogène). L'homogénéité du revêtement a été caractérisée par microscopie optique (Keyence VHX-6000) et des mesures SEM-EDX permettant de confirmer l'épaisseur moyenne des revêtements. Des caractérisations supplémentaires des catalyseurs ont été effectuées en utilisant le HAADF-STEM pour vérifier l'impact de la procédure de revêtement sur les particules actives de Ru-Ni (taille et distribution spatiale).

4.7. Hydrogénation du cinnamaldéhyde dans un réacteur à flux continu

Quatre objets en mousse revêtus ont été insérés dans un microréacteur artisanal en acier inoxydable (diamètre interne de 4,4 mm, longueur de la zone active de 100 mm) correspondant à une masse impliquée de 42 mg de catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT. Le réacteur a fonctionné en flux ascendant avec co-courant de gaz et de liquide. La solution liquide est alimentée avec précision grâce à une pompe HPLC (Shimadzu, LC2 0 AD) et le flux d'H₂ est contrôlé grâce à un contrôleur de débit massique (Bronkhorst Elflow Prestige). Les lignes d'alimentation en gaz et en liquide se rejoignent à une simple jonction en T en amont du réacteur. Le liquide est préchauffé dans une boucle en acier inoxydable avec un bain d'huile thermorégulé à la température souhaitée avant d'entrer dans la zone réactive. La température et la pression sont contrôlées et surveillées (Labview) par l'intermédiaire d'un four électrique régulé et d'un régulateur de contre-pression à l'équilibre, respectivement. En aval, la séparation gaz-liquide et la collecte et l'échantillonnage des liquides ont été effectués par un simple séparateur à gravité. L'analyse de la phase liquide a été réalisée hors ligne de façon périodique grâce à un équipement GC-FID (Shimadzu Nexis GC2030).

Dans les expériences en continu, les objets en mousse catalytique ont été conditionnés *in situ* sous un flux de H₂ (100 NmL.min⁻¹) à la température et à la pression du réacteur (160 °C et 20 bars) pendant 15 min. Ensuite, le débit de gaz H₂ a été réglé à 20 NmL.min⁻¹ et le liquide a été réglé au débit souhaité. Le mélange liquide consiste en une solution de 0,133 M de CAL (Sigma Aldrich, 99 %) et 0,032 M de tétradécane (Sigma Aldrich, 99 %), utilisé comme standard interne ; il a été préparé dans de l'éthanol absolu (Sigma Aldrich) comme solvant. Des débits de liquide variant entre 0,2 et 1,0 mL.min⁻¹ ont été expérimentés, correspondant à des temps de contact entre 5,1 et 25,5 h.mol_{CAL}⁻¹.mol_{Ni+Ru}⁻¹.

4.8. Test pour évaluer le spillover d'hydrogène

Pour vérifier le spillover d'hydrogène, WO₃ est utilisé pour diagnostiquer l'activation de H₂ dans les différents catalyseurs, car l'hydrogène du spillover migre et réagit facilement avec le WO₃ de couleur jaune pour former du H_xWO₃ de couleur bleu foncé.³⁴ Des échantillons fabriqués avec 1 g de WO₃ ont été mélangés (ou non) avec 5 mg de catalyseur et traités avec H₂ (100 mL.min⁻¹) à 100 °C pendant 2 min.

4.9. Détails des calculs théoriques

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité périodique (DFT) ont été effectués à l'aide de l'approche *ab initio* du pseudopotentiel à ondes planes, telle qu'elle est mise en œuvre dans le Vienna Ab initio Simulation Package (VASP ; version 5.4).^{35,36} Le potentiel d'échange-corrélation a été approximé à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof³⁷ et les interactions de van der Waals ont été prises en compte par la méthode de correction D3 de Grimme *et coll.*³⁸ Les électrons du noyau ont été modélisés à l'aide de l'approche PAW (Projector Augmented Wave),^{39,40} et les états monoélectroniques de valence ont été étendus à l'aide d'un ensemble de base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 450 eV. Les occupations partielles ont été estimées avec un étalement gaussien (σ) de 0,05 eV pendant toutes les relaxations et en extrapolant les énergies à $\sigma = 0,00$ eV. Comme récemment modélisé par calcul et décrit,⁴¹ le catalyseur métallique supporté consiste en un graphène O-fonctionnalisé (comprenant des groupes fonctionnels oxygène abondants et des défauts ponctuels sondés expérimentalement) comme support de carbone, ainsi qu'un atome de Ru unique dans une mono-lacune et un cluster M₁₃ (M = Ru, Pd, Ni) comme catalyseurs métalliques supportés, ces derniers étant hydrogénés avec un rapport entre les hydrures adsorbés et les atomes métalliques de surface supérieur à l'unité. Une grille de point k (3×3×1) centrée en Γ , générée par la méthode Monkhorst-Pack, a été utilisée,⁴² avec une polarisation de spin sur les systèmes contenant du nickel. Une région vide d'au moins 10 Å entre les dalles répétées périodiquement

a été ajoutée pour éliminer les interactions parasites, et une correction dipolaire le long de la direction z a été prise en compte.⁴³ Toutes les structures ont été optimisées jusqu'à ce que les forces soient inférieures à $0,015 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$. Les états de transition ont d'abord été localisés à l'aide de la méthode CI-NEB (Climbing Image version of the Nudged Elastic Band),^{44,45} puis correctement optimisés à l'aide de l'algorithme Quasi-Newton. Enfin, il a été prouvé qu'ils présentent une seule fréquence imaginaire par la diagonalisation de la matrice numérique hessienne avec un pas de $0,015 \text{ Å}$ dans les directions positive et négative de chaque coordonnée.

5. Références bibliographiques

- (1) Lan, X.; Wang, T. Highly Selective Catalysts for the Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes: A Review. *ACS Catal.* **2020**, *10* (4), 2764–2790.
- (2) Wang, X.; Liang, X.; Geng, P.; Li, Q. Recent Advances in Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Supported Metal-Based Catalysts. *ACS Catal.* **2020**, *10* (4), 2395–2412.
- (3) GALLEZOT, P.; RICHARD, D. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes. *Catal. Rev.* **1998**, *40* (1–2), 81–126.
- (4) Tian, Z.; Li, Q.; Li, Y.; Ai, S. Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Coated TiO₂ Microspheres and Its Application as Metal Support in Cinnamaldehyde Hydrogenation. *Catal. Commun.* **2015**, *61*, 97–101.
- (5) Louis, C.; Delannoy, L. Chapter One - Selective Hydrogenation of Polyunsaturated Hydrocarbons and Unsaturated Aldehydes over Bimetallic Catalysts. In *Advances in Catalysis*; Song, C., Ed.; Academic Press, 2019; Vol. 64, pp 1–88.
- (6) Luneau, M. ; Lim, J.S. ; Patel, D. A. ; Sykes, E. C. H. ; Friend, C. M. ; and Sautet, P. Guidelines to Achieving High Selectivity for the Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes with Bimetallic and Dilute Alloy Catalysts: A Review. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 23, 12834–12872
- (7) Prins, R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (5), 2714–2738.
- (8) Bettahar, M. M. The Hydrogen Spillover Effect. A Misunderstanding Story. *Catal. Rev.* **2022**, *64* (1), 87–125.
- (9) Wu, S.; Tseng, K.-Y.; Kato, R.; Wu, T.-S.; Large, A.; Peng, Y.-K.; Xiang, W.; Fang, H.; Mo, J.; Wilkinson, I.; Soo, Y.-L.; Held, G.; Suenaga, K.; Li, T.; Chen, H.-Y. T.; Tsang, S. C. E. Rapid Interchangeable Hydrogen, Hydride, and Proton Species at the Interface of Transition Metal Atom on Oxide Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (24), 9105–9112.
- (10) Wang, L.; Yang, R. T. Hydrogen Storage on Carbon-Based Adsorbents and Storage at Ambient Temperature by Hydrogen Spillover. *Catal. Rev.* **2010**, *52* (4), 411–461.
- (11) Mohan, M.; Sharma, V. K.; Kumar, E. A.; Gayathri, V. Hydrogen Storage in Carbon Materials—A Review. *Energy Storage* **2019**, *1* (2), e35.
- (12) Roland, U.; Braunschweig, T.; Roessner, F. On the Nature of Spilt-over Hydrogen. *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, *127* (1), 61–84.

- (13) Yang, F.; Hu, B.; Xia, W.; Peng, B.; Shen, J.; Muhler, M. On the Nature of Spillover Hydrogen Species on Platinum/Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Composites: A Temperature-Programmed Nitrobenzene Desorption Study. *J. Catal.* **2018**, *365*, 55–62.
- (14) Lin, W.; Cheng, H.; He, L.; Yu, Y.; Zhao, F. High Performance of Ir-Promoted Ni/TiO₂ Catalyst toward the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *J. Catal.* **2013**, *303*, 110–116.
- (15) Taniya, K.; Jinno, H.; Kishida, M.; Ichihashi, Y.; Nishiyama, S. Preparation of Sn-Modified Silica-Coated Pt Catalysts: A New PtSn Bimetallic Model Catalyst for Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde. *J. Catal.* **2012**, *288*, 84–91.
- (16) Zhang, L.; Zhou, M.; Wang, A.; Zhang, T. Selective Hydrogenation over Supported Metal Catalysts: From Nanoparticles to Single Atoms. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2, 683–733.
- (17) Sun, Z.; Wang, S.; Chen, W. Metal single-atom catalysts for selective hydrogenation of unsaturated bonds. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**, 5296–5319.
- (18) Li, Z.; Dong, X.; Zhang, M.; Leng, L.; Chen, W.; Horton, J. H.; Wang, J.; Li, Z.; Wu, W. Selective Hydrogenation on a Highly Active Single-Atom Catalyst of Palladium Dispersed on Ceria Nanorods by Defect Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (51), 57569–57577.
- (19) Yan, H.; Lv, H.; Yi, H.; Liu, W.; Xia, Y.; Huang, X.; Huang, W.; Wei, S.; Wu, X.; Lu, J. Understanding the Underlying Mechanism of Improved Selectivity in Pd₁ Single-Atom Catalyzed Hydrogenation Reaction. *J. Catal.* **2018**, *366*, 70–79.
- (20) Li, Z.; Wei, W.; Li, H.; Li, S.; Leng, L.; Zhang, M.; Horton, J. H.; Wang, D.; Sun, W.; Guo, C.; Wu, W.; Wang, J. Low-Temperature Synthesis of Single Palladium Atoms Supported on Defective Hexagonal Boron Nitride Nanosheet for Chemoselective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *ACS Nano* **2021**, *15* (6), 10175–10184.
- (21) Ning, L.; Liao, S.; Li, H.; Tong, R.; Dong, C.; Zhang, M.; Gu, W.; Liu, X. Carbon-Based Materials with Tunable Morphology Confined Ni (0) and Ni-N_x Active Sites: Highly Efficient Selective Hydrogenation Catalysts. *Carbon* **2019**, *154*, 48–57.
- (22) Rivera-Cárcamo, C.; Gerber, I.; Rosal, I. del; Guicheret, B.; Contreras, R. C.; Vanoye, L.; Favre-Réguillon, A.; Machado, B.; Audevard, J.; Bellefon, C. de; Philippe, R.; Serp, P. Control of the Single Atom/Nanoparticle Ratio in Pd/C Catalysts to Optimize the Cooperative Hydrogenation of Alkenes. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (3), 984–999.
- (23) Kuai, L.; Chen, Z.; Liu, S.; Kan, E.; Yu, N.; Ren, Y.; Fang, C.; Li, X.; Li, Y.; Geng, B. Titania Supported Synergistic Palladium Single Atoms and Nanoparticles for Room Temperature Ketone and Aldehydes Hydrogenation. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 48.
- (24) Lu, X.; Guo, C.; Zhang, M.; Leng, L.; Horton, J. H.; Wu, W.; Li, Z. Rational Design of Palladium Single-Atoms and Clusters Supported on Silicoaluminophosphate-31 by a Photochemical Route for Chemoselective Hydrodeoxygenation of Vanillin. *Nano Res.* **2021**, *14* (11), 4347–4355.
- (25) Y. Cao, B. Chen, J. Guerrero-Sánchez, I. Lee, X. Zhou, N. Takeuchi and F. Zaera. Controlling Selectivity in Unsaturated Aldehyde Hydrogenation Using Single-Site Alloy Catalysts / *ACS Catalysis*, 2019, **9**, 9150-9157.
- (26) Cao, Y.; Guerrero-Sánchez, J.; Lee, I.; Zhou, X.; Takeuchi, N.; Zaera, F. Kinetic Study of the Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes Promoted by CuPt_x/SBA-15 Single-Atom Alloy (SAA) Catalysts. *ACS Catal.* **2020**, *10* (5), 3431–3443.

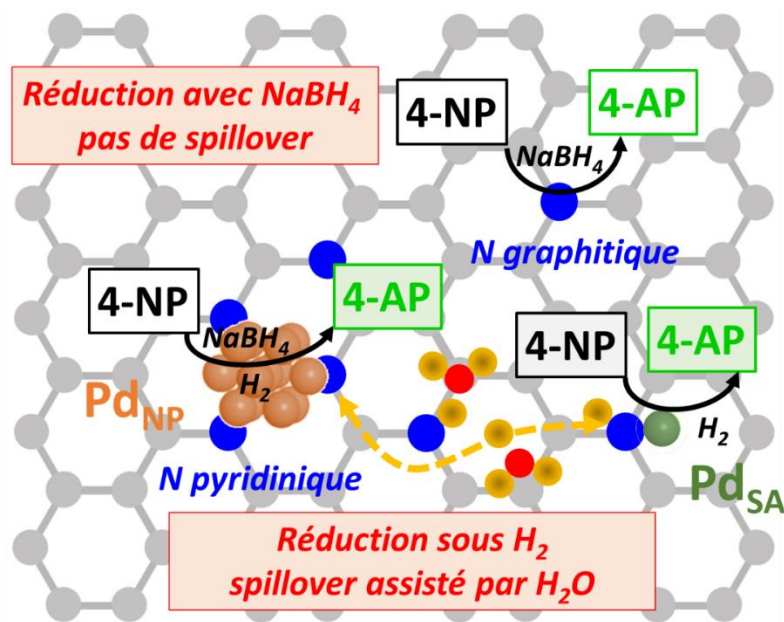
- (27) Sun, K.-Q.; Hong, Y.-C.; Zhang, G.-R.; Xu, B.-Q. Synergy between Pt and Au in Pt-on-Au Nanostructures for Chemoselective Hydrogenation Catalysis. *ACS Catal.* **2011**, *1* (10), 1336–1346.
- (28) Vanoye, L.; Guicheret, B.; Rivera-Cárcamo, C.; Castro Contreras, R.; de Bellefon, C.; Meille, V.; Serp, P.; Philippe, R.; Favre-Réguillon, A. Process Intensification of the Catalytic Hydrogenation of Squalene Using a Pd/CNT Catalyst Combining Nanoparticles and Single Atoms in a Continuous Flow Reactor. *Chem. Eng. J.* **2022**, *441*, 135951.
- (29) Audevard, J.; Benyounes, A.; Castro Contreras, R.; Abou Oualid, H.; Kacimi, M.; Serp, P. Multifunctional Catalytic Properties of Pd/CNT Catalysts for 4-Nitrophenol Reduction. *ChemCatChem* **2022**, *14* (4), e202101783.
- (30) Serp, P. Cooperativity in Supported Metal Single Atom Catalysis. *Nanoscale* **2021**, *13* (12), 5985–6004.
- (31) Guicheret, B.; Vanoye, L.; Rivera-Cárcamo, C.; de Bellefon, C.; Serp, P.; Philippe, R.; Favre-Réguillon, A. Solvent-Free Hydrogenation of Squalene Using Parts per Million Levels of Palladium Supported on Carbon Nanotubes: Shift from Batch Reactor to Continuous-Flow System. *ChemSusChem* **2022**, *15* (19), e202200916.
- (32) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12* (4), 537–541.
- (33) Simescu-Lazar, F.; Chaieb, T.; Pallier, S.; Veyre, L.; Philippe, R.; Meille, V. Direct Coating of Carbon-Supported Catalysts on Monoliths and Foams – Singular Behaviour of Pd/MWCNT. *Appl. Catal. Gen.* **2015**, *508*, 45–51.
- (34) Khoobiar, S. Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum—Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (2), 411–412.
- (35) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15–50.
- (36) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169–11186.
- (37) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (38) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- (39) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (40) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (41) Navarro-Ruiz, J.; Rivera-Cárcamo, C.; Machado, B.; Serp, P.; Del Rosal, I.; Gerber, I. C. Computational Design of Pd Nanoclusters and Pd Single-Atom Catalysts Supported on O-Functionalized Graphene. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (11), 12235–12249.
- (42) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
- (43) Makov, G.; Payne, M. C. Periodic Boundary Conditions in Ab Initio Calculations. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (7), 4014–4022.

- (44) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9978–9985.
- (45) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9901–9904.
- (46) Henkelman, G.; Jónsson, H. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**, 9901-9904.
- (47) Petek, U.; Ruiz-Zepeda, F.; Bele, M.; Gaberšček, M. Nanoparticles and Single Atoms in Commercial Carbon-Supported Platinum-Group Metal Catalysts. *Catalysts* **2019**, *9* (2), 134.
- (48) Liu, L.; Corma, A. Identification of the active sites in supported subnanometric metal catalysts. *Nature Catalysis*, 2021, **4**, 453-456.
- (49) Rivera-Cárcamo, C.; Leng, F.; C. Gerber, I.; Rosal, I. del; Poteau, R.; Collière, V.; Lecante, P.; Nechiyil, D.; Bacsá, W.; Corrias, A.; R. Axet, M.; Serp, P. Catalysis to Discriminate Single Atoms from Subnanometric Ruthenium Particles in Ultra-High Loading Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (14), 4673–4683.
- (50) Rivera-Cárcamo, C.; Scarfiello, C.; García, A. B.; Tison, Y.; Martinez, H.; Baaziz, W.; Ersen, O.; Le Berre, C.; Serp, P. Stabilization of Metal Single Atoms on Carbon and TiO₂ Supports for CO₂ Hydrogenation: The Importance of Regulating Charge Transfer. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8* (8), 2001777.
- (51) Kuo, C.-T.; Lu, Y.; Kovarik, L.; Engelhard, M.; Karim, A. M. Structure Sensitivity of Acetylene Semi-Hydrogenation on Pt Single Atoms and Subnanometer Clusters. *ACS Catal.* **2019**, *9* (12), 11030–11041.
- (52) Liu, C.; Kim, K. S.; Baek, J.; Cho, Y.; Han, S.; Kim, S.-W.; Min, N.-K.; Choi, Y.; Kim, J.-U.; Lee, C. J. Improved Field Emission Properties of Double-Walled Carbon Nanotubes Decorated with Ru Nanoparticles. *Carbon* **2009**, *47* (4), 1158–1164.
- (53) Rojas, J. V.; Toro-Gonzalez, M.; Molina-Higgins, M. C.; Castano, C. E. Facile Radiolytic Synthesis of Ruthenium Nanoparticles on Graphene Oxide and Carbon Nanotubes. *Mater. Sci. Eng. B* **2016**, *205*, 28–35.
- (54) Jiang, K.; Wang, H. Electrocatalysis over Graphene-Defect-Coordinated Transition-Metal Single-Atom Catalysts. *Chem* **2018**, *4* (2), 194–195.
- (55) Zhang, L.; Winterbottom, J. M.; Boyes, A. P.; Raymahasay, S. Studies on the Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Pd/C Catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *72* (3), 264–272.
- (56) Bartha, L.; Kiss, A. B.; Szalay, T. Chemistry of Tungsten Oxide Bronzes. In *The Chemistry of Non-Sag Tungsten*; Bartha, L., Lassner, E., Schubert, W.-D., Lux, B., Eds.; Pergamon: Oxford, 1995; pp 77–91.
- (57) Leng, F.; Gerber, I. C.; Axet, M. R.; Serp, P. Selectivity Shifts in Hydrogenation of Cinnamaldehyde on Electron-Deficient Ruthenium Nanoparticles. *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21* (3), 346–353.
- (58) Konda, S. K.; Chen, A. Palladium Based Nanomaterials for Enhanced Hydrogen Spillover and Storage. *Mater. Today* **2016**, *19* (2), 100–108.

- (59) Kong, X.; Xiao, J.; Chen, A.; Chen, L.; Li, C.; Feng, L.; Ren, X.; Fan, X.; Sun, W.; Sun, Z. Enhanced Catalytic Denitrification Performance of Ruthenium-Based Catalysts by Hydrogen Spillover from a Palladium Promoter. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *608*, 2973–2984.
- (60) Rivera-Cárcamo, C.; C. Gerber, I.; Rosal, I. del; Guicheret, B.; Contreras, R. C.; Vanoye, L.; Favre-Réguillon, A.; F. Machado, B.; Audevard, J.; Bellefon, C. de; Philippe, R.; Serp, P. Control of the Single Atom/Nanoparticle Ratio in Pd/C Catalysts to Optimize the Cooperative Hydrogenation of Alkenes. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (3), 984–999.
- (61) Qiu, J. ; Zhang, H. ; Wang, X. ; Han, H. ; Liang, C. ; Li, C. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanotube supported pd-ru catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2006, **88**, 269-276.
- (62) Rozanov, V. V.; Krylov, O. V. Hydrogen Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Russ. Chem. Rev.* **1997**, *66* (2), 107.
- (63) Hatzisymeon, M.; Petala, A.; Panagiotopoulou, P. Carbon Dioxide Hydrogenation over Supported Ni and Ru Catalysts. *Catal. Lett.* **2021**, *151* (3), 888–900.
- (64) Zieliński, M.; Wojcieszak, R.; Monteverdi, S.; Mercy, M.; Bettahar, M. M. Hydrogen Storage in Nickel Catalysts Supported on Activated Carbon. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32* (8), 1024–1032.
- (65) Zhu, L.; Zhang, H.; Ma, N.; Yu, C.; Ding, N.; Chen, J.-L.; Pao, C.-W.; Lee, J.-F.; Xiao, Q.; Hui Chen, B. Tuning the Interfaces in the Ruthenium-Nickel/Carbon Nanocatalysts for Enhancing Catalytic Hydrogenation Performance. *J. Catal.* **2019**, *377*, 299–308.
- (66) Miyata, T.; Shiraga, M.; Li, D.; Atake, I.; Shishido, T.; Oumi, Y.; Sano, T.; Takehira, K. Promoting Effect of Ru on Ni/Mg(Al)O Catalysts in DSS-like Operation of CH₄ Steam Reforming. *Catal. Commun.* **2007**, *8* (3), 447–451.
- (67) Li, C.; Yang, M.; Liu, Z.; Zhang, Z.; Zhu, T.; Chen, X.; Dong, Y.; Cheng, H. Ru–Ni/Al₂O₃ Bimetallic Catalysts with High Catalytic Activity for N -Propylcarbazole Hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (7), 2268–2276.
- (68) Guggilla, V. S. ; Akyurtlu, J. ; Akyurtlu, A. ; Blankson, I. Steam Reforming of n-Dodecane over Ru–Ni-Based Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**, 8164-8173.
- (69) Zhao, Z.-F.; Wu, Z.-J.; Zhou, L.-X.; Zhang, M.-H.; Li, W.; Tao, K.-Y. Synthesis of a Nano-Nickel Catalyst Modified by Ruthenium for Hydrogenation and Hydrodechlorination. *Catal. Commun.* **2008**, *9* (13), 2191–2194.
- (70) Sreenavya, A.; Mallannavar, C. N.; Sakthivel, A. Functional Group Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Hydrocinnamyl Alcohol over Nickel-Ruthenium Containing Hydrotalcite. *Mater. Today Proc.* **2021**, *46*, 3152–3157.
- (71) Tian, F. ; Zhang, M. ; Zhang, X. ; Chen, X. ; Wang, J. ; Zhang, Y. ; Meng, C. ; Liang, C. Porous carbon-encapsulated Ni nanocatalysts for selective catalytic hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde. *Journal of Materials Science*, 2022, **57**, 3168-3182.
- (72) Johar, P.; McElroy, C. R.; Rylott, E. L.; Matharu, A. S.; Clark, J. H. Biologically Bound Nickel as a Sustainable Catalyst for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *Appl. Catal. B Environ.* **2022**, *306*, 121105.

- (73) Gryglewicz, S.; Śliwak, A.; Ćwikła, J.; Gryglewicz, G. Performance of Carbon Nanofiber and Activated Carbon Supported Nickel Catalysts for Liquid-Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde into Hydrocinnamaldehyde. *Catal. Lett.* **2014**, *144* (1), 62–69.
- (74) Kasar, G. B.; Medhekar, R. S.; Bhosale, P. N.; Rode, C. V. Kinetics of Hydrogenation of Aqueous Levulinic Acid over Bimetallic Ru–Ni/MMT Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (43), 19803–19817.
- (75) Shao, S.; Yang, Y.; Sun, K.; Yang, S.; Li, A.; Yang, F.; Luo, X.; Hao, S.; Ke, Y. Electron-Rich Ruthenium Single-Atom Alloy for Aqueous Levulinic Acid Hydrogenation. *ACS Catal.* **2021**, *11* (19), 12146–12158.
- (76) Galvagno, S.; Capannelli, G.; Neri, G.; Donato, A.; Pietropaolo, R. Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Ru/C Catalysts: Effect of Ru Particle Size. *J. Mol. Catal.* **1991**, *64* (2), 237–246.
- (77) Giroir-Fendler, A.; Richard, D.; Gallezot, P. Selectivity in Cinnamaldehyde Hydrogenation of Group-VIII Metals Supported on Graphite and Carbon. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Guisnet, M., Barrault, J., Bouchoule, C., Duprez, D., Montassier, C., Pérot, G., Eds.; Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals; Elsevier, 1988; Vol. 41, pp 171–178.
- (78) Plomp, A. J.; Vuori, H.; Krause, A. O. I.; de Jong, K. P.; Bitter, J. H. Particle Size Effects for Carbon Nanofiber Supported Platinum and Ruthenium Catalysts for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *Appl. Catal. Gen.* **2008**, *351* (1), 9–15.
- (79) Lashdaf, M.; Hase, A.; Kauppinen, E.; Krause, A. O. I. Fullerene-based Ruthenium Catalysts in Cinnamaldehyde Hydrogenation. *Catal. Lett.* **1998**, *52* (3), 199–204.

Chapitre 5 : Rôle du matériau carboné pour la réduction du 4-nitrophénol sur des catalyseurs CNT et Pd/CNT



1. Introduction

Le 4-nitrophénol (4-NP) est un composé très utilisé pour la fabrication de médicaments, de fongicides, d'insecticides et de teintures. Cette utilisation industrielle en fait un polluant commun des sols et des eaux de surface ou souterraines. Cette molécule présente donc un impact environnemental important et contribue à des risques sanitaires du fait de sa toxicité et de son potentiel mutagène chez l'homme ainsi que pour d'autres organismes vivants.¹ Dans ce contexte, l'agence américaine de protection de l'environnement a classé le 4-NP comme déchet dangereux et polluant toxique prioritaire (Clean Water Act). La présence d'un groupe nitro sur le cycle aromatique du 4-NP améliore sa stabilité, empêchant sa décomposition chimique et biologique. Différentes méthodes de traitement comme la filtration/adsorption,²⁻⁴ l'oxydation partielle ou totale⁵⁻⁷ et la réduction chimique⁸⁻¹⁰ ont été proposées pour éliminer ce composé de l'eau. Certaines de ces méthodes (comme l'adsorption ou l'oxydation) présentent des inconvénients tels que des vitesses de réaction lentes ou la génération *in situ* d'espèces aromatiques qui sont tout aussi ou plus toxiques que le 4-NP lui-même. Dans ce contexte, la réduction chimique est une méthode prometteuse pour transformer le 4-NP en 4-aminophénol (4-AP), composé moins toxique qui peut être biodégradé en produits respectueux de l'environnement. La réduction du 4-NP peut être réalisée avec de l'H₂ gazeux ou avec d'autres sources d'hydrure telles que le NaBH₄ ou l'acide formique, qui sont plus sûres, faciles à manipuler et ne nécessitent pas d'équipement haute pression. La réduction par NaBH₄ nécessite l'utilisation d'un catalyseur métallique comme agent de transfert d'électrons. Cette voie constitue une réaction modèle intéressante puisqu'elle :

- a) ne se produit pas en l'absence de catalyseur ;
- b) se déroule à température/pression ambiante dans des solutions aqueuses ;
- c) peut être suivie de façon quantitative par spectroscopie UV-visible.¹¹

Parmi les différents systèmes catalytiques utilisés pour la réduction du 4-NP, les catalyseurs Pd/C sont particulièrement intéressants car ils combinent plusieurs avantages comme :

- a) l'utilisation du Pd, métal particulièrement actif pour cette réaction,⁸ ainsi que pour la réaction d'hydrolyse que subit NaBH₄ pour libérer de l'hydrogène ;¹²
- b) la possibilité d'adsorption du 4-NP sur la surface du carbone ;²
- c) l'utilisation d'un support carboné, qui s'il est dopé de façon adéquate avec des hétéroatomes spécifiques (N, S, P), peut également être actif pour la réaction (**Tableau 1**).¹³⁻²¹

Tableau 1 : Études récentes sur la réduction catalytique du 4-NP sur des matériaux carbonés dopés par des hétéroatomes.

Catalyseur	Résultats et références des conditions catalytiques							
	Réducteur	NaBH ₄ /4-NP	Solvant	T (°C)	P (bar)	Activité ^{a)}	K _{app} (min ⁻¹)	Ref.
Graphène N-dopé	NaBH ₄	100	H ₂ O	18	1	10,4 10 ⁻⁶	-	18
Graphène S-dopé	NaBH ₄	100	H ₂ O	t.a.	1	1,5 10 ⁻⁶	0,03	15
Nanoparticules de gra- phène N-dopées	NaBH ₄	100	H ₂ O	22	1	5,5 10 ⁻⁵	0,06	17
Carbone N-P co-dopé	NaBH ₄	100	H ₂ O	31	1	11,2 10 ⁻⁵	0,18	16
Graphène N-P co-dopé	NaBH ₄	10	H ₂ O	t.a.	1	1,42 10 ⁻³	-	21
N-CNT	NaBH ₄	1000	H ₂ O	25	1	1,8 10 ⁻⁶	0,74	19
S-CNT	NaBH ₄	1000	H ₂ O	25	1	0,9 10 ⁻⁶	0,20	
N-CNT	NaBH ₄	1000	H ₂ O	20	1	9,7 10 ⁻⁶	0,13	13
N-CNT	H ₂	-	2-méthylbutan-2-ol	120	1	2,6 10 ⁻⁵	-	14
Carbone P-dopé	H ₂	-	EtOH	120	1	0,9 10 ⁻⁶	-	20
<i>N-CNT</i>	<i>NaBH₄</i>	<i>25</i>	<i>H₂O</i>	<i>25</i>	<i>1</i>	<i>2,0 10⁻⁵</i>	<i>0,10</i>	<i>Cette étude</i>

a) L'activité est donnée en mol_{4-NP}.mg_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Les catalyseurs au palladium supportés sur CNTs ont fait l'objet de plusieurs études (**Tableau 2**).²²⁻³⁷ Ce support offre plusieurs avantages pour les études catalytiques tels que :

- a) la souplesse de modulation de la surface spécifique, de la composition chimique (dopage) et/ou de la fonctionnalisation de surface ;
- b) la possibilité de régler les interactions métal-support.³⁸

Différents types de CNTs (dopés ou non), seuls ou en combinaison avec un autre matériau carboné ont été étudiés soit comme catalyseur, soit comme support de catalyseur pour des NPs de palladium. Ces études ont souvent été réalisées dans des conditions différentes (H_2 vs $NaBH_4$, rapport $NaBH_4/4-NP$ et température différents, charges de Pd et tailles de Pd_{NP} différentes), ce qui rend les comparaisons difficiles et limite les possibilités d'établir des relations structure/propriété. De plus, l'influence du support, qui peut contribuer à l'adsorption du 4-NP, voire à sa réduction, n'est pas mentionnée dans les études portant sur les catalyseurs au Pd supportés. Néanmoins, un certain nombre de tendances peuvent être relevées. La présence simultanée de $Pd^{(0)}$ et de PdO sur le support permet une augmentation significative de l'activité,^{26,28,29} mais cet effet est limité à un cycle de catalyse, car le PdO est réduit au cours de la réaction, rendant le catalyseur non opérationnel pour le recyclage.^{26,29} Le dopage des CNTs au soufre conduit à des activités élevées pour des catalyseurs Pd/S-CNT (TOF = $13,5 \text{ min}^{-1}$, $K_{app} = 0,38 \text{ min}^{-1}$),²³ mais dans ce cas l'implication possible du support S-CNT en catalyse n'a pas été étudié ; alors que les matériaux carbonés dopés au soufre se sont avérés actifs pour cette réaction ($K_{app} = 0,32 \text{ min}^{-1}$).¹⁵ La même remarque peut être faite pour les catalyseurs au palladium supportés sur des matériaux carbonés dopés à l'azote. Une activité élevée est mesurée (TOF = $29,5 \text{ min}^{-1}$, $K_{app} = 0,38 \text{ min}^{-1}$),³³ mais l'implication directe du support, actif pour cette réaction,¹³ n'a pas été discutée.

Dans ce chapitre, nous discuterons du rôle du matériau carboné pour la réduction du 4-NP sur des catalyseurs CNTs et Pd/CNT. Quatre matériaux ont été préparés et caractérisés : des CNTs non dopés (CNT), des CNTs oxydés (O-CNT), des CNTs dopés à l'azote (N-CNT) et des CNTs dopés au soufre (S-CNT). Nous étudierons l'influence du matériau carboné sur l'adsorption et la réduction du 4-NP dans l'eau, en utilisant $NaBH_4$ comme source d'hydrogène. Les performances des catalyseurs Pd/CNT, Pd/O-CNT, Pd/N-CNT et Pd/S-CNT seront évaluées dans des conditions similaires. Enfin, ces mêmes catalyseurs seront utilisés pour la réduction du 4-NP sous pression d'hydrogène.

Tableau 2 : Études représentatives sur la réduction catalytique du 4-NP sur des catalyseurs au palladium supportés par du carbone.

Catalyseur	d _{PdNP} (nm)	Résultats et références des conditions catalytiques							
		Réducteur	NaBH ₄ /4-NP	Solvant	T (°C)	P (bar)	Activité ^{a)}	K _{app} (min ⁻¹)	Ref.
Pd/CNT	2	NaBH ₄	50	H ₂ O	t.a.	1	3.10 ⁻⁵	0,05	22
8.1%Pd/CNT-GO	17,2	NaBH ₄	86	H ₂ O	t.a.	1	5.10 ^{-5e)}	-	30
1.33%Pd/CNT-GO	4	NaBH ₄	3	H ₂ O	t.a.	1	1,1.10 ⁻⁵	-	31
22.4%Pd/r-GO	3-13	NaBH ₄	200	H ₂ O	t.a.	1	823.10 ⁻⁵	1,00	35
30%Pd/PiHP-CNT^{b)}	2.7	NaBH ₄	8	H ₂ O	t.a.	1	131.10 ⁻⁵	-	24
Pd/CNT	~12	NaBH ₄	1000	H ₂ O	t.a.	1	-	0,06	26
Pd/O-CNT	~4	NaBH ₄	1000	H ₂ O	t.a.	1	-	0,10	
1.7%Pd/f-CNT^{d)}	1,5	NaBH ₄	1000	H ₂ O	t.a.	1	17.10 ⁻⁵	0,63	
Pd/O-CNT	2,3	NaBH ₄	50	H ₂ O	t.a.	1	0,34.10 ⁻⁵	0,31	27
10.8%Pd-PdO/O-CNT	3,9	NaBH ₄	100	H ₂ O	t.a.	1	2800.10 ⁻⁵	-	28
9.5%Pd-PdO/O-CNT	3,5	NaBH ₄	100	H ₂ O	t.a.	1	6720.10 ⁻⁵	1,00	29
Pd/PPy-CNT^{c)}	7,8	NaBH ₄	>>1	H ₂ O	t.a.	1	60.10 ⁻⁵	0,19	25
1.32%Pd/CNT-N-C	-	NaBH ₄	40	H ₂ O	t.a.	1	12.10 ⁻⁵	-	32
0.32%Pd/N-CT^{f)}	2,3	NaBH ₄	100	H ₂ O	t.a.	1	5,4.10 ⁻⁵	-	33
0.52%Pd/N-CNS^{g)}	1,5	NaBH ₄	333	H ₂ O	t.a.	1	-	0,44	36
9.8%Pd/S-CNT	2,2	NaBH ₄	50	H ₂ O	t.a.	1	60.10 ⁻⁵	0,38	23
<i>1.6%Pd/CNT</i>	<i>2,2</i>	<i>NaBH₄</i>		<i>H₂O</i>	<i>25</i>	<i>1</i>	<i>1,0.10⁻⁵</i>	<i>0,15</i>	<i>Cette étude</i>
<i>2.0%Pd/O-CNT</i>	<i>2,2</i>	<i>NaBH₄</i>		<i>H₂O</i>	<i>25</i>	<i>1</i>	<i>4,5.10⁻⁵</i>	<i>0,85</i>	<i>Cette étude</i>
<i>1.8% Pd/N-CNT</i>	<i>2,1</i>	<i>NaBH₄</i>		<i>H₂O</i>	<i>25</i>	<i>1</i>	<i>3,1.10⁻⁵</i>	<i>0,33</i>	<i>Cette étude</i>
<i>1.8% Pd/S-CNT</i>	<i>1,8</i>	<i>NaBH₄</i>		<i>H₂O</i>	<i>25</i>	<i>1</i>	<i>2,7.10⁻⁵</i>	<i>0,32</i>	<i>Cette étude</i>
0.02%Pd/N,O-CNT-GO^{h)}	5,0	H ₂	-	EtOH	t.a.	10	0,3.10 ⁻⁵	-	34
2.3%Pd/Cⁱ⁾	3,4	H ₂	-	EtOH	t.a.	1	2,1.10 ⁻⁵	-	37
<i>1.6%Pd/CNT</i>	<i>2,2</i>	<i>H₂</i>	<i>-</i>	<i>EtOH</i>	<i>30</i>	<i>10</i>	<i>0,9.10⁻⁵</i>	<i>-</i>	<i>Cette étude</i>
<i>2.0%Pd/O-CNT</i>	<i>2,2</i>	<i>H₂</i>	<i>-</i>	<i>EtOH</i>	<i>30</i>	<i>10</i>	<i>2,4.10⁻⁵</i>	<i>-</i>	<i>Cette étude</i>
<i>1.8% Pd/N-CNT</i>	<i>2,1</i>	<i>H₂</i>	<i>-</i>	<i>EtOH</i>	<i>30</i>	<i>10</i>	<i>2,4.10⁻⁵</i>	<i>-</i>	<i>Cette étude</i>
<i>1.8% Pd/S-CNT</i>	<i>1,8</i>	<i>H₂</i>	<i>-</i>	<i>EtOH</i>	<i>30</i>	<i>10</i>	<i>1,2.10⁻⁵</i>	<i>-</i>	<i>Cette étude</i>

(a) L'activité est donnée en mol_{4-NP}.mg_{cat}⁻¹.h⁻¹. (b) Interactions non covalentes entre Pd et CNT assistées par des polymères hyperbranchés (PiHP). (c) PPy-CNT = CNT avec matrice polypyrrole. (d) f-CNT = CNT fonctionnalisés avec des groupes hydroxyles phénoliques (4,4 -OH.nm⁻²). (e) La quantité totale de Pd a été utilisée pour calculer le TOF. (f) N-CT = microtubes de carbone dopés à l'azote. (g) N-CNS = nanosphères de carbone dopées N. (h) oxyde de graphène/CNT dopés à l'azote obtenus par broyage mécanique d'oxyde de graphène (GO) et de CNT dopés à l'azote traités à l'oxygène (N,O-CNT). (i) C = support de carbone micro/mésoporeux.

2. Résultats et discussion

2.1 Caractérisation des matériaux carbonés

Les quatre types de CNTs ont été produits par CVD catalytique en utilisant soit de l'éthylène comme source de carbone (CNT), de l'acétonitrile comme source de C/N (N-CNT) ou un mélange éthylène/thiophène pour les S-CNT. Les O-CNT ont été produits par oxydation des CNTs à l'acide nitrique. L'introduction d'azote ou de soufre induit une diminution significative du rendement de la réaction (**Tableau 3**) ; probablement en raison de la plus faible solubilité du carbone dans le nitrure ou le sulfure de métal.³⁹ La teneur en azote et en soufre de chaque échantillon a été déterminée par des analyses élémentaires (**Tableau 3**). Comme prévu, les échantillons CNT et O-CNT ne contiennent ni azote ni soufre. Le pourcentage d'azote dans l'échantillon N-CNT est de 2,95 % et la teneur en soufre dans les S-CNT de 4,9 %. L'échantillon CNT contient 94,6 % de carbone. Les 5,4 % restants sont liés à quelques groupes d'oxygène de surface et principalement à des particules de catalyseur encapsulées. Des analyses thermogravimétriques effectuées sous air montrent des résidus de catalyseur de 5,1 % (CNT), 1,3 % (O-CNT), 7,4 % (N-CNT) et 5,5 % (S-CNT). Ces résidus de catalyseur (nanoparticules de FeCo, images MET **Fig. 1**), qui ont résisté à la procédure de purification (reflux H₂SO₄, et HNO₃ pour les O-CNT) ne devraient pas être accessibles au réactif pour la catalyse.

Tableau 3 : Rendement et propriétés chimiques, texturales et des cristallites des CNTs produits.

Echan- tillon	Rendement (gc.g_{cat}⁻¹)	C (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)	d_{ext} (nm)	S_{BET} (m².g⁻¹)	d₀₀₂ (nm)
CNT	12	94,6	-	-	12	151	0,344
O-CNT	-	90,4	-	-	12	220	0,341
N-CNT	1,1	92,3	2,95	-	18	182	0,344
S-CNT	3,6	94,5	-	4,9	19	90	0,342

Les images MET de l'échantillon CNT ont montré la présence de CNTs multi-parois très régulières avec un diamètre externe moyen d'environ 12 nm (**Fig. 2a-b**). Le traitement par HNO₃ afin de produire les O-CNT provoque des dommages de surface (**Fig. 2d**, et flèche sur **Fig. 3a**) et l'ouverture des CNTs (flèches sur **Fig. 3b**). Les N-CNT présentent une structure classique de type « bambou » résultant du dopage à l'azote, avec des diamètres externes d'environ 18 nm (**Fig. 2e-f**). Il a été montré que l'azote est préférentiellement incorporé à l'intérieur des arches transversales courbées dans la structure des N-CNT (flèches sur la **Fig. 3c**), alors que les arches courbées présentent une concentration en azote relativement faible.⁴⁰ Les S-CNT ($d_{\text{ext}} = 19$ nm) présentent une structure différente associant des segments bulbeux (flèche blanche sur la **Fig. 2h**) et quelques arches transversales (flèches sur **Fig. 3d**).

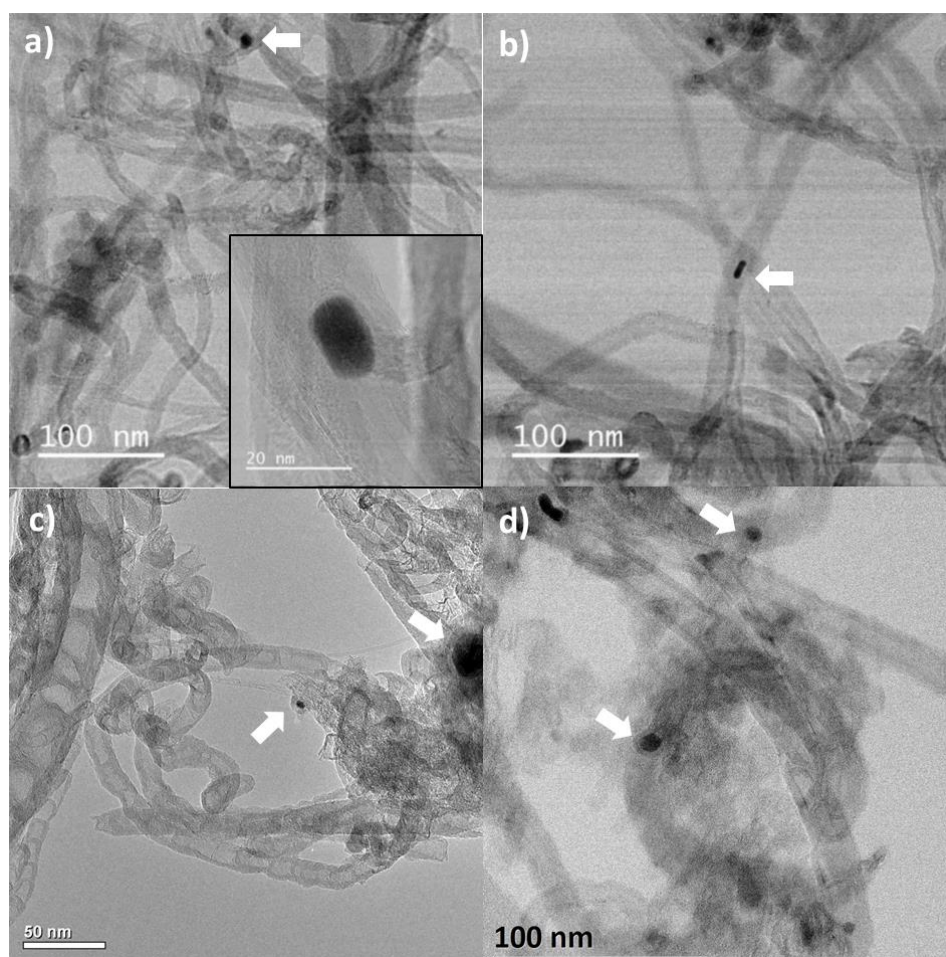


Figure 1 : Images MET de résidus de catalyseur encapsulés dans les CNTs : (a) CNT ; (b) O-CNT ; (c) N-CNT et (d) S-CNT.

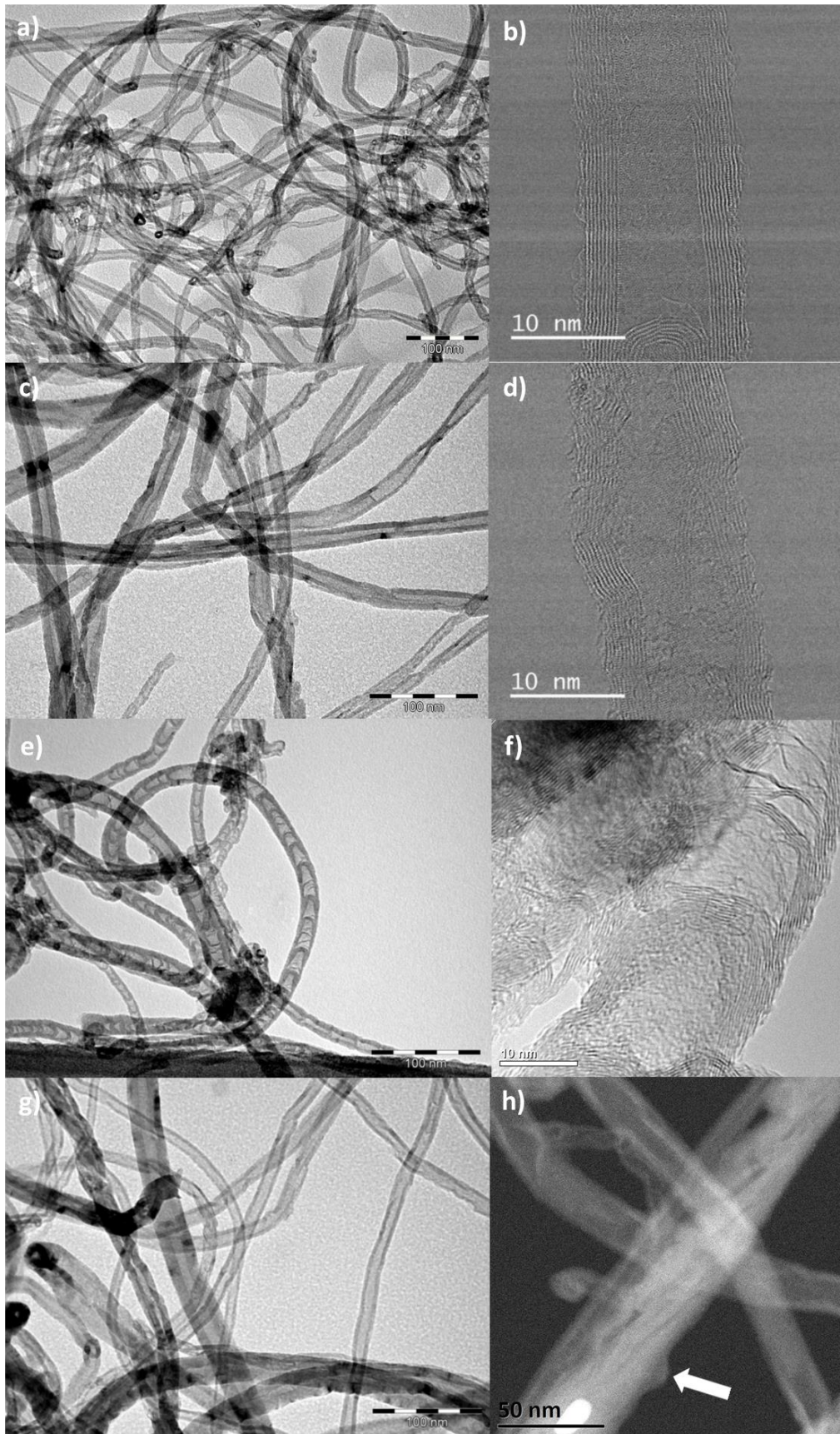


Figure 2 : Images MET et HRMET des CNT (barre d'échelle 100 et 10 nm) (a-b); O-CNT (barre d'échelle 100 et 10 nm) (c-d); N-CNT (barre d'échelle 100 et 10 nm) (e-f); et (g-h) images MET/STEM (barre d'échelle 100 et 50 nm) de S-CNT.

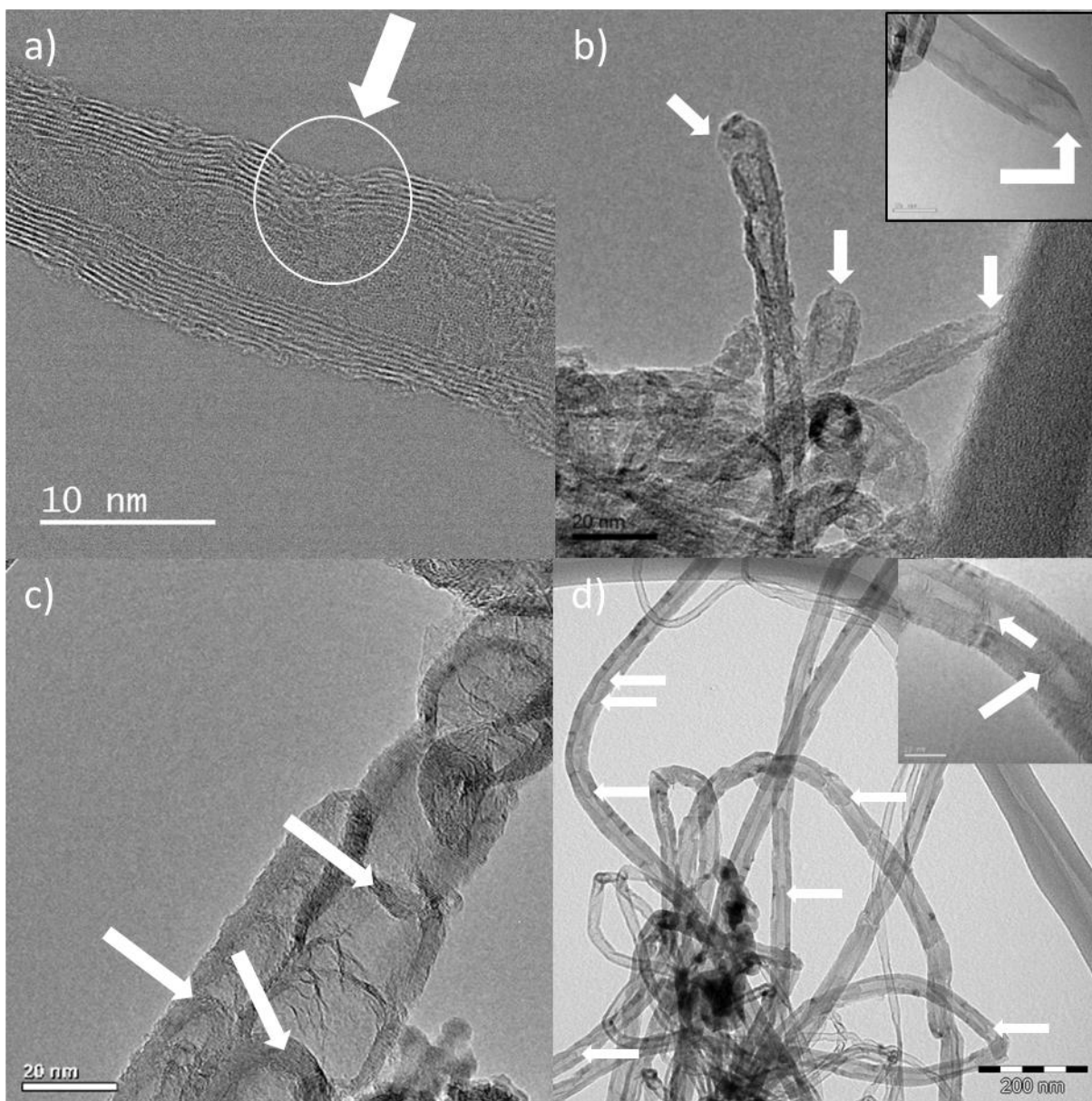


Figure 3 : Images MET illustrant les caractéristiques structurales des CNT dopés : (a) dommages de surface dus au traitement HNO_3 sur les O-CNT ; (b) ouverture des CNTs due au traitement HNO_3 sur O-CNT ; (c) arches sur N-CNT ; et (d) arches sur S-CNT.

Les propriétés texturales des CNTs ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption/désorption de N_2 . Ces matériaux carbonés présentent des volumes poreux de 2,6 (CNT), 1,2 (O-CNT), 2,7 (N-CNT) et 1,1 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (S-CNT) et sont majoritairement mésoporeux. La surface la plus faible a été mesurée pour les S-CNT ($90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), alors que la plus élevée a été obtenue pour les O-CNT ($220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le traitement à l'acide nitrique entraîne une augmentation de la S_{BET} , associée à une ouverture des extrémités des tubes. Les distances inter-feuillet d_{002} ont été déterminées par DRX et sont données dans le **Tableau 3**. Les diffractogrammes correspondants sont

donnés sur la **Figure 4**. La d_{002} la plus élevée (0,335 nm pour le graphite), a été observé pour l'échantillon N-CNT.

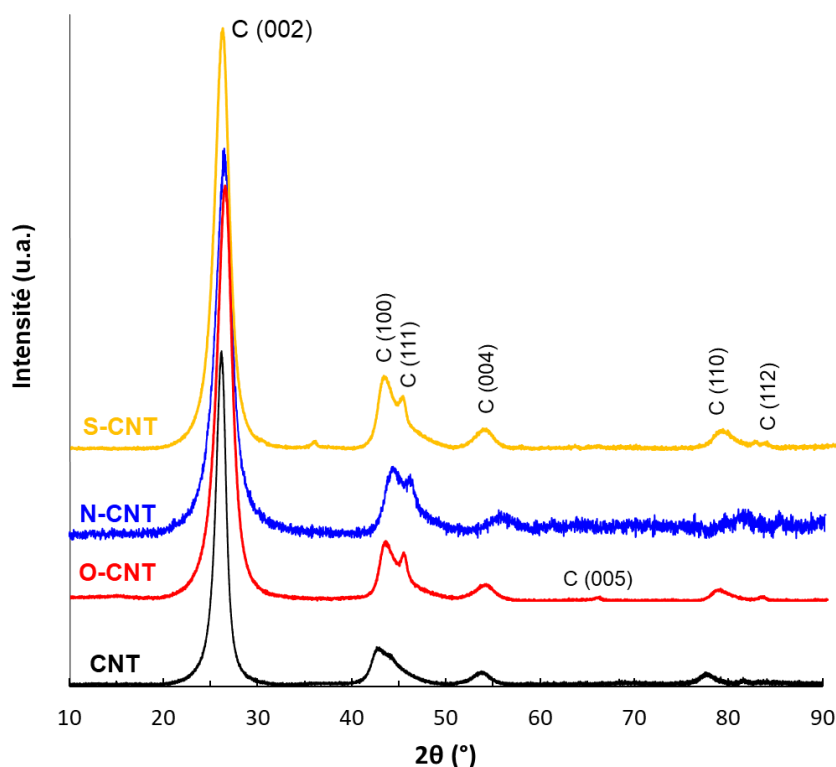


Figure 4 : Diagrammes DRX des CNTs synthétisés.

Des analyses Raman (rapport I_D/I_G qui fournit un paramètre qui peut être utilisé pour quantifier le désordre.) et XPS (largeur à mi-hauteur, FWHM, du pic C $1s$) ont également été réalisées pour évaluer l'ordre structural des CNTs (**Tableau 4**). Les résultats obtenus ont confirmé les données DRX, c'est-à-dire un ordre inférieur pour l'échantillon N-CNT.

Tableau 4 : Analyses Raman et XPS des échantillons de CNT.

Supports	Analyse Raman	Analyse XPS – pic C $1s$
	I_D/I_G	FWHM (eV)
CNT	0,87	0,72
O-CNT	1,01	0,72
N-CNT	1,02	0,77
S-CNT	0,90	0,72

La chimie de surface des échantillons a également été sondée par XPS car elle peut affecter les propriétés catalytiques de ces matériaux. Ainsi, en comparant les performances catalytiques de catalyseurs CNT, N-CNT et S-CNT pour la réduction du 4-NP avec NaBH_4 , Freire et *coll.* ont montré que les CNT sont presque inactifs ($K_{app} = 0,008 \text{ min}^{-1}$), tandis que les N-CNT ($K_{app} = 0,170 \text{ min}^{-1}$) et les S-CNT ($K_{app} = 0,202 \text{ min}^{-1}$) montrent une activité supérieure.¹⁹ Dans l'étude de Freire, les groupes contenant l'azote sont de type pyridinique, pyrrolique, N-oxyde et quaternaire ; et les groupes contenant le soufre sont principalement de type thiophène (structure C-S-C aromatique thiophénique). Bien que la nature exacte des sites actifs dans de tels systèmes ne soit pas encore clairement identifiée, certains travaux ont démontré l'importance des groupes N pyridiniques⁴¹ et graphitiques (quaternaire)¹⁴ dans les N-CNT et des groupes thiophéniques ou sulfoxydes dans les S-CNT.¹⁵ De plus, la présence de groupement hydrophile à la surface des CNTs permet d'améliorer leur dispersion dans l'eau, ce qui est important pour la réaction catalytique.¹⁷

Les spectres XPS haute résolution dans les régions O 1s, N 1s et S 2p pour les échantillons O-CNT, N-CNT et S-CNT, respectivement, sont représentés sur la **Figure 5**. Les analyses XPS pour l'échantillon CNT ont montré des pourcentages atomiques de 99,2 (C) et 0,8 (O). Pour les O-CNT, les pourcentages atomiques sont de 94,3 (C) et de 5,7 (O), conformément à l'oxydation de surface des CNTs. Dans l'analyse du spectre O 1s (**Fig. 5a**), le pic le plus intense situé à 531,9 eV peut être attribué aux espèces oxygénées dans les groupes carboxyliques (C=O), tandis que d'autres pics font référence à la présence de liaisons C-OH (533,5 eV) et d'eau résiduelle (536,1 eV).⁴²

Les N-CNT présentent des pourcentages atomiques de 96,7 (C), 1,7 (N) et 1,7 (O). La déconvolution du pic de l'azote (**Fig. 5b**) indique la présence de 29 % de N pyridinique (397,5 eV), 31 % de N pyrrolique (399,9 eV), 12 % de N graphitique (N quaternaire, 401,6 eV) et 28 % de N oxydes (404,1 eV).^{43,44}

Pour l'échantillon S-CNT, les pourcentages atomiques sont de 95,6 (C), 1,3 (S) et 2,8 (O) ; et la déconvolution du pic du soufre (**Fig. 5c**) indique la présence de 7 % de groupe de type thiol (162,3 eV), 65 % de groupe de type thiophénique (163,4 eV), 5 % de groupe de type thioéther (164,7 eV) et 22,88 % de sulfate et/ou sulfonate (167,7 eV).^{45,46}

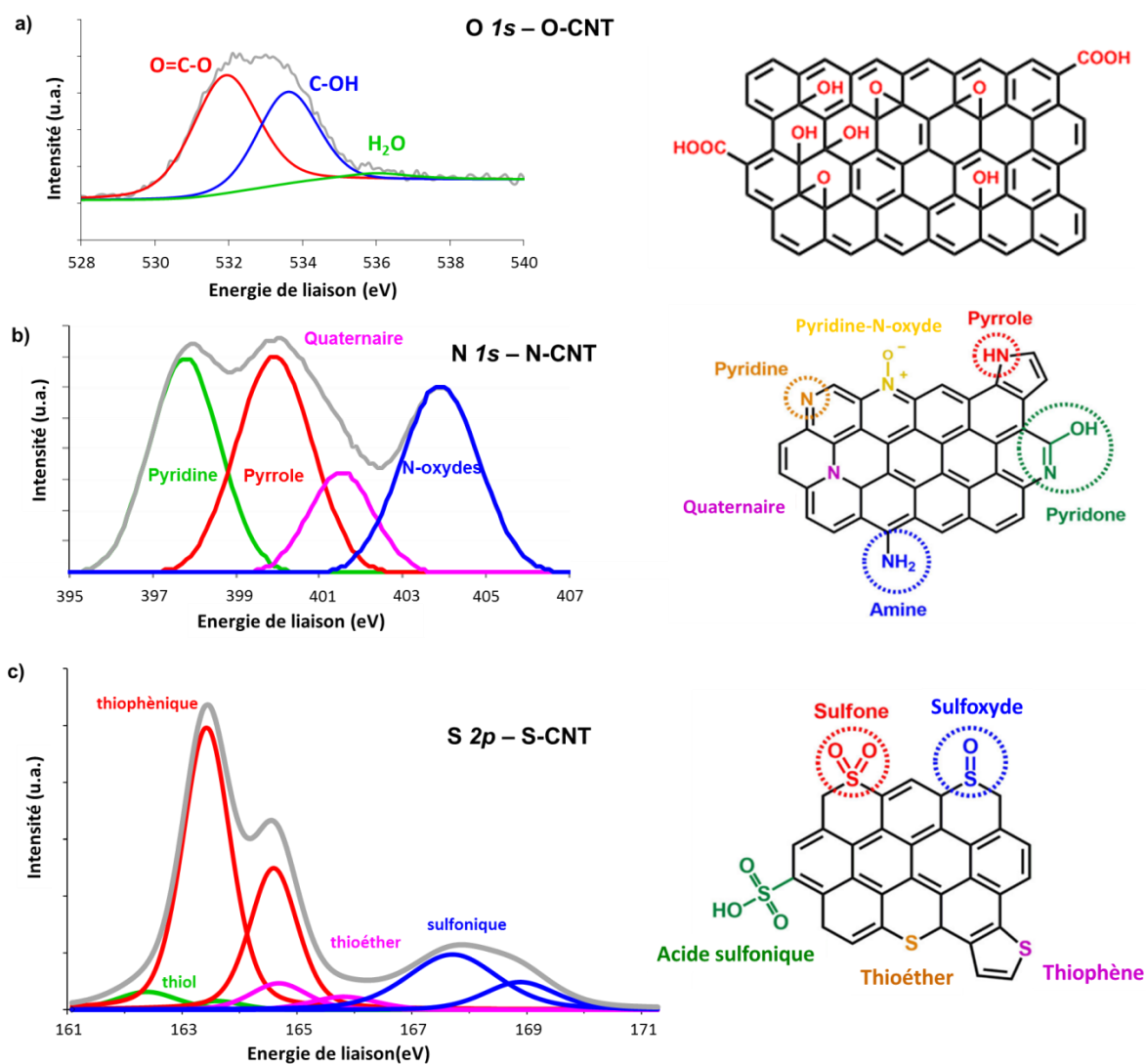


Figure 5 : Spectres XPS haute résolution de la région : (a) O 1s pour les O-CNT; (b) N 1s pour les N-CNT ; et (c) S 2p pour les S-CNT.

2.2 Caractérisation des catalyseurs Pd/CNT

Nous avons étudié l'utilisation de ces CNTs comme support de catalyseurs au palladium. Une série de catalyseurs au Pd à 2 % massique (charge théorique) a été préparée par imprégnation humide à partir de Pd(NO₃)₂.2H₂O. Les images TEM et HAADF-STEM sont présentées sur la **Figure 6**, et la distribution de taille basée sur le nombre total de particules et le nombre total d'atomes est présentée sur la **Figure 7**.⁴⁷

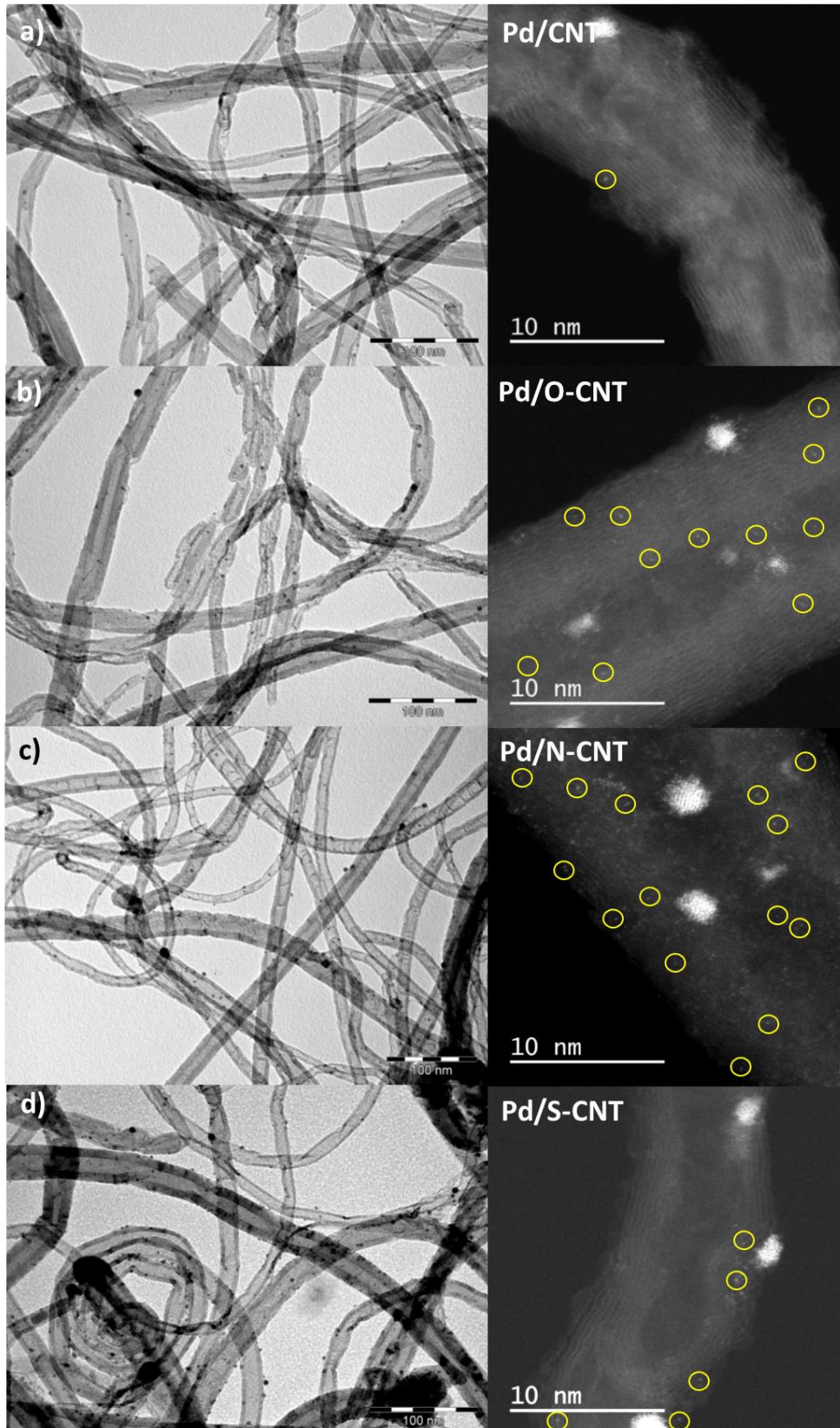


Figure 6 : Images MET et HRMET (barres d'échelle = 100 et 10 nm) des catalyseurs : (a) Pd/CNT ; (b) Pd/O-CNT; (c) Pd/N-CNT; et (d) Pd/S-CNT.

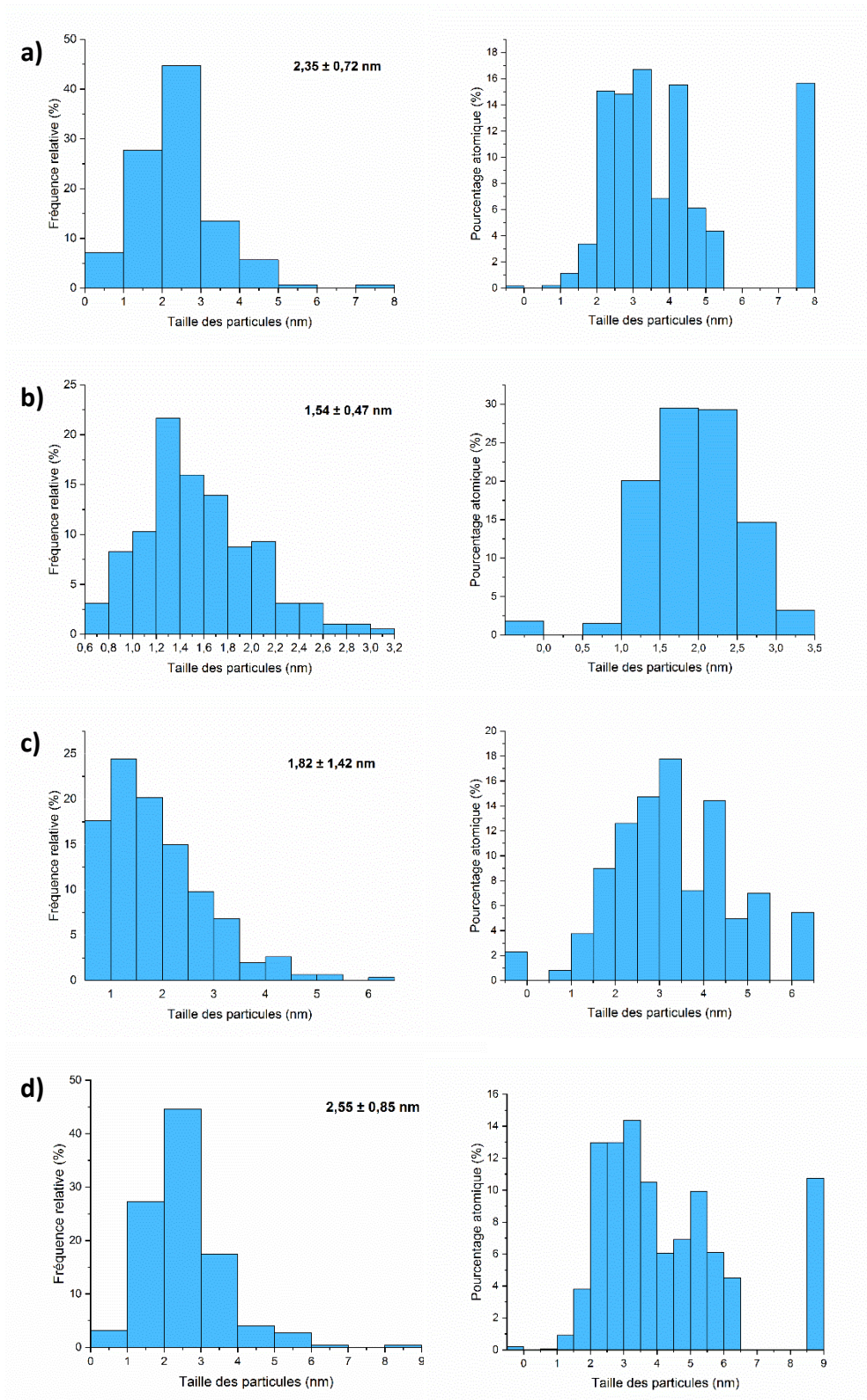


Figure 7 : Distribution de taille de particules (à partir des images HAADF-STEM) basée sur le nombre total de particules (à gauche) et sur le nombre total d'atomes (à droite) dans les catalyseurs : (a) Pd/CNT ; (b) Pd/O-CNT ; (c) Pd/N-CNT ; et (d) Pd/S-CNT. La distribution de taille rapportée en pourcentage atomique de Pd (sur la base des atomes totaux) dans chaque plage de taille a été obtenue en calculant le nombre d'atomes (N) dans chaque nanoparticule en supposant une forme sphérique à l'aide d'une équation décrite dans la réf. [47].

La taille moyenne des particules de Pd (1,5-2,6 nm) varie selon la nature du support dans l'ordre suivant : Pd/O-CNT (1,5 nm) < Pd/N-CNT (1,9 nm) < Pd/CNT (2,4 nm) < Pd/S-CNT (2,6 nm). Des analyses HAADF-STEM ont été effectuées pour vérifier la présence éventuelle d'atomes isolés de Pd (Pd_{SA}) sur ces quatre catalyseurs.⁴⁸ Comme prévu, du fait de l'absence d'un nombre suffisant de sites d'ancrage,⁴⁹ très peu de Pd_{SA} ont été observés sur les catalyseurs Pd/CNT (**Fig. 6a**) et l'oxydation à l'acide nitrique des CNTs permet de stabiliser des Pd_{SA} sur O-CNT (**Fig. 6b**). Le dopage au soufre permet également la stabilisation de Pd_{SA} (**Fig. 6d**), et le dopage le plus efficace pour stabiliser les Pd_{SA} est, en accord avec la littérature,⁵⁰ le dopage à l'azote (**Fig. 6c**). Le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} , qui est un rapport en nombre, mesuré à partir des analyses HAADF-STEM est de : 1,2 (Pd/CNT), 3,1 (Pd/O-CNT), 10,5 (Pd/N-CNT) et 2 (Pd/S-CNT). Comme attendu,⁴⁹ l'incorporation d'hétéroéléments tels que l'oxygène, l'azote ou le soufre dans le réseau graphitique améliore l'ancrage des Pd_{SA} . Pour ces CNTs dopés, différents sites d'adsorption sont disponibles, qui présentent une affinité différente pour les Pd_{SA} . Des analyses DRX ont également été effectuées (**Fig. 8**). Le seul catalyseur présentant un pic de diffraction du Pd (111) qui peut être utilisé pour calculer une taille de particule est le Pd/CNT (5,7 nm). Ceci doit être lié à la présence de quelques grosses particules dans le cas de ce catalyseur. Pour le reste, un chargement métallique relativement faible (≤ 2 % en poids) et une petite taille de particules devraient expliquer l'absence quasi totale de pics de diffraction pour le Pd.

En ce qui concerne la localisation des particules de Pd (greffage exoédrique vs endoédrique), la nature du support ainsi que la procédure d'imprégnation devraient favoriser le greffage exoédrique des particules sur CNT, N-CNT et S-CNT. Pour ces supports, l'absence de traitement oxydant à l'acide nitrique permettant l'ouverture des CNTs s'oppose au greffage endohédrique des particules métalliques. De plus, S-CNT et N-CNT présentant des arches transversales (absence de cavité interne ouverte) cela exclut également tout greffage endohédrique. Pour Pd/O-CNT, environ 65 % des Pd_{NP} étaient confinées dans la cavité interne des O-CNT.⁵¹

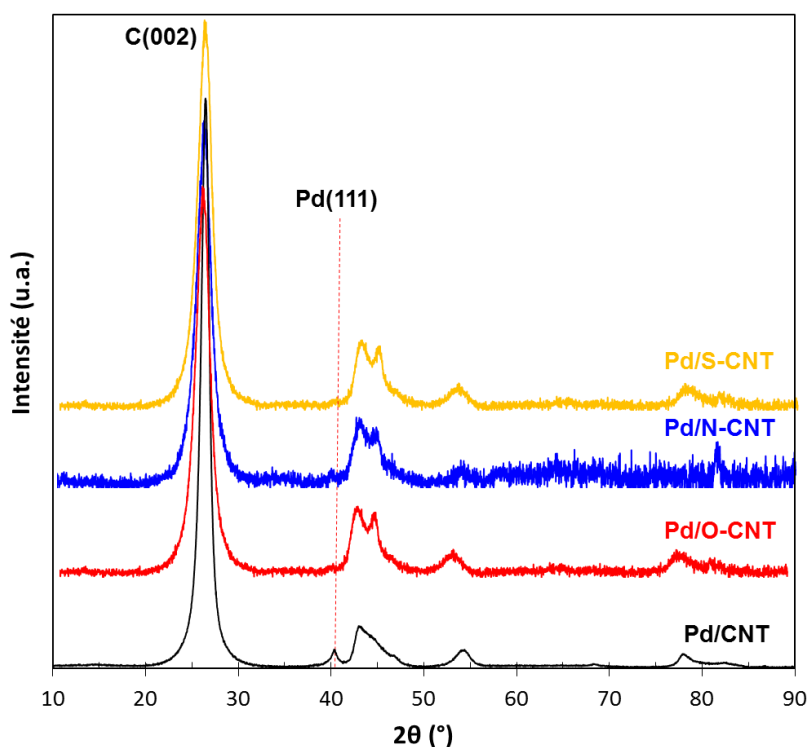


Figure 8 : Diagrammes DRX des catalyseurs Pd/CNT.

Les analyses ICP ont montré que la charge réelle en Pd est de 1,6 % (Pd/CNT), 2,04 % (Pd/O-CNT), 1,81 % (Pd/N-CNT) et 1,82 % (Pd/S-CNT) ; démontrant que l'introduction d'hétéroatomes (O, N ou S) dans la structure des CNTs entraîne des chargements métalliques et une dispersion plus élevée par rapport à l'échantillon préparé sur les CNTs non dopé, même pour des CNTs de faible surface tels que les S-CNT.

Outre la dispersion métallique, le dopage des CNTs peut également modifier la densité électronique sur les particules de Pd *via* le transfert de charge. L'énergie de liaison plus élevée rapportée pour le Pd⁽⁰⁾ lorsqu'il est supporté sur des matériaux carbonés dopés O,⁵² dopés N⁵³ ou dopés S⁵⁴ peut être attribuée à l'interaction métal-support, suggérant un transfert d'électrons des particules de Pd vers le support, qui conduit à un déficit d'électrons sur les Pd_{NP}. Des analyses XPS ont été réalisées sur les quatre catalyseurs Pd/CNT pour explorer l'état d'oxydation du Pd et le transfert de charge. La **Figure 9a** résume les données obtenues pour les quatre catalyseurs (voir le **Tableau 5** pour l'ensemble des données et la **Figure 10** pour les spectres). Les spectres XPS déconvolués pour les pics Pd *3d* présentent deux paires de doublets, attribués respectivement à du Pd⁽⁰⁾ et du Pd_{ox} (Pd²⁺). Le dopage hétéro-atomique contribue à :

- a) Augmenter le transfert de charge du Pd vers le support ;
- b) Diminuer le rapport Pd⁽⁰⁾/Pd_{ox}.

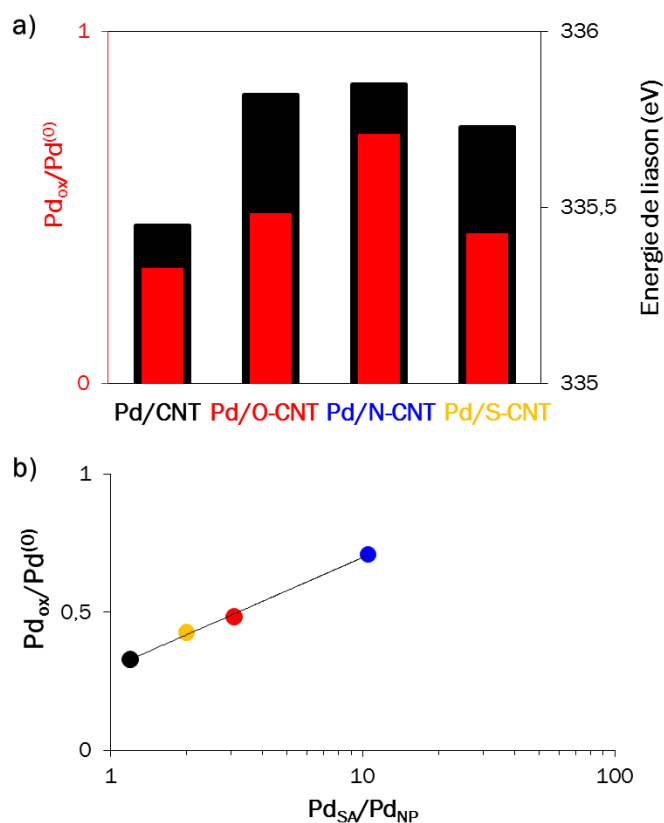


Figure 9 : (a) Rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ et énergie de liaison des espèces $Pd^{(0)}$ dans les catalyseurs Pd/CNT, Pd/O-CNT, Pd/N-CNT et Pd/S-CNT. (b) Corrélation entre le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ et le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} .

Le transfert de charge augmente dans l'ordre Pd/N-CNT > Pd/O-CNT > Pd/S-CNT > Pd/CNT, et le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ suit la même tendance. La redistribution de charge observée pour les N-CNT pourrait être attribuée aux groupes pyridiniques de surface.⁵⁵ La variation du rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ pourrait être associée à la présence en proportion différente de Pd_{SA} en plus des Pd_{NP} .^{49,56} En effet, les Pd_{SA} sont particulièrement sensibles au transfert de charge. Ainsi, le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} le plus élevé mesuré pour l'échantillon Pd/N-CNT pourrait expliquer le fait que ce catalyseur est aussi celui qui présente le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ le plus élevé et le transfert de charge le plus fort, puisque les SAs sont plus sensibles au transfert de charge que les NPs métalliques. La bonne corrélation obtenue entre le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ mesuré par XPS et le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} mesuré par microscopie est présentée sur la **Figure 9b**.

Tableau 5 : Analyses XPS des catalyseurs Pd/CNT

Echantillon	Nom	Energie de liaison (eV)	Pic	Pd ⁽⁰⁾ /Pd _{ox}
Pd/CNT	Pd 3d _{5/2}	335,45	Pd ⁽⁰⁾	3,05
	Pd 3d _{3/2}	340,69	Pd ⁽⁰⁾	
	Pd 3d _{5/2}	337,44	Pd _{ox}	
Pd/O-CNT	Pd 3d _{3/2}	342,44	Pd _{ox}	2,07
	Pd 3d _{5/2}	335,82	Pd ⁽⁰⁾	
	Pd 3d _{3/2}	341,04	Pd ⁽⁰⁾	
Pd/N-CNT	Pd 3d _{5/2}	337,92	Pd _{ox}	1,41
	Pd 3d _{3/2}	342,92	Pd _{ox}	
	Pd 3d _{5/2}	335,85	Pd ⁽⁰⁾	
Pd/S-CNT	Pd 3d _{3/2}	342,58	Pd _{ox}	2,34
	Pd 3d _{5/2}	335,73	Pd ⁽⁰⁾	
	Pd 3d _{3/2}	340,96	Pd ⁽⁰⁾	
	Pd 3d _{5/2}	337,77	Pd _{ox}	
	Pd 3d _{3/2}	342,77	Pd _{ox}	

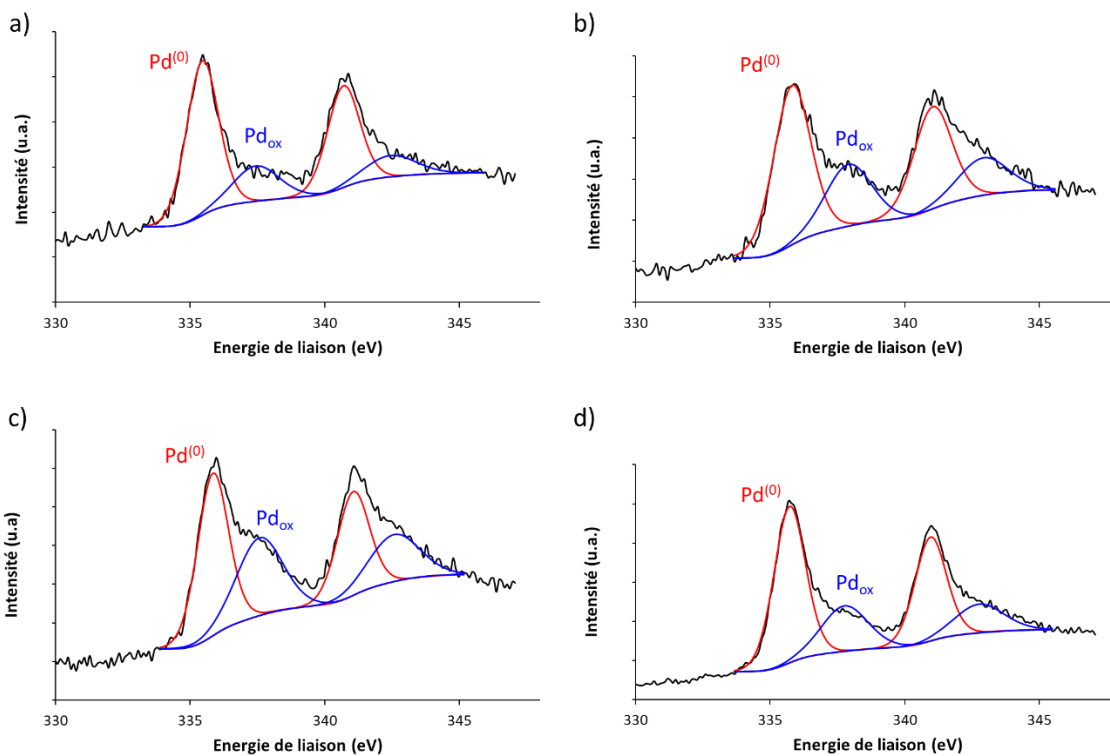


Figure 10 : Spectres XPS haute résolution du Pd 3d pour : (a) Pd/CNT ; (b) Pd/O-CNT ; (c) Pd/N-CNT ; et (d) Pd/S-CNT.

3. Performances catalytiques

3.1 Réduction du 4-NP avec NaBH₄ sur des catalyseurs CNTs

Les performances catalytiques de l'échantillon CNT et des CNTs dopés ont d'abord été évaluées dans la réduction du 4-NP à 25 °C dans l'eau en présence de NaBH₄ (**Fig. 11** et **Tableau 6**). Compte tenu des capacités d'adsorption des matériaux carbonés, une étude d'adsorption a tout d'abord été menée pour établir son influence éventuelle sur les résultats catalytiques. L'adsorption du 4-NP sur les CNTs a été évaluée en utilisant des conditions de réaction similaires, en l'absence de NaBH₄ et avec ajout de K₂CO₃ afin de générer l'ion 4-nitrophénolate ; et l'adsorption a été suivie par UV-Visible. La **Figure 11** présente la comparaison entre l'absorbance mesurée lors des réactions catalytiques et les expériences d'adsorption pour les différents CNTs.

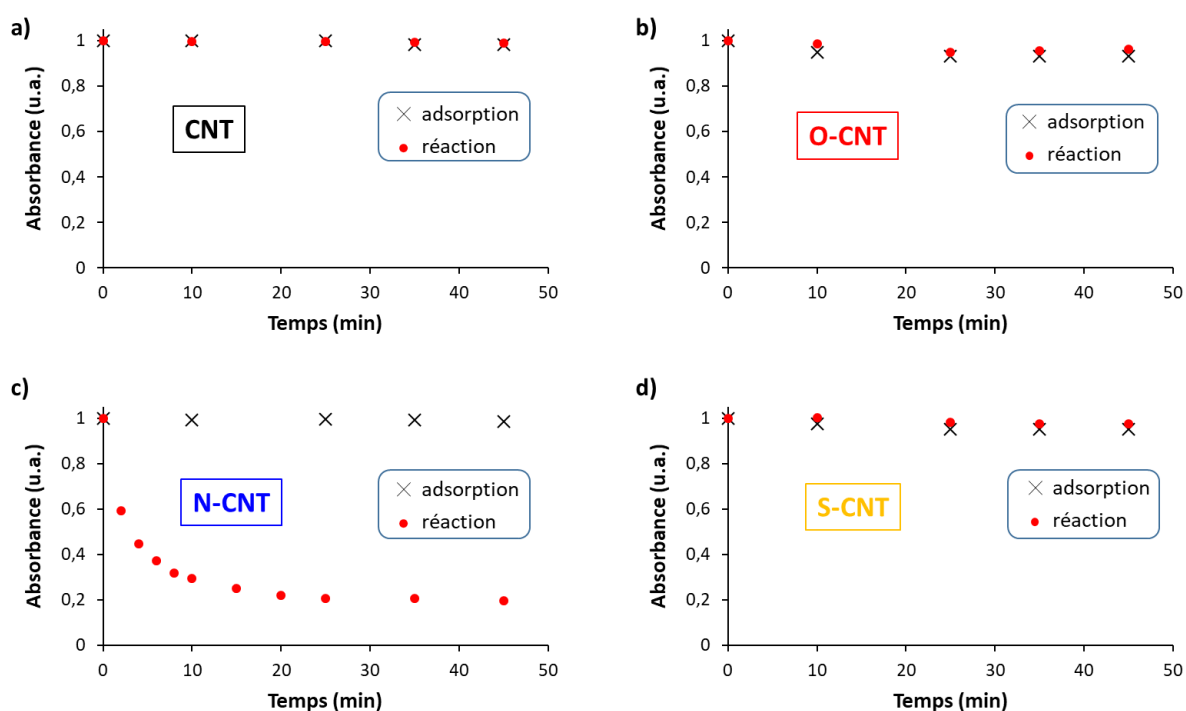


Figure 11 : Absorbance mesurée durant les expériences catalytiques et d'adsorption, pour les CNTs.

On peut voir sur cette figure que les profils d'absorbance mesurés au cours de la réaction et durant les expériences d'adsorption des CNT, O-CNT et S-CNT sont presque identiques, indiquant que ces matériaux ont une activité catalytique négligeable, et la légère diminution d'absorbance observée est due à l'adsorption du 4-NP en surface des CNTs. Pour les N-CNT, l'absorbance due à l'adsorption atteint rapidement un plateau, indiquant que les profils réactionnels

obtenus sont dus à la conversion catalytique du 4-NP en 4-AP. Pour ce catalyseur, le K_{app} calculé est de $0,102 \text{ min}^{-1}$ (**Fig. 12** et **Tableau 6**), en accord raisonnable avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des matériaux carbonés dopés à l'azote et sans métal (**Tableau 1**).

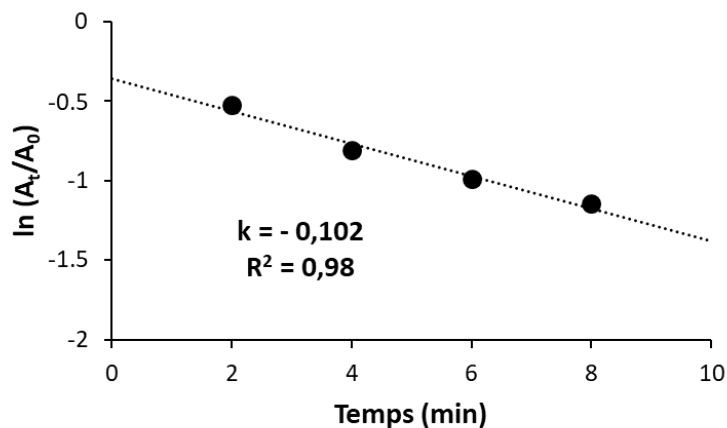


Figure 12 : Cinétique de réaction du catalyseur N-CNT pour la réduction de 4-NP avec NaBH_4 .

Habituellement, K_{app} dépend de la quantité de catalyseur, mais il n'est pas directement lié à l'activité catalytique. L'activité du catalyseur N-CNT est de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{4\text{-NP}} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (**Tableau 6**), ce qui est en accord avec l'activité rapportée pour d'autres matériaux carbonés dopés N (**Tableau 1**). Un mécanisme plausible pour la réduction du 4-NP pourrait être :

- a) L'hydrolyse du NaBH_4 pour former des ions BH_4^- ,⁵⁷ qui donnent ensuite des électrons au catalyseur N-CNT, générant des espèces d'hydrogène actif à la surface des N-CNT ;
- b) L'adsorption des ions 4-nitrophénolate sur les N-CNT et leur réduction par les espèces d'hydrogène actif.

Dans ce mécanisme, le 4-hydroxylaminophénol devrait être un intermédiaire à transformer en 4-aminophénol. Enfin, le 4-AP est désorbé de la surface des N-CNT. Comme il a été rapporté que les N-CNT adsorbent moins de 4-NP que les CNT,⁵⁸ nous pensons que le rôle catalytique des N-CNT devrait être lié à la génération d'espèces H et/ou à la réduction du 4-NP. Parmi les différentes fonctionnalités azotées présentes à la surface des N-CNT, il a été proposé que les groupes azotés quaternaires (graphitiques) contribuent beaucoup plus à l'adsorption du 4-NP et à la réduction catalytique avec NaBH_4 ,⁵⁹ mais aussi avec H_2 .¹⁴ Bien que des matériaux carbonés dopés S ont également été signalés comme actifs pour cette réaction,¹⁵ les S-CNT que nous avons préparés sont totalement inactifs. Une explication du manque de réactivité de nos S-CNT

pourrait être liée à la faible concentration de groupes de surface $-SO_3H$ et $-SO_4$ dans notre matériau, qui étaient principalement présents dans les catalyseurs actifs de graphène dopé S.¹⁵

3.2 Réduction du 4-NP avec $NaBH_4$ sur les catalyseurs Pd/CNT

Nous avons également évalué les performances catalytiques des catalyseurs au palladium (Tableau 6). Les valeurs de K_{app} (Fig. 13) et d'activités mesurées sont comparables à celles rapportées dans la littérature (Tableau 2).

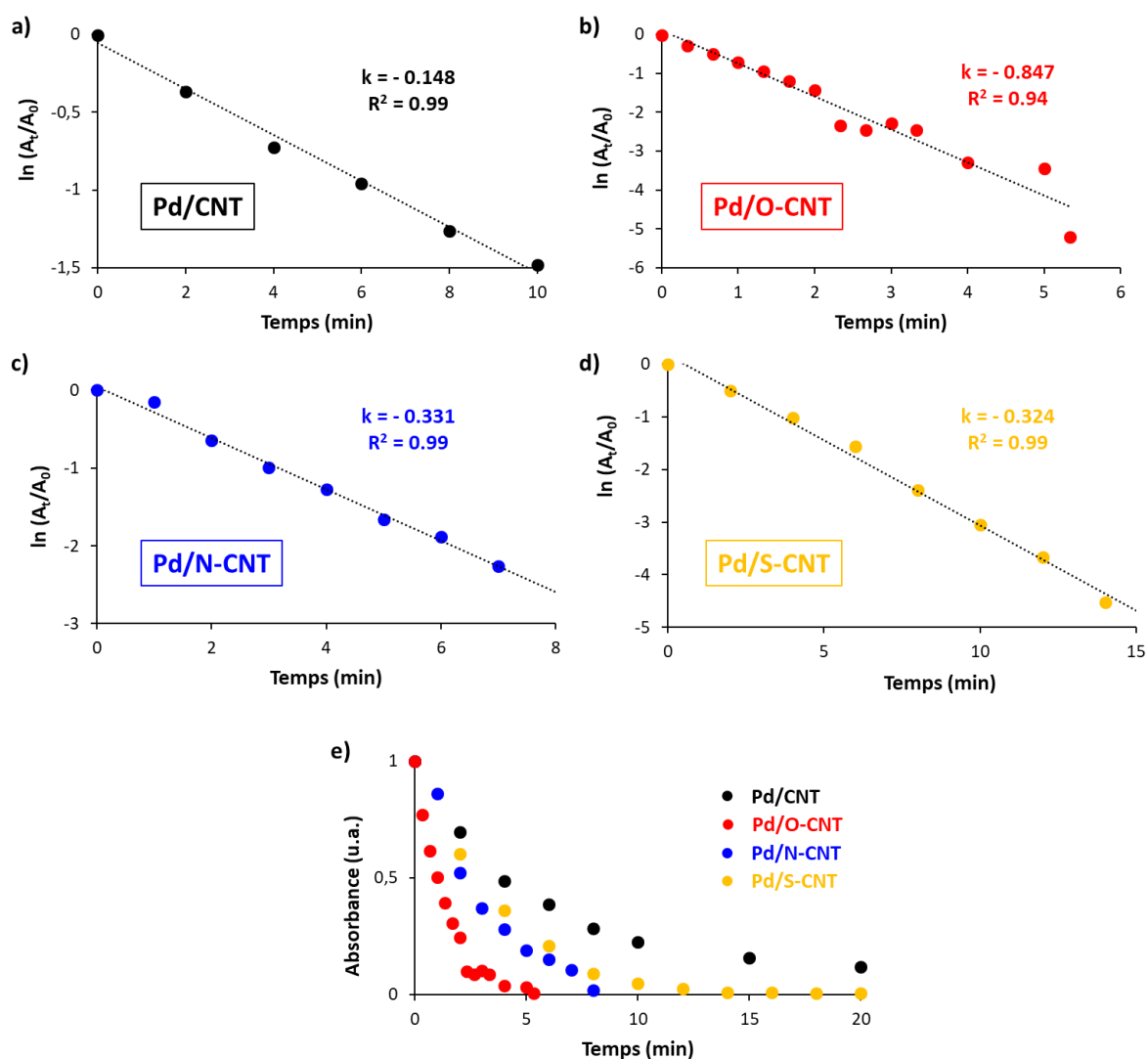


Figure 13 : Cinétique de réaction des catalyseurs Pd/CNT pour la réduction du 4-NP avec $NaBH_4$: (a) Pd/CNT ; (b) Pd/O-CNT; (c) Pd/N-CNT; et (d) Pd/S-CNT. (e) Evolution de l'intensité d'absorption (à 400 nm - 4-nitrophénolate) en fonction du temps pour les quatre catalyseurs.

Un autre paramètre important caractérisant l'efficacité d'un catalyseur est la valeur du TOF, qui corrèle le degré de réaction par unité de temps avec la quantité de métal utilisée lors de la

réaction (Pd_{total} ou $Pd_{surface}$). Les valeurs du TOF calculées à l'isoconversion de 70 % sont également reportées sur le **Tableau 6**. Les performances catalytiques des catalyseurs au Pd supportés suivent l'ordre : Pd/O-CNT > Pd/N-CNT > Pd/S-CNT > Pd/CNT. L'influence de la température et du rapport $NaBH_4/4-NP$ a également été évaluée sur le catalyseur Pd/O-CNT. Comme prévu, le TOF augmente lorsque la température ou le rapport $NaBH_4/4-NP$ augmente (**Tableau 6** et **Fig. 14** pour le rapport $NaBH_4/4-NP$).

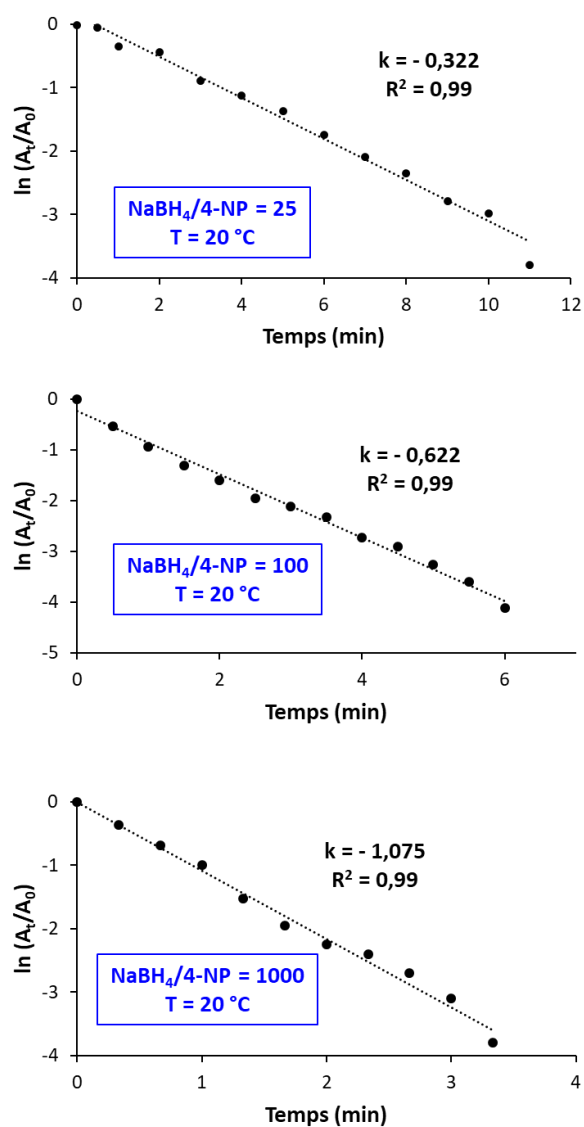


Figure 14 : Cinétique de réaction des catalyseurs Pd/O-CNT pour la réduction du 4-NP avec $NaBH_4$ à 20 °C en fonction du rapport $NaBH_4/4-NP$.

Même si le support N-CNT est le seul à présenter une activité pour cette réaction, le meilleur catalyseur est le Pd/O-CNT. Puisqu'il a été démontré que le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ était un paramètre important pour atteindre une activité élevée pour la réduction du 4-NP (la présence de PdO étant un point clé pour l'amélioration de l'activité catalytique),^{28,29} la relation entre le TOF et le

rapport $\text{Pd}_{\text{ox}}/\text{Pd}^{(0)}$ pour les différents catalyseurs a été étudiée. Aucune corrélation n'a été obtenue entre le TOF et le rapport $\text{Pd}_{\text{ox}}/\text{Pd}^{(0)}$, ni entre le TOF et l'énergie de liaison de l'espèce $\text{Pd}^{(0)}$ (**Fig. 15a-b**), excluant tout effet électronique direct pour toute la série des catalyseurs. De plus, aucune corrélation n'a été obtenue entre le TOF et la dispersion, ou entre le TOF et le rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ (**Fig. 15c-d**). Compte tenu de la petite taille des Pd_{NP} et de leur uniformité dans les quatre échantillons, il semble improbable qu'une activité dépendante des facettes du Pd soit à l'origine des résultats obtenus. Il est clair que sur la **Figure 15**, les points correspondant au Pd/O-CNT se situent systématiquement bien au-dessus des autres. Le fait qu'une quantité importante de Pd_{NP} dans l'échantillon Pd/O-CNT soit confinée pourrait, au moins en partie, être responsable de la forte activité de ce catalyseur.

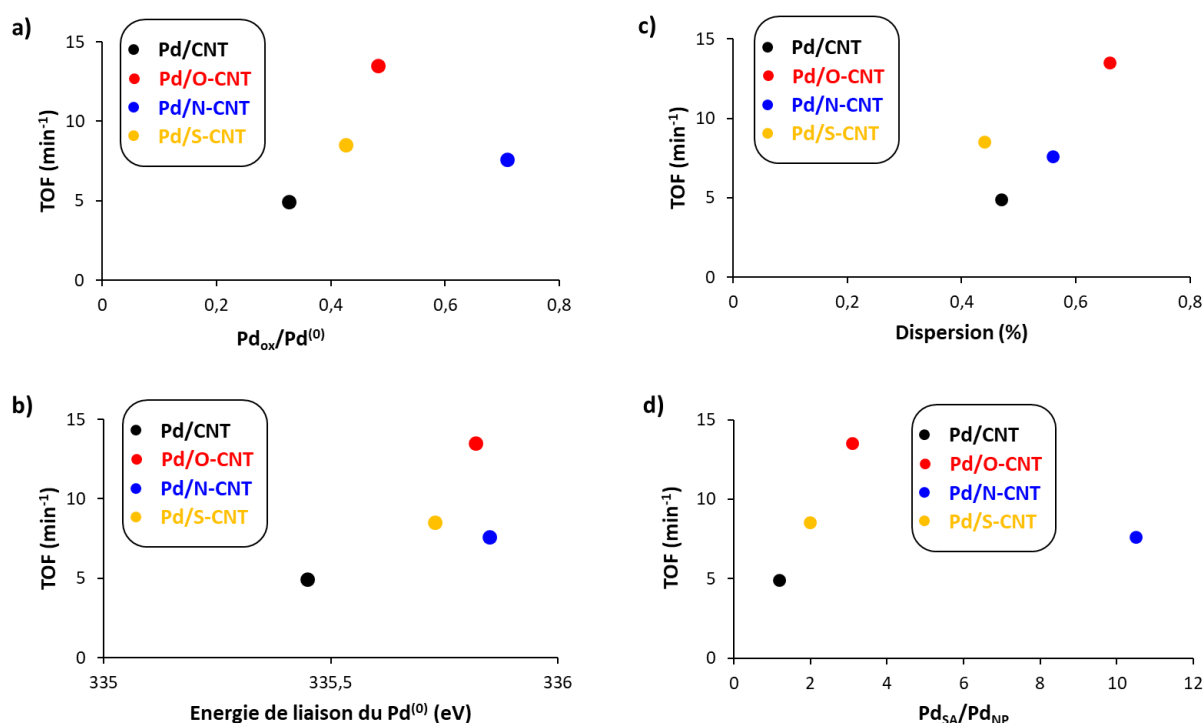


Figure 15 : Corrélations entre : (a) le TOF et le rapport $\text{Pd}_{\text{ox}}/\text{Pd}^{(0)}$; (b) le TOF et l'énergie de liaison de l'espèce $\text{Pd}^{(0)}$; (c) le TOF et la dispersion du $\text{Pd}^{(0)}$; et (d) le TOF et le rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ pour la série de catalyseurs Pd/CNT pour la réduction du 4-NP avec NaBH_4 .

Tableau 6 : Performances catalytiques des catalyseurs CNTs et Pd/CNT pour la réduction catalytique du 4-NP.

Catalyseur	$d_{Pd_{NP}}$ (nm)	Résultats et références des conditions catalytiques								
		Réducteur	NaBH ₄ /4-NP	Solvant	T (°C)	P (bar)	Activité (mol _{4-NP} /mg _{cat} /h)	TOF _{70%} (min ⁻¹) ^{a)}	TOF _{70%} (min ⁻¹) ^{b)}	K _{app} (min ⁻¹)
N-CNT	-	NaBH ₄	25	H ₂ O	25	1	2,0 10 ⁻⁵	-	-	0,10
N-CNT	-	H ₂	-	EtOH	30	10	0	0	0	-
1,6%Pd/CNT	2,2	NaBH ₄	25	H ₂ O	25	1	1,2 10 ⁻⁵	2,3	4,8	0,15
2,0%Pd/O-CNT	2,2	NaBH ₄	25	H ₂ O	25	1	4,6 10 ⁻⁵	8,9	13,5	0,85
2,0%Pd/O-CNT	2,2	NaBH ₄	25	H ₂ O	20	1	2,2 10 ⁻⁵	3,5	5,4	0,32
2,0%Pd/O-CNT	2,2	NaBH ₄	100	H ₂ O	20	1	4,0 10 ⁻⁵	10,6	16,1	0,62
2,0%Pd/O-CNT	2,2	NaBH ₄	1000	H ₂ O	20	1	6,4 10 ⁻⁵	12,9	19,6	1,07
1,8% Pd/N-CNT	2,1	NaBH ₄	25	H ₂ O	25	1	3,1 10 ⁻⁵	4,2	7,6	0,33
1,8% Pd/S-CNT	1,8	NaBH ₄	25	H ₂ O	25	1	1,7 10 ⁻⁵	3,7	8,4	0,32
1,6%Pd/CNT	2,2	H ₂	-	EtOH	30	10	2,2 10 ⁻⁵	3,8	8	-
2,0%Pd/O-CNT	2,2	H ₂	-	EtOH	30	10	5,8 10 ⁻⁵	5,1	7,8	-
2,0%Pd/O-CNT	2,2	H ₂	-	EtOH/H ₂ O	30	10	1,0 10 ⁻⁴	9,5	14,4	-
1,8% Pd/N-CNT	2,1	H ₂	-	EtOH	30	10	7,6 10 ⁻⁵	7,3	13	-
1,8% Pd/N-CNT	2,1	H ₂	-	EtOH/H ₂ O	30	10	2,1 10 ⁻⁴	21,8	38,9	-
1,8% Pd/S-CNT	1,8	H ₂	-	EtOH	30	10	3,7 10 ⁻⁵	4,7	10,7	-

a) Les TOF sont donnés en mol_{4-NP}.mol_{Pdtotal}⁻¹.min⁻¹. b) Les TOF sont donnés en mol_{4-NP}.mol_{Pdsurf}⁻¹.min⁻¹.

Outre les effets de confinement qui ont été signalés comme ayant un impact positif sur la cinétique de la réduction du 4-NP pour des catalyseurs Ni/CNT,⁶⁰ une explication plausible de la différence de réactivité observée pour les catalyseurs au Pd préparés sur les différents CNTs pourrait provenir du spillover d'hydrogène.⁶¹⁻⁶⁴ Le spillover d'hydrogène peut contribuer à la réactivité, grâce à des espèces H de surface stockées de manière réversible, qui participent à la régénération du site actif du Pd *via* le spillover inverse.⁶⁵ Le spillover d'hydrogène a déjà été observé pour des catalyseurs de métaux nobles supportés sur des matériaux carbonés O-dopés,⁶⁶ N-dopés^{67,68} et S-dopés.^{54,69} Selon le dopage, différents types de groupes de surface ont été identifiés comme facilitant le spillover d'hydrogène sur des catalyseurs au Pd, tels que les atomes d'azote quaternaire (graphitique) pour les matériaux dopés N⁶⁸ et les groupes quinones pour ceux dopés O.⁷⁰ Fait intéressant, il a également été signalé que les molécules d'eau, présentes comme solvant lors de la réduction du 4-NP, facilitent considérablement la réaction de spillover d'hydrogène sur les supports carbonés en agissant comme navette/stabilisateur pour les espèces H.^{66,68,71} Nous avons également démontré dans le **Chapitre 2** que les groupes carboxyliques et phénol étaient importants. Le spillover d'hydrogène ne devrait pas se produire sur la surface non dopée des CNT en raison de la faible concentration de groupes oxygénés de surface,⁷²⁻⁷⁵ et l'activité ($1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{4\text{-NP}} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) de Pd/CNT doit être le seul résultat des Pd_{NP}. Si l'on considère l'activité du Pd/N-CNT ($3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{4\text{-NP}} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), elle semble résulter de l'addition des activités du support N-CNT ($2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{4\text{-NP}} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) et de celle des Pd_{NP} ($1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{4\text{-NP}} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Un tel effet synergique a été récemment rapporté entre des Co_{NP} et le support N-CNT.⁷⁶ Ainsi, même si le spillover d'hydrogène a été régulièrement rapporté pour des Pd_{NP} déposées sur des matériaux carbonés dopés N,^{67,77-79} il semble qu'il ne devrait pas être significativement opérationnel sous nos conditions réactionnelles ; vraisemblablement parce que les atomes d'azote quaternaire qui ont été identifiés comme critiques pour le spillover d'hydrogène⁶⁸ sont impliqués dans la réduction du 4-NP.⁵⁹ Il convient de noter que l'interaction entre le Pd et les N-CNT devrait se produire à travers les atomes pyridiniques et non des azotes quaternaires.⁵³ Le spillover pourrait être efficace sur les CNTs dopés S et O, comme notre équipe l'a récemment rapporté pour l'hydrogénation des alcènes catalysée par des catalyseurs Pd/O-CNT.⁵⁶

Une autre explication de la différence de réactivité pourrait provenir de la présence de Pd_{SA} dans des proportions différentes sur les différents supports.^{80,81} De telles espèces pourraient être impliquées dans la réduction du 4-NP, puisqu'il a été proposé que les Pd_{SA} sont plus actifs que les Pd_{NP} pour la réduction du 4-NP avec NaBH₄.⁸⁰ Dans ce cas, l'hydrolyse de BH₄⁻ catalysée par le Pd⁸² devrait impliquer une dissociation hétérolytique de la liaison B-H. Une catalyse

coopérative entre Pd_{NP} et Pd_{SA} pourrait également être envisagée,⁸³ dans laquelle les Pd_{NP} fourniraient des hydrures, et le spillover d'hydrogène permettrait la formation d'hydrures sur les Pd_{SA} sans avoir besoin de dissociation hétérolytique de la liaison B-H. Comme les atomes N-quaternaires des N-CNT, qui sont nécessaires pour le spillover d'hydrogène, sont impliqués dans la réduction de 4-NP avec NaBH₄, le spillover d'hydrogène ne devrait pas fonctionner sur le catalyseur Pd/N-CNT dans ces conditions, et l'activité du catalyseur devrait être liée uniquement au support et aux Pd_{NP}.

Le rapport entre Pd_{NP} et Pd_{SA} pouvant également avoir un impact sur la réduction du 4-NP, nous avons préparé une série de catalyseurs sur support O-CNT présentant une charge en Pd similaire (1,2 % massique) avec un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} différent.⁵⁶ Ces catalyseurs présentent des charges métalliques similaires (1,15-1,37 % massique), une taille de Pd_{NP} comprise entre 1,15 et 1,5 nm ainsi qu'un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} compris entre 3 et 60 (**Fig. 16**). Les performances catalytiques pour la réduction du 4-NP de cette série de catalyseurs sont données sur le **Tableau 7** et la **Figure 17**.

Tableau 7 : Performances catalytiques des catalyseurs Pd/O-CNT présentant différents ratios Pd_{SA}/Pd_{NP} pour la réduction catalytique du 4-NP avec NaBH₄ à 25 °C.

Catalyseur	Taille P _{NP} (nm)	Ratio Pd _{SA} /Pd _{NP}	Activité ^{a)} (mol _{4-NP} /mg _{cat} /h)	TOF _{70%} (min ⁻¹) ^{b)}	K _{app} (min ⁻¹)
1,20%Pd/O-CNT	1,53	3	3,1.10 ⁻⁵	9,9	0,52
1,15%Pd/O-CNT	1,35	11	4,4.10 ⁻⁵	11,8	0,66
1,17%Pd/O-CNT	1,31	20	3,0.10 ⁻⁵	12,7	0,46
1,37%Pd/O-CNT	1,30	40	2,0.10 ⁻⁵	3,9	0,34
1,16%Pd/O-CNT	1,15	60	1,6.10 ⁻⁵	5,1	0,21

a) L'activité est donnée en mol_{4-NP}.mg_{cat}⁻¹.h⁻¹. b) Les TOF sont donnés en mol_{4-NP}.mol_{Pdtotal}⁻¹.min⁻¹.

Les valeurs de K_{app} varient entre 0,21 et 0,66 min⁻¹ avec le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} (**Fig. 18**). Les valeurs de TOF_{70%} (données en mol_{4-NP}/mol_{Pdtotal}/min) passent par un maximum vers 12-13 min⁻¹ pour un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} de 10-20, puis diminuent pour des rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} plus élevés (**Fig. 17**).

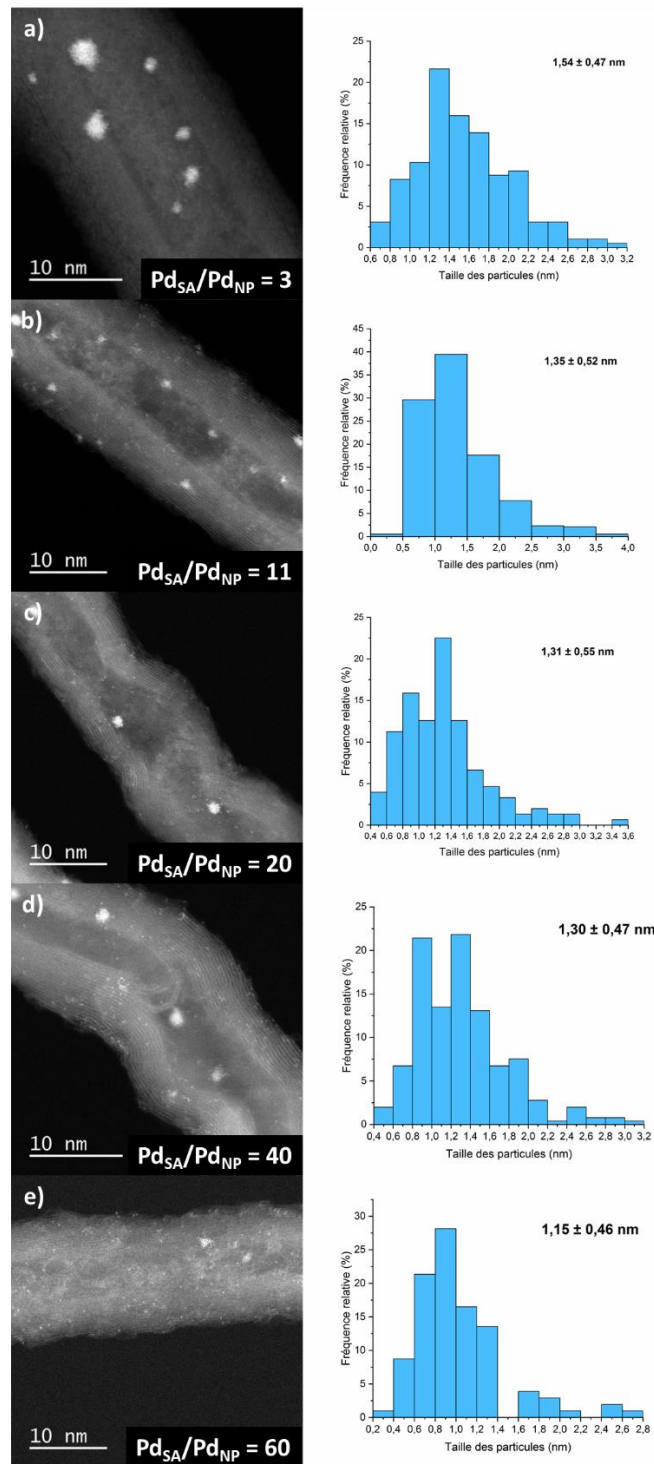


Figure 16 : Images HAADF-STEM et distribution de taille des Pd_{NP} pour les catalyseurs Pd/O-CNT : (a) 1,20 % Pd/O-CNT (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 3) ; (b) 1,15 % Pd/O-CNT (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11) ; (c) 1,17 % Pd/O-CNT (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 20) ; (d) 1,37 % Pd/O-CNT (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 40) ; et (e) 1,16 % Pd/O-CNT (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 60).

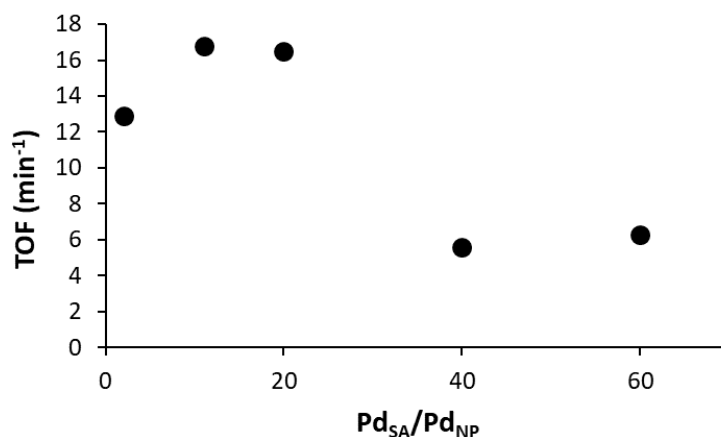


Figure 17 : TOF (donné en $mol_{4-NP}.mol_{Pd_{total}}^{-1}.min^{-1}$) pour la réduction du 4-NP en fonction du rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} dans les catalyseurs 1,2 % Pd/O-CNT.

Ce résultat n'est pas cohérent avec une activité plus élevée des Pd_{SA} par rapport aux Pd_{NP} pour la réduction du 4-NP par le $NaBH_4$, y compris pour l'hydrolyse de BH_4^- , comme rapporté par Wang et ses collaborateurs.⁸⁰ Il est néanmoins important de noter que les catalyseurs utilisés par Wang *et coll.* contenaient une faible proportion de Pd_{NP} . Nos résultats suggèrent également qu'une coopérativité entre Pd_{NP} et Pd_{SA} devrait opérer, et qu'un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} optimal devrait offrir le meilleur contrôle pour l'équilibre entre l'activation de $NaBH_4$ sur les Pd_{NP} et la formation de $Pd_{SA}-H$ assistée par le spillover d'hydrogène. Ce rapport optimal permet l'optimisation de la concentration des sites actifs pour la réduction du 4-NP. Le fait que cette coopérativité n'opère pas sur le catalyseur Pd/N-CNT lors de l'utilisation de $NaBH_4$ comme réducteur, pourrait expliquer pourquoi, sur la **Figure 15d**, le point lié à Pd/N-CNT est clairement hors de la corrélation qui peut être établie avec les trois autres catalyseurs. La même remarque peut être faite pour la **Figure 15a** en raison de la corrélation trouvée entre le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} et le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ (**Fig. 9b**).

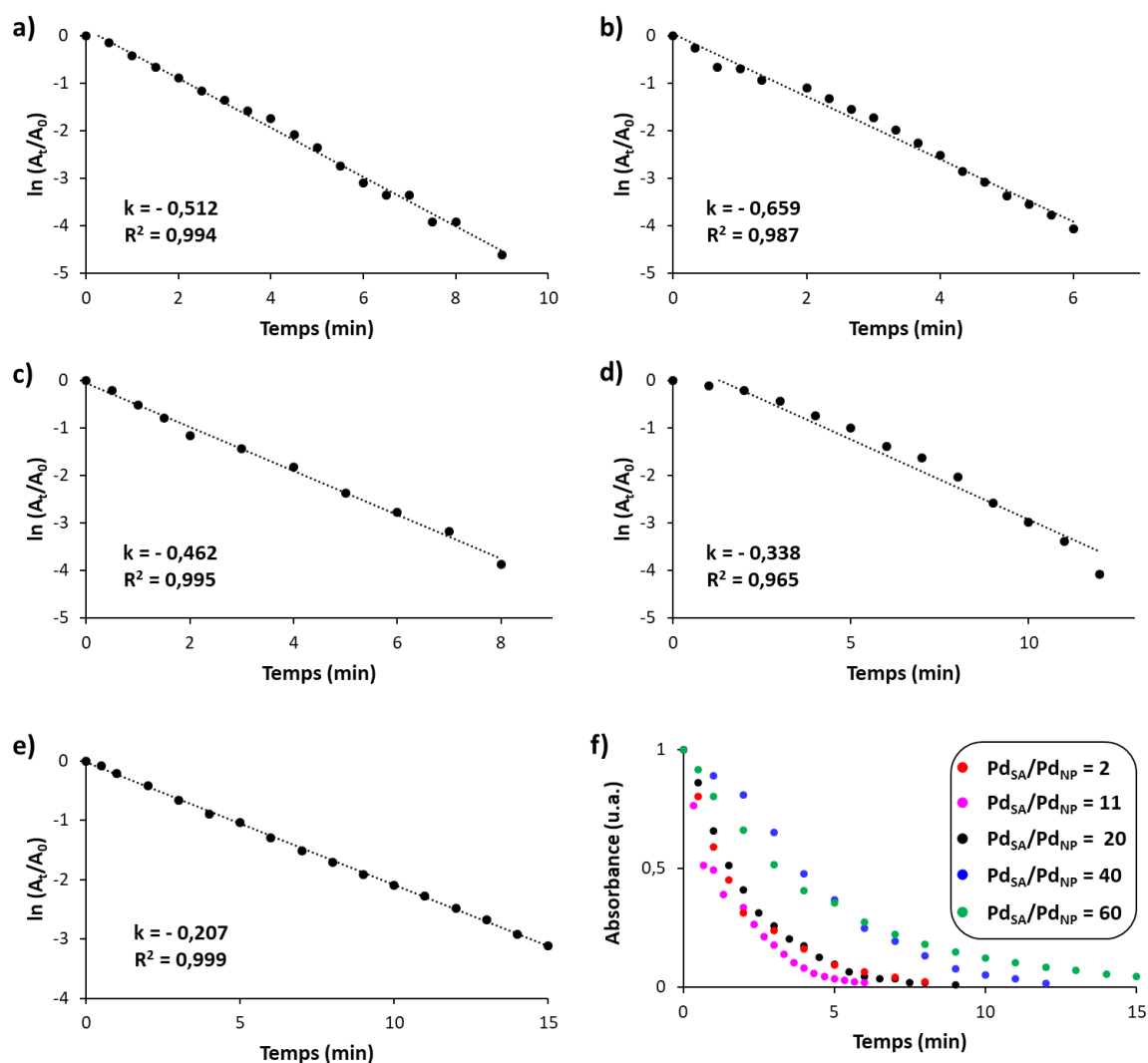


Figure 18 : Cinétique de réaction pour la réduction du 4-NP avec $NaBH_4$ avec la série de catalyseurs 1,2 % Pd/O-CNT présentant différents ratios Pd_{SA}/Pd_{NP} : (a) $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 2$; (b) $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11$; (c) $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 20$; (d) $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 40$; et (e) $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 60$. (f) Evolution de l'intensité d'absorption (à 400 nm - 4-nitrophénolate) en fonction du temps pour les différents catalyseurs.

3.3 Réduction du 4-NP avec H_2 sur des catalyseurs Pd/CNT

La réduction catalytique du 4-NP sous pression de dihydrogène (10 bars) a été réalisée à 30 °C dans l'éthanol. Aucun des CNTs (dopés ou non dopés) n'est actif pour cette réaction dans ces conditions douces. Ainsi, si les N-CNT sont capables d'activer l'hydrolyse de $NaBH_4$ pour générer des espèces H à température ambiante, ils ne sont pas efficaces pour l'activation du dihydrogène à 30 °C. Ce résultat n'est pas en contradiction avec l'activité d'hydrogénation rapportée dans la littérature des matériaux carbonés dopés à l'azote sans métal,^{14,84,85} puisque ces réactions sont effectuées à des températures beaucoup plus élevées (120-170 °C) pour générer

par clivage hétérolytique diverses espèces H actives (non polaires type radical H et/ou espèces polaires type $H^{\delta-}$ et $H^{\delta+}$). Les performances catalytiques des quatre catalyseurs Pd/CNT sont reportées dans le **Tableau 6**. Les $TOF_{70\%}$ (donnés en $\text{mol}_{4\text{-NP}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd surf.}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) obtenus avec les catalyseurs Pd/CNT et Pd/S-CNT sont inférieurs à ceux obtenus avec Pd/O-CNT et Pd/N-CNT. Le catalyseur Pd/N-CNT est plus performant ($TOF_{70\%} = 13,0 \text{ min}^{-1}$) que le Pd/O-CNT ($TOF_{70\%} = 7,8 \text{ min}^{-1}$). Il semble donc peu probable que la différence de réactivité observée entre Pd/O-CNT et Pd/N-CNT lors de l'utilisation de NaBH_4 comme agent réducteur soit uniquement liée au confinement des Pd_{NP} dans les O-CNT. Nous pensons que le fait que le catalyseur Pd/O-CNT présente de moins bons résultats que lors de l'utilisation de NaBH_4 comme agent réducteur pourrait être lié à une réduction du spillover d'hydrogène dans l'éthanol par rapport à l'eau. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons également effectué des tests utilisant un mélange de solvant EtOH/ H_2O (99%/1%) pour favoriser le spillover d'hydrogène. Il convient de mentionner que l'ajout d'une si petite quantité d'eau ne modifie pas de manière significative la solubilité de l'hydrogène dans le milieu.⁸⁶ Les catalyseurs Pd/O-CNT et Pd/N-CNT ont tous deux donné de bien meilleurs résultats en présence d'une petite quantité d'eau dans le mélange de solvants. L'activité plus élevée de Pd/N-CNT sous H_2 dans le mélange EtOH/ H_2O ($TOF_{70\%} = 38,9 \text{ min}^{-1}$) par rapport à Pd/O-CNT ($TOF_{70\%} = 14,4 \text{ min}^{-1}$) pourrait être liée à un rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ plus élevé pour le catalyseur Pd/N-CNT, qui peut favoriser la catalyse coopérative par spillover d'hydrogène, ainsi qu'à un spillover plus efficace sur le support N-CNT dans ces conditions expérimentales. En effet, sous H_2 , les N-CNT ne sont pas actifs pour l'activation de H_2 et les sites N-graphitiques devraient être disponibles pour que le spillover d'hydrogène se produise efficacement. Ainsi, la meilleure configuration pour optimiser la quantité de sites actifs doit être obtenue sur le catalyseur Pd/N-CNT. Ce catalyseur se positionne largement au-dessus de ceux décrits dans la littérature pour la réduction du 4-NP sous H_2 (**Tableau 2**), et montre une bonne stabilité (**Fig. 19**).

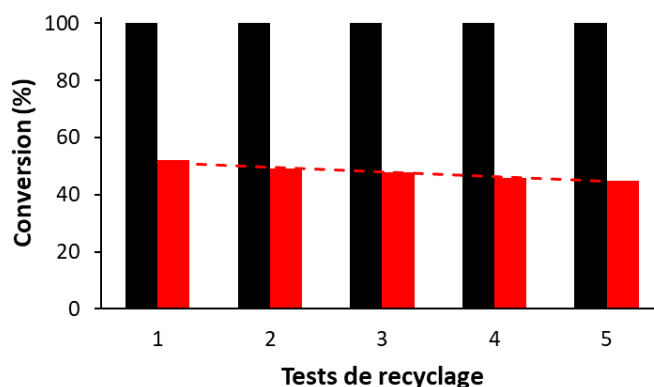


Figure 19 : Expériences de recyclage à 100 % (barres noires) et 50 % (barres rouges) de conversion réalisée sur le catalyseur Pd/N-CNT pour la réduction du 4-NP sous H_2 .

Pour cette réaction également, nous avons essayé de corréler le TOF avec des paramètres uniques tels que la dispersion, le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$, l'énergie de liaison des espèces $Pd^{(0)}$ et le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} , et de très bonnes corrélations ont été trouvées entre le TOF et les rapports $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ et Pd_{SA}/Pd_{NP} (Fig. 20) ; soulignant l'importance de la coopérativité entre ces espèces.

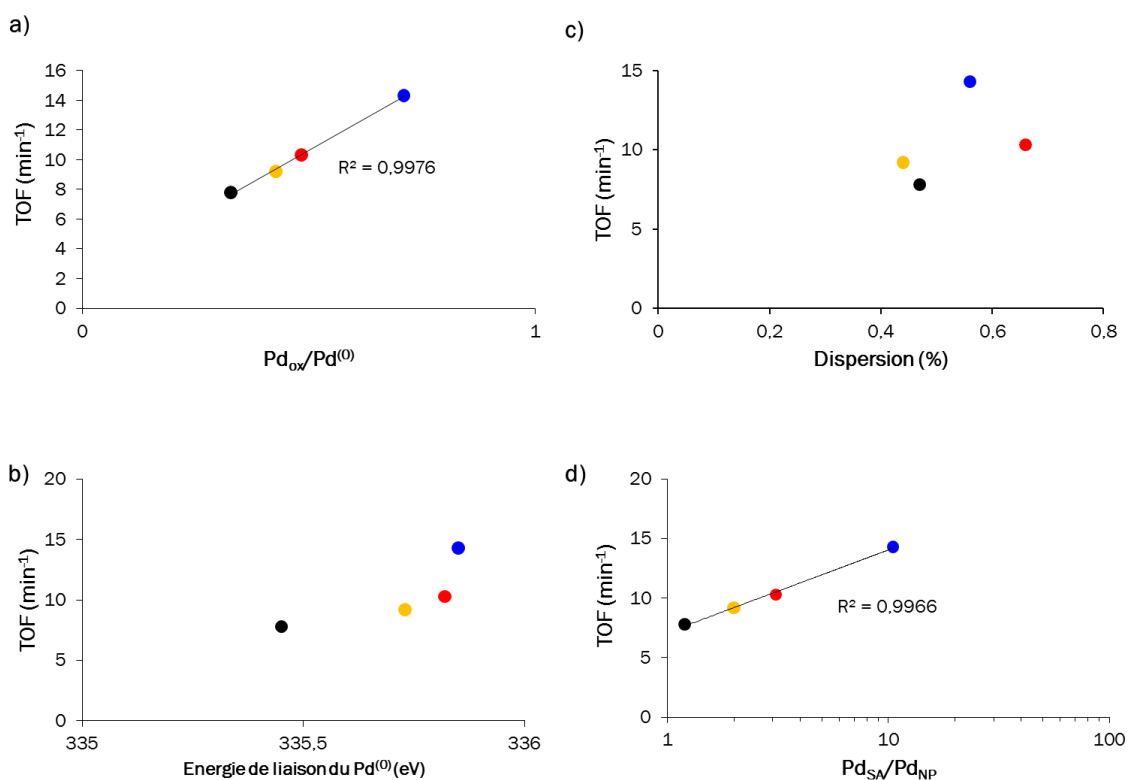


Figure 20 : Corrélations entre : (a) le TOF et le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$; (b) le TOF et l'énergie de liaison du $Pd^{(0)}$; (c) le TOF et la dispersion du $Pd^{(0)}$; et (d) le TOF et le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} pour la série de catalyseurs Pd/CNT dans la réduction du 4-NP avec H_2 .

Le spillover d'hydrogène a également été étudié expérimentalement pour les quatre catalyseurs au Pd supportés sur CNTs en effectuant le test à base d'oxyde de tungstène WO_3 .^{87,88} Comme le montrent les photographies de la **Figure 21**, le WO_3 seul présente une couleur inchangée après un traitement par H_2 pendant 10 min à 20 °C. Lorsqu'il est mélangé avec le catalyseur Pd/CNT, seul un léger changement de couleur après le traitement sous H_2 a été observé. Bien que ce catalyseur doive activer le dihydrogène, la présence de quantités limitées de groupes oxygénés de surface empêche de prolonger le spillover d'hydrogène et la réduction de WO_3 . En revanche, l'utilisation de supports CNT dopés par des hétéroatomes permet une réduction de WO_3 après traitement à l'hydrogène dans les mêmes conditions, démontrant que la dissociation de l'hydrogène et le spillover d'hydrogène se produisent sur ces catalyseurs. L'évolution du changement de couleur de la poudre (de la plus foncée à la plus claire) au cours de cette série de tests nous permet de proposer l'ordre suivant pour le spillover d'hydrogène : Pd/S-CNT > Pd/N-CNT > Pd/O-CNT > Pd/CNT.

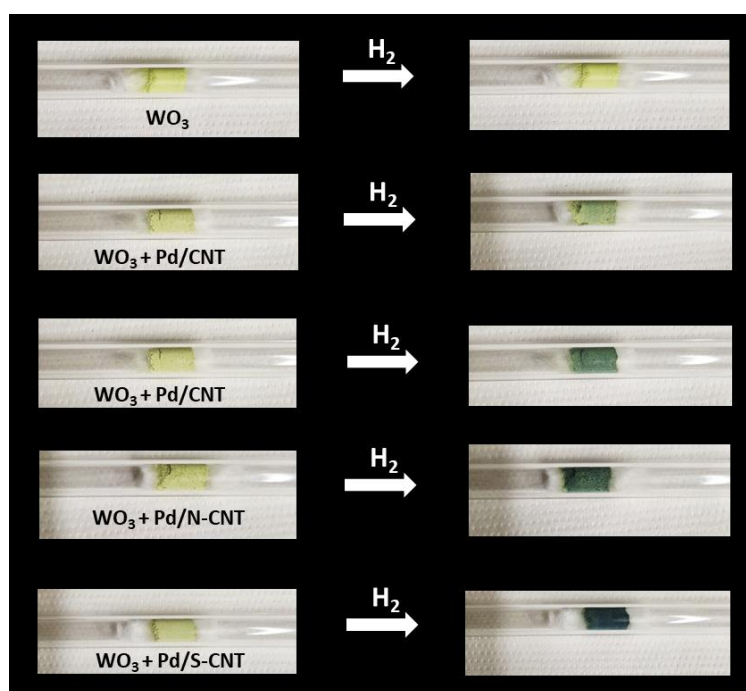


Figure 21 : Photographies d'échantillons réalisés avec 1 g de WO_3 mélangé ou non à 1 mg de catalyseur avant (à gauche) et après (à droite) traitement avec H_2 ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à 20 °C pendant 10 min.

Nous en déduisons que le spillover d'hydrogène est conditionné par la présence de groupes de surface spécifiques (et leur concentration) sur le support carboné. Dans notre cas, les groupes de surface présents sur S-CNT sont plus efficaces que ceux sur N-CNT, ce dernier support étant plus efficace que le O-CNT. Cet ordre peut expliquer l'activité plus élevée du catalyseur Pd/N-CNT par rapport au Pd/O-CNT, et la faible activité du catalyseur Pd/CNT. Cependant, l'origine

des différences de réactivité observées entre les catalyseurs au Pd ne peut pas être uniquement la conséquence du spillover d'hydrogène puisque, parmi les supports dopés, le S-CNT permet le spillover le plus important mais le catalyseur Pd/S-CNT présente l'activité la plus faible. Pour ce dernier catalyseur, il est possible que l'activité limitée observée (par rapport aux catalyseurs Pd/O-CNT et Pd/N-CNT) à la fois en utilisant NaBH_4 et H_2 comme agent réducteur, soit due à la présence de soufre, un poison bien connu pour les catalyseurs au palladium.^{89,90} La présence de différents types de groupements soufrés à la surface des S-CNT, dont la nature peut changer au cours de la réaction de réduction et en présence de spillover d'hydrogène, pourrait donc être à l'origine de l'activité plus modeste de ce catalyseur. Déterminer la nature exacte (effet géométrique ou électronique)⁹¹ d'un empoisonnement au palladium nécessiterait une étude dédiée.

Il ressort donc de notre étude que l'activité catalytique des nanotubes de carbone et des catalyseurs au palladium associés pour la réduction du 4-NP dépend fortement du dopage ou non des CNTs et du type d'hétéroatome utilisé pour ce dopage. Les CNT, O-CNT et S-CNT étudiés sont inactifs pour la réduction du 4-NP soit avec le NaBH_4 , soit avec H_2 . Les N-CNT sont actifs pour la réduction du 4-NP à basse température (20-30 °C) avec NaBH_4 mais pas avec H_2 . Sur support CNT, où le spillover d'hydrogène n'est pas possible, l'activité catalytique du catalyseur Pd/CNT est limitée à celle des Pd_{NP} . Sur les supports S-CNT et O-CNT, l'activité est liée aux Pd_{NP} et aux espèces H produites par le spillover d'hydrogène à partir de NaBH_4 ou de H_2 qui agissent comme réservoir pour fournir les Pd_{NP} (via le spillover inverse) ou les Pd_{SA} . La formation de ces espèces H est favorisée lorsque de l'eau est présente dans le milieu. Enfin, sur les N-CNT, la situation change selon la nature de l'agent réducteur. Lorsque NaBH_4 est utilisé, le support lui-même est actif pour la réduction du 4-NP et l'activité catalytique du catalyseur Pd/N-CNT résulte de celle des Pd_{NP} et du support. Dans ce cas, les sites nécessaires au spillover d'hydrogène doivent être utilisés pour catalyser la réduction du 4-NP, et le spillover d'hydrogène n'est pas opérationnel. Lorsque H_2 est utilisé, les sites de type azote graphitique ne sont pas actifs pour effectuer la réduction du 4-NP, et le spillover d'hydrogène peut fonctionner pour produire des espèces H qui contribuent à l'activité globale du catalyseur qui peut impliquer à la fois Pd_{NP} et Pd_{SA} . Le **Schéma 1** explicite le fonctionnement du catalyseur Pd/N-CNT pour la réduction du 4-NP soit avec NaBH_4 soit avec H_2 .

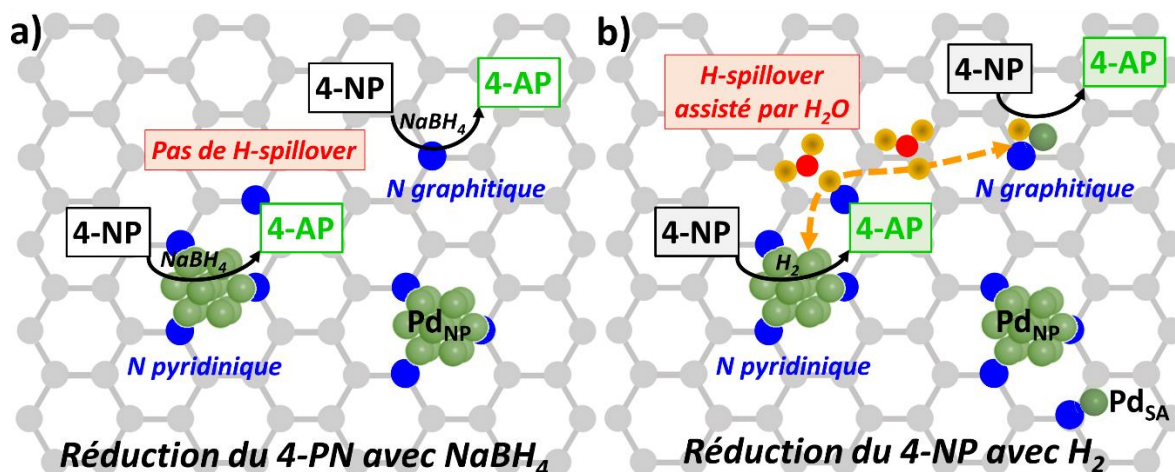


Schéma 1 : Représentation du fonctionnement des catalyseurs Pd/N-CNT pour la réduction du 4-NP utilisant : (a) NaBH_4 comme agent réducteur ; et (b) H_2 comme agent réducteur. Code couleur : boules grises (atomes de carbone) ; boules bleues (atomes d'azote) ; boules rouges (atomes d'oxygène) ; boules oranges (atomes d'hydrogène) ; boules vertes : atomes de palladium.

4. Conclusion

Des nanotubes de carbone dopés ou non avec différents hétéroatomes (O, N, S) ont été préparés, caractérisés et utilisés comme catalyseurs sans métal ainsi que comme support de catalyseurs de nanoparticules de palladium pour la réduction du 4-NP en utilisant NaBH_4 ou H_2 comme agents réducteurs. Le but de cette étude était d'étudier le rôle des matériaux carbonés dans ces réactions. Les CNT dopés présentent différents types de groupes fonctionnels de surface, qui peuvent potentiellement :

- être impliqués dans la stabilisation des espèces du palladium (NPs et/ou SAs) ;
- favoriser le spillover d'hydrogène sur la surface des CNTs ; et/ou
- agir en tant que sites actifs pour la réduction du 4-NP.

Le dépôt de palladium sur les différents CNTs par une méthode d'imprégnation conventionnelle à partir de nitrate de Pd conduit à la formation de Pd_{NP} et de Pd_{SA} . Le rapport $\text{Pd}_{\text{SA}}/\text{Pd}_{\text{NP}}$ dans les différents catalyseurs suit l'ordre $\text{Pd}/\text{N-CNT} > \text{Pd}/\text{O-CNT} \approx \text{Pd}/\text{S-CNT} > \text{Pd}/\text{CNT}$. Nous n'avons pas remarqué de changement significatif de la taille des Pd_{NP} (1,8-2,2 nm) selon la nature du support (dopé ou non). Le transfert de charge (du Pd vers le support) et le rapport $\text{Pd}_{\text{ox}}/\text{Pd}^{(0)}$ augmentent légèrement sur les CNTs dopés (quel que soit l'hétéroatome). Ce dernier résultat peut être lié à la présence de Pd_{SA} sur les supports dopés, pour lesquels des transferts de charges plus forts qu'avec les Pd_{NP} sont attendus. Le spillover d'hydrogène sur les différents catalyseurs a été évalué et suit l'ordre : $\text{Pd}/\text{S-CNT} > \text{Pd}/\text{N-CNT} > \text{Pd}/\text{O-CNT} \gg \text{Pd}/\text{CNT}$.

Seul le support N-CNT est actif pour la réduction du 4-NP à température ambiante en présence de NaBH_4 , et aucun des supports ne peut effectuer l'hydrogénation du 4-NP sous H_2 à 30

°C. En ce qui concerne les catalyseurs supportés, l'activité catalytique peut être corrélée à différentes caractéristiques du catalyseur : rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} , rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$, spillover d'hydrogène et activité du support. Nous n'avons pas trouvé d'influence directe du support sur l'activité des Pd_{NP} , et aucune corrélation directe n'existe entre l'activité et le transfert de charge. La nature du support a un impact sur le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} et le rapport $Pd_{ox}/Pd^{(0)}$ ainsi que sur l'étendue du spillover d'hydrogène. Un spillover d'hydrogène élevé et un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} optimal sont les conditions nécessaires pour optimiser l'activité du catalyseur. Pour la réduction du 4-NP à l'aide de $NaBH_4$, la meilleure configuration est obtenue sur le catalyseur Pd/O-CNT, alors que le catalyseur Pd/N-CNT offre la meilleure configuration pour la réduction du 4-NP à l'aide de H_2 .

5. Partie expérimentale

5.1 Synthèse des CNTs

Les CNTs ont été synthétisés par CVD catalytique dans un réacteur à lit fluidisé en utilisant de l'éthylène comme source de carbone (CNT),⁹² de l'acétonitrile comme source de carbone/azote (N-CNT)^{92,93} ou un mélange éthylène/thiophène pour les S-CNT.^{92,94} Le catalyseur $AlCoFeO_4$ utilisé a été pré-réduit sous hydrogène pendant 30 min à 650 °C. Ce catalyseur permet de produire des nanotubes de carbone de type multi-parois. Une expérience typique est réalisée avec de l'éthylène ($600 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 30 min pour produire les CNT. Les N-CNT ont été produits à partir d'un mélange acétonitrile/ N_2 pendant 30 min. Les S-CNT ont été produits à partir d'éthylène (introduit pendant 3 min) suivi de thiophène pendant 27 min. Les CNTs produits ont été purifiés (dissolution du catalyseur) par une solution aqueuse de H_2SO_4 (50 % vol.) sous reflux pendant 3 h. Les O-CNT ont été produits par traitement des CNT purifiés avec HNO_3 sous reflux à 140 °C pendant 3 h.

5.2 Préparation des catalyseurs Pd/CNT

Afin de préparer les catalyseurs métalliques supportés, une quantité souhaitée (27 mg) de nitrate de palladium(II) $[Pd(NO_3)_2(H_2O)_2]$ a été ajoutée à une solution d'acétone (20 mL) contenant 0,5 g de nanotubes purifiés, de manière à introduire 2 % en poids de la phase métallique. Après agitation pendant une nuit à température ambiante, les catalyseurs ont été filtrés, lavés avec de l'acétone et séchés dans un four à 120 °C. Les catalyseurs ont ensuite été réduits à 300 °C pendant 2 heures dans un four horizontal sous flux d'argon et d'hydrogène (20 % vol. H_2).

Quatre catalyseurs à 1,2 % Pd/O-CNT avec différents ratios Pd_{SA}/Pd_{NP} ont également été produits selon une procédure publiée en utilisant le précurseur bis(2-méthylallyl)palladium (voir également **Chapitre 3**).⁵⁶

5.3 Réduction catalytique du 4-nitrophénol

Réduction du 4-NP avec NaBH₄. Une solution 1 mM de 4-nitrophénol a été préparée par dissolution de 4-NP solide (Aldrich, 99+ %) dans de l'eau distillée. 1,00 mg de catalyseur (CNTs ou Pd/CNT) a été ajouté à la solution de 4-NP (4 mL). Une solution 0,1 M de NaBH₄ a été préparée par dissolution de NaBH₄ solide (Fischer Scientific) dans de l'eau distillée, et 1 mL de cette solution a été ajouté au flacon contenant le 4-NP et le catalyseur. L'intensité du pic d'absorption à 400 nm (ion nitrophénolate en milieu basique) en spectroscopie UV-visible (spectromètre UV-visible Shimadzu) a été utilisée pour suivre le processus de conversion du 4-NP en 4-aminophénol (25 °C et pression atmosphérique). L'adsorption du 4-NP sur les catalyseurs CNTs a également été évaluée dans des conditions réactionnelles similaires, en l'absence de NaBH₄ et avec l'ajout de 100 mg de K₂CO₃ à 30 cm³ de solution mère 0,05 mM de 4-NP.

Hydrogénation du 4-NP avec H₂. Une solution 1mM de 4-nitrophénol a été préparée par dissolution de 4-NP solide (Aldrich, 99+ %) dans l'éthanol absolu (VWR). 10 mg de catalyseur (CNTs ou Pd/CNT) ont été ajoutés à la solution de 4-NP (40 mL) dans un godet en téflon. La solution a ensuite été homogénéisée pendant 10 min dans un bain à ultrason. Le godet en téflon est ensuite placé dans un autoclave de 200 mL (Top Industrie). Le contenu est purgé 3 fois par 3 bars de N₂ puis l'autoclave est chauffé à 30 °C. Après stabilisation de la température, 3 purges de 5 bars de H₂ sont réalisées. La pression est maintenue durant tout le test à 10 bars et l'agitation est fixée à 1000 tr/min⁻¹. Des prélèvements réguliers ont été réalisés sur une durée totale de test de 30 min. Les échantillons prélevés ont été analysés en chromatographie en phase gaz (Perkin Eimer GC Clarus590/MS Clarus SQ 8 S ; colonne Elite-5 MS Perkin Eimer ; diamètre : 30 m ; diamètre interne : 0.25 μm ; diamètre externe : 0.25 mm).

5.4 Caractérisation

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un analyseur élémentaire Perkin Elmer 2400 série II. La teneur en palladium dans les produits a été mesurée par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) avec un instrument Thermo Scientific ICAP 6300. La caractérisation texturale des matériaux (surfaces BET, S_{BET}) est basée sur les isothermes d'adsorption de N₂ déterminées à -196 °C avec un appareil Quantachrome Autosorb. Les analyses TG/DTA ont été réalisées sur un appareil Shimadzu sous air (10 °C.min⁻¹ de l'am-

biante à 900 °C). Les spectres Raman ont été obtenus sur un montage micro-Raman (spectromètre Una labram HR800 Jobin Yvon). Un laser de 532 nm de longueur d'onde a été utilisé comme source d'excitation avec une puissance maximale de 7 mW. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) ont été obtenus à température ambiante avec un diffractomètre PANalytical X'PERT PRO, utilisant un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$) et un miroir MPD parabolique pour le rayonnement au Cu. Les échantillons ont également été analysés par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) à l'aide d'un spectrophotomètre VG Escalab MKII, qui fonctionnait avec une source Mg K α non monochromatisée (1253,6 eV).

Les analyses MET et HR-MET ont été réalisées au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623, Toulouse) en utilisant un microscope électronique JEOL JEM 1011 CX-T fonctionnant à 100 kV avec une résolution ponctuelle de 4,5 Å et un JEOL JEM 1400 électron microscope fonctionnant à 120 kV. Les analyses à haute résolution ont été réalisées en utilisant un JEOL JEM 2100F équipé d'un canon à émission de champ (FEG) fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 2,3 Å et un FEG froid JEOL JEM-ARM200F fonctionnant à 200 kV avec une résolution ponctuelle >1,9 Å. La distribution de taille des NPs de Pd a été déterminée par une mesure manuelle à partir de micrographies agrandies provenant de différentes zones de la grille MET (au moins 300 particules). Le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} (un rapport numérique) a été mesuré à partir des analyses HAADF-STEM d'au moins 500 éléments.

6. Références bibliographiques

- (1) Abdollahi, M.; Mohammadirad, A. Nitrophenol, 4-. In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*; Wexler, P., Ed.; Academic Press: Oxford, 2014; pp 575–577.
- (2) Yao, Y.-X.; Li, H.-B.; Liu, J.-Y.; Tan, X.-L.; Yu, J.-G.; Peng, Z.-G. Removal and Adsorption of P-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using Carbon Nanotubes and Their Composites. *J. Nanomater.* **2014**, 2014, e571745.
- (3) Ivančev-Tumbas, I.; Hobby, R.; Küchle, B.; Panglisch, S.; Gimbel, R. P-Nitrophenol Removal by Combination of Powdered Activated Carbon Adsorption and Ultrafiltration – Comparison of Different Operational Modes. *Water Res.* **2008**, 42 (15), 4117–4124.
- (4) Kumar, A.; Kumar, S.; Kumar, S.; Gupta, D. V. Adsorption of Phenol and 4-Nitrophenol on Granular Activated Carbon in Basal Salt Medium: Equilibrium and Kinetics. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 147 (1), 155–166.
- (5) Osin, O. A.; Yu, T.; Cai, X.; Jiang, Y.; Peng, G.; Cheng, X.; Li, R.; Qin, Y.; Lin, S. Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol by C, N-TiO₂: Degradation Efficiency vs. Embryonic Toxicity of the Resulting Compounds. *Front. Chem.* **2018**, 6.
- (6) Sudha, M.; Renu, G.; Sangeeta, G. Mineralization and Degradation of 4-Nitrophenol Using Homogeneous Fenton Oxidation Process. *Environ. Eng. Res.* **2021**, 26 (3).
- (7) Trapido, M.; Kallas, J. Advanced Oxidation Processes for the Degradation and Detoxification of 4-Nitrophenol. *Environ. Technol.* **2000**, 21 (7), 799–808.

- (8) Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D. Basic Concepts and Recent Advances in Nitrophenol Reduction by Gold- and Other Transition Metal Nanoparticles. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 287, 114–136.
- (9) Din, M. I.; Khalid, R.; Hussain, Z.; Hussain, T.; Mujahid, A.; Najeeb, J.; Izhar, F. Nanocatalytic Assemblies for Catalytic Reduction of Nitrophenols: A Critical Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2020**, 50 (4), 322–338.
- (10) Zhang K.; Suh J. M.; Choi J.-W.; Jang H. W.; Shokouhimehr M. and Varma R. S.; Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted NaBH₄ Reduction of Nitroaromatics in Water *ACS Omega* **2019**, 4, 483-495.
- (11) Strachan J.; Barnett C.; Masters A. F.; and Maschmeyer T.; 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction. *ACS Catalysis.* **2020**, 10, 5516-5521.
- (12) Huff, C.; Long, J. M.; Heyman, A.; Abdel-Fattah, T. M. Palladium Nanoparticle Multi-walled Carbon Nanotube Composite as Catalyst for Hydrogen Production by the Hydrolysis of Sodium Borohydride. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1 (9), 4635–4640.
- (13) Gao, L.; Li, R.; Sui, X.; Li, R.; Chen, C.; Chen, Q. Conversion of Chicken Feather Waste to N-Doped Carbon Nanotubes for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (17), 10191–10197.
- (14) Shan, J.; Sun, X.; Zheng, S.; Wang, T.; Zhang, X.; Li, G. Graphitic N-Dominated Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Efficient Metal-Free Catalysts for Hydrogenation of Nitroarenes. *Carbon* **2019**, 146, 60–69.
- (15) Z. Wang; R. Su; D. Wang; J. Shi; J.-X. Wang; Y. Pu; and J.-F. Chen; Sulfurized Graphene as Efficient Metal-Free Catalysts for Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **2017**, 56, 13610-13617.
- (16) Xie, X.; Shi, J.; Pu, Y.; Wang, Z.; Zhang, L.-L.; Wang, J.-X.; Wang, D. Cellulose Derived Nitrogen and Phosphorus Co-Doped Carbon-Based Catalysts for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, 571, 100–108.
- (17) Liu H.; Wang H.; Qian Y.; Zhuang J.; Hu L.; Chen Q.; Zhou S.; Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots as Metal-Free Photocatalysts for Near-Infrared Enhanced Reduction of 4-Nitrophenol. *ACS Applied Nano Materials.* **2019**, 2, 7043-7050.
- (18) Kong, X.; Sun, Z.; Chen, M.; Chen, C.; Chen, Q. Metal-Free Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol by N-Doped Graphene. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (11), 3260.
- (19) Jarrais, B.; Guedes, A.; Freire, C. Heteroatom-Doped Carbon Nanomaterials as Metal-Free Catalysts for the Reduction of 4-Nitrophenol. *ChemistrySelect* **2018**, 3 (6), 1737–1748.
- (20) Gao, R.; Pan, L.; Lu, J.; Xu, J.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J. Phosphorus-Doped and Lattice-Defective Carbon as Metal-like Catalyst for the Selective Hydrogenation of Nitroarenes. *ChemCatChem* **2017**, 9 (22), 4287–4294.
- (21) Xi, J.; Wang, Q.; Liu, J.; Huan, L.; He, Z.; Qiu, Y.; Zhang, J.; Tang, C.; Xiao, J.; Wang, S. N,P-Dual-Doped Multilayer Graphene as an Efficient Carbocatalyst for Nitroarene Reduction: A Mechanistic Study of Metal-Free Catalysis. *J. Catal.* **2018**, 359, 233–241.

- (22) Liu, C.-H.; Liu, J.; Zhou, Y.-Y.; Cai, X.-L.; Lu, Y.; Gao, X.; Wang, S.-D. Small and Uniform Pd Monometallic/Bimetallic Nanoparticles Decorated on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Efficient Reduction of 4-Nitrophenol. *Carbon* **2015**, *94*, 295–300.
- (23) Kim, J. D.; Choi, M. Y.; Choi, H. C. Catalyst Activity of Carbon Nanotube Supported Pd Catalysts for the Hydrogenation of Nitroarenes. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *173*, 404–411.
- (24) Li, H.; Han, L.; Cooper-White, J.; Kim, I. Palladium Nanoparticles Decorated Carbon Nanotubes: Facile Synthesis and Their Applications as Highly Efficient Catalysts for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Green Chem.* **2012**, *14* (3), 586.
- (25) Murugesan, B.; Pandiyan, N.; Sonamuthu, J.; Samayanan, S.; Mahalingam, S. Ternary Nanocomposite Designed by MWCNT Backbone PPy/Pd for Efficient Catalytic Approach toward Reduction and Oxidation Reactions. *Adv. Powder Technol.* **2018**, *29* (12), 3173–3182.
- (26) Gu, X.; Qi, W.; Xu, X.; Sun, Z.; Zhang, L.; Liu, W.; Pan, X.; Su, D. Covalently Functionalized Carbon Nanotube Supported Pd Nanoparticles for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Nanoscale* **2014**, *6* (12), 6609–6616.
- (27) He, H.; Gao, C. A General Strategy for the Preparation of Carbon Nanotubes and Graphene Oxide Decorated with PdO Nanoparticles in Water. *Molecules* **2010**, *15* (7), 4679–4694.
- (28) Yang, F.; Dong, S.; Wang, C.; Li, Y. Controllable Synthesis of a Pd/PdO Nanocomposite as a Catalyst for Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines in Water. *RSC Adv.* **2016**, *6* (58), 52620–52626.
- (29) Wang, C.; Yang, F.; Yang, W.; Ren, L.; Zhang, Y.; Jia, X.; Zhang, L.; Li, Y. PdO Nanoparticles Enhancing the Catalytic Activity of Pd/Carbon Nanotubes for 4-Nitrophenol Reduction. *RSC Adv.* **2015**, *5* (35), 27526–27532.
- (30) Parrott, L. K.; Erasmus, E. Palladium/Graphene Oxide Nanocomposites with Carbon Nanotubes and/or Magnetite for the Reduction of Nitrophenolic Compounds. *RSC Adv.* **2020**, *10* (54), 32885–32896.
- (31) Sun, T.; Zhang, Z.; Xiao, J.; Chen, C.; Xiao, F.; Wang, S.; Liu, Y. Facile and Green Synthesis of Palladium Nanoparticles-Graphene-Carbon Nanotube Material with High Catalytic Activity. *Sci. Rep.* **2013**, *3* (1), 2527.
- (32) Wang, D.; Liu, J.; Xi, J.; Jiang, J.; Bai, Z. Pd-Fe Dual-Metal Nanoparticles Confined in the Interface of Carbon Nanotubes/N-Doped Carbon for Excellent Catalytic Performance. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *489*, 477–484.
- (33) Duan, X.; Xiao, M.; Liang, S.; Zhang, Z.; Zeng, Y.; Xi, J.; Wang, S. Ultrafine Palladium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon Microtubes as a High-Performance Organocatalyst. *Carbon* **2017**, *119*, 326–331.
- (34) Labulo, A. H.; Omondi, B.; Nyamori, V. O. Graphene/Pyrrolic-Structured Nitrogen-Doped CNT Nanocomposite Supports for Pd-Catalysed Heck Coupling and Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1* (2), 142.
- (35) Barman, B. K.; Nanda, K. K. Rapid Reduction of GO by Hydrogen Spill-over Mechanism by in Situ Generated Nanoparticles at Room Temperature and Their Catalytic Performance towards 4-Nitrophenol Reduction and Ethanol Oxidation. *Appl. Catal. Gen.* **2015**, *491*, 45–51.

- (36) Long, Y.; Liu, Y.; Zhao, Z.; Luo, S.; Wu, W.; Wu, L.; Wen, H.; Wang, R.-Q.; Ma, J. Distinctive Morphology Effects of Porous-Spherical/Yolk-Shell/Hollow Pd-Nitrogen-Doped-Carbon Spheres Catalyst for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *496*, 465–473.
- (37) Enneimy, M.; Fioux, P.; Drian, C. L.; Ghimbeu, C. M.; Becht, J.-M. Palladium Nanoparticles Embedded in Mesoporous Carbons as Efficient, Green and Reusable Catalysts for Mild Hydrogenations of Nitroarenes. *RSC Adv.* **2020**, *10* (60), 36741–36750.
- (38) Yan, Y.; Miao, J.; Yang, Z.; Xiao, F.-X.; Yang, H. B.; Liu, B.; Yang, Y. Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (10), 3295–3346.
- (39) Sokol, A. G.; Khokhryakov, A. F.; Borzdov, Y. M.; Kupriyanov, I. N.; Palyanov, Y. N. Solubility of Carbon and Nitrogen in a Sulfur-Bearing Iron Melt: Constraints for Siderophile Behavior at Upper Mantle Conditions. *Am. Mineral.* **2019**, *104* (12), 1857–1865.
- (40) Florea I.; Ersen O.; Arenal R.; Ihiawakrim D.; Messaoudi C.; Chizari K.; Janowska I.; Pham-Huu C.; 3D Analysis of the Morphology and Spatial Distribution of Nitrogen in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes by Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy Tomography. *Journal of the American Chemical Society.* **2012**, *134*, 9672-9680.
- (41) Wang, Z.; Chen, Q. Metal-Free Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by MOFs-Derived N-Doped Carbon. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (4), 1108–1112.
- (42) Duc Chinh, V.; Speranza, G.; Migliaresi, C.; Van Chuc, N.; Minh Tan, V.; Phuong, N.-T. Synthesis of Gold Nanoparticles Decorated with Multiwalled Carbon Nanotubes (Au-MWCNTs) via Cysteaminium Chloride Functionalization. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 5667.
- (43) Contreras, E.; Dominguez, D.; Tiznado, H.; Guerrero-Sanchez, J.; Takeuchi, N.; Alonso-Nunez, G.; Contreras, O. E.; Oropeza-Guzmán, M. T.; Romo-Herrera, J. M. N-Doped Carbon Nanotubes Enriched with Graphitic Nitrogen in a Buckypaper Configuration as Efficient 3D Electrodes for Oxygen Reduction to H₂O₂. *Nanoscale* **2019**, *11* (6), 2829–2839.
- (44) Podyacheva, O.; Lisitsyn, A.; Kibis, L.; Boronin, A.; Stonkus, O.; Zaikovskii, V.; Suboch, A.; Sobolev, V.; Parmon, V. Nitrogen Doped Carbon Nanotubes and Nanofibers for Green Hydrogen Production: Similarities in the Nature of Nitrogen Species, Metal–Nitrogen Interaction, and Catalytic Properties. *Energies* **2019**, *12* (20), 3976.
- (45) Fan, J.-J.; Fan, Y.-J.; Wang, R.-X.; Xiang, S.; Tang, H.-G.; Sun, S.-G. A Novel Strategy for the Synthesis of Sulfur-Doped Carbon Nanotubes as a Highly Efficient Pt Catalyst Support toward the Methanol Oxidation Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (36), 19467–19475.
- (46) Kiciński, W.; Szala, M.; Bystrzejewski, M. Sulfur-Doped Porous Carbons: Synthesis and Applications. *Carbon* **2014**, *68*, 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.004>.
- (47) Kuo, C.-T.; Lu, Y.; Kovarik, L.; Engelhard, M.; Karim, A. M. Structure Sensitivity of Acetylene Semi-Hydrogenation on Pt Single Atoms and Subnanometer Clusters. *ACS Catal.* **2019**, *9* (12), 11030–11041.
- (48) Petek, U.; Ruiz-Zepeda, F.; Bele, M.; Gabersček, M. Nanoparticles and Single Atoms in Commercial Carbon-Supported Platinum-Group Metal Catalysts. *Catalysts* **2019**, *9* (2), 134.

- (49) Rivera-Cárcamo, C.; Serp, P. Single Atom Catalysts on Carbon-Based Materials. *ChemCatChem* **2018**, *10* (22), 5058–5091.
- (50) Kaiser, S. K.; Chen, Z.; Faust Akl, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (21), 11703–11809.
- (51) Trang Nguyen, T.; Serp, P. Confinement of Metal Nanoparticles in Carbon Nanotubes. *ChemCatChem* **2013**, *5* (12), 3595–3603.
- (52) Rao, R. G.; Blume, R.; Hansen, T. W.; Fuentes, E.; Dreyer, K.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Hibbitts, D. D.; Chabal, Y. J.; Schlögl, R.; Tessonier, J.-P. Interfacial Charge Distributions in Carbon-Supported Palladium Catalysts. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 340.
- (53) He Z.; Dong B.; Wang W.; Yang G.; Cao Y.; Wang H.; Yang Y.; Wang Q.; Peng F.; Yu H.; Elucidating Interaction between Palladium and N-Doped Carbon Nanotubes: Effect of Electronic Property on Activity for Nitrobenzene Hydrogenation. *ACS Catalysis*. **2019**, *9*, 2893-2901.
- (54) Lu C.; Zhu Q.; Zhang X.; Ji H.; Zhou Y.; Wang H.; Liu Q.; Nie J.; Han W.; Li X.; Decoration of Pd Nanoparticles with N and S Doped Carbon Quantum Dots as a Robust Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation Reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2019**, *7*, 8542-8553.
- (55) Arrigo R.; Schuster M. E.; Xie Z.; Yi Y.; Wowsnick G.; Sun L. L.; Hermann K. E.; Friedrich M.; Kast P.; Hävecker M.; Knop-Gericke A.; Schlögl R.; Nature of the N–Pd Interaction in Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Catalysts. *ACS Catalysis*. **2015**, *5*, 2740-2753.
- (56) Rivera-Cárcamo, C.; Gerber, I. C.; del Rosal, I.; Guicheret, B.; Castro Contreras, R.; Vanoie, L.; Favre-Réguillon, A.; Machado, B. F.; Audevard, J.; de Bellefon, C.; Philippe, R.; Serp, P. Control of the Single Atom/Nanoparticle Ratio in Pd/C Catalysts to Optimize the Cooperative Hydrogenation of Alkenes. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (3), 984–999.
- (57) Abdelhamid, H. N. A Review on Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46* (1), 726–765.
- (58) Díaz-Flores, P. E.; Arcibar-Orozco, J. A.; Perez-Aguilar, N. V.; Rangel-Mendez, J. R.; Ovando Medina, V. M.; Alcalá-Jáuegui, J. A. Adsorption of Organic Compounds onto Multiwall and Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Insights into the Adsorption Mechanisms. *Water. Air. Soil Pollut.* **2017**, *228* (4), 133.
- (59) Liu, Y.; Xu, H.; Yu, H.; Yang, H.; Chen, T. Synthesis of Lignin-Derived Nitrogen-Doped Carbon as a Novel Catalyst for 4-NP Reduction Evaluation. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 20075.
- (60) Qu, Y.; Xu, G.; Yang, J.; Zhang, Z. Reduction of Aromatic Nitro Compounds over Ni Nanoparticles Confined in CNTs. *Appl. Catal. Gen.* **2020**, *590*, 117311.
- (61) Krishna, R.; Fernandes, D. M.; Domingos, V. F.; Ribeiro, E. S.; Gil, J. C.; Dias, C.; Ventura, J.; Freire, C.; Titus, E. Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol Using a Novel Pd@Ni_xB–SiO₂/RGO Nanocomposite: Enhanced Hydrogen Spillover and High Catalytic Performance. *RSC Adv.* **2015**, *5* (74), 60658–60666.
- (62) Shi, L.; Chen, Z.; Jian, Z.; Guo, F.; Gao, C. Carbon Nanotubes-Promoted Co–B Catalysts for Rapid Hydrogen Generation via NaBH₄ Hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (36), 19868–19877.

- (63) Meng J.; Liu Y.; Shi X.; Chen W.; Zhang X.; Yu H.; Recyclable nanocellulose-confined palladium nanoparticles with enhanced room-temperature catalytic activity and chemoselectivity. *Science China Materials*. **2021**, 64, 621-630.
- (64) Wang, L.; Yang, R. T. Hydrogen Storage on Carbon-Based Adsorbents and Storage at Ambient Temperature by Hydrogen Spillover. *Catal. Rev.* **2010**, 52 (4), 411–461.
- (65) Yang, F.; Hu, B.; Xia, W.; Peng, B.; Shen, J.; Muhler, M. On the Nature of Spillover Hydrogen Species on Platinum/Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Composites: A Temperature-Programmed Nitrobenzene Desorption Study. *J. Catal.* **2018**, 365, 55–62.
- (66) Gerber I. C.; Serp P.; A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chemical Reviews*. **2020**, 120, 1250-1349.
- (67) Vinayan, B. P.; Sethupathi, K.; Ramaprabhu, S. Hydrogen Storage Studies of Palladium Decorated Nitrogen Doped Graphene Nanoplatelets. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, 12 (8), 6608–6614.
- (68) Warczinski L.; Hättig C.; How Nitrogen Doping Affects Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Pd Nanoparticles: New Insights from DFT. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2021**.
- (69) Li, L.-Z.; Xu, S.-L.; Shen, S.-C.; Wang, L.; Zuo, M.; Chen, P.; Liang, H.-W. A Sulfur-Fixing Strategy toward Carbon-Supported Ru-Based Bimetallic Nanocluster Catalysts. *ChemNanoMat* **2020**, 6 (6), 969–975.
- (70) Ghogia, A. C.; Machado, B. F.; Cayez, S.; Nzihou, A.; Serp, P.; Soulantica, K.; Pham Minh, D. Beyond Confinement Effects in Fischer-Tropsch Co/CNT Catalysts. *J. Catal.* **2021**, 397, 156–171.
- (71) Li Q.; Lueking A. D.; Effect of Surface Oxygen Groups and Water on Hydrogen Spillover in Pt-Doped Activated Carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2011**, 115, 4273-4282.
- (72) Wu H.-Y.; Fan X.; Kuo J.-L.; Deng W.-Q.; DFT Study of Hydrogen Storage by Spillover on Graphene with Boron Substitution. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2011**, 115, 9241-9249.
- (73) Zhang, Z.; Cho, K. Ab Initio Study of Hydrogen Interaction with Pure and Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2007**, 75 (7), 075420.
- (74) Blanco-Rey M.; Juaristi J. I.; Alducin M.; López M. J.; Alonso J. A.; Is Spillover Relevant for Hydrogen Adsorption and Storage in Porous Carbons Doped with Palladium Nanoparticles?. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2016**, 120, 17357-17364.
- (75) Dibandjo, P.; Zlotea, C.; Gadiou, R.; Matei Ghimbeu, C.; Cuevas, F.; Latroche, M.; Leroy, E.; Vix-Guterl, C. Hydrogen Storage in Hybrid Nanostructured Carbon/Palladium Materials: Influence of Particle Size and Surface Chemistry. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, 38 (2), 952–965.
- (76) Wang, X.; Si, G.; Kou, Y.; Ding, M.; Zhang, S.; Huang, J.; Xu, X. Construction of Cobalt Nanoparticles Decorated Intertwined N-Doped Carbon Nanotube Clusters with Dual Active Sites for Highly Effective 4-Nitrophenol Reduction. *J. Alloys Compd.* **2021**, 858, 158287.
- (77) Parambath V. B.; Nagar R.; Ramaprabhu S.; Effect of Nitrogen Doping on Hydrogen Storage Capacity of Palladium Decorated Graphene. *Langmuir*. **2012**, 28, 7826-7833.

- (78) Nair, A. A. S.; Sundara, R.; Anitha, N. Hydrogen Storage Performance of Palladium Nanoparticles Decorated Graphitic Carbon Nitride. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (8), 3259–3267.
- (79) Vinayan, B. P.; Nagar, R.; Ramaprabhu, S. Solar Light Assisted Green Synthesis of Palladium Nanoparticle Decorated Nitrogen Doped Graphene for Hydrogen Storage Application. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (37), 11192.
- (80) Xi, J.; Sun, H.; Wang, D.; Zhang, Z.; Duan, X.; Xiao, J.; Xiao, F.; Liu, L.; Wang, S. Confined-Interface-Directed Synthesis of Palladium Single-Atom Catalysts on Graphene/Amorphous Carbon. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *225*, 291–297.
- (81) Fernandes, D. M.; Rocha, M.; Rivera-Cárcamo, C.; Serp, P.; Freire, C. Ru Single Atoms and Nanoparticles on Carbon Nanotubes as Multifunctional Catalysts. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (29), 10250–10260.
- (82) Guella G.; Zanchetta C.; Patton B.; Miotello A.; New Insights on the Mechanism of Palladium-Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from ¹¹B NMR Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B.* **2006**, *110*, 17024–17033.
- (83) Serp, P. Cooperativity in Supported Metal Single Atom Catalysis. *Nanoscale* **2021**, *13* (12), 5985–6004.
- (84) Xiong, W.; Wang, Z.; He, S.; Hao, F.; Yang, Y.; Lv, Y.; Zhang, W.; Liu, P.; Luo, H. Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as a Highly Active Metal-Free Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *260*, 118105.
- (85) Li G.; Zheng S.; Wang L.; Zhang X.; Metal-Free Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes by N-Doped Carbon Nanotubes via In Situ Polymerization of Pyrrole. *ACS Omega.* **2020**, *5*, 7519–7528.
- (86) Purwanto; Deshpande, R. M.; Chaudhari, R. V.; Delmas, H. Solubility of Hydrogen, Carbon Monoxide, and 1-Octene in Various Solvents and Solvent Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41* (6), 1414–1417.
- (87) Wang, C.; Guan, E.; Wang, L.; Chu, X.; Wu, Z.; Zhang, J.; Yang, Z.; Jiang, Y.; Zhang, L.; Meng, X.; Gates, B. C.; Xiao, F.-S. Product Selectivity Controlled by Nanoporous Environments in Zeolite Crystals Enveloping Rhodium Nanoparticle Catalysts for CO₂ Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (21), 8482–8488.
- (88) Khoobiar, S. Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum—Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (2), 411–412.
- (89) Albers, P.; Pietsch, J.; Parker, S. F. Poisoning and Deactivation of Palladium Catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, *173* (1), 275–286.
- (90) Zhang, Q.; Lü, J.; Ma, L.; Lu, C.; Liu, W.; Li, X. Study on Deactivation by Sulfur and Regeneration of Pd/C Catalyst in Hydrogenation of N-(3-Nitro-4-Methoxyphenyl) Acetamide. *Chin. J. Chem. Eng.* **2013**, *21* (6), 622–626.
- (91) Kolpin A.; Jones G.; Jones S.; Zheng W.; Cookson J.; York A. P. E.; Collier P. J.; Tsang S. C. E.; Quantitative Differences in Sulfur Poisoning Phenomena over Ruthenium and Palladium: An Attempt To Deconvolute Geometric and Electronic Poisoning Effects Using Model Catalysts. *ACS Catalysis.* **2017**, *7*, 592–605.
- (92) Contreras, R. C.; Guicheret, B.; Machado, B. F.; Rivera-Cárcamo, C.; Curiel Alvarez, M. A.; Valdez Salas, B.; Rutttert, M.; Placke, T.; Favre Réguillon, A.; Vanoye, L.; de Bellefon, C.; Philippe, R.; Serp, P. Effect of Mesoporous Carbon Support Nature and Pretreatments

- on Palladium Loading, Dispersion and Apparent Catalytic Activity in Hydrogenation of Myrcene. *J. Catal.* **2019**, 372, 226–244.
- (93) Purceno, A. D.; Machado, B. F.; Teixeira, A. P. C.; Medeiros, T. V.; Benyounes, A.; Beau-soleil, J.; Menezes, H. C.; Cardeal, Z. L.; Lago, R. M.; Serp, P. Magnetic Amphiphilic Hybrid Carbon Nanotubes Containing N-Doped and Undoped Sections: Powerful Tensi-oactive Nanostructures. *Nanoscale* **2015**, 7 (1), 294–300.
- (94) Louisia, S.; Contreras, R. C.; Heitzmann, M.; Rosa Axet, M.; Jacques, P.-A.; Serp, P. Sequential Catalytic Growth of Sulfur-Doped Carbon Nanotubes and Their Use as Cata-lyst Support. *Catal. Commun.* **2018**, 109, 65–70.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'étude, *via* différentes caractérisations et de la modélisation, de l'effet de synergie entre atomes métalliques isolés et nanoparticules métalliques déposées sur un support de type nanotubes de carbone pour des réactions d'hydrogénation sélectives.

Dans un premier temps, nous avons préparés des catalyseurs Pd/CNT où le support a été chauffé à différentes températures ($T = 400, 600, 800$ et 1000 °C) de façon à moduler la concentration des groupes oxygénés de surface. Après dépôt de palladium, des atomes isolés ainsi que des NPs de Pd coexistent sur ces supports. Un modèle intégrant Pd_{SA} et Pd_{NP} sur le support carboné nous a servi de base pour étudier l'activation du dihydrogène sur les Pd_{SA} et les Pd_{NP}. Cette étude a montré que la seule façon de former des espèces Pd_{SA}-H devrait être par un mécanisme de spillover d'hydrogène impliquant les Pd_{NP} sur le support carboné. Une étude expérimentale du spillover et les résultats de modélisation nous permettent de proposer que ce sont les groupes carboxyliques qui, en combinaison avec les groupes phénol et peut-être les groupes lactone, facilitent le spillover d'hydrogène sur les supports carbonés. La présence d'eau a également un rôle positif sur le spillover d'hydrogène, suggérant le transport d'espèces protoniques.

Par la suite, nous avons préparé une série de catalyseur à base de Pd présentant des rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} différents (de 3 à 108) pour l'hydrogénation sélective du phénylacétylène. Des analyses par HAADF-STEM, XPS et EXAFS ont été réalisées sur cette série de catalyseurs de façon à comparer ces techniques pour sonder le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP}. Le couplage HAADF-STEM – XPS a donné des résultats cohérents. Les performances catalytiques pour l'hydrogénation du phénylacétylène ont montré que le catalyseur ayant le plus de particules (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 3) est le moins sélectif en styrène, contrairement à celui présentant le plus d'atomes isolés (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 108). De plus, il a été remarqué que le catalyseur le plus actif (Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11), est aussi celui qui présente le plus de spillover d'hydrogène. Les catalyseurs présentant de meilleures sélectivités ont été testés sous flux continu après dépôt sur des mousses métalliques. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus en batch et révèlent la bonne stabilité de ces catalyseurs. Les calculs DFT ont démontré que l'hydrogénation du PhA en ST est une réaction exothermique, cinétiquement accessible uniquement sur des Pd_{SA} présentant un environnement de coordination partiellement oxydé. L'espèce Pd_{NP} est plus active mais beaucoup

moins sélective que tous les sites actifs de type Pd_{SA}, favorisant la réduction complète en EB *via* une voie cinétiquement viable. Lorsque la mono-lacune, où le Pd_{SA} est déposé, a subi une modification par ajout d'un atome d'oxygène dans sa sphère de coordination, une augmentation des barrières énergétiques nécessaire pour l'addition de H a eu lieu, qui pourrait expliquer la faible activité et la haute sélectivité des Pd_{SA}.

Une étude détaillée de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde a également été effectuée sur des catalyseurs Ru_{SA}M_{NP}/CNT en se basant sur des calculs théoriques, sur les caractérisations des catalyseurs et sur l'évaluation des performances catalytiques. Les atomes isolés de Ru ont été associés à des nanoparticules métalliques (M = Ru, Pd, Ni) afin de comprendre le rôle du spillover d'hydrogène pour une catalyse coopérative. Les catalyseurs Ru_{SA}/CNT et Ru_{SA+NP}/CNT ont montré une faible activité ; le premier car il ne permet pas une activation aisée de H₂, et le second car le spillover n'opère pas sur ce système. Lorsque les Ru_{SA} sont associés à des Pd_{NP}, l'activité est beaucoup plus importante mais la très forte activité des Pd_{NP} empêche de sonder correctement les espèces Ru_{SA}-H malgré le très haut spillover d'hydrogène opérant sur ce catalyseur. L'association des Ru_{SA} à des Ni_{NP} conduit à un système comprenant deux espèces de Ru distinctes : des atomes isolés de Ru (Ru_{SA}) et des Ru_{SA} couplés à des Ni_{NP} (Ru_{SA}@Ni_{NP}, de type SAA). Le catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT a montré une meilleure activité et sélectivité en HCAL en comparaison avec les catalyseurs monométalliques Ru_{SA}/CNT, Ru_{SA+NP}/CNT et Ni_{NP}/CNT. Il a été aussi remarqué que le spillover d'hydrogène ne fonctionnait que sur la voie des Ni_{NP} vers les Ru_{SA}. De plus, ce catalyseur a présenté une excellente recyclabilité et de bons résultats dans un réacteur en flux, ce qui prouve la stabilité de celui-ci. Les calculs DFT ont montré que l'hydrogénation du CAL en HCAL est légèrement endothermique, ce qui est cinétiquement accessible uniquement pour les SAA Ru_{SA}@Ni_{NP}. Nous avons également démontré que l'introduction de Ru_{SA} sur les Ni_{NP} permet de réduire considérablement la barrière énergétique de la première addition de H et la désorption du HCAL.

Pour finir, dans une dernière étude, nous avons préparé et caractérisé des CNTs dopés ou non avec des hétéroatomes tels que O, N et S. Ces matériaux ont été utilisés comme support de catalyseurs au Pd et directement comme catalyseur sans présence de métal pour la réduction du 4-nitrophénol avec l'utilisation de NaBH₄ et d'H₂ comme source d'hydrogène. Le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} a pu être calculé pour les différents catalyseurs après caractérisation par HAADF-STEM et suit l'ordre Pd/N-CNT > Pd/O-CNT ≈ Pd/S-CNT > Pd/CNT, et la taille des particules de ces catalyseurs ne montre pas de variation importante. Nous avons mis en évidence par XPS que le transfert de charge et le rapport Pd_{ox}/Pd⁽⁰⁾ augmentaient sur les CNTs dopés. Le spillover

d'hydrogène a été évalué et suit l'ordre Pd/S-CNT > Pd/N-CNT > Pd/O-CNT >> Pd/CNT. Concernant la réduction du 4-nitrophénol avec NaBH₄ comme agent réducteur, seuls les N-CNT sont actifs. Après dépôt de Pd, nous avons pu démontrer l'existence de corrélations entre l'activité catalytique et le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} et le spillover d'hydrogène. La nature du support a un impact sur ces paramètres. Un spillover d'hydrogène et un rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} optimal sont les conditions nécessaires afin d'optimiser l'activité du catalyseur. Avec l'utilisation de NaBH₄ comme agent réducteur, le catalyseur Pd/O-CNT montre la meilleure configuration alors que le Pd/N-CNT montre de meilleures performances sur l'hydrogénation du 4-nitrophénol sous H₂.

Les travaux décrits dans cette thèse ont fourni quelques inspirations et perspectives pour les recherches à venir :

- L'étude de la coopérativité entre atomes isolés et nanoparticules métalliques peut être élargie à l'utilisation d'autres métaux tels que l'Au, le Rh, le Co ou encore le Ni sur support CNT en hydrogénation sélective des liaisons C=O ou C=C, ou encore en synthèse Fischer-Tropsch ou pour l'hydrogénation du CO₂.
- L'étude de l'effet du support sur cette coopérativité en utilisant d'autres supports carbonés (graphène, CNF) ou des supports oxydes réductibles (TiO₂, CeO₂, etc.) sur des réactions d'hydrogénation ou d'hydroformylation pourrait aussi être intéressante.
- Des caractérisations plus poussées et si possible *in situ* ou *operando* par spectroscopie RPE, ou encore EXAFS/XANES seraient nécessaires pour mieux comprendre la chimie de surface mise en œuvre lors du spillover d'hydrogène.
- Outre les atomes de métaux de transition que nous avons utilisés, le greffage d'autres espèces sur des supports défectueux, tels que des complexes de coordination ou même des ligands ou d'autres molécules pourrait être envisagé ; pour des applications différentes de la catalyse, telles que les capteurs de gaz¹ ou encore la biomédecine.²

Références bibliographiques

- (1) Lei, G.; Pan, H.; Mei, H.; Liu, X.; Lu, G.; Lou, C.; Li, Z.; Zhang, J. Emerging Single Atom Catalysts in Gas Sensors. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (16), 7260–7280.
- (2) Xiang, H.; Feng, W.; Chen, Y. Single-Atom Catalysts in Catalytic Biomedicine. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (8), 1905994.

Résumé

Ces travaux de recherche se concentrent sur la préparation et la caractérisation de catalyseurs comprenant des atomes isolés (SAs) et des nanoparticules (NPs) métalliques et sur l'étude de leur coopérativité dans des réactions d'hydrogénation sélective. Le chapitre 1 correspond à une étude bibliographique sur les résultats obtenus expérimentalement et en modélisation en hydrogénations sélectives sur des catalyseurs à base de : i) clusters ; ii) SAs ; et iii) mélange de SAs et NPs. Une catalyse coopérative entre SAs et NPs métalliques faisant intervenir le spillover d'hydrogène a été proposé dans la littérature. Dans le chapitre 2, nous avons étudié expérimentalement et par modélisation le spillover d'hydrogène sur des catalyseurs au palladium supporté sur nanotubes de carbone (CNTs). Cette étude nous a permis de démontrer que certains groupes oxygénés de surface du support, ainsi que la présence d'eau facilitent le spillover d'hydrogène sur les supports carbonés. Le chapitre 3 détaille la préparation et la caractérisation d'une série de 5 catalyseurs 1,2%Pd/CNT présentant des rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} différents allant de 3 à 108. Ces catalyseurs ont été caractérisés par HAADF-STEM, XPS et EXAFS. Par la suite, nous avons appliqué ces catalyseurs en hydrogénation sélective du phénylacétylène en styrène, constatant une activité optimale sur le catalyseur Pd/CNT ayant un rapport $Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11$ et une meilleure sélectivité sur le catalyseur présentant le plus d'atomes isolés ($Pd_{SA}/Pd_{NP} = 108$). Nous avons testé les catalyseurs ayant des rapports Pd_{SA}/Pd_{NP} de 40 et 108 dans un réacteur en flux, où ces catalyseurs ont montré une excellente stabilité. Des calculs DFT ont été réalisés afin de rationaliser les résultats obtenus. Dans le chapitre 4, grâce à une étude combinant expérience et théorie, nous avons pu fournir des explications sur l'influence de la structure caractéristique de catalyseurs $Ru_{SA}M_{NP}$ (où $M = Ru, Pd, Ni$) pour l'hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde (CAL) en hydrocinnamaldéhyde. Le dépôt de Ni sur un catalyseur Ru_{SA}/CNT conduit à un système de type cocktail où l'on distingue deux espèces de Ru différentes : a) des atomes isolés de Ru (Ru_{SA}) ; et b) des Ru_{SA} associés aux Ni_{NP} ($Ru_{SA}@Ni_{NP}$). Des calculs théoriques ont démontré que thermodynamiquement, le spillover d' H_2 des Ni_{NP} vers les Ru_{SA} peut fonctionner. Lors de l'hydrogénation du CAL, le catalyseur $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ a montré de meilleures performances par rapport aux catalyseurs Ru_{SA}/CNT et Ni_{NP}/CNT . De plus, dans un réacteur en flux, ce catalyseur a montré une excellente stabilité et des performances prometteuses à l'échelle du laboratoire. Les différents mécanismes possibles lors de l'hydrogénation du CAL ont été étudiés par DFT afin de rationaliser les résultats obtenus ; ce qui a permis de mettre en évidence l'importance des espèces $Ru_{SA}@Ni_{NP}$ pour l'hydrogénation sélective du CAL. Enfin, dans le chapitre 5, nous avons étudié l'influence du dopage du support carbone (CNTs) lors de la réduction/hydrogénation sélective du 4-nitrophénol (4-NP) en 4-aminophénol lorsque les CNTs sont utilisés soit comme carbo-catalyseur sans métal, soit comme support de catalyseurs au Pd. Le dopage avec des hétéroatomes tels que O, S et N a un impact sur le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} et le catalyseur Pd/N-CNT présente le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} le plus élevé ($Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11$). Seuls les N-CNTs ont montré une activité lors de la réduction du 4-NP avec $NaBH_4$ et aucun des supports ne fonctionne en hydrogénation du 4-NP sous H_2 . Après dépôt de Pd, l'activité catalytique a pu être corrélée avec différents paramètres comme le rapport Pd_{SA}/Pd_{NP} , ou encore le spillover d' H_2 . Nous avons mis en évidence que le catalyseur optimal pour la réduction du 4-NP avec $NaBH_4$ était le Pd/O-CNT et que pour l'hydrogénation du 4-NP sous H_2 , il s'agissait du catalyseur Pd/N-CNT. Une explication a été proposée pour rationaliser ces résultats.

Abstract

This research focuses on the preparation and characterization of catalysts comprising metal single atoms (SAs) and metallic nanoparticles (NPs) and on the study of their cooperativity in selective hydrogenation reactions. Chapter 1 corresponds to a bibliographical study on the results obtained experimentally and in modeling in selective hydrogenations on catalysts based on: i) clusters; ii) SAs; and iii) mixture of SAs and NPs. A cooperative catalysis between SAs and metallic NPs involving hydrogen spillover has been proposed in the literature. In chapter 2, we studied experimentally and by modeling the hydrogen spillover on palladium catalysts supported on carbon nanotubes (CNTs). This study allowed us to demonstrate that specific oxygenated surface groups of the support as well as the presence of water facilitate the spillover of hydrogen on the carbon supports. Chapter 3 details the preparation and characterization of a series of five 1.2%Pd/CNT catalysts with different Pd_{SA}/Pd_{NP} ratios ranging from 3 to 108. These catalysts were characterized by STEM-HAADF, XPS and EXAFS. Subsequently, we applied these catalysts in the selective hydrogenation of phenylacetylene in styrene, noting an optimal activity on the Pd/CNT catalyst having a Pd_{SA}/Pd_{NP} ratio = 11, and a better selectivity on the catalyst having the most isolated single atoms ($Pd_{SA}/Pd_{NP} = 108$). We tested catalysts with Pd_{SA}/Pd_{NP} ratios of 40 and 108 in a flow reactor, where these catalysts showed excellent stability. DFT calculations were carried out in order to rationalize the results obtained. In chapter 4, thanks to a study combining experience and theory, we were able to provide explanations on the influence of the characteristic structure of $Ru_{SA}M_{NP}$ catalysts (where $M = Ru, Pd, Ni$) for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde (CAL) in hydrocinnamaldehyde. The deposition of Ni on a Ru_{SA}/CNT catalyst leads to a cocktail type system in which two different Ru species are distinguished: i) isolated Ru atoms (Ru_{SA}); and ii) Ru_{SA} associated with Ni_{NP} ($Ru_{SA}@Ni_{NP}$). Theoretical calculations have demonstrated that thermodynamically, H_2 spillover from Ni_{NP} to Ru_{SA} can work. During the hydrogenation of CAL, the $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ catalyst showed better performance compared to Ru_{SA}/CNT and Ni_{NP}/CNT catalysts. Moreover, in a flow reactor, this catalyst showed excellent stability and promising performance at the laboratory scale. The various possible mechanisms during the hydrogenation of CAL were studied by DFT in order to rationalize the results obtained; which made it possible to highlight the importance of $Ru_{SA}@Ni_{NP}$ species for the selective hydrogenation of CAL. Finally, in chapter 5, we studied the influence of carbon support doping (CNTs) during the selective reduction/hydrogenation of 4-nitrophenol (4-NP) into 4-aminophenol when CNTs are used either as metal-free carbo-catalyst or as Pd catalyst support. Doping with heteroatoms such as O, S and N impacts the Pd_{SA}/Pd_{NP} ratio and the Pd/N-CNT catalyst exhibits the highest Pd_{SA}/Pd_{NP} ratio ($Pd_{SA}/Pd_{NP} = 11$). Only N-CNT showed activity during the reduction of 4-NP with $NaBH_4$, and none of the carbon materials works in the hydrogenation of 4-NP under H_2 . After Pd deposition, the catalytic activity could be correlated with various parameters such as the Pd_{SA}/Pd_{NP} ratio, or even the H_2 spillover. We have shown that the optimal catalyst for the reduction of 4-NP with $NaBH_4$ was Pd/O-CNT, and that for the hydrogenation of 4-NP under H_2 it was the Pd/N-CNT catalyst. An explanation has been proposed to rationalize these results.