Platine sur silice : exemples réussis de synthèse par voie organométallique pour la catalyse hétérogène : validation par l'adsorption et la réactivité du CO

Anaïs Garnier

▶ **To cite this version:**

Anaïs Garnier. Platine sur silice : exemples réussis de synthèse par voie organométallique pour la catalyse hétérogène : validation par l'adsorption et la réactivité du CO. Autre. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAF040 . tel-01124197

HAL Id: tel-01124197

https://theses.hal.science/tel-01124197

Submitted on 6 Mar 2015

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 STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Laboratoire de Chimie Organométallique Appliquée, UMR 7509

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, UMR 7515

THÈSE présentée par :

Anaïs GARNIER

soutenue le : **25 novembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialités : Chimie / Catalyse hétérogène, Chimie organométallique, Chimie des matériaux

Platine sur silice – Exemples réussis de synthèse par voie organométallique pour la catalyse hétérogène. Validation par l'adsorption et la réactivité du CO.

THÈSE dirigée par :

M. CHETCUTI Michael	Professeur des universités, université de Strasbourg
Mme PETIT Corinne	Professeur des universités, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. BRILHAC Jean-François	Professeur des universités, université de Haute-Alsace
M. MEUNIER Frédéric	Chargé de recherches, université de Lyon

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme DAUSCHER Anne	Chargé de recherches, université de Nancy
M. PFEFFER Michel	Directeur de recherches, université de Strasbourg

Curriculum Vitae

Ingénieur Chimiste / Docteur en Chimie

Spécialités: Catalyse hétérogène, Chimie organométallique et Science des matériaux

Expérience professionnelle et formation

2013-2014	Post-doctorat: **ATER à l'Ecole Centrale Lyon**, et à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL).
2010-2013	**Doctorat à l'Université de Strasbourg**: contrat doctoral de l'Ecole Doctorale de Sciences Chimiques (EDSC). Thèse co-supervisée par: **Pr. C. PETIT (référent)**: Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) - *corinne.petit@unistra.fr / +33 (0)3 68 85 27 56*, **Pr. M.J. CHETCUTI**: Laboratoire de Chimie Organométallique Appliquée (LCOA). **Monitorat** (mission complémentaire 64 heures/an): **IUT Louis Pasteur de Schiltigheim.** Séances de Travaux Pratiques, incluant la notation des étudiants et correction de leurs copies.
2010	**Ingénieur** diplômé de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (**ECPM**) – Grade de Master, **Master Sciences, Technologies, Santé, Mention Matériaux** spécialité Ingénierie des Matériaux (mention Très Bien), Université de Strasbourg.
2007-2010	Cycle ingénieur à l'ECPM, filière Matériaux. Certains cours dispensés en anglais. **Stage recherche** (6 mois): Master 2 au Laboratoire des Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, devenu ICPEES), Université de Strasbourg. *Sujet : Synthèse et dopage de silices mésoporeuses de type SBA-15 pour la catalyse.* **Projet industriel européen** (4 mois): Recherche bibliographique, collaboration avec Evonik, Krefeld **Allemagne**. **Stage ingénieur** (3 mois): Laboratoire d'Ingénierie Chimique, Université de Patras **Grèce**. **Stage recherche** (3 semaines): IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg). **Stage industriel et premières responsabilités** (1 mois): Stage ouvrier chez Siegwerk, Mitry-Mory France, rayon Packaging.
2005-2007	Classe Préparatoire aux Grandes Ecoles (CPGE) du Lycée A. Schweitzer au Raincy (93), section PC (Physique Chimie).

Compétences

Compétences scientifiques:

- Précurseurs organométalliques de platine (Pt)
- Synthèse de nanoparticules de Pt supportées sur silice
- Recherche bibliographique scientifique et Analyse des données (biographie)
- Catalyse hétérogène: réactivité de nanoparticules de Pt
- Chambre d'environnement monté dans un spectromètre IR couplé à une µGC-MS

Compétences professionnelles:

- Langues:
  - **Français**: langue maternelle
  - **Anglais**: courant (TOEIC 900/990, 2010)
  - **Espagnol**: bases (lu, parlé, écrit)
  - **Allemand**: bases (A1 – A2)
- Diplôme de premier secours PSC1 (2012)
- Permis B (2006)

Compétences générales:

- planification et structuration de projet
- autonomie et organisation,
- communication (équipe de travail, valorisation des résultats et pédagogie)
- comportement constructif face à l'échec

Activités administratives

Secrétariat Congrès « 6th European Paul Sabatier Conference on Catalysis » (26-29 septembre 2011, France): accueil des conférenciers et préparation du matériel.

Vie Associative *« Le Gala, ECPM » 2008* : équipe décoration de l'école pour la soirée des diplômés. Gestion financière pour le matériel (budget limité).

« La science, dans son besoin d'achèvement comme dans son principe, s'oppose absolument à l'opinion. S'il lui arrive, sur un point particulier, de légitimer l'opinion, c'est pour d'autres raisons que celles qui fondent l'opinion, de sorte que l'opinion a, en droit, toujours tort. L'opinion pense mal, elle ne pense pas, elle traduit des besoins, en connaissances. En désignant les objets par leur utilité, elle s'interdit de les connaître. On ne peut rien fonder sur l'opinion : il faut d'abord la détruire. Elle est le premier obstacle à surmonter. Il ne suffirait pas, par exemple, de la rectifier sur des points particuliers, en la maintenant, comme une sorte de morale provisoire, une connaissance vulgaire provisoire. L'esprit scientifique nous interdit d'avoir une opinion sur des questions que nous ne comprenons pas, sur des questions que nous ne savons pas formuler clairement. Avant tout il faut savoir poser des problèmes. Et quoi qu'on dise, dans la vie scientifique, les problèmes ne se posent pas d'eux-mêmes. C'est précisément ce sens du problème qui donne la marque du véritable esprit scientifique. Pour un esprit scientifique toute connaissance est une réponse à une question. S'il n'y a pas eu de question il ne peut pas avoir connaissance scientifique. Rien ne va de soi. Rien n'est donné. Tout est construit. »

Gaston Bachelard

La Formation de l'esprit scientifique, éd. Vrin, 1938, p. 14

Remerciements

Remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail de thèse, ainsi qu'à mon épanouissement professionnel, n'est pas chose aisée. J'en dresse ici une liste non exhaustive.

Ce travail de thèse a été réalisé en codirection au Laboratoire de Chimie Organométallique Appliquée (LCOA) et à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES). En tout premier lieu, j'exprime ma gratitude à mes deux directeurs de thèse, les Professeurs Michael CHETCUTI et Corinne PETIT, qui ont rendu possible la réalisation de cette thèse. Je tiens à remercier très chaleureusement Corinne PETIT, qui m'accompagne depuis mes premiers pas dans le monde de la recherche. Elle m'a apporté ses conseils avisés lors de nos nombreuses discussions scientifiques. Son expertise professionnelle et ses qualités humaines vont me manquer.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée à caractériser mes échantillons, et qui ont répondu à toutes mes questions sur leur savoir-faire. Je pense tout particulièrement à : Sécou SALL, qui n'a pas ménagé son temps pour m'initier au fonctionnement de l'appareillage IR, ou pour m'aider dans les analyses (jusqu'à la fin de la rédaction du manuscrit), Alain RACH pour son soutien technique sans faille, Véronique PITCHON pour ses conseils avisés sur les tests catalytiques et Thierry DINTZER pour la modélisation et la microscopie. Nos discussions des plus variées ont apporté un côté très humain à mon travail durant ces trois années. Je n'oublie pas : Marc SCHMULTZ, Walid BAAZIZ et Christian BLANCK (microscopie), Ovidiu ERSEN (microscopie 3D), Hervé BULOU (modélisation), Anne BOOS (analyse élémentaire), Nathalie VIART et Guy SCHMERBER (DRX petits angles), Pierre BERNHARDT (XPS), Ksénia PARKHOMENKO (BET) et Philippe BERTANI (^{29}Si et ^{13}C RMN solide).

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse : Jean-François BRILHAC, Frédéric MEUNIER, Anne DAUSCHER et Michel PFEFFER, pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Mes remerciements s'adressent à l'ensemble des membres de l'ICPEES et du LCOA, pour leur accueil chaleureux et la mise à disposition des moyens des deux laboratoires.

Je remercie l'Université de Strasbourg et le CNRS pour le financement de cette thèse.

Mes toutes dernières pensées, mais non des moindres, iront à ma famille pour son soutien, et à mes amis, avec qui j'ai partagé des moments distrayants et réconfortants.

Et bien sûr : Merci au Lecteur !

Table des matières

CHAPITRE 1 : Introduction générale 1

1. Le platine en catalyse hétérogène 1

1.1. Les « métaux du groupe du platine » 1

1.2. Histoire du platine en catalyse 3

1.3. Catalyse hétérogène : nanoparticules de platine sur un support 4

2. Elaboration des nanoparticules de platine 5

2.1. Utilisation des composés de platine classiques 5

2.2. Applications des composés organométalliques, limitation entre catalyse hétérogène et homogène ? 6

2.3. Choix des composés de platine 7

3. Réaction catalytique d'oxydation du monoxyde de carbone 8

4. Objectif et stratégie de ce travail de thèse 9

5. Bibliographie 10

CHAPITRE 2 : Composés de platine 13

1. Introduction 13

2. Origine et caractérisation des trois composés de platine 14

2.1. L'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté ($H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$) 14

2.1.1. Origine 14

2.1.2. Structure 15

2.2. Le dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II) ($Pt^{II}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})Cl_2 = Pt^{II}(COD)Cl_2$) 17

2.2.1. Protocole expérimental 17

2.2.2. Structure 18

2.2.3. Caractérisation 20

2.3. Le tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) ($Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3 = Pt^0(norb)_3$) 24

2.3.1. Protocole expérimental 24

2.3.2. Structure 25

2.3.3. Caractérisation 27

3. Comparaison des trois composés de platine et attendus de ces précurseurs 32

3.1. Solubilité des précurseurs 33

3.2. Décomposition avec un traitement thermique 34

4. Conclusion 40

5. Bibliographie 40

CHAPITRE 3 : Supports de silice 43

1. Introduction : la silice amorphe 43

2. Origine et caractérisation des trois silices 44

2.1. Silice Davison 44

2.2. Silice mésoporeuse SBA-15 46

2.2.1. Histoire 46

2.2.2. Protocole expérimental 47

2.2.3. Détail des étapes de la synthèse 48

2.2.4. Caractérisation 57

2.3. Diatomite 61

2.3.1. Origine 61

2.3.2. Caractérisation 62

3. Comparaison des trois silices et attendus de ces supports 65

3.1. Structure de la porosité 66

3.2. Etat de surface 67

3.2.1. Fonctions hydroxydes de surface : silanols 67

3.2.2. Déshydratation / déshydroxylation 68

3.2.3. Déshydratation / déshydroxylation : suivi des silanols par DRIFTS 71

4. Conclusion 80

5. Bibliographie 81

CHAPITRE 4 : Le catalyseur de référence EuroPt-1 85

1. Introduction 85

1.1. Histoire de la création du catalyseur de référence EuroPt-1 85
1.2. EuroPt-1 de 1985 à nos jours 86
1.3. Nanoparticules de platine sur EuroPt-1 : cuboctaèdres à 55 atomes 90

2. DRIFTS, suivi de l'évolution du matériau sous différents flux : développement de la méthode grâce au catalyseur de référence EuroPt-1 92

2.1. Montage expérimental : chambre d'environnement infrarouge - DRIFTS 92
2.2. Monoxyde de carbone (CO) : molécule sonde pour la caractérisation de la surface des catalyseurs 93
2.3. Adsorption du CO sur EuroPt-1 suivie par DRIFTS 94
2.4. Traitement des spectres IR 96
2.4.1. Etape 1 : déconvolution par transformée de Fourier 96
2.4.2. Etape 2 : désommation 99
2.4.3. Attribution des bandes IR à l'adsorption de CO sur les sites de la nanoparticule de platine 102

3. Modélisation de l'adsorption du CO sur un cuboctaèdre de platine 104

3.1. Introduction : approche ab initio 104
3.2. Définition des systèmes avec leurs paramètres de calcul 108
3.2.1. Système sans CO 108
3.2.2. Système avec CO 110
3.3. Adsorption du CO sur un cuboctaèdre de platine 112
3.3.1. Adsorption d'une molécule de CO sur les différents sites 112
3.3.2. Multi-adsorption de molécules de CO sur un site de coin 114
3.3.3. Energies de chimisorption du CO sur le platine 118

4. Suivi par DRIFTS de l'évolution d'EuroPt-1 sous flux de CO : affinage de la méthode grâce à la modélisation 119

4.1. Attribution proposée des bandes IR de l'adsorption du CO sur les sites de la nanoparticule de platine 119
4.2. Adsorption du CO sur les différentes sites de la nanoparticule de platine 121
4.3. Frittage des nanoparticules de platine d'EuroPt-1, suivi par adsorption du CO 124

4.3.1. Mécanismes de frittage....125
4.3.2. Effet de la calcination sur la taille des nanoparticules....126
4.3.3. Suivi du frittage avec l'adsorption du CO par DRIFTS....135

5. Conclusion....141

6. Bibliographie....141

CHAPITRE 5 : Préparation de catalyseurs Pt/SiO_2....145

INTRODUCTION....145

1. La préparation des nanoparticules métalliques supportées : une science à part entière....145

2. Généralités sur les méthodes de préparation des nanoparticules supportées : illustration avec le catalyseur de référence EuroPt-1....146

2.1. Etape (i) : mise en contact des précurseurs métalliques avec le support....146
2.1.1. Préparation d'EuroPt-1 par échange d'ions : étape (i)....147
2.1.2. Paramètres clés de l'étape (i)....149
2.2. Etape (ii) : traitements du matériau pour obtenir le catalyseur (transformation des précurseurs métalliques en nanoparticules)....150
2.2.1. Préparation d'EuroPt-1 par échange d'ions : étape (ii)....150
2.2.2. Paramètres clés de l'étape (ii)....151
2.3. Etape (iii) : activation du catalyseur....153

3. Méthode développée pour la préparation de nanoparticules de platine supportées sur silice amorphe....154

3.1. Notion de volume poreux....154
3.2. Choix de la méthode d'imprégnation et détermination du volume poreux en fonction du support de silice....155
3.3. Protocoles expérimentaux généraux....157
3.4. Limitation de chaque méthode en fonction du précurseur de platine utilisé....158

4. Conclusion : plan du chapitre 5....160

PARTIE 1: A partir de $H_2PtCl_6.xH_2O$....162

1. Pt sur la silice Davison : effet du solvant....163

1.1. Protocole expérimental 163
1.2. Caractérisation des catalyseurs 165
1.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique 171

2. Pt sur la silice mésoporeuse SBA-15 177

2.1. Protocole expérimental 177
2.2. Caractérisation du catalyseur 178
2.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique 180

3. Pt sur diatomite 183

3.1. Protocole expérimental 183
3.2. Caractérisation du catalyseur 183

4. Conclusion 185

PARTIE 2: A partir de $Pt^{II}(COD)Cl_2$ ***186***

1. Pt sur silice Davison 187

1.1. Protocole expérimental 187
1.2. Caractérisation du catalyseur 187

2. Pt sur la silice mésoporeuse SBA-15 190

2.1. Protocole expérimental 190
2.2. Caractérisation du catalyseur 190

3. Conclusion 193

PARTIE 3: A partir de $Pt^{0}(norb)_3$ ***194***

1. Pt sur silice Davison 195

1.1. Protocole expérimental 195
1.2. Caractérisation des catalyseurs 195
1.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique 198

2. Pt sur la silice mésoporeuse SBA-15 201

2.1. Protocole expérimental 201
2.2. Caractérisation du catalyseur 202
2.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique 203

3. Pt sur diatomite 205

3.1. Protocole expérimental.....205
3.2. Caractérisation des catalyseurs.....206
3.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique.....207

4. Conclusion.....209

***CONCLUSION*.....210**

1. Bilan comparatif des catalyseurs préparés : fonction du précurseur de platine, du solvant et du support de silice.....210

1.1. Matériau fini.....212
1.1.1. Particules de platine : taille, distribution et localisation sur le support.....212
1.1.2. Support de silice : effet de l'imprégnation avec le platine (volume poreux, texture).....214
1.2. Décomposition du précurseur de platine avec la température.....214

2. Conclusion.....216

3. Bibliographie.....217

***CHAPITRE 6 : Activité catalytique pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et modèles pour la préparation des catalyseurs Pt/SiO_2*.....221**

1. Introduction.....221

2. Tests catalytiques : réaction d'oxydation du CO.....222

2.1. Pilote de test.....222
2.1.1. Préparation de l'échantillon et conditions de test.....222
2.1.2. Validation des conditions avec le catalyseur de référence EuroPt-1.....223
2.2. Mécanismes de la réaction d'oxydation du CO à l'origine de l'allure des courbes de conversion.....225
2.3. Activité des catalyseurs préparés par rapport à celle du catalyseur de référence EuroPt-1.....226

3. Application de la méthode de détermination de l'ordre de grandeur de la taille des nanoparticules de platine d'un catalyseur Pt/SiO_2 par le suivi en température de l'adsorption du CO par DRIFTS.....229

3.1. Rappel des conclusions de la méthode 229
3.2. Application 230

4. Proposition de modèles pour la préparation des catalyseurs Pt/SiO_2 par la méthode d'imprégnation : effets de solvant, de composé de platine et de support 232

4.1. Effet de solvant 232
4.1.1. Caractéristiques des solvants 232
4.1.2. Etape de mise en solution du composé de platine dans le solvant 233
4.1.3. Etape de mise en contact de la solution du précurseur métallique avec le support de silice 235
4.1.4. Etape de traitement thermique du mélange (séchage et calcination) 236
4.2. Effet de composé de platine 238
4.2.1. Caractéristiques des composés de platine 238
4.2.2. Etape de mise en solution du composé de platine dans le solvant 239
4.2.3. Etape de mise en contact de la solution du précurseur métallique avec le support de silice 239
4.2.4. Etape de traitement thermique du mélange (séchage et calcination) 240
4.3. Effet de support 241
4.3.1. Caractéristiques des supports de silice 242
4.3.2. Etape de mise en solution du composé de platine dans le solvant 242
4.3.3. Etape de mise en contact de la solution du précurseur métallique avec le support de silice 242
4.3.4. Etape de traitement thermique du mélange (séchage et calcination) 243

5. Conclusion 245

6. Bibliographie 246

Conclusion générale et perspectives 249

Valorisation des compétences des docteurs « Un nouveau chapitre de la thèse »® 251

1. Cadre général et enjeux de ma thèse 253

1.1. Présentation succincte 253
1.2. Ma thèse dans son contexte 256
1.3. Moi dans ce contexte 257

2. Déroulement, gestion et coût estimé de mon projet 258

2.1. Préparation et cadrage du projet 258
2.2. Conduite du projet 260
2.3. Estimation et prise en charge du coût de votre projet 262

3. Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles 263

3.1. Compétences scientifiques 263
3.2. Compétences transversales 264
3.3. Aptitudes personnelles 265

4. Résultats, impact de la thèse 266

4.1. Pour le laboratoire 266
4.2. Pour moi-même 266

5. Identification des pistes professionnelles 266

5.1. Enseignant-chercheur 267
5.2. Professeur agrégé en université 267
5.3. R&D dans l'industrie 268

6. Conclusion 269

ANNEXES ..... ***i***

1. Liste des travaux i

1.1. Publication parue i
1.2. Gratification : prix affiche i
1.3. Invitation : communication orale ii
1.4. Communications orales ii
1.5. Affiches ii

2. Techniques de caractérisation iii

2.1. Analyse thermogravimétrique iii
2.2. Adsorption/désorption d'azote à 77K v
2.2.1. Détermination de la surface spécifique : méthode BET vi

2.2.2. Détermination de la surface spécifique externe : méthode « t » vii

2.2.3. Détermination de la mésoporosité : méthode BJH viii

2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Diffuse x

2.3.1. Principe de la spectroscopie IR x

2.3.2. Modes de vibration xii

2.3.3. DRIFTS xiii

2.4. Diffraction des rayons X xiv

2.5. Microscopie électronique à transmission xvi

2.6. Microscopie électronique à balayage xvii

2.7. Résonnance magnétique nucléaire xviii

2.8. Spectroscopie photoélectronique X xix

3. Figures non présentées dans le texte xx

3.1. Chapitre 4 : Le catalyseur de référence EuroPt-1 xx

3.2. Chapitre 5 : Préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 xxi

3.2.1. DRX xxii

3.2.2. ATG xxiii

3.2.3. Spectres IR sous air en montée en température xxvi

4. Bibliographie xxx

Liste des abréviations (par ordre alphabétique)

Techniques de caractérisation

ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	méthode de Brunauer, Emmett et Teller (adsorption/désorption d'azote à 77K)
BJH	méthode de Barrett, Joyner et Halenda (adsorption/désorption d'azote à 77K)
DRIFTS	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Diffuse
DRX	Diffraction des Rayons X
FT-IR	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
µGC-MS	Chromatographie en phase Gazeuse - Spectrométrie de Masse
XPS	Spectroscopie Photoélectronique X

Autres abréviations

ASE	Atomic Simulation Environment
calc	calciné
CAMD	« Center for Atomic-scale Material Design »
CFC	Cubique-Face-Centré
CMC	Concertation Micellaire Critique
COD	1,5-cyclooctadiène
COT	1,3,5,7-cyclooctatétraène
dppe	1,2-bis-diphénylphosphinoéthane
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité (« Density Functional Theory »)
ECPM	Ecole européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg
Et	Ethyle
EtOH	Ethanol
FWHM	largeur à mi-hauteur (« Full-Width at Half Maximum »)
GGA	Approximation des Gradient Généralisée
ICPEES	Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et le Santé (ancien LMSPC)
IR	Infra-Rouge
IUPAC	Union Internationale de Chimie Fondamentale et Appliquée
JCPDS	Joint Comittee on Powder Diffraction Standards

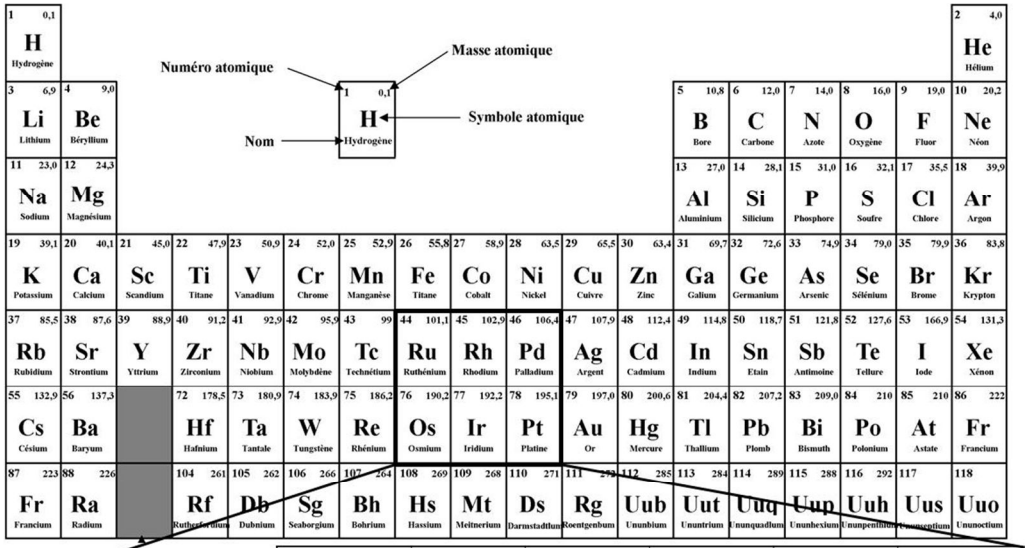
LCOA	Laboratoire de Chimie Organométallique Appliquée
LDA	Approximation Locale de la Densité
LMSPC	Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (ICPEES depuis janvier 2013)
MeOH	méthanol
MGP	Métaux du groupe du platine
NC	Non Calciné
norb	norbornène (=bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)
PCN	Point de Charge Nulle
PEO	poly(éthylène oxyde)
PPO	poly(propylène oxyde)
PW	« Plane Wave cutoff »
Réf.	Référence
SBA	Santa Barbara Acids
SMSI	Interaction forte entre les nanoparticules métalliques et le support (« Strong Metal Support Interaction »)
TEOS	OrthoSilicate de TétraÉthyle
THF	tétrahydrofurane
TLCT	« True Liquid-Crystal Templating »
UDS	Université de Strasbourg
vol%	pourcentage volumique
wt%	pourcentage massique
ν (cm^{-1})	nombre d'onde

CHAPITRE 1 : Introduction générale

1. Le platine en catalyse hétérogène

1.1. Les « métaux du groupe du platine »

Le platine fait partie d'un groupe d'éléments du tableau périodique qui porte son nom : les « métaux du groupe du platine (MGP) » [*1,2*]. Il s'agit des six éléments de transition suivants : le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). Les MGP sont un centre d'intérêt actuel puisqu'ils sont à la fois rares et précieux et remplissent de nombreuses applications industrielles [*2*]. La figure 1.1 présente quelques-unes de leurs caractéristiques [*1*].



	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Masse atomique ($g.mol^{-1}$)	101,1	102,9	106,4	190,2	192,2	195,1
Densité ($kg.m^{-3}$)	12,2	12,4	12,0	22,5	22,4	21,5
Point de fusion (°C)	2310	1966	1552	3045	2410	1772
Point d'ébullition (°C)	3900	3727	3140	5027	4130	3827
Etats d'oxydation (en gras: les plus courants)	0,+I,**+II**,**+III**, **+IV**,+V,+VI, +VII,+VIII	0,+II, **+III**,+IV, +VI	0,**+II**,+IV	0,+III,**+IV**, +VI,+VIII	0,+I,+II,**+III** ,**+IV**	**0,+II,+IV**

Figure 1.1 : Les six « métaux du groupe du platine » (ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platine) et leurs caractéristiques.

Du fait de leur place rapprochée dans le tableau périodique (figure 1.1), ils présentent des caractéristiques physiques et chimiques uniques. Elles sont très proches, surtout entre les paires : Ru/Os, Rh/Ir et Pd/Pt, qui possèdent respectivement 8, 9 et 10 électrons de valence.

Ils peuvent être divisés en deux sous-familles : celle des éléments légers (Ru, Rh et Pd) et celle des éléments lourds (Os, Ir, Pt) [*2*]. Ces six éléments forment des espèces chimiques avec les mêmes ligands et peuvent en former plusieurs sortes tout en conservant le même nombre d'oxydation, ce qui les rend très proches en termes de propriétés [*2*].

Les gisements des MGP se situent majoritairement en Afrique du Sud (90% en 2008) et en Russie (9% en 2008) [*3*]. Ils sont extraits soit en tant que produits secondaires des mines de nickel et de cuivre, soit à partir d'un même minerai comme en Afrique du Sud dans le complexe de Bushveld [*1,4*]. Cleare et Charlesworth ont reporté leur procédure d'extraction [*1*], qui permet également d'obtenir l'or (Au) et l'argent (Ag) contenus dans le minerai. Ces derniers sont proches des MGP dans le tableau périodique (figure 1.1) : la paire Ag/Au possède un électron de valence de plus que celle Pd/Pt, soit onze électrons de valence. Tous ces métaux sont des métaux nobles ; ils présentent une grande inertie chimique et sont très utilisés du fait de leurs propriétés catalytiques.

De tous ces métaux, le palladium et le platine sont ceux dont la demande mondiale est la plus forte, d'après les estimations faites en 2011 par Johnson Matthey - le leader industriel dans le domaine des métaux nobles. La figure 1.2 montre la proportion de publications ayant pour sujet la catalyse hétérogène associée aux MGP, à l'or et à l'argent, ainsi que les domaines d'application du palladium et du platine.

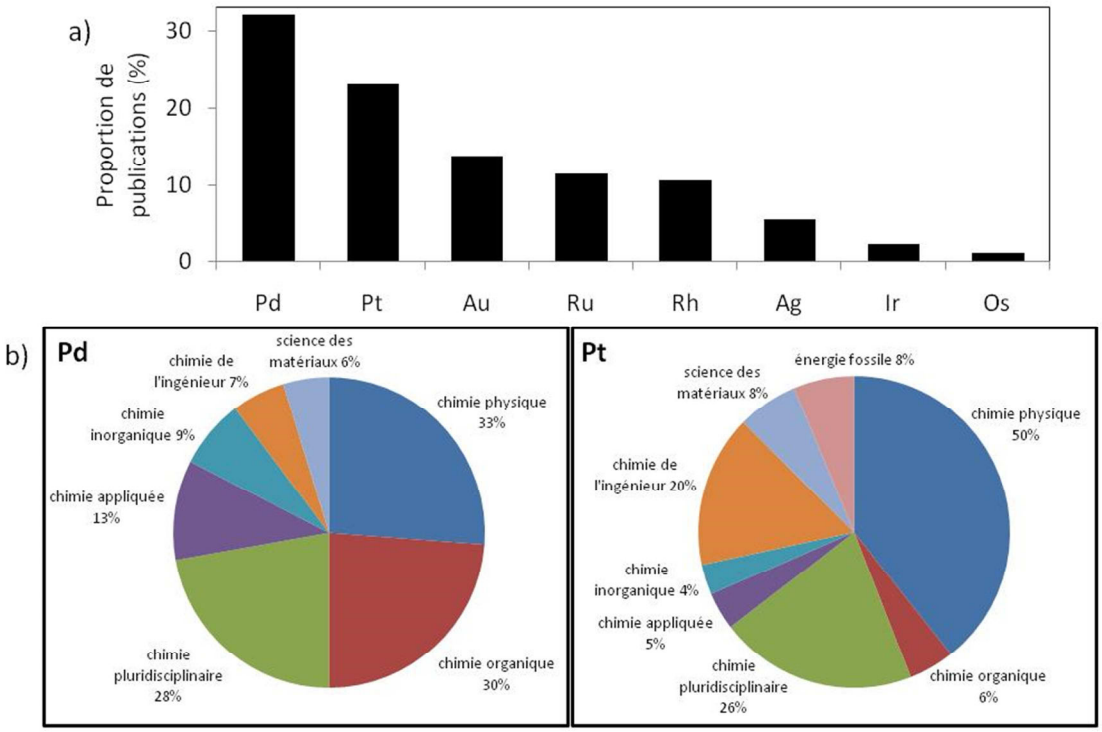


Figure 1.2 : Recherche bibliographique sur Isi Web of Knowledge présentant a) la proportion de publications (sur un total de 8592) ayant pour sujets : la catalyse hétérogène et le métal concerné, et b) les domaines de recherche associés pour le palladium et le platine.

On voit sur la figure 1.2 (a) que le palladium et le platine sont les métaux les plus étudiés dans le monde de la catalyse hétérogène. Mais leurs domaines d'application sont différents - figure 1.2 (b). Le palladium est principalement étudié en chimie-physique et en chimie organique. La chimie-physique est également le domaine principal d'application du platine, par contre ce n'est pas le cas de la chimie organique. Là réside la différence majeure entre ces deux métaux.

1.2. Histoire du platine en catalyse

Ce travail de thèse porte sur l'étude du platine car il s'agit du métal historiquement utilisé en catalyse. Au début du XIX^{ème} siècle, le nom de « catalyse » n'existe pas ; Jöns Jacob Berzelius (chimiste analyste, 1779-1848) recoupe des résultats d'expériences présentant des effets communs. Ils sont présentés dans le tableau 1.1.

Année	Expérience	Catalyseur	Auteurs
1806	Préparation de l'acide sulfurique	NOx	Clément et Désormes
1812	Oxydation de H_2	Charbon	Vogel
1814	Hydrolyse de l'amidon en glucose	Acides	Kirchhoff
1817	Oxydation des gaz de mine	Pt préchauffé	Davy H.
1818	Synthèse et décomposition de H_2O_2	Métaux, oxydes...	Thenard
1819	Décomposition de H_2O_2	Métaux, fibrine...	Thenard
1820	Oxydation des gaz de mine	Pt divisé	Davy E.
1820	Décomposition du chlorate de potassium	Oxyde de manganèse	Döbereiner
1823	Oxydation de l'éthanol en acide acétique	Pt	Döbereiner
1823	Synthèse de l'eau	Pt	Döbereiner
1823	Décomposition de NH_3	Pt, Cu, Au, Ag	Dulong et Thenard
1824	Effet de C_2H_4 sur la réaction H_2+O_2	Pt	Henry
1824	Oxydation de H_2/CO/CH_4	Pt	Henry
1825	Fermentation		Colin
1825	Combustion	Pt	Fusinieri
1831	Oxydation de SO_2 en SO_3	Pt	Phillips
1831	Empoisonnement du Pt H_2S	Pt	Schweiger
1834	Oxydation de H_2	Pt	Faraday
1834	Formation de l'éther	H_2SO_4	Mitscherlich

Tableau 1.1 : Quelques réactions catalysées étudiées de 1806 à 1835 [*5*].

Les scientifiques observent alors une accélération de la réaction en rajoutant un élément chimique dans le milieu, mais ne parviennent pas à l'expliquer. On remarque dans le tableau 1.1 que le platine est très présent. Jöns Jacob Berzelius propose en 1835 le nom de catalyse : « J'appellerai donc cette force, force catalytique. J'appellerai de même catalyse la décomposition des corps par cette force, de même qu'on désigne par analyse la décomposition

des corps par l'affinité chimique ». Il pose ici le terme de catalyse dans son sens premier de « destruction » (du grec kata : de haut en bas, en-dessous ; lusis : dissolution, destruction) [*5*].

Aujourd'hui, le platine est un métal rare, cher et précieux (abondance naturelle faible : 0,01 ppm dans la croûte terrestre) et son prix atteint 35000 €/kg [*6*]. C'est une volonté universelle d'optimiser la catalyse hétérogène par le platine, afin de réduire son utilisation et donc l'investissement dans ce métal. Ce travail de thèse a pour objectif d'apporter une brique à cet ouvrage.

1.3. Catalyse hétérogène : nanoparticules de platine sur un support

En catalyse hétérogène, le platine se trouve sous la forme de nanoparticules métalliques dispersées sur un support. La principale différence entre un matériau massif et une nanoparticule réside dans le ratio d'atomes de surface sur atomes de volume, qui est très important pour les nanoparticules [*7*]. Les propriétés catalytiques d'une nanoparticule sont améliorées par rapport au matériau massif, car seuls les atomes de surface sont accessibles aux réactifs. Et ce ratio dépend de la morphologie de la nanoparticule. Pour les matériaux cristallins comme le platine, la structure cristalline détermine les géométries des nanoparticules. Ainsi, le platine est cubique-face-centré (CFC) et peut adopter plusieurs configurations (cuboctaèdre, icosaèdre, tétraèdre, octaèdre…) [*8*]. Le cuboctaèdre est la géométrie qui permet d'obtenir les plus petites nanoparticules. Les morphologies et les tailles sont générées selon les conditions de préparation des nanoparticules sur le support.

Le support quant à lui peut être considéré uniquement comme un dispersant, auquel cas il permet la séparation physique des nanoparticules et leur stabilisation ; c'est le cas d'oxydes métalliques amorphes comme la silice (SiO_2) ou l'alumine (γ-Al_2O_3) [*9,10*]. Mais il est parfois actif ; le phénomène connu sous le nom de « strong metal support interaction (SMSI) » (interaction forte entre les nanoparticules métalliques et le support) modifie les propriétés de chimisorption et l'activité catalytique du métal [*10*]. Par exemple, le dioxyde de titane (TiO_2) est un support qui présente une forte interaction avec le platine et ses propriétés de chimisorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en sont complètements modifiées [*11*].

Le choix pour ce travail de thèse a été centré sur un support dispersant ne présentant pas d'interaction avec les nanoparticules de platine : la silice amorphe. Ce terme de dispersant n'est pas aussi trivial qu'il y paraît ; ses propriétés sont susceptibles de dépendre de plusieurs paramètres liés au choix de la silice, notamment [*12*] :

- des propriétés de structure : une silice est définie comme une surface plane ou bien comme une structure composée de grains de silice, qui lui confèrent une porosité particulière en termes de surface spécifique (surface accessible aux réactifs), volume poreux et distribution de taille des pores ;
- des propriétés de chimie de surface : la surface d'une silice est constituée de fonctions silanols (≡Si-OH), qui lui confèrent un caractère hydrophile et une acidité de Brönsted, et de fonctions siloxanes (≡Si-O-Si≡), qui sont hydrophobes et relativement inertes chimiquement ;
- des propriétés de texture de surface : la surface d'une silice possède une rugosité et une résistance propres, qui sont déterminantes pour les applications.

Il convient donc de ne pas négliger le choix du support dans la préparation des catalyseurs, même s'il ne présente pas d'interaction avec les nanoparticules métalliques et sert uniquement de dispersant. C'est pourquoi dans ce travail trois supports de silice amorphe sont utilisés, présentant des propriétés différentes : la silice Davison commerciale, la silice mésoporeuse SBA-15 et la diatomite naturelle.

2. Elaboration des nanoparticules de platine

2.1. Utilisation des composés de platine classiques

Les catalyseurs de platine sur silice (Pt/SiO_2) sont généralement préparés à partir de précurseurs de platine inorganiques comme des chlorures ou des nitrates (H_2PtCl_6 [*13*], K_2PtCl_4 [*14*], $Pt(NO_3)_2$ [*15*], $Pt(NH_3)_4Cl_2$ [*16*], $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ [*17*], …). En 2006, Radivojević et al. [*18*] ont testé jusqu'à huit précurseurs de platine classiques pour préparer des catalyseurs Pt/SiO_2 supportés. Ils mettent en évidence un point critique de la synthèse : la décomposition des ligands. Cette étape est réalisée durant un traitement réducteur précédant la calcination des catalyseurs. Ils montrent que des espèces $PtCl_x$ et PtO_x restent sur la surface du support après la synthèse et qu'elles sont à l'origine du frittage des nanoparticules de platine à haute température.

Aujourd'hui, la science organométallique est développée et la synthèse d'une large gamme de composés est accessible (différentes structures, nombres d'oxydation, ligands…). On peut envisager plusieurs avantages à l'inventaire de ces paramètres. Citons l'utilisation de complexes de faible valence qui pourraient supprimer, ou modifier, le(s) étape(s) de traitement sous dioxygène et/ou dihydrogène des catalyseurs au platine, indispensables en synthèse classique. Le problème du frittage des nanoparticules durant ces traitements pourrait

également être réduit car les ligands organiques se décomposent à relative faible température. Bonati et al. [*19*] ont récemment montré que l'utilisation de composés organométalliques comme $Pt(COD)(CH_3)_2$ ou $Pt(dppe)(CH_3)_2$ (dppe = 1,2-bis-diphénylphosphinoéthane) conduisait à des nanoparticules de petite taille, hautement dispersées sur la surface de silice. Ces catalyseurs Pt/SiO_2 préparés à partir de précurseurs organométalliques possèdent une activité catalytique supérieure à un catalyseur commercial dans la réaction d'hydrogénation du toluène. Cela prouve que la nature des ligands joue un rôle important dans la synthèse des catalyseurs. Le degré d'oxydation des précurseurs utilisés par Bonati et al. [*19*] est de II, ce qui implique que l'étape de réduction est toujours nécessaire.

2.2. Applications des composés organométalliques, limitation entre catalyse hétérogène et homogène ?

Les composés organométalliques sont habituellement les outils de la catalyse homogène. Ils possèdent plusieurs avantages reconnus : une activité élevée, une forte sélectivité, des conditions de réaction douces, et la large variété de composés disponibles [*20*]. Ils présentent cependant un désavantage majeur qui réside dans la difficulté de les récupérer après la réaction catalytique ; leur extraction du milieu réactionnel est délicate car ils sont sous le même état physique que les produits [*21*]. C'est pourquoi une nouvelle classe de catalyseurs a été développée : les catalyseurs homogènes immobilisés [*21,22*]. Il s'agit de catalyseurs moléculaires homogènes dans lesquels une molécule organique est attachée à la surface d'un support matériel inorganique par une liaison covalente, d'où l'autre nom de catalyseurs hybrides organiques-inorganiques qui leur est couramment donné. Valkenberg et al. présentent dans une revue [*23*] les techniques d'immobilisation (greffage et co-condensation) et le panel des réactions catalytiques possibles avec ces composés. Ce processus d'hétérogénéisation est largement étudié [*24*] et résout ainsi le problème de séparation et de récupération des catalyseurs. Les catalyseurs immobilisés possèdent toutefois une stabilité et une activité réduites par rapport à leurs homologues homogènes. C'est pourquoi la catalyse hétérogène représente à l'heure actuelle environ 85 % des procédés industriels [*20*].

Catalyse homogène résonne avec chimie organométallique, et catalyse hétérogène avec chimie des surfaces [*25*]. Mais la frontière établie entre ces deux domaines de la catalyse est en réalité très mince, comme le rappellent Widegren et al. dans leur revue [*26*]. Ils dressent un bilan des solutions utiles pour distinguer les catalyseurs homogènes de ceux hétérogènes (solubles dans le milieu ou sous forme de nanoparticules métalliques) qui peuvent se former

dans le milieu réactionnel à l'insu des expérimentateurs. Ils insistent sur le fait qu'il convient de vérifier consciencieusement l'origine de l'activité catalytique observée.

Le rapprochement des catalyses homogène et hétérogène a abouti dans les années 1990 au développement d'une nouvelle science : la chimie organométallique de surface [*25,27-30*], qui souligne la complémentarité des deux sciences [*31,32*]. Les objets étudiés sont similaires à ceux des catalyseurs homogènes immobilisés, mais l'idéologie est sensiblement différente. Il ne s'agit plus d'immobiliser des catalyseurs homogènes connus sur des surfaces, mais de créer des nouveaux catalyseurs hétérogènes à partir de complexes organométalliques. Copéret et al. [*25*] présentent cette science comme un moyen de combler le fossé entre catalyse homogène et catalyse hétérogène. Ma et al. [*29*] mettent en avant la nécessité de comprendre des systèmes catalytiques modèles, à l'échelle moléculaire de la chimie organométallique de surface, afin de comprendre des systèmes plus complexes de catalyse hétérogène sur des nanoparticules métalliques.

Des composés organométalliques sont utilisés pour synthétiser des catalyseurs métalliques supportés [*33*] ; leur décomposition sur un support entraîne la formation de nanoparticules métalliques hautement dispersées. Ces types de catalyseurs sont généralement obtenus avec du rhodium, du palladium ou du platine [*19,34*], mais demeurent à l'heure actuelle largement moins utilisés que les sels métalliques dans la synthèse de catalyseurs hétérogènes.

2.3. Choix des composés de platine

Dans ce travail, nous nous concentrons sur un nombre de composés réduit mais qui permettent à la fois de jouer sur la nature des ligands, l'encombrement stérique des composés organométalliques de Pt, et leur degré d'oxydation.

Notre choix s'est donc porté sur trois composés de platine avec des degrés d'oxydation allant de IV à 0, et des ligands inorganiques et/ou organiques. Ils sont les suivants :

- l'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté ($H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$), avec des ligands inorganiques,
- le dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II) ($Pt^{II}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})Cl_2$ = $Pt^{II}(COD)Cl_2$), avec des ligands hybrides (inorganiques et organique),
- le tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) ($Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3$ = $Pt^0(norb)_3$), avec des ligands organiques.

$H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ a été choisi car il fait partie des composés les plus utilisés pour la préparation « traditionnelle » de catalyseurs Pt/SiO_2 ; il nous servira de point de comparaison par rapport à l'utilisation des deux composés organométalliques, $Pt^{II}(COD)Cl_2$ et $Pt^0(norb)_3$.

3. Réaction catalytique d'oxydation du monoxyde de carbone

L'ensemble des catalyseurs préparés dans ce travail sont testés pour la réaction catalytique d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). C'est un gaz incolore, inodore et toxique. Il est souvent mortel lorsqu'il est inhalé car il se lie à l'hémoglobine et empêche l'apport d'oxygène dans le corps [*35*]. Des centaines d'accidents mortels ont lieu chaque année aux Etats-Unis et en Europe [*36,37*]. Le CO est produit lors de la combustion incomplète de matière organique, ce qui fait que des quantités astronomiques sont émises dans le monde entier [*38*].

La réaction d'oxydation du CO en dioxyde de carbone (CO_2) est de ce fait très étudiée pour de nombreuses applications : la dépollution automobile, la production d'hydrogène, les piles à combustibles, ou simplement pour la détection du CO [*38-42*]. L'intérêt pour cette réaction se développe de façon exponentielle, le nombre de publications portant sur ce sujet a été multiplié par huit entre 1975 et 2010. La croissance a vraiment explosé depuis que Haruta et al. ont développé en 1987 un catalyseur à l'or (Au/TiO_2) actif à basse température (-70 à 25°C) pour la réaction d'oxydation du CO. Ce catalyseur est encore aujourd'hui le seul actif à température ambiante [*43*]. De ce fait, les trois publications de Haruta et al. décrivant la synthèse de ce catalyseur [*44-46*] sont citées un millier de fois.

Cette découverte a marqué le domaine de la catalyse hétérogène à l'or. Mais au début du XXI^{ème} siècle, cet intérêt commence à se stabiliser, car la préparation de nanoparticules d'or (< 5 nm) dispersées sur des supports d'oxydes n'est pas triviale et demande un savoir-faire particulier [*43*]. C'est ainsi que Bond suggère en 2002 au Conseil Mondial sur l'Or (« World Gold Council ») de créer un catalyseur de référence pour l'or. Un tel catalyseur existe depuis les années 1980 pour le platine, il est appelé EuroPt-1. Le catalyseur Au/TiO_2 est préparé avec l'aide de Haruta et rendu accessible commercialement par le Conseil Mondial sur l'Or [*47*]. Ce catalyseur de référence entraîne un regain d'intérêt de la communauté scientifique sur le sujet de l'oxydation du CO par l'or, et le nombre de publications est multiplié par trois en seulement quatre ans. La figure 1.3 résume l'évolution du nombre de publications sur ce sujet depuis 1975.

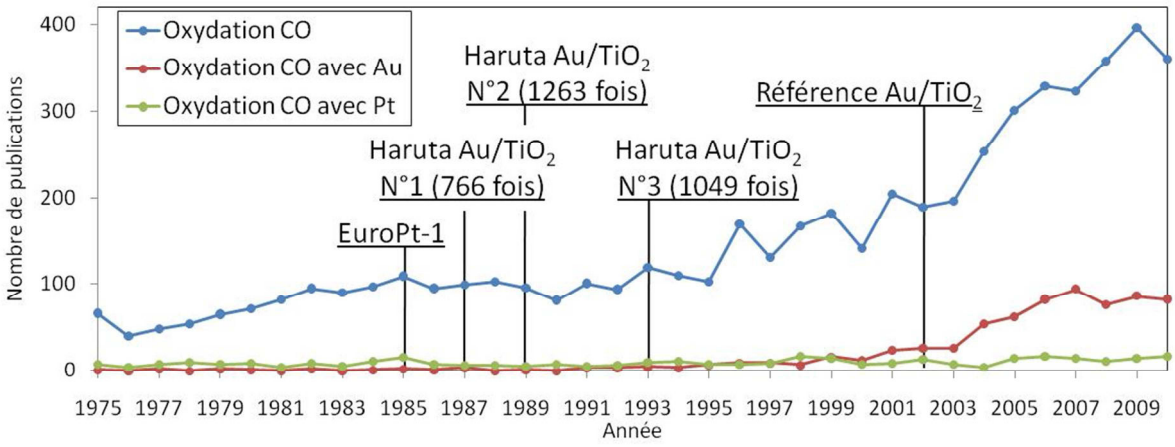


Figure 1.3 : Nombre de publications par année ayant pour titre « CO oxidation », « CO oxidation AND Au » et « CO oxidation AND Pt », d'après une recherche bibliographique sur Isi Web of Knowledge. Les années de création des catalyseurs de référence à l'or (Au/TiO_2) et au platine (EuroPt-1), ainsi que celles des trois publications principales de Haruta sont précisées.

Au XIX^{ème} siècle, Henry découvre que la réaction d'oxydation du CO fonctionne mieux en présence de platine [*5*]. De nos jours, il reste très étudié pour cette réaction, mais le nombre de publications est constant depuis 1975 sans doute à cause du fait qu'il n'est pas aussi actif que l'or à température ambiante [*40*]. Toutefois, des études comparatives sont réalisées sur des systèmes à base d'or et de platine sur différents supports (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 ou Fe_2O_3) [*46,48-50*], afin de comprendre le rôle du métal (métal seul ou bifonctionnalité de deux métaux) et/ou du support (donneur d'électrons ou non) durant le procédé catalytique.

4. Objectif et stratégie de ce travail de thèse

L'objectif de cette thèse est d'apporter une contribution à la compréhension de la formation de nanoparticules de platine sur une palette de supports de silice amorphe, et ce grâce à la chimie organométallique. La méthodologie suivie est une méthodologie pas à pas, en particulier dans les étapes de synthèse afin d'appréhender le plus clairement possible les paramètres conduisant du précurseur organométallique de platine à la nanoparticule métallique, étape clé qui n'est pas encore totalement élucidée en catalyse hétérogène. Cette compréhension pourrait permettre d'optimiser la synthèse de nanoparticules de petites tailles avec une distribution en taille et une localisation contrôlée. Notre but est académique ; cependant, comme le platine reste incontournable en catalyse hétérogène, toute amélioration significative peut avoir un impact direct sur ses applications industrielles.

Le manuscrit se découpe en cinq chapitres. Les deux premiers introduisent les composés de platine ($H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, $Pt^{II}(COD)Cl_2$ et $Pt^0(norb)_3$) ainsi que les supports de silice

amorphe (la silice Davison, la silice mésoporeuse SBA-15 et la diatomite). Le chapitre 3 porte sur le catalyseur de référence au platine EuroPt-1, qui a permis de développer une méthodologie de suivi operando par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Diffuse (DRIFTS) de l'adsorption du CO sur les nanoparticules de platine. Le chapitre 4 (assez descriptif) détaille les préparations des catalyseurs Pt/SiO_2 à partir des trois composés de platine sur les trois supports de silice. Le cinquième et dernier chapitre regroupe les tests catalytiques pour la réaction d'oxydation du CO, et propose des modèles afin d'apporter une contribution à la compréhension de la formation des nanoparticules de platine sur silice amorphe. Les références bibliographiques sont regroupées à la fin de chaque chapitre.

5. Bibliographie

[1] P.B. Kettler, Org. Process Res. Dev. 7 (2003) 342-354

[2] C.R.M. Rao, G.S. Reddi, Trends Anal. Chem. 19 (2000) 565-586

[3] Panorama2010_09-VF_Metaux-critiques

[4] mcs2013

[5] C.B. Kilani, H. Batis, M. Chastrette, Actual. Chimique 244 (2001) 44-50

[6] http://www.metaux-precieux.fr

[7] M.F. Ashby, P.J.S.G. Ferreira, L. Schodek, "Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers…", édition BH, 2009

[8] A. Sachdev, R.I. Masel, J.B. Adams, Catal. Lett. 15 (1992) 57-64

[9] B.C. Gates, Chem. Rev. 95 (1995) 511-522

[10] A. Trovarelli, Catal. Rev. 38 (1996) 439-520

[11] S.J. Tauster, Accounts Chem. Res. 20 (1987) 389-394

[12] Evonik Industries, "Inorganic Materials for Catalyst Innovation", Industry Information 2242

[13] G. Neri, G. Rizzo, A.S. Arico, C. Crisafulli, L. De Luca, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, Appl. Catal. A Gen. 325 (2007) 15

[14] Z. Kónyaa, E. Molnar, G. Tasi, K. Niesza, G.A. Somorjai, I. Kiricsi, Catal. Lett. 113 (2007) 19

[15] T. Mang, B. Breitscheidel, P. Polanek, H. Knözinger, Appl. Catal. A Gen. 106 (1993) 239

[16] P.B. Wells, Platin. Met. Rev. 29 (1985) 168

[17] M.S. Kumar, D. Chen, A. Holmen, J.C. Walmsley, Catal. Today 142 (2009) 17

[18] D. Radivojević, K. Seshan, L. Lefferts, Appl. Catal. A: Gen. 301 (2006) 51

[19] M.L.M. Bonati, T.M. Douglas, S. Gaemers, N. Guo, Organometallics 31 (2012) 5243-5251 [20] W.A. Hermann, B. Cornils, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 1048-1067

[21] H. Werner, "Landmarks in Organo-Transition Metal Chemistry", Profiles in Inorganic Chemistry, Springer Science + Business Media, LLC, 2009

[22] A. Choplin, F. Quignard, Coord. Chem. Rev. 178-180 (1998) 1679-1702

[23] M.H. Valkenberg, W.F. Hölderich, Catal. Rev. 44 (2002) 321-374

[24] J.M. Thomas, R. Raja, J. Organometallic Chem. 689 (2004) 4110-4124

[25] C. Copéret, M. Chabanas, R.P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, Agew. Chem. Int. Ed. 42 (2009) 156-181

[26] J.A. Widegren, R.G. Finke, J. Mol. Catal. A Chem. 198 (2003) 317-341

[27] N.J. Coville, L. Cheng, J. Organometallic Chem. 571 (1998) 149-169

[28] J.-M. Basset, F. Lefebvre, C. Santini, Coord. Chem. Rev. 178-180 (1998) 1703-1723

[29] Z. Ma, F. Zaera, Surf. Sci. Rep. 61 (2006) 229-281

[30] C. Copéret, J.-M. Basset, Adv. Synth. Catal. 349 (2007) 78-92

[31] H.F. Schaefer, Surf. Chem. Catal. 10 (1977) 287-293

[32] W.H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, Curr. Opin. Solid State & Mat. Sci. 3 (1998) 104-110

[33] J. Hagen, "Industrial catalysis: a practical approach", Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006

[34] P. Laurent, L. Veyre, C. Thieuleux, S. Donet, C. Copéret, Dalton Trans. 42 (2013) 238-248

[35] D. Gorman, A. Drewry, Y.L. Huang, C. Sames, Toxicol. 187 (2003) 25-38

[36] A. Ernst, J.D. Zibrak, N. Engl. J. Med. 339 (1998) 1603-1608

[37] Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France "Repérer et traiter les intoxications carbonées", 2005

[38] S. Royer, D. Duprez, Chem. Cat. Chem. 3 (2011) 24-65

[39] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Marino, D. Duprez, Top. Catal. 51 (2008) 76-88

[40] K. Christmann, S. Schwede, S. Schubert, W. Kudernatsch, Chem. Phys. Chem. 11 (2010) 1344-1363

[41] B.K. Min, C.M. Friend, Chem. Rev. 107 (2007) 2709-2724

[42] J.S. Spendelow, P.K. Babu, A. Wieckowski, Curr. Opin. Solid State & Mat. Sci. 9 (2005) 37-48

[43] C. Louis, Actual. Chimique 282 (2005) 49-50

[44] M. Haruta, T. Kobayashi, R. Sano, N. Yamada, Chem. Lett. (1987) 405-408

[45] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, J. Catal. 115 (1989) 301-309

[46] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, J. Catal. 144 (1993) 175-192

[47] Gold Reference catalysts, Gold Bull. 36 (2003) 24

[48] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, Catal. Today 75 (2002) 157-167

[49] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, Catal. Lett. 51 (1998) 53-58

[50] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Catal. Lett. 44 (1997) 83-87

CHAPITRE 2 : Composés de platine.

1. Introduction

Afin de reprendre les objectifs présentés dans l'introduction générale, nous présentons dans ce premier chapitre les composés de platine choisis pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2. Nous nous focalisons sur un composé historique :

- l'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté : $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, qui possède des ligands inorganiques,

et deux composés organométalliques :

- le dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II) : $Pt^{II}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})Cl_2$ = $Pt^{II}(COD)Cl_2$ (COD = 1,5-cyclooctadiène), qui possède des ligands inorganiques et organiques,
- le tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) : $Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3$ = $Pt^0(norb)_3$ (norb = norbornène), qui possède uniquement des ligands organiques.

Le premier a été acheté ; les deux autres sont des composés organométalliques synthétisés au Laboratoire de Chimie Organométallique Appliquée (LCOA). Le tableau 2.1 résume leurs caractéristiques.

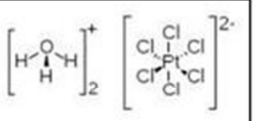
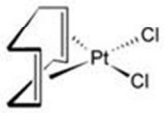
Précurseur	Provenance	Ligand	Degré d'oxydation	Nombre d'électrons	Illustration
$H_2PtCl_6.xH_2O$	commercial	Cl	IV	18	
$Pt(COD)Cl_2$	synthétisé	Cl et COD: ($COD=C_8H_{12}$)	II	16	
$Pt(norb)_3$	synthétisé	norbornène: ($norb=C_7H_{10}$)	0	16	

Tableau 2.1 : Caractéristiques des trois précurseurs de platine utilisés.

Les trois degrés d'oxydation les plus communs du platine (0, II et IV) sont ainsi représentés [*1*]. Ce dernier, comme d'autres métaux du groupe 10, fait exception à la règle classique des 18 électrons puisqu'il forme de nombreux complexes organométalliques stables avec 16 électrons. C'est le cas du $Pt^{II}(COD)Cl_2$ et du $Pt^0(norb)_3$. Ces deux composés sont

différents de $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ par la nature de leurs ligands organiques (COD ou norbornène), puisque ces derniers sont des oléfines et ne possèdent pas de paire d'électrons non appariée comme le ligand chlorure [*2*].

Durant la première moitié du XIX^{ème} siècle, Zeise et al. [*3*] synthétisent le premier composé organométallique possédant une interaction métal-oléfine : $K[Pt^{II}Cl_3(C_2H_4)].H_2O$. En 1953, le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson, qui est admis aujourd'hui, explique l'interaction entre un métal et une oléfine [*4*]. Il est présenté sur la figure 2.1.

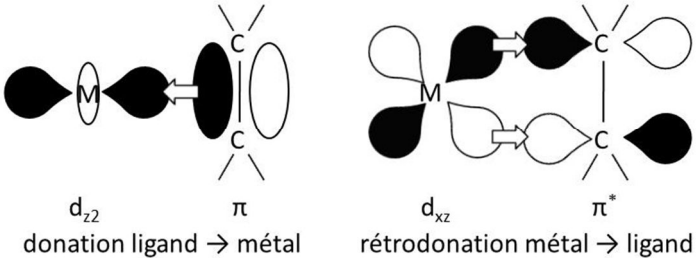


Figure 2.1 : Modèle de Dewar-Chatt-Duncanson.

Ce modèle implique la donation d'électrons des orbitales de type π occupées de l'oléfine vers les orbitales d_{z2} inoccupées du platine (donation ligand → métal, dite σ), et la rétrodonation d'électrons des orbitales d_{xz} occupées du platine vers les orbitales de type π^* inoccupées de l'oléfine (rétrodonation métal → ligand, dite π). Il est largement utilisé pour interpréter les propriétés physiques, la réactivité et la stabilité des composés métalliques oléfiniques [*2*].

Dans une première partie, on s'intéressera à ces trois composés en tant que composés de platine. Leur origine ainsi que leurs caractéristiques seront précisées. Dans une seconde partie, on les considèrera comme des précurseurs pour l'imprégnation sur les supports de silice amorphe. A cette fin, deux paramètres clés - leur solubilité dans différents solvants et leur décomposition avec un traitement thermique - vont être étudiés et comparés pour les trois précurseurs de platine.

2. Origine et caractérisation des trois composés de platine

2.1. L'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté ($H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$)

2.1.1. Origine

L'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté est un composé de platine commercial historiquement utilisé pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2. Nous nous le sommes

procurés par la société Alfa Aesar. Il possède une pureté de 99,9 %. Il est commercialisé sous la forme du sel oxonium de l'anion hexachloroplatinate, sa formule brute est donc $[H_3O]_2[PtCl_6].4H_2O$. Ce composé étant fortement hygroscopique, sa formule usuelle $H_2PtCl_6.xH_2O$ sera utilisée par la suite.

2.1.2. Structure

La structure cristalline de $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ est cubique, et appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (paramètre de maille : a = 9,8498 Å). Les positions particulières sont présentées dans le tableau 2.2 [*5*].

Tableau 2.2 : Positions particulières de $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$. D'après [5].

Atome	x	y	z
Pt	0	0	0
Cl	0,2358	0	0
O	0,25	0,25	0,25

Les figures 2.2 et 2.3 (page suivante) montrent les structures de $[H_3O]_2[PtCl_6].4H_2O$ cristallin et d'un anion $[PtCl_6]^{2-}$ (du composé H_2PtCl_6) isolé. Cette représentation tient compte de la densité électronique sur les atomes, d'où la taille différente des sphères qui les représentent.

L'environnement de l'atome de platine dans l'anion $[PtCl_6]^{2-}$ est octaédrique, avec une distance Pt-Cl de 2,33 Å [*6*]. L'encombrement autour de l'atome de platine peut être schématisé par une sphère de rayon de 3 Å environ (figure 2.3 (b)).

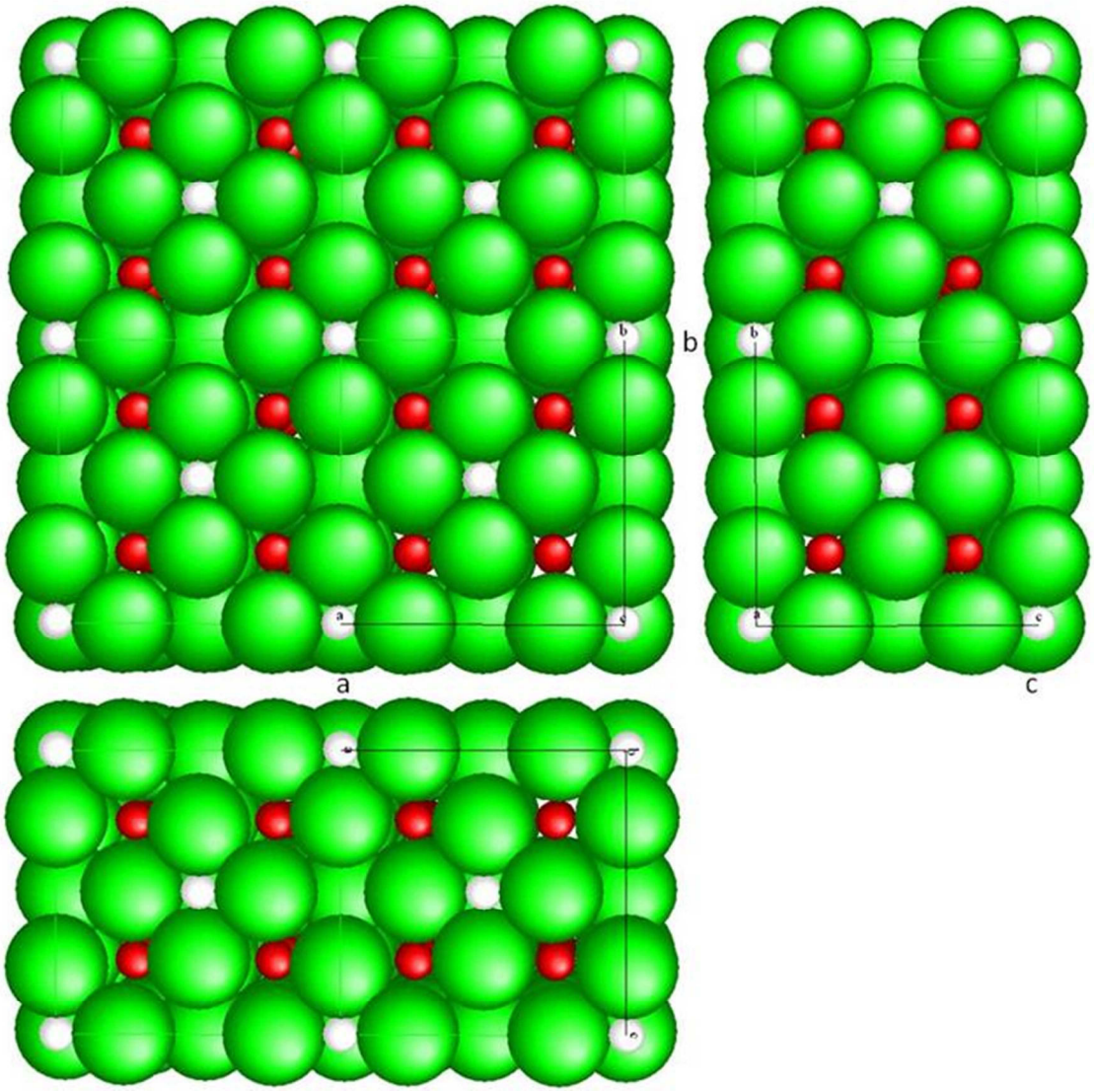


Figure 2.2 : Structure cristalline de $[H_3O]_2[PtCl_6].4H_2O$, obtenue avec le logiciel CaRIne (cubique, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, a = 9,8498 Å). La maille est répétée deux fois selon a et b. Couleurs des atomes : blanc = platine(IV), vert = chlore et rouge : oxygène.

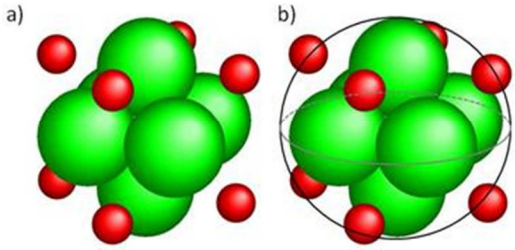


Figure 2.3 : a) Structure de l'anion $[PtCl_6]^{2-}$ du composé H_2PtCl_6, obtenue avec le logiciel CaRIne, et b) représentation schématique de son encombrement dans une sphère. Couleurs des atomes : blanc = platine, vert = chlore et rouge : oxygène.

2.2. Le dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II) ($Pt^{II}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})Cl_2$ = $Pt^{II}(COD)Cl_2$)

2.2.1. Protocole expérimental

La synthèse est réalisée sous rampe et sous atmosphère d'argon avec les techniques de manipulations de chimie organométallique, et les solvants sont préalablement distillés sous argon.

Le dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II) ($Pt^{II}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})Cl_2$ = $Pt^{II}(COD)Cl_2$) est synthétisé à partir du précurseur de platine classique - le tétrachloroplatinate(II) de potassium ($K_2Pt^{II}Cl_4$) - suivant la méthode de McDermott et al. [*7*] :

$$K_2Pt^{II}Cl_4 \xrightarrow{C_8H_{12}} Pt^{II}(C_8H_{12})Cl_2 \qquad (2.1)$$

Préparation de $Pt^{II}(COD)Cl_2$: le tétrachloroplatinate de potassium ($K_2Pt^{II}Cl_4$; 5,1 g ; 12 mmol) est dissout dans l'eau (80 mL). De l'acide acétique glacial (CH_3COOH ; 120 mL) et du 1,5-cyclooctadiène (C_8H_{12} = COD ; 5 mL ; 40 mmol) sont ajoutés. Le mélange est mis sous agitation rapide et chauffé à 90°C dans un bain d'huile. Après 45 minutes, la solution rouge foncé devient doucement jaune pâle et des petits cristaux apparaissent. Le volume de la solution est réduit à 60 mL en évaporant le solvant sous vide. Les cristaux de couleur jaune pâle sont filtrés et lavés successivement avec des volumes d'eau (2 x 50 mL), d'éthanol (CH_3CH_2OH ; 2 x 50 mL) et d'éther diéthylique ($C_4H_{10}O$, 2 x 50 mL). Après avoir été séché à 100°C pendant 1 heure, le produit est récupéré (3,9 g ; rendement : 85 %).

2.2.2. Structure

Le $Pt^{II}(COD)Cl_2$ cristallisé possède une géométrie orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$ (paramètres de maille : a = 11,014, b = 12,305 et c = 6,940 Å). Les positions particulières sont présentées dans le tableau 2.3 [*8,9*].

Tableau 2.3 : Positions particulières de $Pt^{II}(COD)Cl_2$. D'après [8].

Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Pt	0,8389	0,0993	0,6236	C_4	0,8728	- 0,0189	0,3975
Cl_1	1,1176	0,1038	0,7299	C_5	0,9655	- 0,0308	0,5079
Cl_2	0,7315	0,2821	0,7039	C_6	0,8876	- 0,0993	0,5927
C_1	0,5499	0,0545	0,5608	C_7	0,6897	- 0,1626	0,5912
C_2	0,6427	0,1354	0,4912	C_8	0,5255	- 0,0851	0,5418
C_3	0,7450	0,0994	0,3872				

Les figures 2.4 et 2.5 (page suivante) montrent les structures du $Pt^{II}(COD)Cl_2$ cristallin et d'une molécule isolée.

L'environnement de l'atome de platine dans $Pt^{II}(COD)Cl_2$ est carré plan, avec une distance Pt-Cl moyenne de 2,31 Å et une distance Pt-C (atomes de carbone des oléfines) moyenne de 2,17 Å [*8*]. L'encombrement autour de l'atome de platine peut être schématisé par un parallélépipède rectangle de dimensions 7 x 5 x 4 Å environ (figure 2.5 (c)).

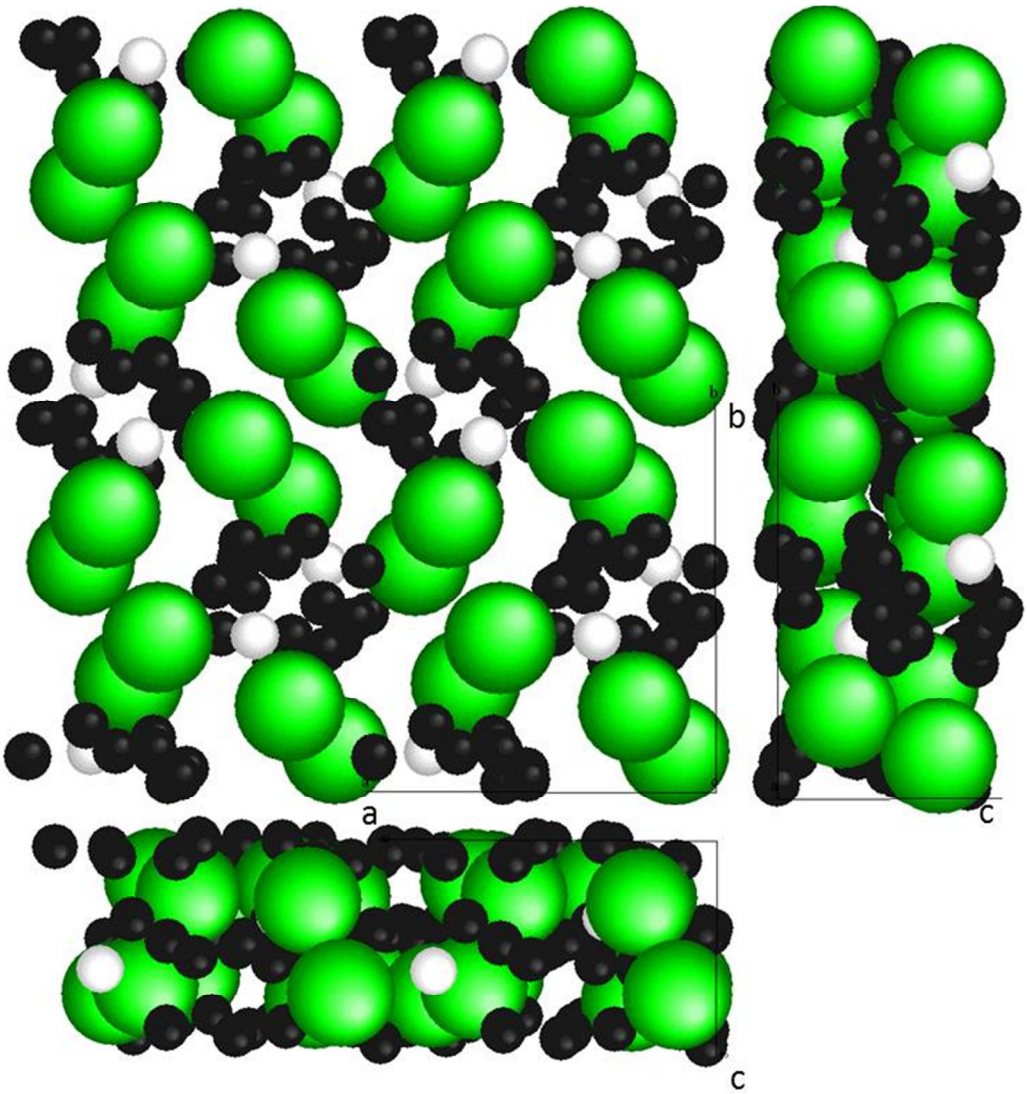


Figure 2.4 : Structure cristalline du $Pt^{II}(COD)Cl2$, obtenue avec le logiciel CaRIne (orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12_1$, a = 11,014 Å, b = 12,305 Å et c = 6,940 Å). La maille est répétée deux fois selon a et b. Couleurs des atomes : blanc = platine(II), noir = carbone et vert = chlore.

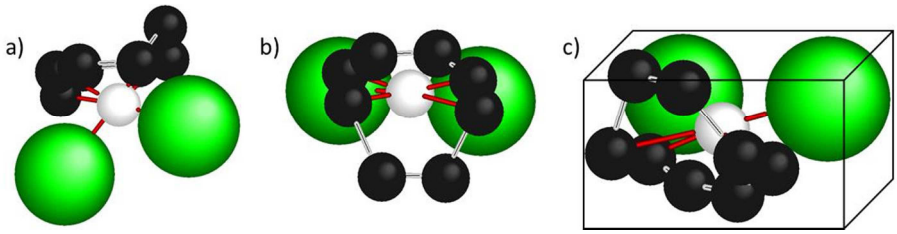


Figure 2.5 : Structure du $Pt^{II}(COD)Cl_2$, obtenue avec le logiciel CaRIne. Vues a) dans le plan des liaisons métal-ligands et b) en coupe. Couleurs des atomes : blanc = platine, noir = carbone et vert = chlore. c) Représentation schématique de son encombrement dans un parallélépipède rectangle.

2.2.3. Caractérisation

Le 1,5-cyclooctadiène (COD) est un composé organique à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression. Il s'agit d'une dioléfine cyclique non conjuguée possédant deux fois trois liaisons simples carbone-carbone entre les deux groupements oléfiniques (CH=CH), de formule brute C_8H_{12}. Sa signature infrarouge (IR), ainsi que celle du $Pt^{II}(COD)Cl_2$, sont présentées sur la figure 2.6.

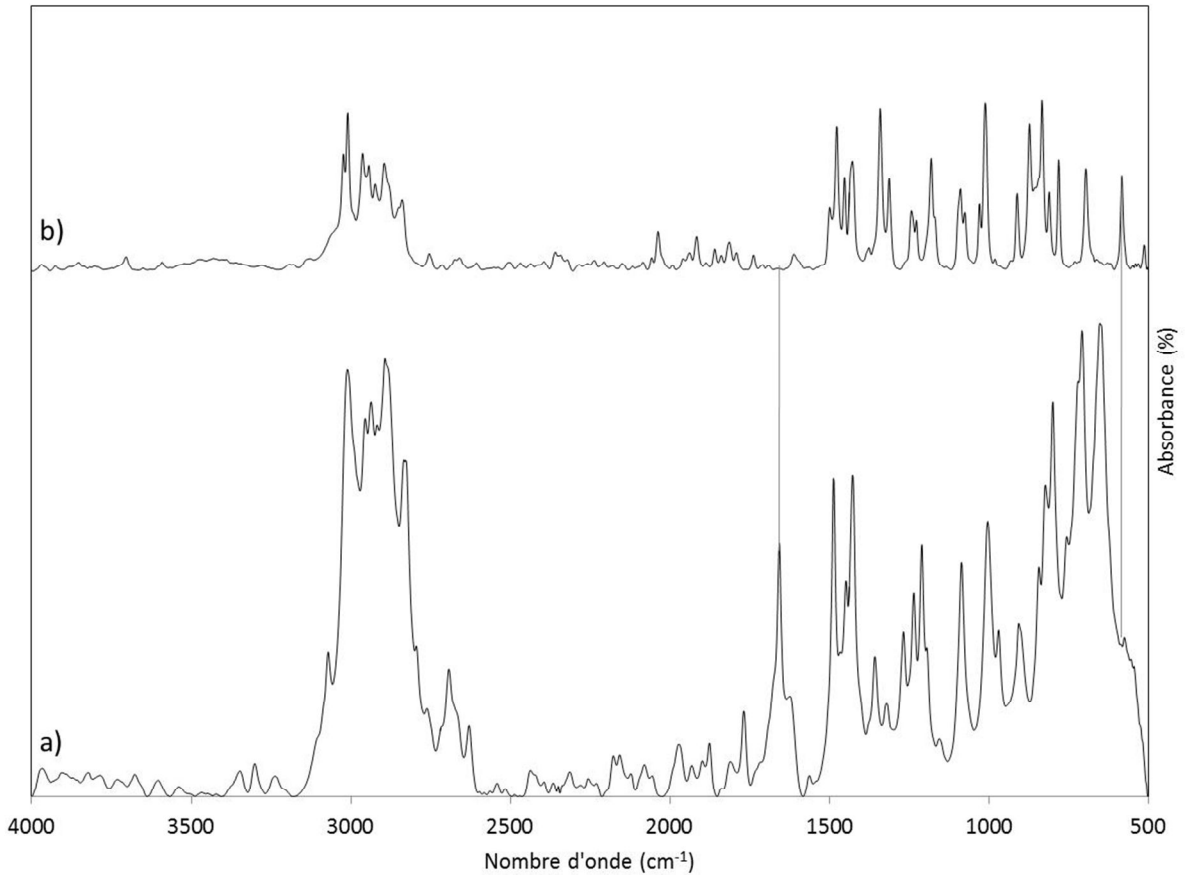


Figure 2.6 : Spectres IR a) du COD et b) du $Pt^{II}(COD)Cl_2$, mesurés sous hélium à température ambiante.

Deux massifs de bandes se distinguent clairement sur ces deux spectres. L'un est situé vers les nombres d'onde élevés (2600-3200 cm^{-1}) et l'autre, aux nombres d'onde plus faibles, s'étend de 500 à 1700 cm^{-1}.

Les assignations des bandes IR des composés organométalliques étudiés ne sont pas triviales, chaque étude aboutissant à un résultat différent. Un travail bibliographique comparatif entre les différents composés de cette étude (COD, $Pt^{II}(COD)Cl_2$, norb et $Pt^0(norb)_3$), basé sur sept publications principales [*10-16*], nous a permis d'attribuer les modes de vibration correspondant à la signature IR. Dans la suite, les publications relatives au composé concerné seront citées, mais il convient de garder à l'esprit que les modes de

vibration ont été choisis ou non parmi ces sept publications afin de conserver une cohérence tout au long de notre étude.

Ainsi, le massif de bandes aux nombres d'onde faibles correspond aux modes de vibration de structure. Les assignations pour le COD (figure 2.6 (a)) sont [*10,11*] :

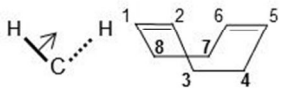
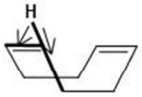
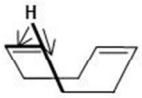
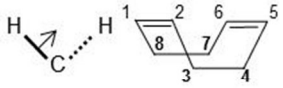
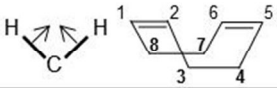
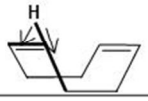
- les déformations angulaires de rotation $\rho_r(CH_2)$, appelées déformations vibrationnelles du cycle, à 652 et 707 cm^{-1},
- la déformation angulaire de rotation ρ(C-C-C) à 799 cm^{-1},
- les déformations angulaires de cisaillement hors du plan γ(C-H) des groupements oléfiniques à 905 et 1003 cm^{-1}, ainsi que dans le plan δ(C-H) à 1320 et 1356 cm^{-1}, $\delta(CH_2)$ à 1426 cm^{-1} et δ(C-H) des groupements oléfiniques à 1486 cm^{-1},
- la déformation d'élongation ν(C-C) à 1085 cm^{-1},
- les déformations angulaires de balancement dans le plan ρ_w(C-H) des groupements oléfiniques à 1209, 1234 et 1267 cm^{-1},
- une déformation d'élongation asymétrique ν_{as}(C=C) à 1656 cm^{-1}, fortement couplée aux modes de déformation des liaisons C-H des groupements oléfiniques (γ(C-H), δ(C-H) et ρ_w(C-H)).

Et celles pour le $Pt^{II}(COD)Cl_2$ (figure 2.6 (b)) sont [*10,12*] :

- la déformation d'élongation antisymétrique de l'interaction entre le platine et les groupements oléfiniques du COD (ν_{as}(Pt-C=C)) à 582 cm^{-1},
- les déformations angulaires de rotation $\rho_r(CH_2)$ à 695 et 780 cm^{-1},
- les déformations angulaires de cisaillement hors du plan γ(C-H) des groupements oléfiniques à 832 et 872 cm^{-1}, ainsi que dans le plan δ(C-H) à 1340 et 1375 cm^{-1}, $\delta(CH_2)$ à 1427 cm^{-1} et δ(C-H) des groupements oléfiniques à 1476 cm^{-1},
- les déformations angulaires de rotation ρ(C-C-C) à 911 cm^{-1} et de cisaillement δ(C-C-C) à 1010 cm^{-1},
- la déformation d'élongation ν(C-C) à 1088 cm^{-1},
- les déformations angulaires de balancement ρ_w(C-H) des groupements oléfiniques à 1180, 1226 et 1242 cm^{-1},
- une déformation d'élongation asymétrique ν_{as}(C=C) à 1498 cm^{-1}, fortement couplée aux modes de déformation des liaisons C-H des groupements oléfiniques (γ(C-H), δ(C-H) et ρ_w(C-H)).

Le massif de bandes entre 2629 (2839) et 3070 (3023) cm^{-1} pour le COD ($Pt^{II}(COD)Cl_2$) est caractéristique de l'élongation des liaisons C-H (ν(C-H)). Ces assignations sont regroupées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Evolution des fréquences de vibration au passage du COD au $Pt^{II}(COD)Cl_2$, et représentation schématique du mode de vibration correspondant.

ν_{exp} COD (cm^{-1})	ν_{exp} $Pt(COD)Cl_2$ (cm^{-1})	variation de ν	mode de vibration	représentation schématique (gras = groupes affectés)
-	582	-	ν_{as}(Pt-C=C)	-
652 707	695 780	↗	$\rho_r(CH_2)$ (C3, C4, C7, C8)	
799	911	↗	ρ(C-C-C)	
905 1003	832 872	↘	γ(C-H) de CH=CH	
-	1010	-	δ(C-C-C)	
1085	1088	↗	ν(C-C)	
1209 1234 1267	1180 1226 1242	↘	ρ_w(C-H) de CH=CH	
1320 1356	1340 1375	↗	δ(C-H) (C3, C4, C7, C8)	
1426	1427	↗	$\delta(CH_2)$ (C3, C4, C7, C8)	
1486	1476	↘	δ(C-H) de CH=CH	
1656	1498	↘	ν_{as}(C=C)	

On remarque dans le tableau 2.3 que tous les modes de vibration ne sont pas affectés de la même manière par la complexation du COD avec le platine conduisant à la formation du $Pt^{II}(COD)Cl_2$. La coordination du COD au platine est symétrique [*11*], les deux liaisons oléfiniques sont donc par la suite considérées équivalentes. Un premier ensemble de vibrations, directement liées aux groupements oléfiniques, voit ses nombres d'onde diminuer lors de la complexation : les déformations angulaires de cisaillement (γ(C-H) et δ(C-H) de CH=CH), les déformations angulaires de balancement (ρ_w(C-H) de CH=CH) et la

déformation d'élongation asymétrique (ν_{as}(C=C)). Les nombres d'onde d'un deuxième ensemble de vibrations, indirectement liées aux groupements oléfiniques, augmentent lors de la complexation : les déformations angulaires de rotation ($\rho_r(CH_2)$), la déformation angulaire de rotation du squelette carboné (ρ(C-C-C)), la déformation d'élongation (ν(C-C)), et les déformations angulaires de cisaillement (δ(C-H) et $\delta(CH_2)$).

D'une part, la diminution des nombres d'onde des vibrations liées aux groupements oléfiniques traduit la diminution de l'ordre des doubles liaisons carbone-carbone [*10*]. Lors de la complexation, la densité électronique des oléfines est partagée avec celle du platine pour créer celle du composé organométallique selon le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson décrit précédemment. La densité électronique est de ce fait moins localisée sur le groupement oléfinique, ce qui entraîne la diminution des nombres d'onde des vibrations qui lui sont associées par rapport au ligand seul. Cet effet est particulièrement visible pour la déformation d'élongation asymétrique (ν_{as}(C=C) : -158 cm^{-1}). Cette variation traduit la force de l'interaction métal-oléfine d'un composé organométallique, qui peut également être déterminée par la position de sa bande d'élongation antisymétrique ν_{as}(Pt-C=C) (582 cm^{-1}) [*10*] ; elle est décalée vers les hauts nombres d'onde à mesure que la densité électronique de l'interaction augmente. D'autre part, l'augmentation des autres nombres d'onde est due à la géométrie contrainte du COD dans $Pt^{II}(COD)Cl_2$. Certains modes de vibrations sont restreints par rapport au COD libre, en particulier les déformations angulaires de rotation du squelette carboné dont les nombres d'onde augmentent de façon très importante (+112 cm^{-1} pour ρ(C-C-C)).

Ainsi, la comparaison des spectres IR entre le ligand COD libre et le composé organométallique $Pt^{II}(COD)Cl_2$ met en évidence l'interaction métal-oléfine. La complexation a bien eu lieu durant la synthèse.

La figure 2.7 montre le spectre ^{1}H RMN (dans $CDCl_3$) du composé $Pt^{II}(COD)Cl_2$ synthétisé.

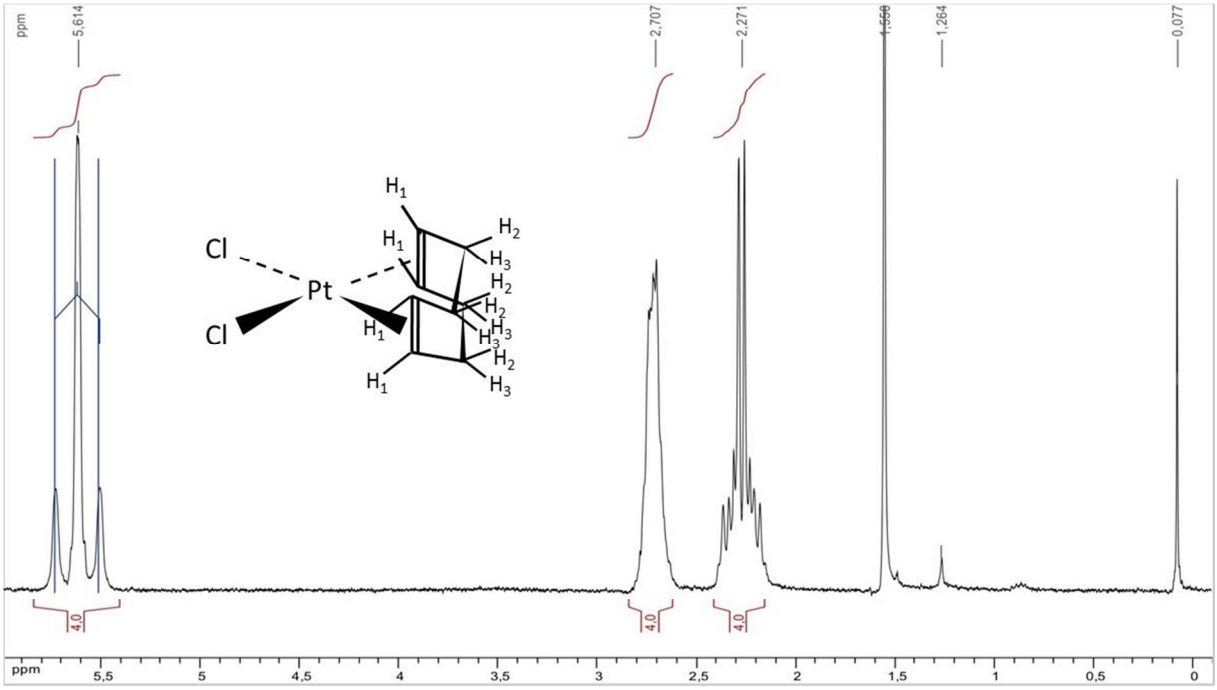


Figure 2.7 : Spectre H^1 RMN (dans $CDCl_3$) du $Pt^{II}(COD)Cl_2$ synthétisé avec la représentation schématique des trois types de protons du $Pt^{II}(COD)Cl_2$.

On remarque des résonances à δ 5,61 ppm [triplet, 4H, CH(1), J_{PtH} = 67,7 Hz], à δ 2,71 ppm [multiplet, 4H, CH_2(2)] et à δ 2,27 ppm [multiplet, 4H, CH_2(3)]. Notons que la constante de couplage J_{PtH} est visible grâce au spin ½ de l'isotope ^{195}Pt du platine, d'abondance 33,8 % (les autres isotopes du platine d'abondances non négligeables n'ont pas un spin ½) [*1*]. La signature à 1,26 ppm est une trace d'éther diéthylique, et les signatures à δ 1,56 et 0,08 ppm sont des traces respectivement d'eau et de graisse (utilisée pour le montage sous atmosphère contrôlée). La synthèse mise en œuvre nous a donc permis d'obtenir du $Pt^{II}(COD)Cl_2$.

2.3. Le tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) ($Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3 = Pt^0(norb)_3$)

2.3.1. Protocole expérimental

La synthèse est également réalisée sous rampe et sous argon avec distillation préalable des solvants. Une partie du $Pt^{II}(COD)Cl_2$ synthétisé est réutilisée pour la synthèse du tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) ($Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3 = Pt^0(norb)_3$), suivant la méthode de Cracall et Spencer [*17*] :

$$2Li + C_8H_8 \rightarrow Li_2C_8H_8 \qquad (2.2)$$

$$\mathrm{Li_2C_8H_8} + [\mathrm{Pt^{II}(C_8H_{12})Cl_2}] + 3\mathrm{C_7H_{10}} \rightarrow [\mathrm{Pt^0(C_7H_{10})_3}] + 2\mathrm{LiCl} + \mathrm{C_8H_8} + \mathrm{C_8H_{12}} \quad (2.3)$$

<u>Préparation de $Pt^0(norb)_3$</u> : la première partie de la synthèse consiste à préparer une solution de (1,3,5,7-cyclooctatétraène)dilithium ($Li_2C_8H_8$; C_8H_8 = COT pour 1,3,5,7-cyclooctatétraène) de concentration connue. Des petits morceaux de fil de lithium (Li ; 0,3 g ; 43 mmol) sont mis en suspension dans de l'éther diéthylique ($C_4H_{10}O$; 40 mL) à 0°C sous agitation. Du 1,3,5,7-cyclooctatétraène (C_8H_8 = COT ; 1 mL ; 10 mmol) est ajouté et le mélange est laissé sous agitation pour 16 heures. La petite quantité de précipité blanc qui se forme est laissée à décanter, et la solution orangée est récupérée. La concentration de cette solution de Li_2(COT) est déterminée par titration avec de l'acide chlorhydrique standard (HCl ; 0,05 mol.L^{-1}) : on trouve 0,18 mol.L^{-1}. Cette valeur est utilisée pour le calcul du volume de la solution de Li_2(COT) à ajouter dans la deuxième partie de la synthèse.

Du dichloro(1,5-cyclooctadiène)platine (Pt^{II}(COD)Cl_2 ; 2,4 g ; 6 mmol) finement broyé et du bicyclo[2,2,1]hept-2-ène (C_7H_{10} = norb ; 4,5 g ; 48 mmol) sont mélangés à -20°C. Ils sont mouillés avec de l'éther diéthylique ($C_4H_{10}O$; 7,3 mL). La solution de (1,3,5,7-cyclooctatétraène)dilithium (Li_2(COT) ; 40 mL) fraîchement préparée est lentement ajoutée (sur une période de 20 minutes) au mélange, toujours à -20°C. Le milieu réactionnel est ensuite laissé revenir à température ambiante, et le liquide est évaporé. Le résidu solide est séché sous vide pendant 2 heures afin d'enlever les traces de cyclooctatétraène. Le solide est ensuite extrait avec de l'éther diéthylique ($C_4H_{10}O$; 40 puis 2 x 20 mL). Quelques cristaux de norbornène sont ajoutés à chaque extraction. L'extrait est filtré sur alumine sèche (oxyde 90 activité I). Le filtrat jaune pâle est évaporé sous vide. Après avoir été séché à température ambiante pendant 10 minutes, le produit es récupéré (1,1 g ; rendement : 36 %).

2.3.2. <u>Structure</u>

Le $Pt^0(norb)_3$ cristallisé possède une géométrie orthorhombique de groupe d'espace $P2_12_12_1$ (paramètres de maille : a = 5,717, b = 10,735 et c = 28,749 Å). Les positions particulières sont présentées dans le tableau 2.5 [*18*].

Tableau 2.5 : Positions particulières de $Pt^0(norb)_3$. D'après [18].

Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Pt	0,296	0,092	0,136	C_{11}	0,629	- 0,257	0,091
C_1	0,091	0,119	0,201	C_{12}	0,634	- 0,185	0,440
C_2	0,240	0,016	0,206	C_{13}	0,433	- 0,083	0,053
C_3	0,424	0,055	0,244	C_{14}	0,260	- 0,158	0,082
C_4	0,272	0,054	0,290	C_{15}	0,243	0,207	0,075
C_5	0,107	0,165	0,283	C_{16}	0,097	0,251	0,110
C_6	0,168	0,217	0,235	C_{17}	0,191	0,381	0,121
C_7	0,446	0,195	0,237	C_{18}	0,114	0,465	0,078
C_8	0,547	0,002	0,088	C_{19}	0,265	0,412	0,038
C_9	0,547	- 0,064	0,130	C_{20}	0,419	0,307	0,063
C_{10}	0,444	- 0,189	0,120	C_{21}	0,450	0,366	0,109

Les figures 2.8 et 2.9 (page suivante) montrent les structures du $Pt^0(norb)_3$ cristallin et d'une molécule isolée.

L'environnement de l'atome de platine dans $Pt^0(norb)_3$ est trigonal plan, avec une distance Pt-C (atomes de carbone des oléfines) moyenne de 2,19 Å [*18*]. L'encombrement autour de l'atome de platine peut être schématisé par un prisme uniforme de dimensions 8 x 3 Å environ (figure 2.9 (c)).

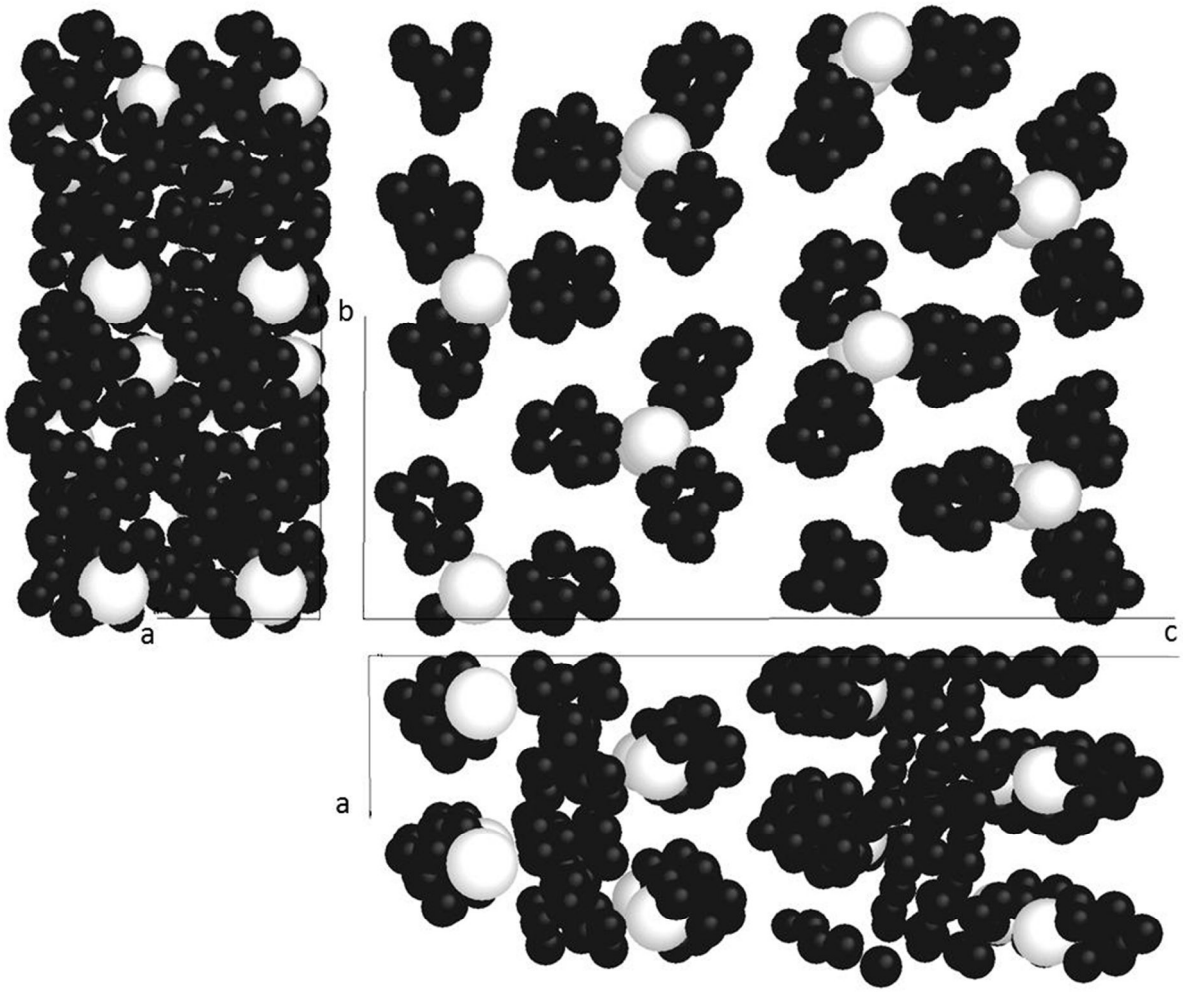


Figure 2.8 : Structure cristalline du $Pt^0(norb)_3$, obtenue avec le logiciel CaRIne (orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12_1$, a = 5,717 Å, b = 10,735 Å et c = 28,749 Å). La maille est répétée deux fois selon a et b. Couleurs des atomes : blanc = platine(0) et noir = carbone.

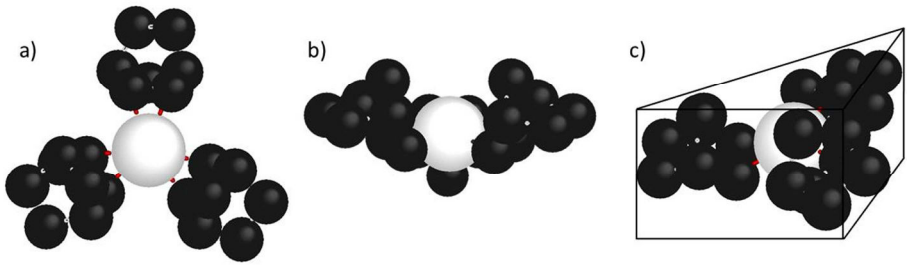


Figure 2.9 : Structure du $Pt^0(norb)_3$, obtenue avec le logiciel CaRIne. Vues a) dans le plan des liaisons métal-ligands et b) en coupe. Couleurs des atomes : blanc = platine et noir = carbone. c) Représentation schématique de son encombrement dans un prisme uniforme.

2.3.3. Caractérisation

Le bicyclo[2,2,1]hept-2-ène (norbornène) est un composé organique à l'état solide dans les conditions normales de température et de pression. Il s'agit d'une oléfine tricyclique

pontée, avec six atomes de carbone dans le cycle principal et cinq dans les deux autres cycles secondaires, de formule brute C_7H_{10}. Sa signature IR, ainsi que celle du $Pt^0(norb)_3$, sont présentées sur la figure 2.10.

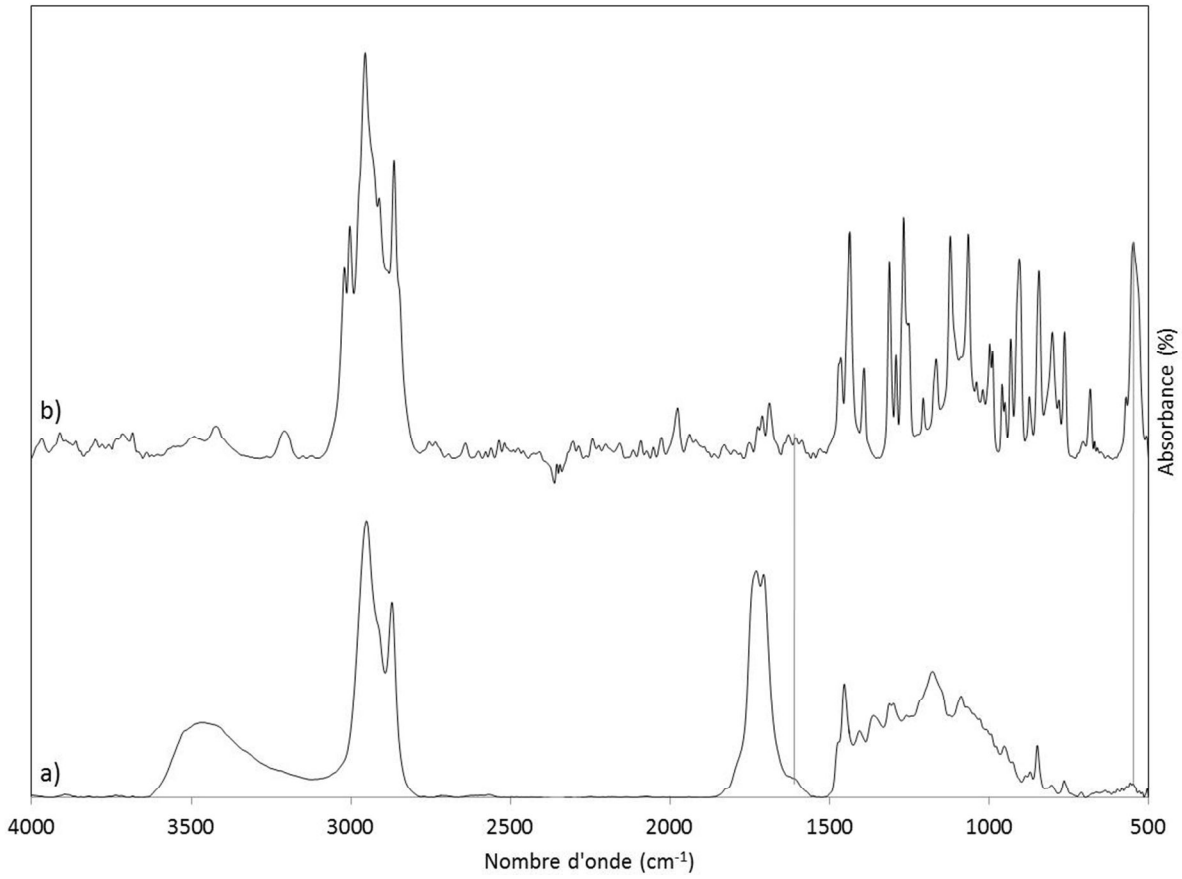


Figure 2.10 : Spectres IR a) du norbornène et b) du $Pt^0(norb)_3$, mesurés sous hélium à température ambiante.

Deux massifs de bandes se distinguent clairement sur ces deux spectres. L'un est situé vers les nombres d'onde élevés (2750-3700 cm^{-1}) et l'autre aux nombres d'onde plus faibles qui s'étend de 500 à 1800 cm^{-1}. Les deux bandes larges à 1720 et 3450 cm^{-1}, observées sur la figure 2.10 (a), sont dues à l'eau adsorbée par le norbornène, qui est un composé hygroscopique [*15*].

Le massif de bandes aux nombres d'onde faibles correspond encore une fois aux modes de vibration de structure. Les assignations pour le norbornène (figure 2.10 (a)) sont [*13-15*] :

- les déformations angulaires de rotation ρ(C-C-C-C) à 556 cm^{-1} et ρ(C-C-C) à 803 cm^{-1},
- les déformations angulaires de rotation $\rho_r(CH_2)$, appelées déformations vibrationnelles du cycle, à 710 et 764cm^{-1},

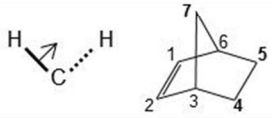
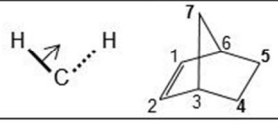
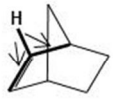
- les déformations angulaires de cisaillement hors du plan γ(C-H) du groupement oléfinique à 848 et 870 cm^{-1}, ainsi que dans le plan δ(C-H) à 1176 cm^{-1}, et δ(C-H) du groupement oléfinique à 1405 et 1453 cm^{-1},
- la déformation d'élongation ν(C-C) à 951 et 1087 cm^{-1},
- les déformations angulaires de balancement dans le plan ρ_w(C-H) du groupement oléfinique à 1311 et 1361 cm^{-1},
- une déformation d'élongation asymétrique ν_{as}(C=C) à 1604 cm^{-1}, fortement couplée aux modes de déformation des liaisons C-H du groupement oléfinique (γ(C-H), δ(C-H) et ρ_w(C-H)).

Et celles pour le $Pt^0(norb)_3$ (figure 2.10 (b)) sont [*13-15*] :

- la déformation d'élongation antisymétrique de l'interaction entre le platine et le groupement oléfinique du norbornène (ν_{as}(Pt-C=C)) à 546 cm^{-1},
- les déformations angulaires de rotation ρ(C-C-C-C) à 681 cm^{-1}, ρ(C-C-C) à 930 cm^{-1}, et de cisaillement δ(C-C-C) à 957 et 996 cm^{-1},
- les déformations angulaires de rotation $\rho_r(CH_2)$ à 762 et 800 cm^{-1},
- les déformations angulaires de cisaillement hors du plan γ(C-H) du groupement oléfinique à 842, 873 et 904 cm^{-1}, ainsi que dans le plan δ(C-H) à 1164 et 1205 cm^{-1} et δ(C-H) du groupement oléfinique à 1391 et 1435 cm^{-1},
- la déformation d'élongation ν(C-C) à 1063 et 1120 cm^{-1},
- les déformations angulaires de balancement ρ_w(C-H) du groupement oléfinique à 1266 et 1311 cm^{-1},
- une déformation d'élongation asymétrique ν_{as}(C=C) à 1463 cm^{-1}, fortement couplée aux modes de déformation des liaisons C-H du groupement oléfinique (γ(C-H), δ(C-H) et ρ_w(C-H)).

Le massif de bandes entre 2871 (2864) et 2951 (3019) cm^{-1} pour le norbornène ($Pt^0(norb)_3$) est caractéristique de l'élongation des liaisons C-H (ν(C-H)). Ces assignations sont regroupées dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Evolution des fréquences de vibration au passage du norbornène au $Pt^0(norb)_3$, et représentation schématique du mode de vibration correspondant.

ν_{exp} norb (cm^{-1})	ν_{exp} $Pt(norb)_3$ (cm^{-1})	variation de ν	mode de vibration	représentation schématique (gras = groupes affectés)
-	546	-	ν_{as}(Pt-C=C)	-
556	681	↗	ρ(C-C-C-C)	
710 764	762 800	↗	$\rho_r(CH_2)$ (C4, C5, C7)	
803	930	↗	ρ(C-C-C)	
848 870 -	842 873 904	↘	γ(C-H) de CH=CH	
- -	957 996	- -	δ(C-C-C)	
951 1087	1063 1120	↗	ν(C-C)	
- 1176	1164 1205	- ↗	δ(C-H) (C3, C6)	
1311 1361	1266 1311	↘	ρ_w(C-H) de CH=CH	
1405 1453	1391 1435	↘	δ(C-H) de CH=CH	
1604	1463	↘	ν_{as}(C=C)	

Encore une fois, tous les modes de vibrations ne sont pas affectés de la même manière. Un premier ensemble de vibrations voit ses nombres d'onde diminuer lors de la complexation : les déformations angulaires de cisaillement (γ(C-H) et δ(C-H) de CH=CH), les déformations angulaires de balancement (ρ_w(C-H) de CH=CH) et la déformation d'élongation asymétrique (ν_{as}(C=C)). Les nombres d'onde d'un deuxième ensemble augmentent lors de la complexation : les déformations angulaires de rotation du squelette carboné (ρ(C-C-C-C) et

ρ(C-C-C)), les déformations angulaires de rotation ($\rho_r(CH_2)$), les déformations d'élongation (ν(C-C)), et les déformations angulaires de cisaillement (δ(C-H)).

Ce comportement est le même que celui observé lors de la formation de $Pt^{II}(COD)Cl_2$, avec d'une part la diminution des nombres d'onde des vibrations liées aux groupements oléfiniques, qui traduit la diminution de l'ordre des doubles liaisons carbone-carbone [*10*]. La vibration d'élongation asymétrique ν_{as}(C=C) du $Pt^0(norb)_3$ diminue de 141 cm^{-1}. Cette valeur est plus importante dans $Pt^{II}(COD)Cl_2$ (158 cm^{-1}), ce qui traduit une interaction métal-oléfine plus forte. La position de la bande de vibration d'élongation asymétrique ν_{as}(Pt-C=C) vers les plus hauts nombres d'onde dans $Pt^{II}(COD)Cl_2$ (582 cm^{-1}) par rapport à $Pt^0(norb)_3$ (546 cm^{-1}) va également dans ce sens. Ainsi, l'interaction platine-oléfine est plus forte dans $Pt^{II}(COD)Cl_2$ que dans $Pt^0(norb)_3$. D'autre part, l'augmentation des nombres d'onde des vibrations de déformation angulaire de rotation du squelette carboné est plus importante dans $Pt^0(norb)_3$ (+125 cm^{-1} pour ρ(C-C-C-C) et +127 cm^{-1} pour ρ(C-C-C) contre +112 cm^{-1} pour ρ(C-C-C) dans $Pt^{II}(COD)Cl_2$). Il apparaît ainsi que le ligand norbornène est plus contraint dans $Pt^0(norb)_3$ que ne l'est le ligand COD dans $Pt^{II}(COD)Cl_2$. Cet effet va dans le sens du nombre plus important de ligands organiques autour de l'atome de platine dans $Pt^0(norb)_3$ que dans $Pt^{II}(COD)Cl_2$.

Ainsi, la comparaison des spectres IR entre le ligand norbornène libre et le composé organométallique $Pt^0(norb)_3$ met encore une fois en évidence l'interaction métal-oléfine. De plus, la comparaison du déplacement des bandes IR lors de la complexation permet de comparer la force de l'interaction métal-oléfine, ainsi que la force de la contrainte géométrique exercée sur les ligands organiques.

La figure 2.11 montre le spectre ^1H RMN (dans C_6D_6) du $Pt^0(norb)_3$ synthétisé.

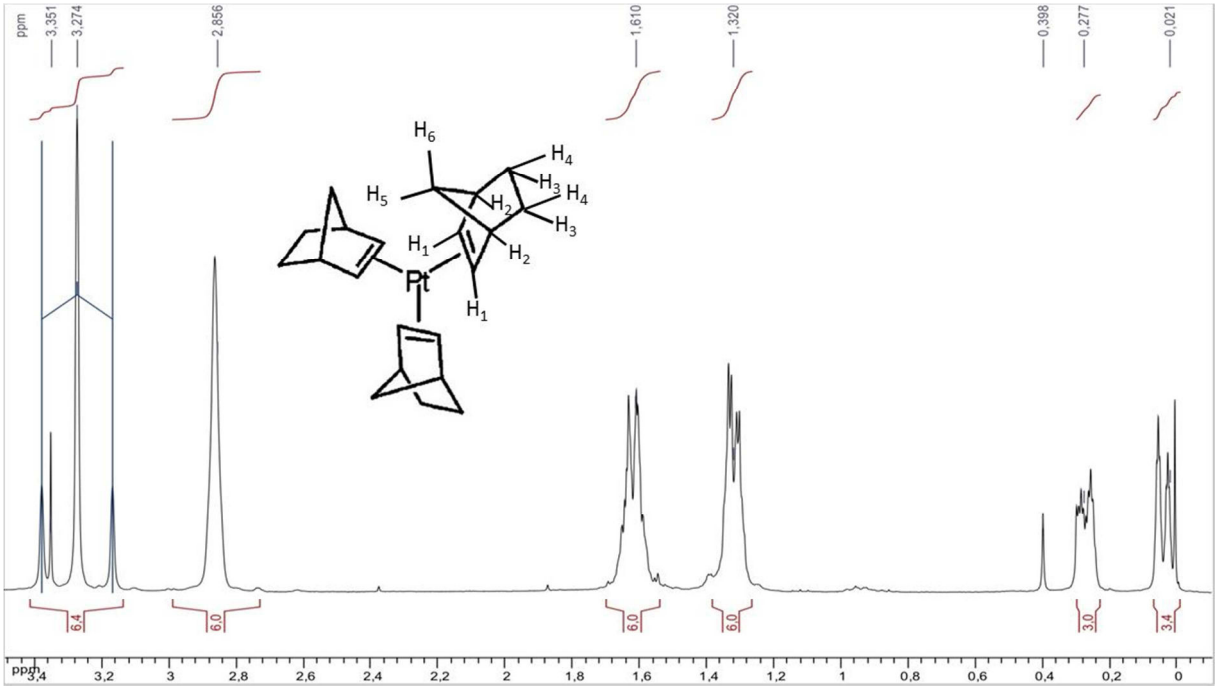


Figure 2.11 : Spectre H^1 RMN (dans C_6D_6) du $Pt^0(norb)_3$ synthétisé avec la représentation schématique des six types de protons du $Pt^0(norb)_3$.

On remarque des résonances à δ 3,27 ppm [triplet, 6H, CH(1), J_{PtH} = 63,1 Hz], à δ 2,86 ppm [singulet, 6H, CH(2)], à δ 1,61 ppm [multiplet, 6H, CH_2(3)], à δ 1,32 ppm [doublet de doublet, 6H, CH_2(4)], à δ 0,28 ppm [multiplet, 3H, CH_2(5) ponté] et à 0,02 ppm [multiplet, 3H, CH_2(6) ponté]. Les signatures à δ 3,35 et 0,40 ppm sont des traces respectivement d'éther diéthylique et d'eau. La synthèse mise en œuvre nous a donc permis d'obtenir du $Pt^0(norb)_3$.

Dans cette partie, nous avons précisé l'origine et la structure des trois composés de platine utilisés dans cette étude. Pour les composés organométalliques synthétisés au laboratoire, les caractérisations nous ont permis de contrôler la structure (modélisation avec le logiciel CaRIne), la complexation du ligand avec le platine (analyse IR), et l'absence de résidu de ligand non complexé dans les composés organométalliques (analyse H^1 RMN).

3. Comparaison des trois composés de platine et attendus de ces précurseurs

Le but de ce travail, comme expliqué dans l'introduction générale, est d'apporter une contribution à la compréhension de l'étape clé de la préparation de catalyseurs, à savoir le passage du précurseur de platine en solution (qui mouille le support), à la nanoparticule de platine métallique (dispersée sur le support).

Ainsi, les deux paramètres clés des précurseurs de platine vont jouer un rôle majeur lors de cette transformation :

- la solubilité dans un solvant choisi, pour la mise en contact de la solution du précurseur métallique avec le support,
- la décomposition avec un traitement thermique, pour la formation des nanoparticules de platine métalliques.

Ces deux paramètres vont donc être détaillés pour $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, $Pt^{II}(COD)Cl_2$ et $Pt^0(norb)_3$. Les attendus de chaque composé de platine en tant que précurseur pour l'imprégnation seront discutés.

3.1. Solubilité des précurseurs

Les composés solides, tels que ceux présentés dans cette étude, sont généralement utilisés dissouts dans un solvant. L'eau est le solvant usuel pour le composé historique $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, mais les composés organométalliques y sont fréquemment insolubles, s'ils n'y sont pas décomposés. Il est donc nécessaire d'envisager l'utilisation de solvants organiques et d'étendre cette recherche au composé historique.

La dissolution des composés a été testée expérimentalement dans de nombreux solvants (hexane, acétonitrile, éthanol, cyclohexane…), mais seuls ceux aboutissant à la dissolution d'au moins un des deux composés organométalliques (en plus de l'eau) sont présentés dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Caractéristiques de trois solvants - tétrahydrofurane (C_4H_8O), méthanol (CH_3OH) et eau (H_2O) - d'après [*19*] et solubilité des composés de platine dans ces solvants.

		Eau H_2O	**Méthanol** CH_3OH	**Tétrahydrofurane** C_4H_8O
Index de polarité		9,0	5,1	4,0
Température d'ébullition (°C)		100	65	66
Solubilité des précurseurs	**$H_2Pt^{IV}Cl_6$**	✓	✓	✓
	$Pt^{II}(COD)Cl_2$	insoluble	✓ faible	✓
	$Pt^0(norb)_3$	insoluble	insoluble	✓

L'index de polarité des solvants est une grandeur arbitraire qui permet de les classer sur une échelle de 0 à 9 selon leur polarité globale (9 = maximum pour l'eau). Ces trois solvants possèdent une polarité croissante dans l'ordre : tétrahydrofurane (THF) < méthanol (MeOH) < eau. La température d'ébullition de THF et MeOH est similaire (respectivement 66 et 65°C) et inférieure à celle de l'eau. On trouve que le $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ se dissout parfaitement dans

les trois solvants, ce qui n'est pas le cas de composés organométalliques. Ces derniers sont tous deux dissouts dans le THF. Le $Pt^{II}(COD)Cl_2$ est faiblement dissout dans le MeOH, mais un chauffage à reflux permet de le dissoudre correctement ; ce qui n'est pas le cas pour le $Pt^0(norb)_3$. Les composés organométalliques ne sont pas du tout solubles dans l'eau.

Le THF apparaît donc comme le meilleur solvant pour dissoudre totalement les trois composés de platine. Ce solvant organique n'est toutefois pas habituel pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 ; il est susceptible d'engendrer des adaptations sur la méthode de préparation habituellement réalisée dans l'eau. C'est pourquoi les deux autres solvants, l'eau et le MeOH, seront utilisés lorsque cela s'avèrera possible en termes de solubilité.

3.2. Décomposition avec un traitement thermique

L'évolution avec la température des trois composés de platine a été suivie à la fois par ATG et par DRIFTS. Ces deux analyses ont été réalisées sous atmosphère oxydante (air) et inerte (hélium), mais les profils ne présentant pas de différence significative, seuls ceux réalisés sous air sont présentés. Les conclusions sont de ce fait valables pour les deux atmosphères.

La figure 2.12 présente les courbes ATG des trois composés de platine, ainsi que les analyses DRX de ces composés calcinés à 700°C pendant 4 heures sous air (dans les mêmes conditions que l'analyse ATG).

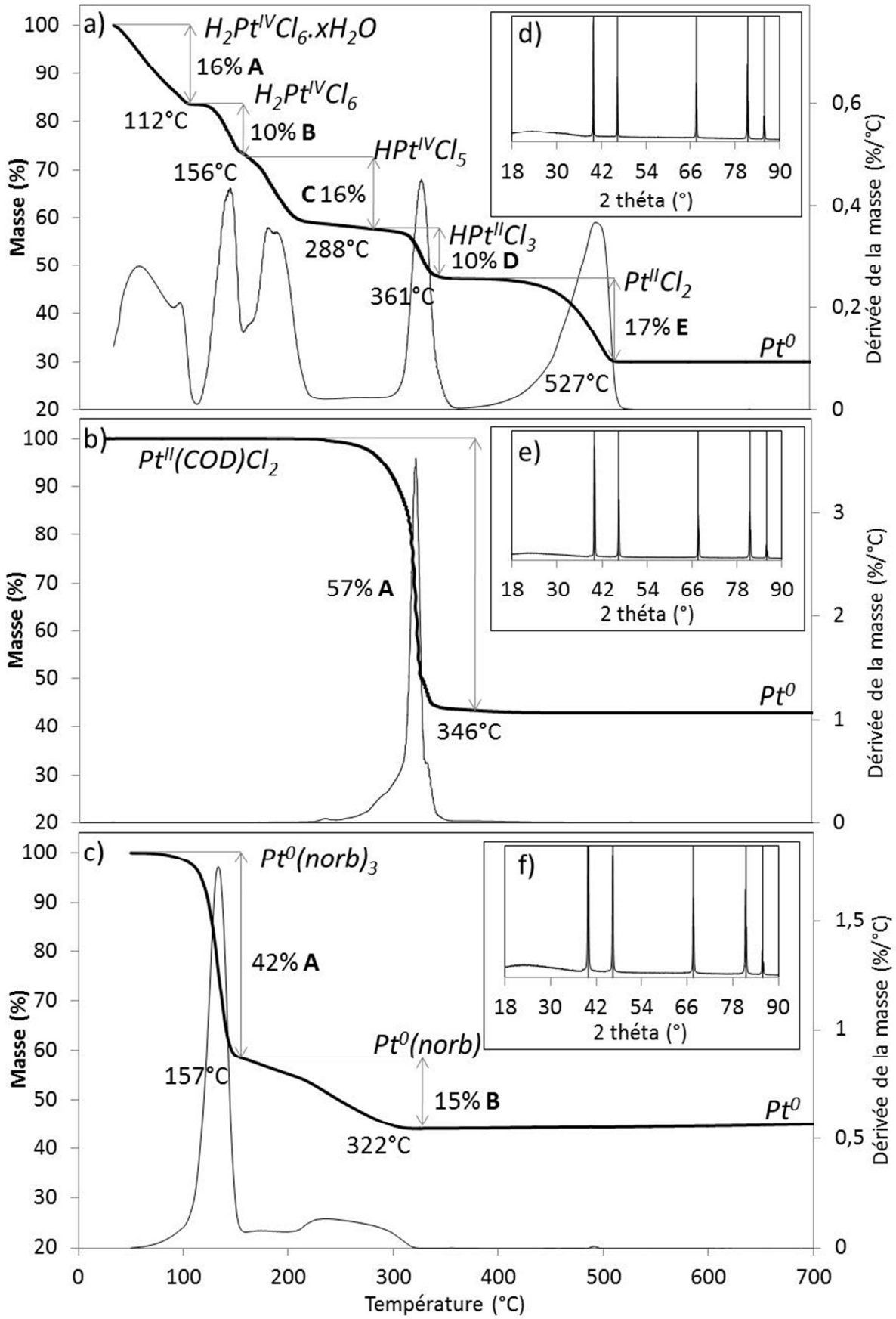


Figure 2.12 : Courbe ATG de a) $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, b) $Pt^{II}(COD)_2$ et c) $Pt^0(norb)_3$ sous air (5°C/min). Et d), e),f) diffractogrammes DRX des composés respectifs calcinés à 700°C pendant quatre heures sous air. Les plans de diffraction du platine CFC (référence JCPDS 03-065-2868) sont indiqués.

On remarque pour $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, figure 2.12 (a), une perte de masse en cinq étapes A, B, C, D et E, respectivement à 112, 156, 288, 361 et 527°C. La perte de masse est achevée à 527°C. La perte A à 112°C correspond à la perte de l'eau de $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, excédentaire, le composé étant connue comme fortement hygroscopique. Le diffractogramme de $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ calciné à 700°C (figure 2.12 (d)) présente uniquement la signature du platine métallique (Pt^0). Sachant que la masse finale correspond au Pt^0, les calculs des pourcentages des masses atomiques de chaque ligand dans $H_2Pt^{IV}Cl_6$ ont pu aboutir à l'assignation des pertes de masse. Ainsi, B et D correspondent chacun à la perte d'une molécule de HCl, et il s'agit d'une molécule de Cl_2 à chaque fois dans le cas de C et E. Les profils des pertes de masse similaires entre les paires B et D (perte nette) et C et E (perte moins nette) confirment cette proposition. Le composé de platine $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ subit donc une décomposition thermique progressive jusqu'à 530°C, température à laquelle le platine est libre de ses ligands et se retrouve sous forme métallique. Schweizer et al. [*20*] ont étudié la décomposition thermique de ce composé, ils observent un profil similaire et prouvent l'obtention de $PtCl_2$ à 361°C par une analyse DRX. Par contre, ils pensent que la décomposition s'effectue via l'espèce $PtCl_4$ et des espèces impures. Ils n'arrivent cependant pas à les mettre clairement en évidence, ce qui laisse penser que notre proposition est acceptable. Les équations (2.4) à (2.8) résument la décomposition thermique de $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$:

$$H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O \rightarrow H_2Pt^{IV}Cl_6 + xH_2O \quad (2.4)$$

$$H_2Pt^{IV}Cl_6 \rightarrow HPt^{IV}Cl_5 + HCl \quad (2.5)$$

$$HPt^{IV}Cl_5 \rightarrow HPt^{II}Cl_3 + Cl_2 \quad (2.6)$$

$$HPt^{II}Cl_3 \rightarrow Pt^{II}Cl_2 + HCl \quad (2.7)$$

$$Pt^{II}Cl_2 \rightarrow Pt^0 + Cl_2 \quad (2.8)$$

La perte de masse pour $Pt^{II}(COD)Cl_2$, figure 2.12 (b), se fait en une seule fois à 346°C. Le diffractogramme de $Pt^{II}(COD)Cl_2$ calciné à 700°C (figure 2.12 (e)) présente uniquement la signature du platine métallique (Pt^0). Ainsi, le $Pt^{II}(COD)Cl_2$ perd tous ses ligands (un ligand COD et deux ligands Cl) simultanément et de façon rapide (entre 250 et 350°C). Ce composé de platine subit donc une décomposition thermique à 350°C, température à laquelle le platine est libre de ses ligands et se retrouve sous forme métallique.

La perte de masse pour $Pt^0(norb)_3$, figure 2.12 (c), se fait en deux étapes. La première, notée A, est rapide à 157°C, et la seconde, notée B, est plus lente et se fait entre 157 et 322°C. Le diffractogramme de $Pt^0(norb)_3$ calciné à 700°C (figure 2.12 (f)) présente uniquement la

signature du platine métallique (Pt^0). Ainsi, le $Pt^0(norb)_3$ perd un premier ligand norbornène à 157°C, et les deux autres entre 157 et 322°C. Ce composé de platine subit donc une décomposition thermique progressive jusqu'à 350°C, température à laquelle le platine est libre de ses ligands et se retrouve sous forme métallique.

Les températures de décomposition totale des composés de platine augmentent suivant l'ordre : $Pt^0(norb)_3$ < $Pt^{II}(COD)Cl_2$ < $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$. Cet ordre est important pour l'imprégnation sur un support de silice à venir, car si la décomposition est la même lorsque le composé de platine est déposé sur le support, alors le $Pt^0(norb)_3$ serait celui qui permettrait l'obtention de nanoparticules métalliques à la plus basse température, les étapes de germination-croissance étant considérées identiques.

Les figures 2.13 à 2.15 présentent le suivi des décompositions thermiques par DRIFTS des trois composés de platine.

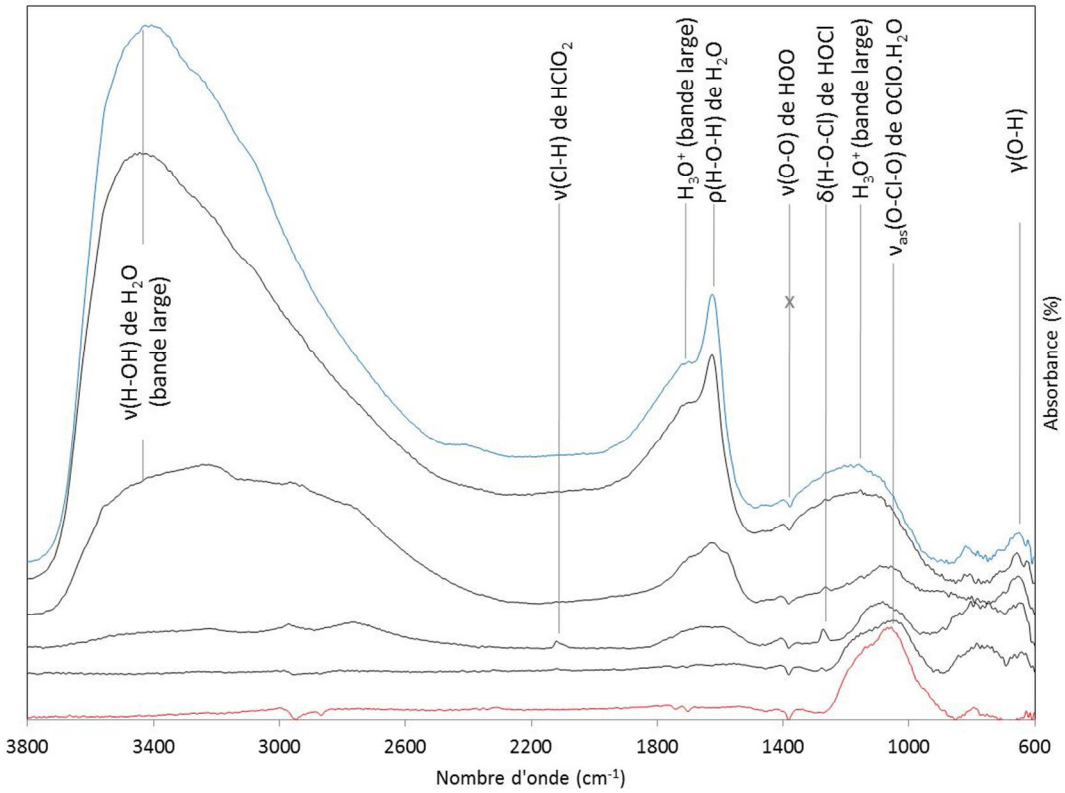


Figure 2.13 : Spectres IR (3800-600 cm^{-1}) de la décomposition sous air de $H_2PtCl_6.xH_2O$, de 20°C (courbe bleue) à 500°C (courbe rouge) à 3°C/min. Courbes noires : 100, 200, 300 et 400°C.

L'étude de Jonhsson et al. [*21*] sur la décomposition de l'acide chloreux (isomères HOClO et $HClO_2$) nous a permis d'attribuer les bandes observées sur le spectre IR. Jusqu'à 100°C, on observe uniquement la signature de l'eau contenue dans $H_2PtCl_6.xH_2O$ (γ(O-H) à 654 cm^{-1}, ρ(H-O-H) à 1625 cm^{-1} et la bande large ν(H-OH) vers 3400 cm^{-1}, et les deux bandes larges de H_3O^+ vers 1160 et 1750 cm^{-1}). Les trois bandes larges ont disparu à 200°C, mais on

observe l'apparition de deux bandes caractéristiques de l'acide chloreux (ν_{as}(O-Cl-O) de $OClO.H_2O$ à 1056 cm^{-1}) et de l'acide hypochloreux (δ(H-O-Cl) de HOCl à 1273 cm^{-1}). A 300°C, une nouvelle bande de l'acide chloreux apparaît (ν(Cl-H) de $HClO_2$ à 2120 cm^{-1}). A 400 et 500°C, il ne reste plus que la bande de l'acide chloreux ν_{as}(O-Cl-O) de $OClO.H_2O$ à 1056 cm^{-1}.

Le suivi de la décomposition thermique de $H_2PtCl_6.xH_2O$ par DRIFTS permet d'affiner le suivi par ATG, en ajoutant que ce composé se décompose sous forme des acides hypochloreux et chloreux. En effet, d'après l'analyse par DRIFTS, l'acide hypochloreux se forme entre 200 et 400°C et disparaît à plus haute température, et l'acide chloreux se forme à 300 et est toujours présent à 500°C. En comparant ces températures avec la courbe ATG (figure 2.12), on peut conclure que la perte d'une molécule HCl est due à la formation préalable de l'acide hypochloreux et celle d'une molécule de Cl_2 à la formation préalable de l'acide chloreux. La formation de ces acides reste sous forme de traces, car leur signature n'est pas visible par l'analyse ATG. Nous atteignons cependant la limite de l'analyse par DRIFTS, puisque la température maximale de notre appareillage est de 500°C, température à laquelle le $H_2PtCl_6.xH_2O$ n'est pas totalement décomposé. Il ne reste plus que la signature de l'acide chloreux, ce qui est cohérent avec les conclusions posées.

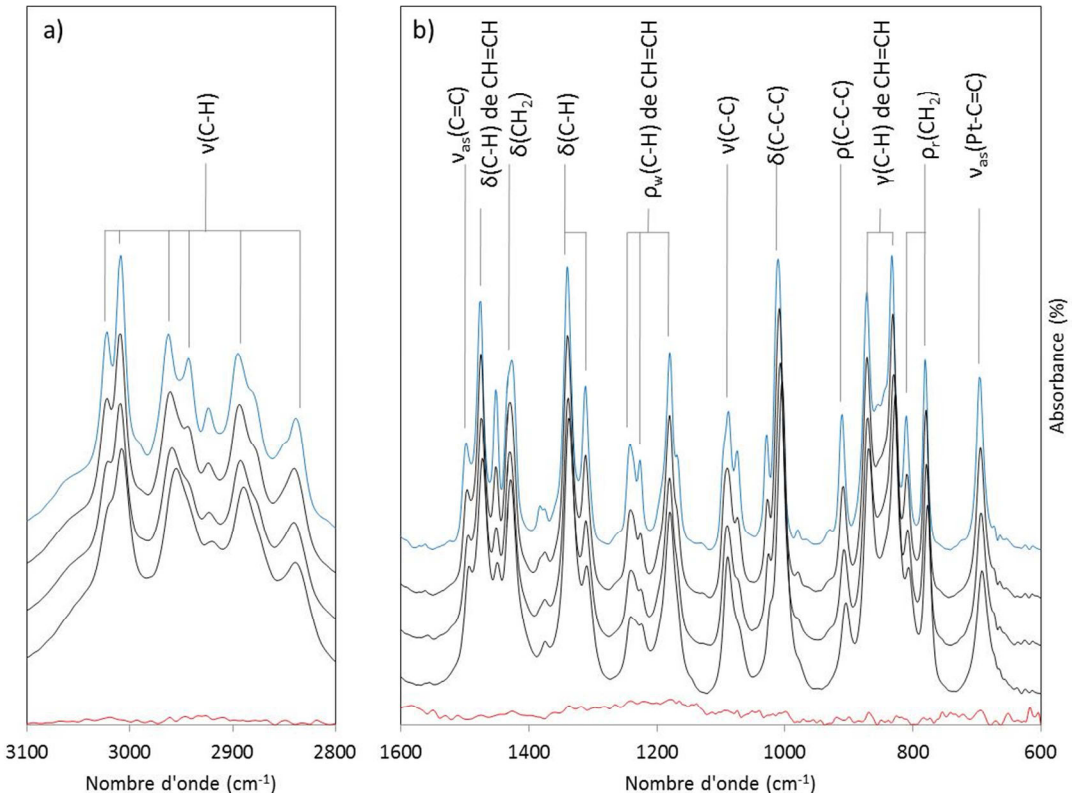


Figure 2.14 : Spectres IR (a) 3100-2800 cm^{-1} et b) 1600-600 cm^{-1}) de la décomposition sous air du $Pt^{II}(COD)Cl_2$, de 20°C (courbe bleue) à 350°C (courbe rouge) à 3°C/min. Courbes noires : 100, 180 et 260°C.

On retrouve les bandes caractéristiques du $Pt^{II}(COD)Cl_2$ décrites précédemment. Elles ne sont pratiquement pas modifiées jusqu'à 260°C, et à 350°C on n'observe plus aucune signature ; le composé est totalement décomposé. Cette évolution est cohérente avec celle de la courbe ATG (figure 2.12) qui a montré que le $Pt^{II}(COD)Cl_2$ perdait tous ses ligands à 346°C.

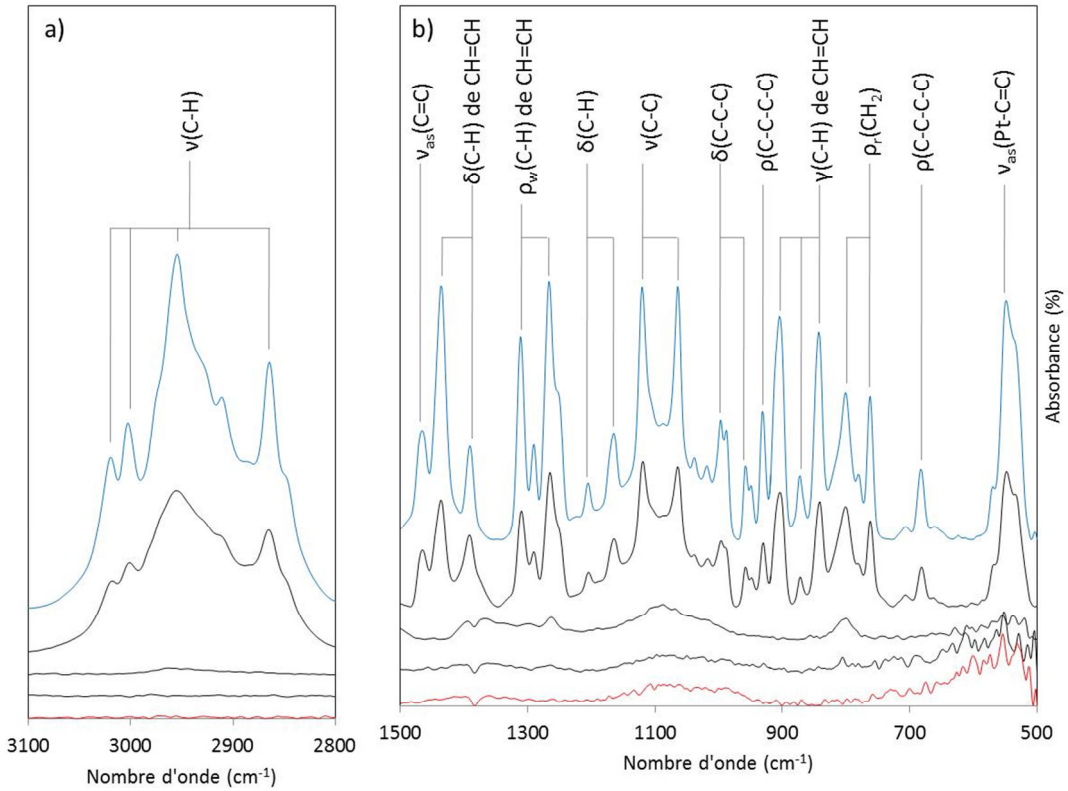


Figure 2.15 : Spectre IR (a) 3100-2800 cm^{-1} et b) 2100-600 cm^{-1}) de la décomposition sous air du $Pt^0(norb)_3$, de 20°C (courbe bleue) à 300°C (courbe rouge) à 3°C/min. Courbes noires : 100, 160 et 220°C.

De la même façon, on retrouve les bandes caractéristiques du $Pt^0(norb)_3$ décrites précédemment. Elles ne sont pratiquement pas modifiées jusqu'à 100°C. Elles ont pratiquement toutes disparues à 160°C, seules quelques signatures de composés carbonés demeurent. A partir de 220°C, on n'observe plus qu'une signature aux faibles nombres d'onde. La décomposition du $Pt^0(norb)_3$ est moins précise que celle du $Pt^{II}(COD)Cl_2$, mais cette évolution reste cohérente avec celle de la courbe ATG (figure 2.12).

Le suivi par ATG et celui par DRIFTS de la décomposition thermique des composés de platine sont donc complémentaires. Encore une fois, des différences sont notables avec deux comportements opposés : $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ qui perd successivement ses ligands jusqu'à 527°C et $Pt^{II}(COD)Cl_2$ qui les perd simultanément à 346°C. Pour ces deux composés les pertes sont

bien identifiées et rapides, à la différence de $Pt^0(norb)_3$ qui perd ses ligands en deux étapes moins précises jusqu'à 322°C. On remarque toutefois un comportement commun, à savoir le phénomène d'auto-réduction du platine avec la température (sous atmosphère oxydante et inerte), puisqu'on retrouve en fin de décomposition du platine métallique (Pt^0) libre de ses ligands dans les trois cas.

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les trois composés de platine de cette étude : l'acide hexachloroplatinique hydraté ($H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$), le dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II) ($Pt^{II}(COD)Cl_2$) et le tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) ($Pt^0(norb)_3$). A travers ces trois composés de nombreux paramètres apparaissent :

- la différence composé inorganique / composé organométallique,
- la nature des ligands (chlorure et/ou oléfine),
- les nombres d'oxydation du platine (0, II ou IV),
- l'encombrement stérique autour de l'atome de platine (sphère, parallélépipède ou prisme).

Tous ces paramètres entraînent des propriétés chimiques différentes pour les trois composés, comme la dissolution dans un solvant aqueux ou organique et la décomposition thermique.

Ainsi, nous connaissons à présent de façon détaillée leurs caractéristiques et certaines de leurs propriétés qui nous serons utiles pour l'imprégnation sur le support de silice à venir.

5. Bibliographie

[1] Thèse de H. Titouna, Synthèse de complexes de platine(II) avec des ligands mixtes amines et pyrimidine et caractérisation par spectroscopies infrarouge et de résonance magnétique multinucléaire (2009), Université du Québec à Montréal

[2] H. Werner, "Landmarks in Organo-Transition Metal Chemistry", Profiles in Inorganic Chemistry, Springer Science + Business Media, LLC, 2009

[3] W.C. Zeise, Ann. Phys. (Poggendorf) 21 (1831) 497 ; W.C. Zeise, Pogg. Ann. 9 (1827) 632

[4] J. Chatt, L.A. Duncanson, J. Chem. Soc. (1953) 2939–2947

[5] F. Rau, U. Klement, K.-J. Range, Zeitschrift für Kristallographie : Cryst. Mater. 210 (1995) 684

[6] X. Chen, W. Chu, L. Wang, Z. Wu, J. Mol. Struct. 920 (2009) 40-44

[7] J. X. McDermott, J.F. White, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6521-6528

[8] A. Syed, E.D. Stevens, S.G. Cruz, Inorg. Chem. 23 (1984) 3673-3674

[9] A.B. Goel, S. Goel, D.V.D. Veer, Inorg. Chim. Acta 65 (1982) L205-L206

[10] D.W. Wertz, M.A. Moseley, Inorg. Chem. 19 (1980) 705-708

[11] W.R. Rocha, W.B. De Almeida, Vib. Spectrosc. 13 (1997) 213-219

[12] J.A. Baldwin, I.S. Butler, D.F.R. Gilson, Inorg. Chim. 359 (2006) 3079-3083

[13] V.T. Aleksanyan, I.A. Garbuzova, M.A. Pryanishnikova, I.N. Paturyan, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science (1973) 756-760

[14] S.F. Parker, K.P.J. Williams, D. Steele, H. Herman, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 1508-1514

[15] I.Y. Shchapin, O.V. Makhnach, V.L. Klochikhin, Y.G. Osokin, A.I. Nekhaev, Pet. Chem. 47 (2007) 92-98

[16] I.A. Garbuzova, V.T. Aleksanyan, M.A. Pryanishnikova, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science (1974) 1675-1679

[17] L.E. Crascall, L. Spencer, Inorg. Synth. 28 (1990) 126

[18] M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, J.C.S. Chem. Comm. 764 (1975) 271-277

[19] Solvent miscibility table, Phenomenex Appendice page 366

[20] A.E. Schweizer, G.T. Kerr, Inorg. Chem. 17 (1978) 2326-2327

[21] K. Johnsson, A. Engdahl, B. Nelander, J. Phys. Chem. 100 (1996) 3923-3926

CHAPITRE 3 : Supports de silice

1. Introduction : la silice amorphe

La silice est composée de tétraèdres de SiO_4 reliés entre eux par les sommets. La flexibilité de la liaison Si-O-Si est à l'origine de la grande variété de silices existantes, elles peuvent être cristallisées comme le quartz ou bien amorphe comme les silices poreuses [*1*]. Comme détaillé dans l'introduction, le choix a été porté dans ce travail sur l'étude du platine dispersé sur un support de silice amorphe (SiO_2). Ce support est reconnu comme ne présentant pas d'interaction avec les nanoparticules métalliques et servant uniquement de dispersant. Il est dit inerte chimiquement car il n'a pas de propriété catalytique spécifique [*2*]. Ce type de support présente d'autres avantages, comme une bonne stabilité thermique et chimique, une structure poreuse et une surface spécifique importante.

La porosité est un point crucial dans la définition d'une silice amorphe, en plus de sa texture et de ses propriétés chimiques et physiques [*3*]. Elle est définie selon l'Union Internationale de Chimie Fondamentale et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry = IUPAC) en trois catégories [*4*] : micro (pores < 2 nm), méso (2 < pores < 50 nm) et macro (50 nm < pores). La porosité permet notamment de générer des sites d'adsorption particuliers et de créer un effet de confinement. Elle est également reconnue comme limitant la croissance des nanoparticules métalliques et empêchant leur agrégation, ce qui est très important lors de la formation des nanoparticules mais également au cours des tests catalytiques. Le support de silice amorphe joue un rôle clé dans la synthèse de catalyseurs de platine et notre étude porte plus spécifiquement sur son influence lors de la formation des nanoparticules (géométries et tailles).

Afin de mettre en évidence ce rôle en tant que support de nanoparticules de platine, trois silices amorphes différentes ont été choisies :

- une silice commerciale : la silice Davison,
- une silice synthétisée : la silice mésoporeuse SBA-15,
- une silice naturelle : la diatomite.

Dans une première partie, on s'intéressera à ces trois silices en tant que silices amorphes. Leur origine ainsi que leurs caractéristiques (structure, porosité…) seront précisées. Dans une seconde partie, on les considèrera comme des supports pour l'imprégnation avec les précurseurs inorganiques et organométalliques de platine. A cette fin, deux paramètres clés

- la structure de la porosité et l'état de surface - vont être étudiés et comparés pour les trois supports.

2. Origine et caractérisation des trois silices

2.1. Silice Davison

La silice Davison est une silice amorphe commerciale. Les informations sur sa synthèse sont difficiles à trouver et non disponibles par la société - Touzart et Matignon - car elle a fermé en 2001. Il s'agit d'un gel de silice, grade 923, avec des grains de 100/200 mesh (équivaut à 75-150 µm).

La figure 3.1 présente sa signature DRX.

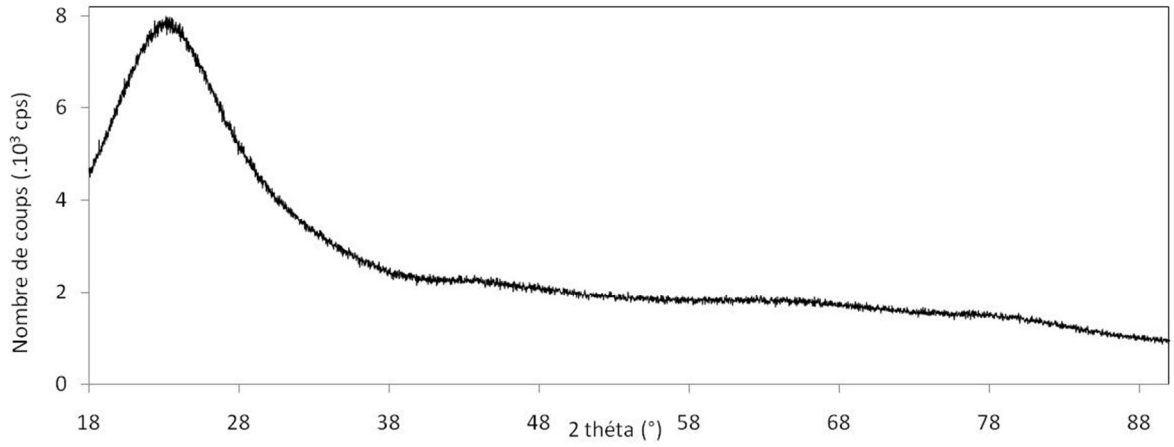


Figure 3.1 : Diffractogramme DRX de la silice Davison.

En rapport avec sa synthèse par hydrolyse de $SiCl_4$, cette silice n'est pas organisée. On remarque une raie large vers 20°, caractéristique du caractère amorphe de la silice [5]. Cette signature ne présente pas d'autre raie, elle ne contient donc pas d'autre élément cristallisé.

La figure 3.2 montre les images MEB de cette silice.

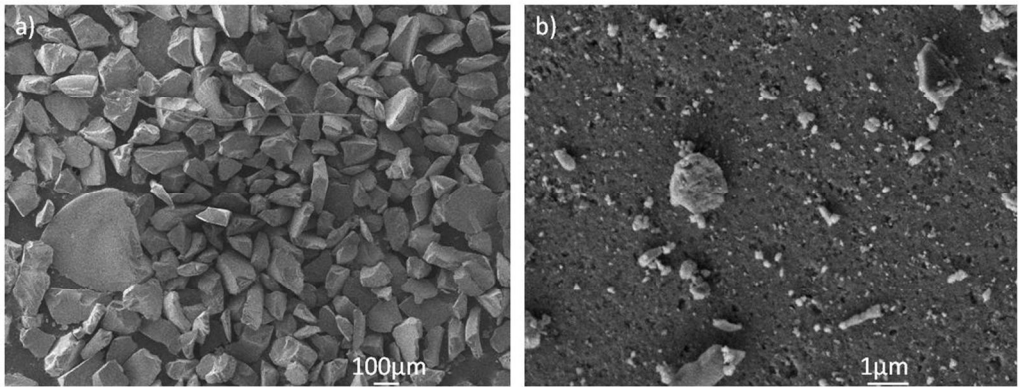


Figure 3.2 : Micrographies au MEB de la silice Davison à a) grande et b) petite échelles.

Elle possède une structure non organisée, avec une taille des cristallites de l'ordre de la centaine de micromètres (figure 3.2 (a)). A plus petite échelle (figure 3.2 (b)), on devine une porosité importante car la surface des cristallites apparaît rugueuse et inhomogène. Afin de mettre en évidence sa porosité, des isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées (figure 3.3).

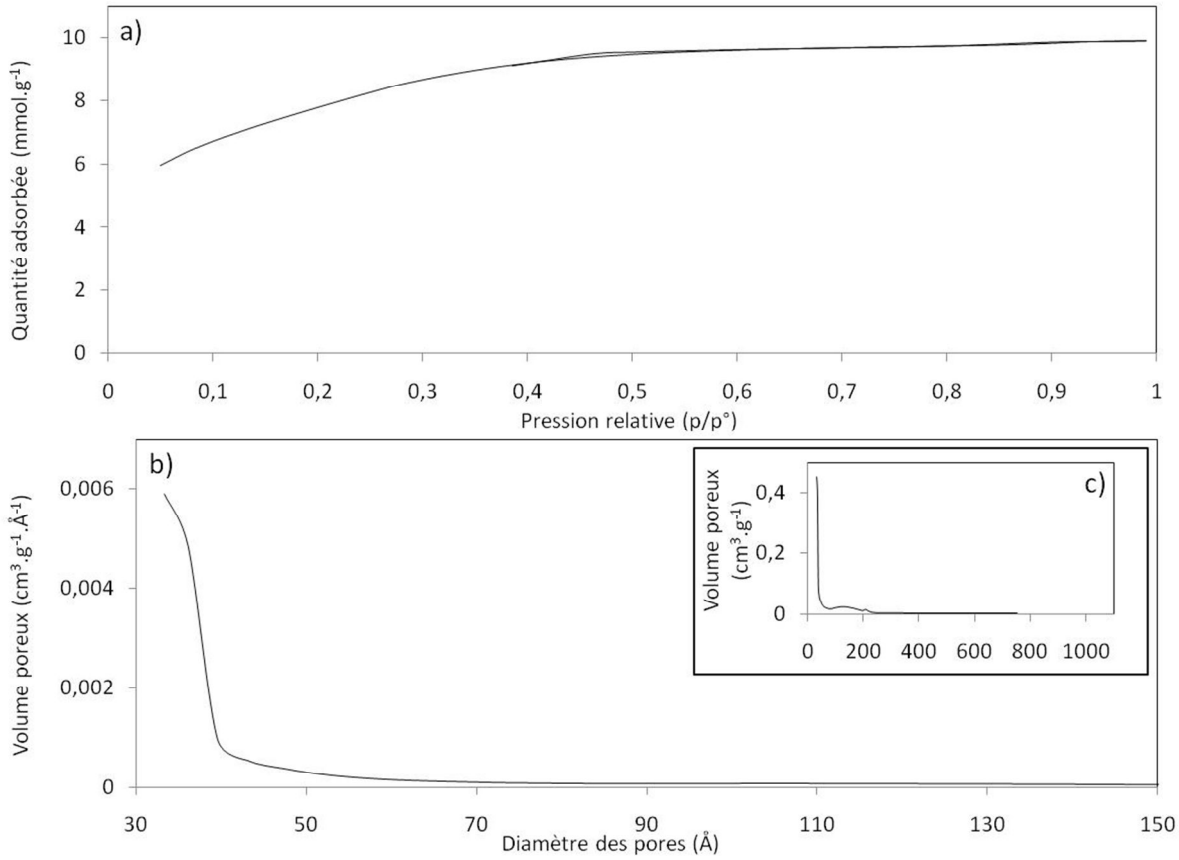


Figure 3.3 : a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K et distribution de la taille des pores b) rapportée (en $cm^3.g^{-1}.Å^{-1}$) et c) non rapportée (en $cm^3.g^{-1}$) à la taille des pores, pour la silice Davison.

La silice Davison présente une isotherme de type I (figure 3.3 (a)), d'après la classification de l'IUPAC, caractéristique d'un solide microporeux [*6*]. La surface spécifique, le volume poreux, et diamètre des pores sont déterminés par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [*6,7*] ; on obtient une surface spécifique de 618 ± 5 $m^2.g^{-1}$, un volume poreux de 0,28 ± 0,05 $cm^3.g^{-1}$ et des tailles de pores de 2,4 ± 0,1 nm. Cette valeur apparaît comme une moyenne entre les micropores et les mésopores si on les compare avec la distribution de taille des pores (figure 3.3 (b) et (c)). La figure 3.3 (b) montre que les pores de la silice Davison ont une taille inférieure à 40 Å. Certains ont une taille supérieure (figure 3.3 (c)), mais ils ne sont pas visibles sur la distribution rapportée à la taille des pores (figure 3.3 (b)) car il y en a très peu. Ils sont d'ailleurs à l'origine du fait que le palier de saturation de

l'isotherme d'adsorption (figure 3.3 (a)) n'est pas parfaitement horizontal, comme c'est le cas pour une isotherme de type I uniquement. Il est plus juste de préciser que l'isotherme d'adsorption de la silice Davison est constituée d'une isotherme de type I et d'une faible composante de type II (caractéristique des solides macroporeux ou non poreux [*6*]). La méthode dite « t-plot » a été appliquée avec l'équation de Harkins et Jura [*6*] afin de déterminer la quantité des micropores. On obtient une surface spécifique des micropores de 589 ± 5 $m^2.g^{-1}$. Cette valeur est incluse dans la valeur obtenue avec la méthode BET, ce qui montre que cette silice est majoritairement constituée de micropores.

En conclusion, la silice Davison est une silice commerciale amorphe non organisée. Elle est constituée de cristallites polyédriques de quelques centaines de micromètres. Leur surface convexe est rugueuse et présente une surface spécifique élevée (618 $m^2.g^{-1}$), constituée principalement de micropores (et de quelques mésopores). Elle présente très peu de macroporosité.

2.2. Silice mésoporeuse SBA-15

2.2.1. Histoire

Les silices mésoporeuses sont perçues comme un prolongement ou une sous-famille des zéolites, qui sont des matériaux microporeux très utilisés dans le domaine de la catalyse. Par exemple, la firme Mobil est à la fin des années 1970 à l'origine d'un procédé catalytique industriel éponyme. Le Procédé Mobil tire parti de l'acidité interne de la zéolite HZSM-5 et transforme le méthanol (obtenu par conversion à partir du gaz naturel) en un mélange d'hydrocarbures constitué des seules fractions légères nécessaires à une essence [*8*]. Mais les zéolithes possèdent une limitation majeure à cause de leurs micropores, et ne peuvent être utilisées que pour des molécules dans une gamme de tailles assez réduite (0,5 à 1,2 nm), la réaction ayant lieu à l'intérieur de la structure zéolithique [*9*]. Des méthodes ont été développées pour augmenter la taille de leurs pores, mais les matériaux obtenus présentent plusieurs désavantages. Ils ne sont plus aussi stables thermiquement, présentent une distribution de tailles de pores très large ou encore des formes de pores non uniformes et non adaptées pour les processus catalytiques [*10*]. Les résultats ne sont pas très concluants.

Les premières silices mésoporeuses sont découvertes en 1990 par l'équipe japonaise de Yanagisawa [*11*]. Elles présentent les mêmes avantages que les zéolites, à savoir : une très grande surface spécifique et une grande capacité d'adsorption, un arrangement ordonné et une distribution de la taille des pores étroite ; mais comme leur nom l'indique elles sont

constituées de mésopores, donc plus grands que ceux des zéolithes. Les silices mésoporeuses se déclinent aujourd'hui sous de nombreuses familles, qui se différencient par la structure des pores (lamellaires, cubiques, hexagonales…) à l'intérieur de leur matrice de silice [*12*]. Une première famille, appelée M41S, est synthétisée en 1992 grâce à une contribution de la « Mobil Research and Development Corporation » à Princeton dans le New Jersey [*13*].

La silice mésoporeuse choisie pour notre étude est la SBA-15, synthétisée par l'équipe de Zhao [*14*] en 1998 à l'Université de Santa Barbara en Californie. Elle porte d'ailleurs son nom puisque SBA est l'anagramme de « Santa Barbara Acids ». Elle est particulièrement étudiée dans le domaine de la catalyse car elle possède des parois épaisses qui lui confèrent une grande stabilité thermique, et le contrôle de la taille de ses pores peut permettre une sélectivité d'adsorption comme par exemple pour les hydrocarbures légers, l'éthane, l'éthylène… [*15*].

2.2.2. *Protocole expérimental*

La silice mésoporeuse SBA-15 est synthétisée à partir d'un surfactant neutre, le copolymère tribloc de type bloc-poly(éthylène oxyde)-bloc-poly(propylène oxyde)-bloc-poly(éthylène oxyde), de formule $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ = $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$ et de masse moléculaire M_n = 5800, que l'on nomme « Pluronic P123 ». Sa formule semi-développée est donnée sur la figure 3.4.

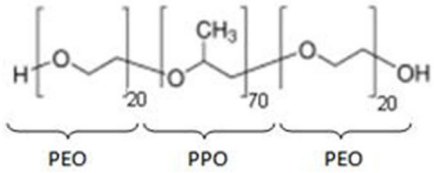


Figure 3.4 : Formule semi-développée du copolymère tribloc Pluronic P123.

Le protocole expérimental a été développé par H. Guerba, enseignante algérienne en stage de thèse d'état au laboratoire, et m'a été transmis lors de son travail au laboratoire :

Préparation de la silice mésoporeuse SBA-15 : le Pluronic P123 (16g ; 2,8 mmol) est dissout dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl ; 500 mL ; 1,9 mol.L^{-1}) sous agitation modérée. Quand le Pluronic P123 est considéré dissout, la solution est légèrement trouble. Elle est ensuite transvasée dans un pot en téflon et laissée sous agitation à 40°C pendant une heure. Il n'apparaît à ce stade aucun changement visible à l'œil nu. De l'orthosilicate de tétraéthyle ($SiC_8H_{20}O_4$ = TEOS ; 36,6 mL ; 164 mmol) est ajouté goutte à goutte, le pot est fermé et le tout est laissé sous agitation à 40°C pendant 24 heures. Au fur et à mesure, la

solution s'opacifie pour devenir très trouble et légèrement blanchâtre. Un traitement hydrothermal est ensuite effectué à 130°C pendant 24 heures pour l'échantillon appelé « SBA-15 130°C 24h » et à 100°C pendant 24 heures pour celui appelé « SBA-15 100°C 24h ». La poudre est filtrée, lavée à l'éthanol (CH_3CH_2OH ; 2 x 50 mL), puis séchée sous air à 100°C durant une nuit. Une calcination de la poudre à 550°C (2°C/min) pendant 6 heures est finalement effectuée.

2.2.3. Détail des étapes de la synthèse

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 sont constituées d'un faisceau de silice amorphe présentant un arrangement hexagonal fortement ordonné à deux dimensions (groupe d'espace P6mm), comme présenté sur la figure 3.5.

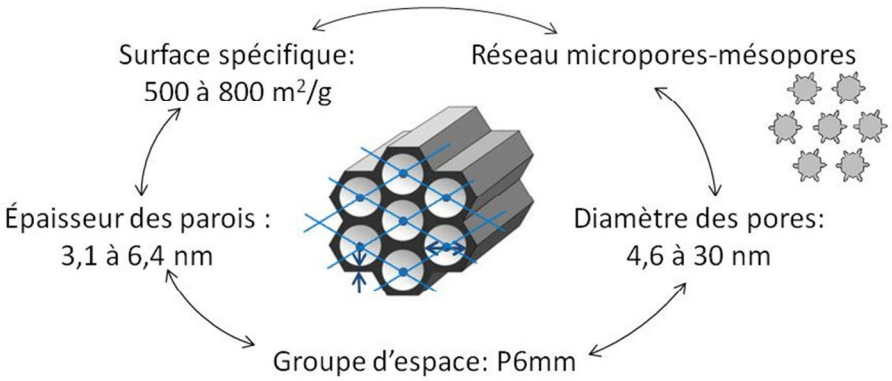


Figure 3.5 : Caractéristiques générales des silices mésoporeuses de type SBA-15 ; le schéma du groupe d'espace P6mm est superposé à la structure.

En fonction du choix des paramètres de synthèse, qui fait appel à la chimie des colloïdes et à l'auto-arrangement des objets en solutions, plusieurs caractéristiques de ce matériau peuvent varier comme : la surface spécifique (500 à 800 $m^2.g^{-1}$ [*14,16*]), le diamètre des pores (4,6 à 30 nm [*14,16*]), l'épaisseur des parois (3,1 à 6,4 nm [*14,16*]) ou encore la présence d'un réseau interconnecté de micropores-mésopores [*17-20*].

Il existe deux hypothèses proposées pour le mécanisme de synthèse de silices mésoporeuses de type SBA-15 [*13*]. La première considère que la formation de la structure hexagonale s'effectue avant l'ajout de TEOS. Ce mécanisme porte le nom de « True Liquid-Crystal Templating » (TLCT). Il repose sur l'auto-assemblage micellaire seul, apparaissant à un certain seuil de concentration en Pluronic. La deuxième tient compte de la contribution du TEOS dans l'arrangement des micelles et est appelé mécanisme coopératif. Les deux phénomènes semblent concomitants d'après la littérature. Ayant un mode opératoire

satisfaisant pour la préparation de supports catalytiques, nous n'avons pas particulièrement travaillé ce point dans cette étude. Le travail de thèse de H. Guerba se concentre davantage sur les paramètres de synthèse et leur conséquence sur l'organisation. Les étapes clés classiquement admises sont présentées sur la figure 3.6.

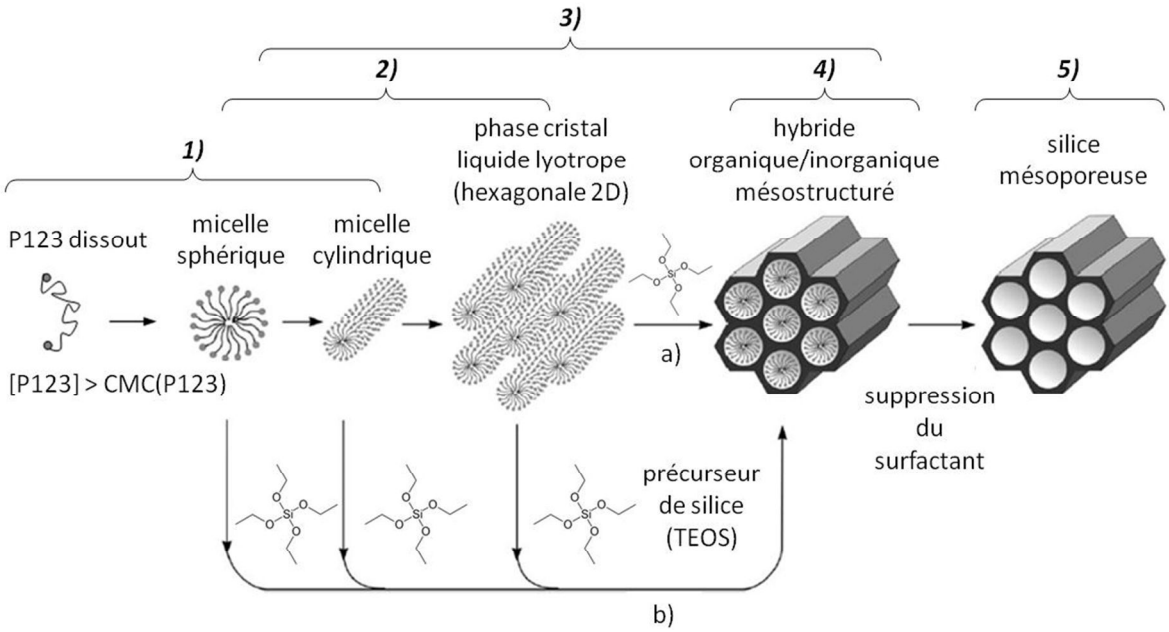


Figure 3.6 : Formation de structures mésoporeuses (utilisation de surfactants) : a) mécanisme « True Liquid-Crystal Templating » (TLCT) et b) mécanisme coopératif. Figure adaptée de [*13*].

La synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 peut ainsi être découpée en cinq étapes [*13,17,21-24*] :

1) la formation des micelles de surfactant en solution aqueuse acide lors de la dissolution du Pluronic P123 dans une solution de HCl à 1,9 mol.L^{-1},

2) la stabilisation des micelles en solution lors du chauffage à 40°C pendant une heure,

3) les étapes d'hydrolyse et de condensation lors de l'ajout du précurseur de silice (TEOS),

4) la condensation des parois siliciques lors du traitement hydrothermal,

5) la combustion du surfactant lors de la calcination.

Le mécanisme principal de la synthèse des silices mésoporeuses de type SBA-15 repose sur la transition « sphère-cylindre » des micelles composées du copolymère tribloc Pluronic P123 en conditions acides. Nous allons décrire en détail ces cinq étapes et ainsi justifier le choix des paramètres utilisés dans la synthèse de SBA-15 dans notre laboratoire qui lui donne des caractéristiques propres.

1) Formation des micelles de surfactant en solution aqueuse acide : dissolution du Pluronic P123 dans une solution de HCl à 1,9 mol.L^{-1}

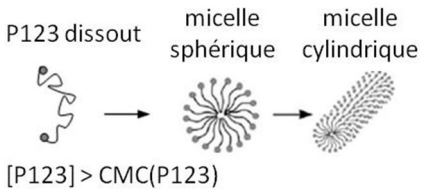


Figure 3.7 : Etape 1) de la synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15.

Le copolymère tribloc Pluronic P123 est un surfactant neutre, composé d'une alternance de chaînes poly(éthylène oxyde) (PEO) et poly(propylène oxyde) (PPO). Elles lui confèrent un caractère amphiphile, avec deux blocs hydrophiles (enchaînement de vingt motifs de PEO) encadrant un bloc hydrophobe (enchaînement de soixante-dix motifs de PPO) ; ce copolymère est présenté sur la figure 3.4. Une fois dissout en solution aqueuse, il forme des monomères libres qui s'auto-assemblent pour créer des micelles au-dessus d'une concentration critique appelée « concentration micellaire critique » (CMC = 0,4 g.L^{-1} à 22°C et 0,04 g.L^{-1} à 30°C [*17,25*]) - figure 3.7. Dans ce travail, la concentration en Pluronic P123 est de 32 g.L^{-1} ce qui est bien supérieur à sa CMC à 22°C. Ainsi, le copolymère se dissout dans la solution aqueuse en formant des micelles cylindriques via la formation de micelles sphériques. Les chaînes de PPO, avec une couronne de chaînes de PEO, s'organisent autour de l'espace vide du cœur des micelles.

D'après une étude de Denkova et al. [*24*] sur la morphologie du Pluronic P123 en solution aqueuse, des micelles cylindriques cohabitent avec des micelles sphériques à partir d'une concentration de 10 g.L^{-1} dans une solution de chlorure de potassium (KCl) à 2 mol.L^{-1}. Et le ratio micelles cylindriques sur micelles sphériques augmente avec la concentration en Pluronic P123 ; la concentration maximale testée étant de 80 g.L^{-1}. De plus, il a été montré que le cation du sel ajouté dans la solution aqueuse a peu d'influence sur la morphologie des micelles. Ces résultats suivent les séries de Hofmeister des chaînes de PEO pour les anions mais pas pour les cations. L'ordre de la série des cations dépend du contre ion, et Ataman et al. [*26*] ont démontré que dans le cas du contre ion Cl$^-$ elle est : $Cs^+ \approx Rb^+ \approx K^+ > Na^+ > Li^+ > H^+$.

Dans notre étude, en travaillant à 32 g.L^{-1} dans une solution de HCl à 1,9 mol.L^{-1}, on peut donc penser qu'à la solubilisation du surfactant, des micelles cylindriques cohabitent avec des micelles sphériques. En effet, l'acide HCl peut être assimilé par la présence de l'anion Cl$^-$ au sel KCl (rôle négligeable joué par les cations [*24*]), et la concentration de 32 g.L^{-1} est

supérieure à 10 $g.L^{-1}$, concentration d'apparition de micelles cylindriques, et inférieure à 80 $g.L^{-1}$, concentration maximale testée par Denkova et al. [*24*].

Dans notre cas, à la fin de cette étape de la synthèse, la solution aqueuse HCl à 1,9 $mol.L^{-1}$ de Pluronic P123 était légèrement trouble en raison du début d'organisation en micelles du Pluronic P123.

2) Stabilisation des micelles en solution : chauffage à 40°C pendant une heure

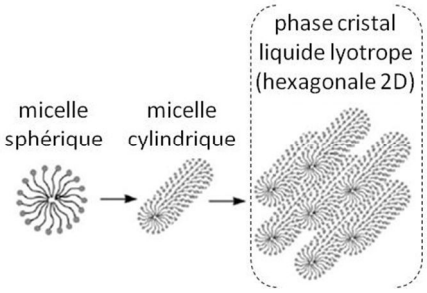


Figure 3.8 : Etape 2) de la synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15.

La formation des micelles cylindriques est attribuée à la déshydratation des chaînes de PEO situées dans la couronne des micelles des systèmes de surfactants neutres comme le Pluronic P123 [*17,24*]. Lors de l'étape de stabilisation des micelles - figure 3.8, la solution de Pluronic P123 aqueuse de HCl à 1,9 $mol.L^{-1}$ est mise au bain-marie à 40°C pendant une heure.

Deux effets ont été observés sur les micelles de Pluronic P123 suite à une augmentation de température [*17,24*]. Un chauffage à 40°C permet une activation modérée de HCl pour former des micelles cylindriques. Le chauffage à 80°C entraîne la formation d'agrégats. Selon la littérature, les micelles de surfactant en solution sont entourées par une couronne de chaînes de PEO hydratées, dont environ 1 nm demeure à l'extérieur de la micelle. La répulsion qui existe entre les différentes chaînes de PEO hydratées fait que deux micelles proches ne partageront pas leur sphère de solvatation et resteront à une distance de 3-4 nm. Mais avec l'augmentation de température, l'eau devient un solvant moins efficace pour les chaînes de PEO et ces dernières se regroupent à la surface des micelles. Puis une attraction intermicellaire nette apparaît à cause des interactions PEO-PEO entre deux micelles adjacentes. Et à la température du point de trouble (80°C pour le Pluronic P123), les micelles interagissent suffisamment entre elles pour former des agrégats. Ces effets de température sont représentés sur la figure 3.9.

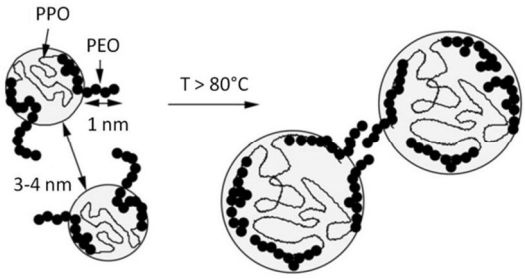


Figure 3.9 : Représentation schématique de la déshydratation des micelles avec la température. Figure adaptée de [*27*].

Dans notre synthèse, la solution micellaire de Pluronic P123 et de HCl à 1,9 mol.L^{-1} est chauffée à 40°C pendant une heure afin d'être dans des conditions de température favorisant la formation des micelles cylindriques sans former d'agrégats, sans quoi la silice mésoporeuse produite serait désordonnée [*27*]. Ce chauffage n'induit pas de changement dans l'apparence de la solution.

3) Etapes d'hydrolyse et de condensation : ajout du précurseur de silice (TEOS)

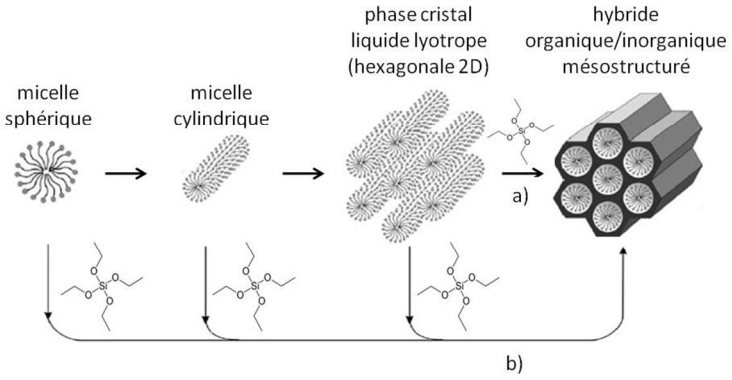


Figure 3.10 : Etape 3) de la synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 : a) mécanisme « True Liquid-Crystal Templating » (TLCT) et b) mécanisme coopératif.

Le précurseur de silice ajouté ici est un alcoxyde de silicium, l'orthosilicate de tétraéthyle ($SiC_8H_{20}O_4$ = TEOS). Une condition fondamentale pour que la synthèse de SBA-15 fonctionne correctement est d'avoir une interaction attractive entre le moule polymérique et les fonctions hydroxydes du TEOS [*13*].

Les réactions d'hydrolyse (équation (3.1)) et de condensation (équation (3.2)) constituent un procédé sol-gel hydrolytique (en présence d'eau) en catalyse acide (en-dessous du point isoélectrique de la silice pH = 2) [*28,29*] :

$$Si(OEt)_4 + mH_2O \rightarrow Si(OH)_m(OEt)_{4-m} + mEtOH \text{ avec } m \in [1;4] \quad (3.1)$$

$$2Si(OH)_4 \rightarrow (OH)_3Si - O - Si(OH)_3 + H_2O \quad (3.2)$$

Ces deux étapes se produisent selon un mécanisme de substitution nucléophile SN2 après protonation du TEOS. La figure 3.11 détaille ces mécanismes.

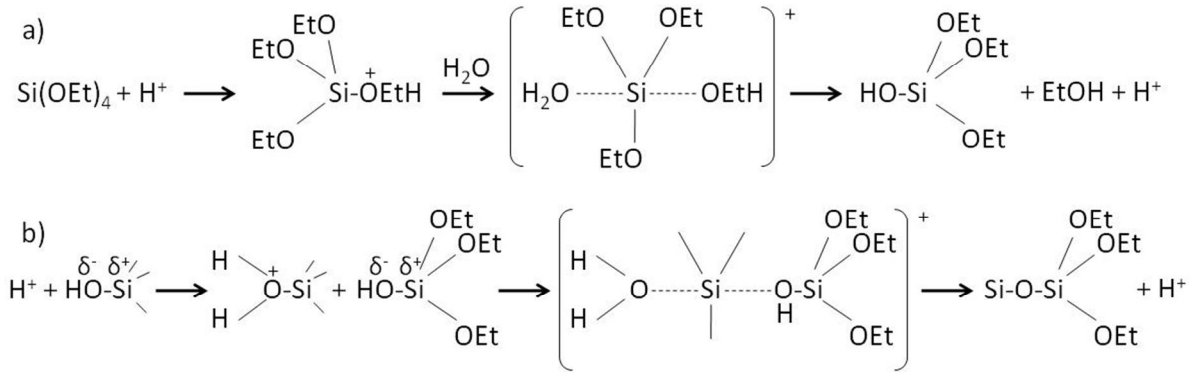


Figure 3.11 : Mécanismes de substitution nucléophile SN2 des étapes a) d'hydrolyse et b) de condensation d'un procédé sol-gel hydrolytique acide (Et = CH_2CH_3).

Durant l'étape d'hydrolyse (figure 3.11 (a)), de l'éthanol (EtOH) est relâché dans le milieu réactionnel. Il va jouer un rôle clé dans la synthèse des silices mésoporeuses de type SBA-15. Denkova et al. [*24*] montrent que l'addition d'éthanol dans le milieu entraîne la croissance des micelles d'une solution aqueuse de Pluronic P123 en présence de KCl. Quand les micelles cylindriques atteignent une certaine longueur, elles commencent à se chevaucher et créent alors un réseau caractérisé par une longueur de corrélation. Cette transition du régime dilué au régime semi-dilué est clairement visible à de basses concentrations comme 3 et 5 vol% EtOH. L'évolution de la longueur des micelles avec la concentration en éthanol forme une cloche présentant un maximum à 8-10 vol%. Dans notre synthèse, la quantité d'éthanol libérée correspond à environ 13 vol%, ce qui favorise la formation de micelles cylindriques qui croissent dans le milieu, avec une taille non maximale.

Ainsi, le précurseur de silice (TEOS) amplifie le rôle joué par l'acide ajouté (HCl), à savoir la déshydratation des chaînes de PEO. La présence de HCl donne une transition sphère/cylindre de cinétique lente qui est fortement accélérée en présence d'éthanol [*24*]. L'éthanol a donc une contribution positive à jouer dans la synthèse de SBA-15 et permet d'obtenir un produit homogène.

L'acide chlorhydrique ajouté joue un second rôle dans la synthèse de SBA-15. En effet, d'après Denkova et al. [*17*], l'acidité augmente la valeur de la CMC ; la cinétique de transition sphère-cylindre dépend elle aussi de la concentration en acide. La modification de la CMC avec cette concentration en acide s'explique par le fait que les ions H^+ de l'acide chlorhydrique protonent les atomes d'oxygène des chaînes de PEO et de PPO, les rendant faiblement chargés positivement. Les atomes d'oxygène protonés sont ainsi mieux hydratés,

ce qui améliore les propriétés du solvant. De plus, la concentration en acide augmente la vitesse de croissance des micelles ; les micelles ont le temps de s'allonger sous forme de cylindre (transition sphère-cylindre) avant que la silice ajoutée n'en restreigne la croissance en précipitant.

L'étape de condensation (figure 3.11 (b)) a lieu au niveau des murs, entraînant la formation de liaisons covalentes entre les couronnes des différentes micelles cylindriques. Cela conduit à un matériau ordonné avec une structure relativement dense, construit sur des micelles de forme hexagonale. Cette formation est visualisée par un précipité blanc dans la solution, observable après environ 20-30 minutes de réaction [*22*], et se schématise comme proposé sur la figure 3.12.

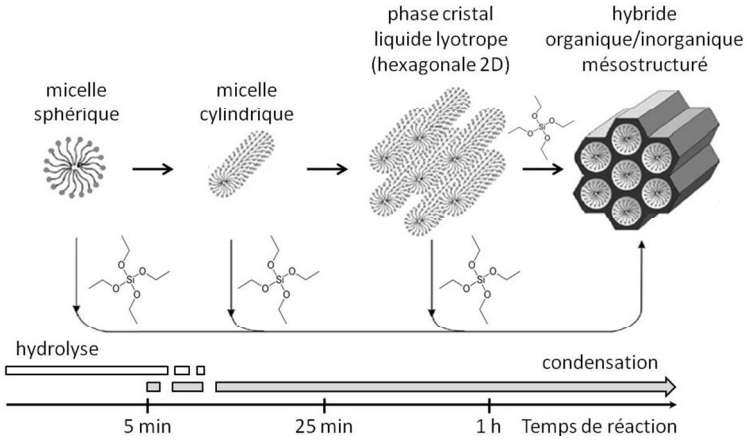


Figure 3.12 : Schématisation des trois étapes initiales de la synthèse de SBA-15. Figure adaptée de [*22*].

Dans notre étude, l'ajout de TEOS se fait goutte à goutte et de façon très lente (36,6 mL ajoutés en environ 45 minutes) afin de permettre la stabilisation des micelles individuelles. A la fin de cet ajout, le pot en téflon est fermé et laissé sous chauffage et agitation pendant 24 heures. Durant tout ce temps, la réaction de condensation dans les murs a lieu et elle entraîne une diminution lente du paramètre de maille. Cette diminution est observée par l'équipe de Zholobenko [*22*] après environ 20 heures de temps de réaction à 40°C.

La figure 3.13 [*13*] présente l'interaction entre le composant inorganique et les groupes des têtes hydrophiles du surfactant une fois ces réactions terminées. Il s'agit d'interactions par liaisons hydrogènes. Le surfactant Pluronic P123 est non ionique (S^0) ; les fonctions hydroxydes de la surface de silice (I : espèce inorganique) et les ions chlorures de l'acide chlorhydrique ajouté en début de synthèse ($X = Cl^-$: ion médiateur) forment une paire d'ions notée $(XI)^0$. L'interaction résultante est de type $S^0(XI)^0$. Il existe un espacement entre les chaînes de PEO et PPO à l'origine de la microporosité de la future SBA-15.

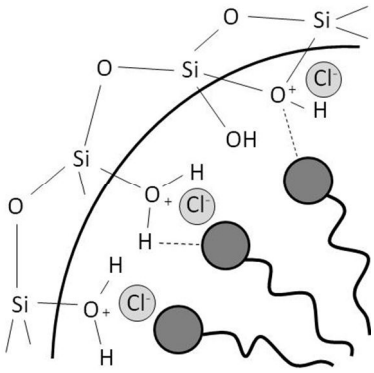


Figure 3.13 : Interaction par liaison hydrogènes, de type $S^0(XI)^0$ (S : surfactant, X = Cl^- : ion médiateur, I : espèce inorganique), entre le composant inorganique et les groupes de têtes hydrophiles du surfactant (Pluronic P123). Figure adaptée de [*13*].

A la suite de ces réactions d'hydrolyse et de condensation, on observe la formation d'un précipité blanc dans la solution.

4) Condensation des parois siliciques : traitement hydrothermal

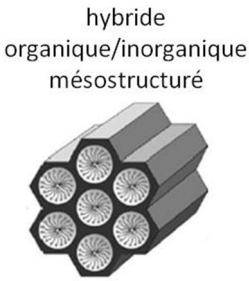


Figure 3.14 : Etape 4) de la synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15.

La condensation des parois siliciques continue durant le traitement hydrothermal ; le degré de polymérisation de la silice augmente et entraîne l'élargissement des pores et la diminution de l'épaisseur des parois [*30*]. Les groupements éthyle oxyde proches de l'interface hydrophobe/hydrophile se déshydratent progressivement avec la température, ce qui crée un gradient du caractère hydrophile le long des chaînes de PEO (maximal à leur extrémité libre). Cet effet est schématisé sur la figure 3.15.

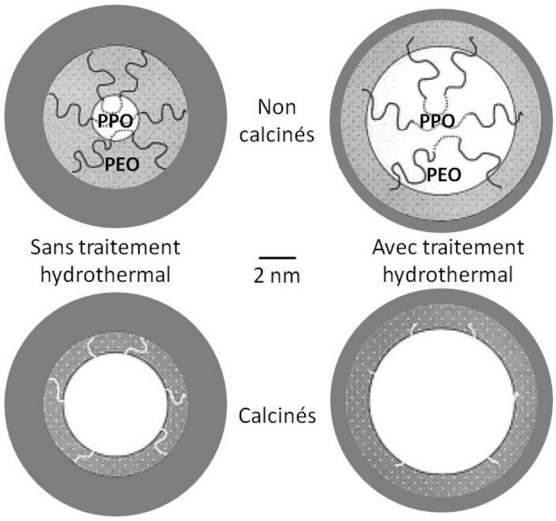


Figure 3.15 : Influence du traitement hydrothermal sur l'organisation de la silice mésoporeuse SBA-15. Les niveaux de gris représentent les différentes densités électroniques (par ordre croissant) : pores, couronne de PEO et silice dense. Figure adaptée de [*30*].

Le traitement hydrothermal modifie profondément la couronne de PEO [*30*]. Si les chaînes de la couronne micellaire sont incluses dans la paroi de silice durant l'étape de condensation, leur calcination laissera des micropores dans les parois siliciques. Mais comme l'épaisseur des parois diminue et le diamètre des pores augmente avec l'augmentation de la température du traitement hydrothermal, la microporosité sera atténuée. Cet effet est visible sur la figure 3.15.

A l'ouverture du pot en téflon après le traitement hydrothermal, il n'y a pas de modification visible à l'œil nu du précipité blanc dans la solution par rapport à un échantillon non traité.

5) Combustion du surfactant : calcination

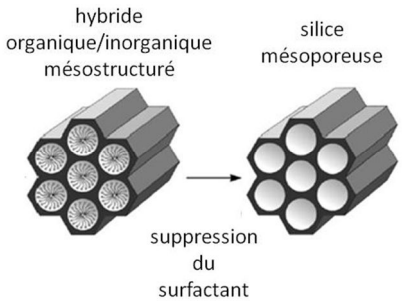


Figure 3.16 : Etape 5) de la synthèse d'une silice mésoporeuse de type SBA-15.

Durant la calcination, le moule organique est supprimé par combustion et les mésopores (5-30 nm) caractéristiques de la famille des SBA sont ainsi créés [*17*]. Le matériau

mésoporeux peut présenter une certaine microporosité originaire de la combustion des chaînes micellaires de surface (figure 3.15, effet du traitement hydrothermal).

La perte de matière du moule organique est déterminée en pesant les échantillons avant et après la calcination, les résultats sont donnés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Masse de « SBA-15 130°C 24h » et « SBA-15 100°C 24h » avant et après la calcination à 550°C pendant 6 heures, pertes de masse correspondantes et pertes de masse par rapport à la masse initiale de P123 introduite (16 g).

Echantillon	Traitement hydrothermal	Masse avant calcination (± 0,01 g)	Masse après calcination (± 0,01 g)	Perte de masse par rapport à $m_{avant\ calcination}$ (%)	Perte de masse par rapport à $m_{initiale\ de\ P123}$ (%)
SBA-15 130°C 24h	130°C 24h	13,95	4,77	66	57
SBA-15 100°C 24h	100°C 24h	13,67	9,54	30	26

On note une perte de masse de 66 % pour SBA-15 130°C 24h et de 30 % pour SBA-15 100°C 24h. La masse théorique que les échantillons devraient perdre est de 16 g (masse initiale de P123 introduite). Cette masse théorique suppose que tout le Pluronic P123 a formé des micelles et qu'il n'en a pas été perdu lors de la filtration. La poudre de SBA-15 obtenue est blanche et pulvérulente.

2.2.4. Caractérisation

Afin de mettre en évidence l'effet de la température du traitement hydrothermal, deux échantillons ont été synthétisés : « SBA-15 130°C 24h » a subi un traitement hydrothermal à 130°C et « SBA-15 100°C 24h » à 100°C, tous deux pendant 24 heures. La figure 3.17 présente leurs isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Les résultats correspondants sont regroupés dans le tableau 3.2.

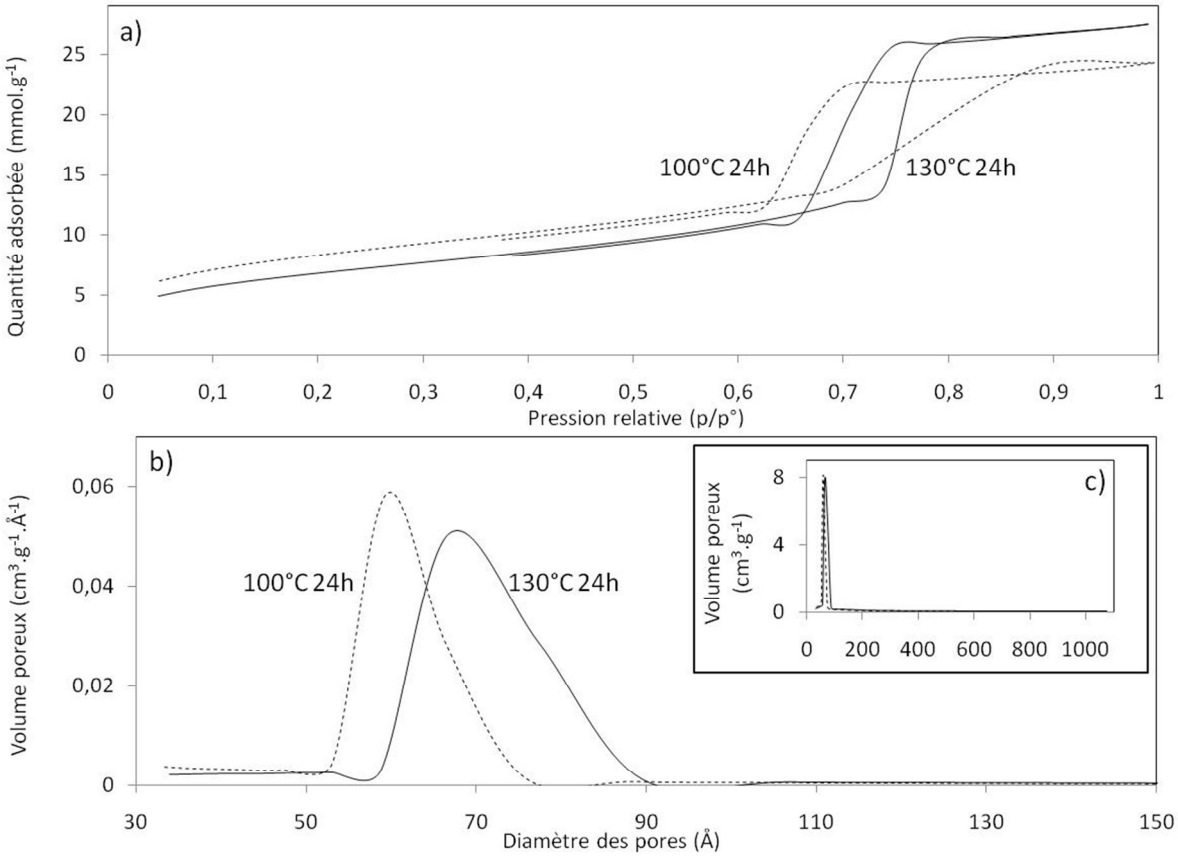


Figure 3.17 : a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K et distribution de la taille des pores b) rapportée (en $cm^3.g^{-1}.Å^{-1}$) et c) non rapportée (en $cm^3.g^{-1}$) à la taille des pores, pour « SBA-15 130°C 24h » et « SBA-15 100°C 24h ».

Tableau 3.2 : Résultats des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K pour « SBA-15 130°C 24h » et « SBA-15 100°C 24h ». La surface spécifique est déterminée par la méthode Barrett, Joyner et Halenda (S_{BJH}). Le paramètre de maille est calculé à partir des analyses DRX petits angles.

Echantillon	Traitement hydrothermal	S_{BJH} (± 5 $m^2.g^{-1}$)	Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)	Diamètre des pores (± 0,1 nm)	Paramètre de maille DRX (nm)	Epaisseur des parois (± 0,1 nm)
SBA-15 130°C 24h	130°C 24h	556	0,93	6,7	11,1	4,4
SBA-15 100°C 24h	100°C 24h	614	0,82	5,3	10,9	5,6

Les deux échantillons présentent une isotherme de type IV (figure 3.17 (a)), d'après la classification de l'IUPAC, caractéristique des solides mésoporeux [*6*]. La boucle d'hystérésis de SBA-15 130°C 24h est de type H1, ses deux branches sont quasiment parallèles ; cela dénote une distribution de taille de pores uniforme qu'on observe sur la distribution de la taille des pores (figure 3.17 (b)). La boucle d'hystérésis de SBA-15 100°C 24h est de type H2 et est caractéristique de la présence d'intercommunications entre les mésopores. Sa

distribution de taille des pores (figure 3.17 (b)) est plus étroite que celle de SBA-15 130°C 24h, sans doute à cause du fait que ses pores sont plus petits. Aucun de ces deux échantillons ne présente de macropores (figure 3.17 (c)).

Dans le tableau 3.2, la surface spécifique, le volume poreux, et diamètre des pores sont déterminés par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH), couramment utilisée pour les solides mésoporeux présentant une isotherme de type IV. L'utilisation de cette méthode est validée, car les valeurs ne diffèrent pas de plus de 10 % de celles calculées par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [*6*]. On voit qu'une augmentation de la température du traitement hydrothermal de 100 à 130°C entraîne une augmentation du volume poreux de 0,82 à 0,93 $cm^3.g^{-1}$, conséquence de l'augmentation du diamètre des pores (de 5,3 à 6,7 nm) d'une part, et de la diminution de l'épaisseur des parois siliciques - déterminée par DRX, voir plus loin - (de 5,6 à 4,4 nm) d'autre part. Ces résultats confirment les effets de la température du traitement hydrothermal. De plus, la réduction de la surface spécifique de SBA-15 130°C 24h d'environ 10 % par rapport à SBA-15 100°C 24h suggère qu'un traitement hydrothermal à 130°C pendant 24 heures supprime pratiquement toute la microporosité.

Le traitement hydrothermal est donc une étape clé pour l'élaboration de la morphologie, de la taille et de l'uniformité des mésopores, mais également de la microporosité. Dans la suite de l'étude nous avons sélectionné l'échantillon SBA-15 130°C 24h ; il possède des mésopores de 6,7 nm, uniformes et sans intercommunication entre eux, et peu de microporosité. Nous nous intéressons à présent uniquement à cet échantillon.

La texture de SBA-15 130°C 24h est visible sur les images MEB de la figure 3.18.

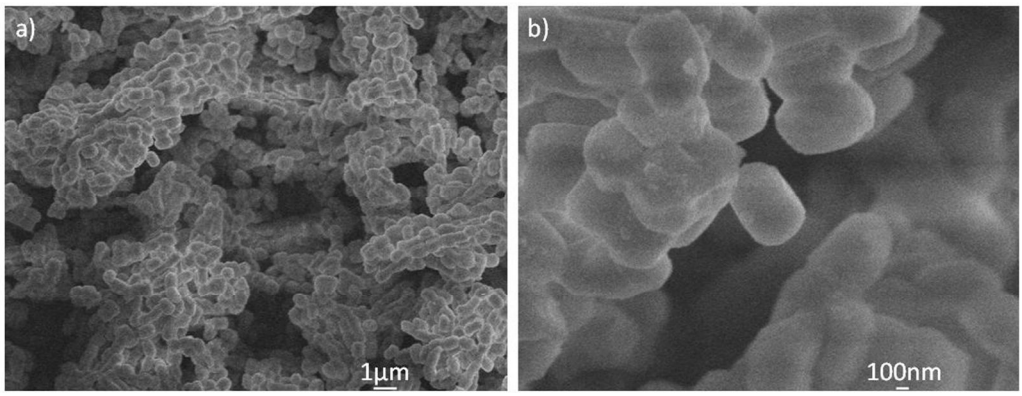


Figure 3.18 : Micrographies au MEB de « SBA-15 130°C 24h » à a) grande échelle et b) petite échelle.

Les cristallites de forme cylindrique, homogènes, possèdent une taille de l'ordre du micromètre. Leur surface est lisse et elles sont arrangées par paquets. Afin de visualiser les pores à l'intérieur des cristallites, des micrographies au MET sont présentées sur la figure 3.19.

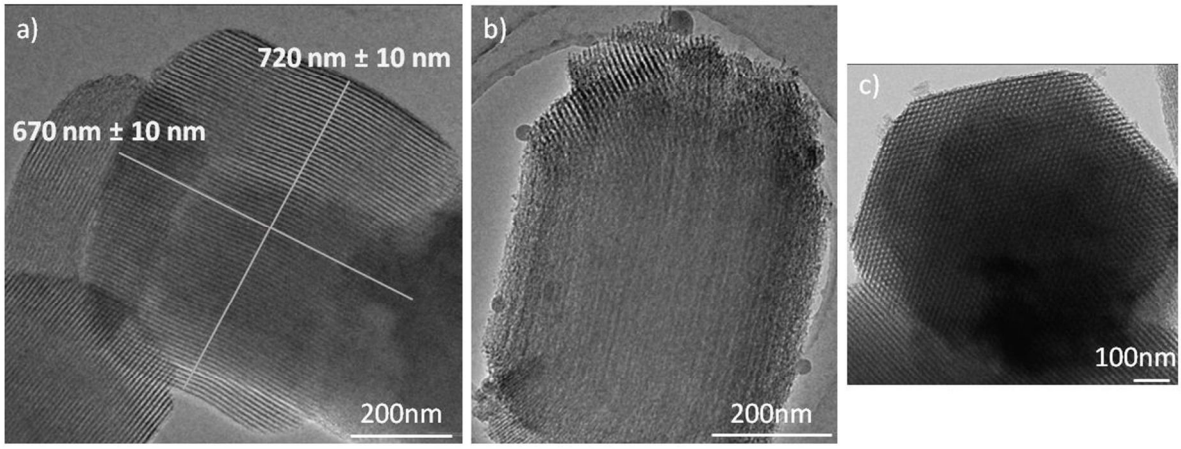


Figure 3.19 : Micrographies au MET de « SBA-15 130°C 24h », vues selon a) et b) l'axe perpendiculaire au faisceau de mésopores, et c) l'axe parallèle au faisceau de mésopores. Les dimensions d'un grain de silice sont ajoutées sur (a).

La structure des pores apparaît bien définie et homogène (figures 3.19 (a)). Des petites zones de silice non organisée peuvent apparaître localement comme sur la figure 3.19 (b), mais cela ne perturbe pas l'arrangement hexagonal des pores (figure 3.19 (c)).

Une mesure de DRX, présentée figure 3.20, a également été réalisée sur SBA-15 130°C 24h.

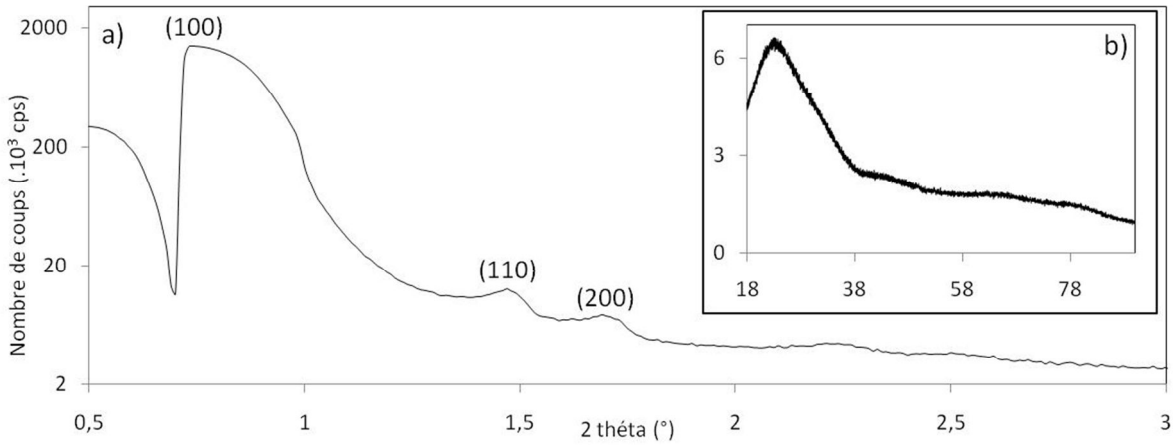


Figure 3.20 : DRX de « SBA-15 130°C 24h », a) aux petits angles et b) entre 18 et 90°. Les plans de diffraction de la silice sont précisés.

On retrouve les raies de diffraction aux petits angles (figure 3.20 (a)) des plans (100), (110) et (200), caractéristiques de l'arrangement hexagonal périodique des pores de groupe d'espace P6mm [*5*]. La raie large vers 20° (figure 3.20 (b)) est caractéristique du caractère amorphe des parois siliciques.

En conclusion, l'échantillon de silice SBA-15 synthétisé, qui a subi un traitement hydrothermal à 130°C pendant 24 heures, est donc une silice mésoporeuse organisée à grande échelle. Ses cristallites cylindriques de l'ordre du micromètre sont homogènes et sont arrangées entre elles sous forme de paquets. Leur surface convexe est lisse et présente quelques traces de silice amorphe non organisée. Ses cristallites sont constituées d'un arrangement hexagonal uniforme de mésopores cylindriques non interconnectés. Leur diamètre de 6,7 nm confère à cette silice une surface spécifique importante (556 $m^2.g^{-1}$), principalement de forme concave à l'intérieur des pores. La silice mésoporeuse SBA-15 130°C 24h possède très peu de microporosité et pas de macroporosité.

2.3. Diatomite

2.3.1. Origine

La diatomite, aussi appelée terre de diatomée ou kieselguhr, est une roche friable de faible densité de la famille des opales. Elle est formée par l'accumulation sédimentaire de frustules, qui sont les squelettes microscopiques d'algues unicellulaires planctoniques appelées les diatomées. Il existe de nombreuses familles de diatomées, possédant des frustules de formes variées. Les dépôts principaux datent de 20 millions d'années, et elles occupent à l'heure actuelle les eaux marines et douces, mais aussi les sols. La diatomite est donc constituée de silice amorphe et de traces de résidus organiques et inorganiques [*31,32*].

La production mondiale de diatomite s'élève à environ 2 millions de tonnes par an (1,8 $Mt.an^{-1}$ en 2011 [*33*]). La figure 3.21 présente une photographie de diatomite et la répartition des dix premiers pays producteurs en 2011.

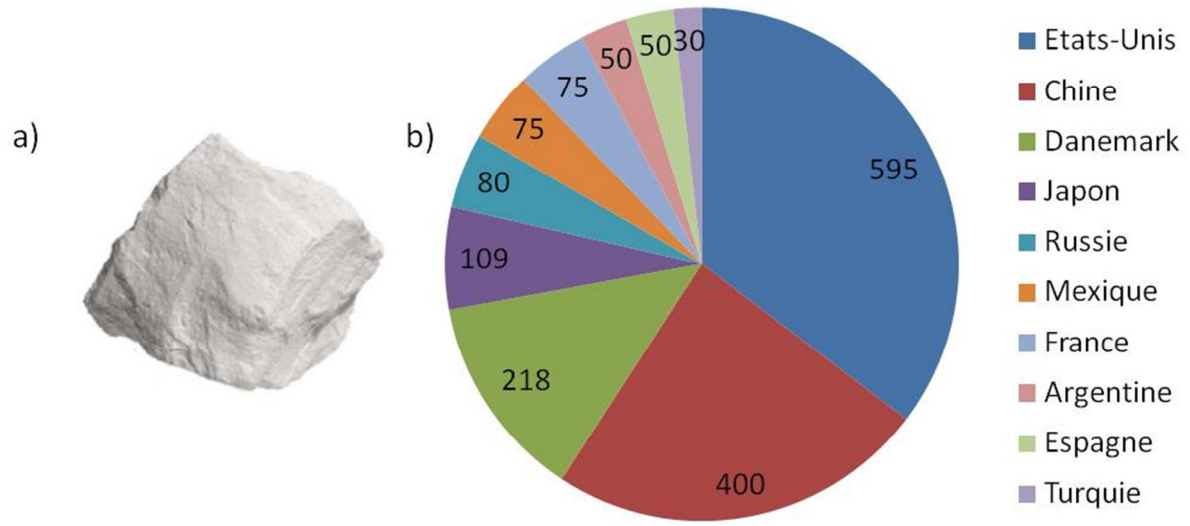


Figure 3.21 : a) Photographie de diatomite, et b) répartition (en milliers de tonnes) des dix premiers pays producteurs en 2011.

Elle est utilisée à plus de deux tiers comme agent de filtration (production de bière, vin et autres liqueurs, huile végétale, sirop, sucre, procédés pharmaceutiques, huile de moteur, filtration des eaux des piscines…), mais également comme opacifiant pour les peintures, agent abrasif, isolant ou encore absorbant. La diatomite possède un fort pouvoir attractif, et de nouvelles applications en tant qu'insecticide naturel, dans le domaine de la biotechnologie ou de la pharmaceutique sont régulièrement annoncées [*32,33*]. Son potentiel applicatif est loin d'être complètement déterminé. En catalyse, elle est utilisée principalement dans l'obtention d'acide sulfurique.

2.3.2. Caractérisation

La diatomite utilisée dans cette étude vient d'Algérie, de la mine de Sig [*34*]. Elle nous est fournie sous sa forme brute et juste prélevée dans la mine suite à notre collaboration avec Madame Saliha Haddoum, enseignante. Un broyage de la roche est effectué pour cette utilisation sans prétraitement préalable.

La figure 3.22 présente sa signature DRX, et les assignations des raies de diffraction sont regroupées dans le tableau 3.3.

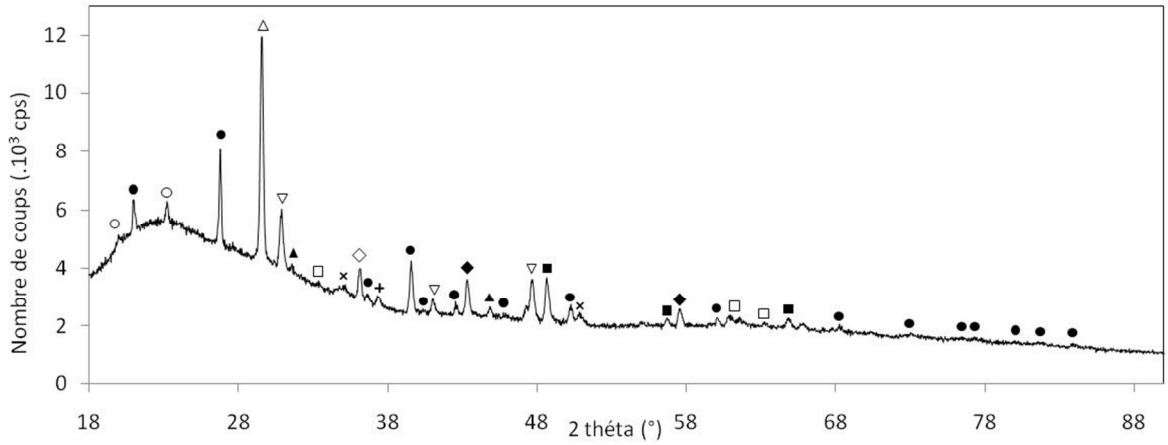


Figure 3.22 : Diffractogramme DRX de la diatomite.

Tableau 3.3 : Espèces chimiques correspondant aux raies de diffraction de la diatomite.

Symbole	Espèce chimique		*Réf. JCPDS*	Symbole	Espèce chimique		*Réf. JCPDS*
•	SiO_2	quartz	*03-065-0466*	▵	P_2O_5	oxyde de phosphore	*01-085-1120*
○	$Si_{24}O_{48}$	dioxyde de silicium	*00-046-0570*	▿			*00-023-1301*
+	CaO	oxyde de calcium	*01-070-4068*	▪	κ-Al_2O_3	oxyde d'aluminium	*01-073-1199*
×	NaO	oxyde de sodium	*03-065-1996*	◆	α-Al_2O_3	corindon	*00-010-0173*
▲	KO_2	oxyde de potassium	*00-043-1020*	◇	β-Fe_2O_3	oxyde de fer	*01-076-1821*
				□	Fe_2O_3		*01-089-7047*

On retrouve une fois encore la large raie vers 20° caractéristique du caractère amorphe de la silice [*5*]. Mais de nombreuses autres raies sont visibles entre 18 et 90°. Elles correspondent à la présence de silice cristallisée sous forme de quartz et de dioxyde de silicium (tableau 3.3), mais aussi à divers oxydes (calcium, sodium, potassium, phosphore, aluminium et fer). Ces oxydes sont communément retrouvés dans la diatomite [*32*], et sont cohérents avec les résultats de l'analyse élémentaire réalisée sur la diatomite.

La figure 3.23 montre les images MEB de cette silice.

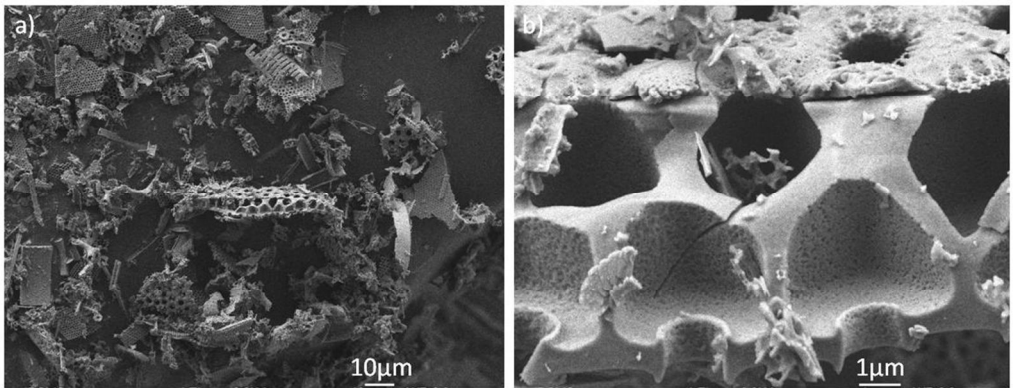


Figure 3.23 : Micrographies au MEB de la diatomite à a) grande et b) petite échelles.

Elle possède une structure organisée constituée de différents objets structurés (figure 3.23 (a)). Ces objets présentent des pores de tailles variables de l'ordre du micromètre. Un agrandissement de l'objet central (figure 3.23 (b)) laisse voir le caractère multi-échelle et imbriqué de la porosité, avec des pores plus petits compris dans les plus gros.

La figure 3.24 montre les isothermes d'adsorption/désorption d'azote réalisées sur la diatomite.

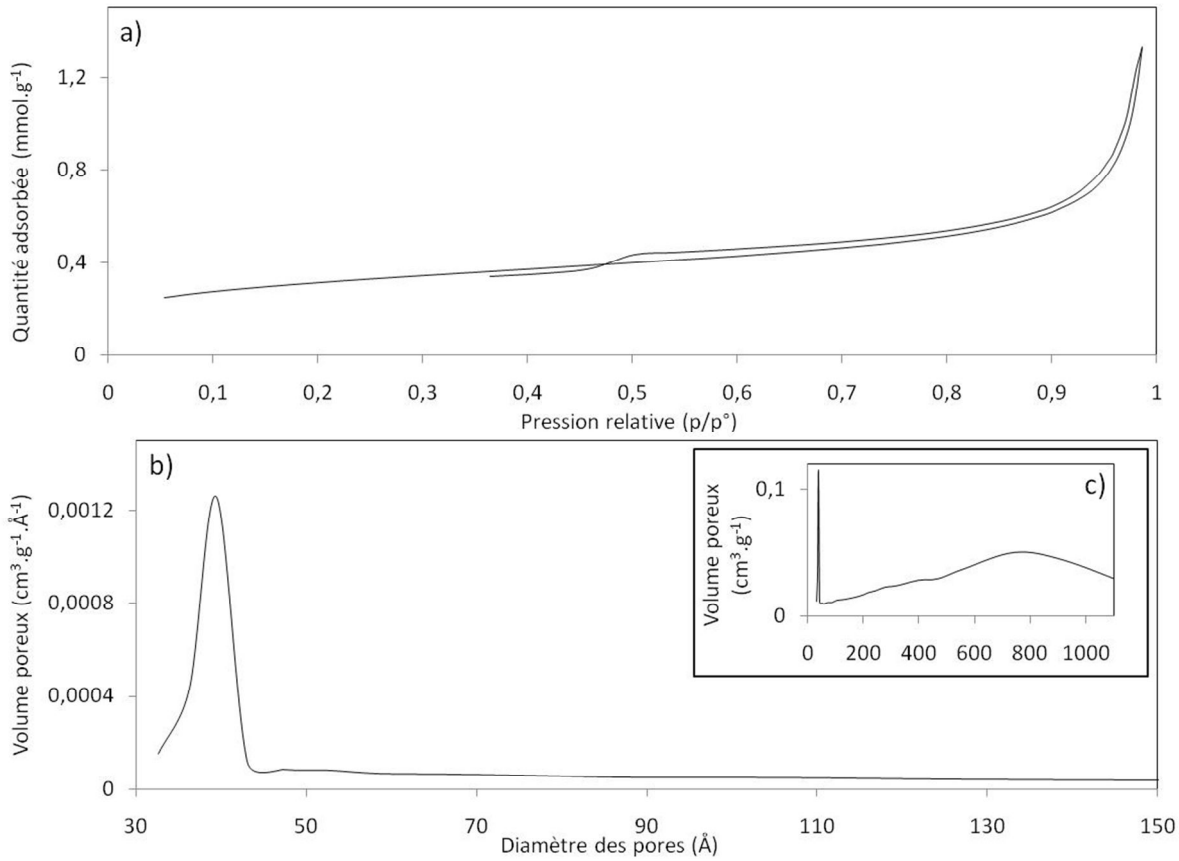


Figure 3.24 : a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K et distribution de la taille des pores b) rapportée (en $cm^3.g^{-1}.Å^{-1}$) et c) non rapportée (en $cm^3.g^{-1}$) à la taille des pores, pour la diatomite.

La silice diatomite présente une isotherme qui est un mélange du type II et du type IV (figure 3.24 (a)), d'après la classification de l'IUPAC [*6*]. Le type II est caractéristique des solides macroporeux ou non poreux, et le type IV des solides mésoporeux. La boucle d'hystérésis est de type H3, et caractéristique d'une mésoporosité qui n'est pas bien définie ; on voit effectivement la présence de mésopores de taille autour de 40 Å (figure 3.24 (b)). La figure 3.24 (c) met en évidence une distribution large de macropores centrée sur environ 800 Å. Ce mélange d'isothermes est cohérent avec la porosité multi-échelle observée, avec la présence de mésopores inclus dans les macropores.

La surface spécifique, le volume poreux, et diamètre des pores sont déterminés par la méthode BET utilisée pour les isothermes de type II et de type IV quand la condensation capillaire (boucle d'hystérésis) n'est observée que pour des pressions relatives (p/p^0) supérieures à 0,35 comme sur la figure 3.24 (a) [*6*]. On obtient une surface spécifique de 25 ± 5 $m^2.g^{-1}$, un volume poreux de 0,046 ± 0,05 $cm^3.g^{-1}$ et une taille des pores de 7,5 ± 0,1 nm. Cette valeur de taille des pores apparaît comme une moyenne entre les mésopores et les macropores si on les compare avec la distribution de tailles des pores

(figure 3.24 (b) et (c)). De plus, la méthode BET ne tient pas compte des pores encore plus gros de l'ordre du micromètre, visibles sur les images MEB (figure 3.23). C'est pourquoi un protocole expérimental de mesure du volume poreux a été développé pour la diatomite.

Protocole expérimental développé pour déterminer le volume poreux des silices : des volumes de 10 µL d'eau distillée sont successivement ajoutés à 1 g de silice sèche ; on considère le volume poreux atteint lorsque des gouttes d'eau apparaissent sur les parois du bécher, la valeur de volume retenue est alors l'avant-dernière réalisée.

On trouve un volume poreux de 1,80 ± 0,05 $cm^3.g^{-1}$, qui est largement supérieur à celui calculé par la méthode BET et qui tient donc compte de la porosité multi-échelle imbriquée de la diatomite.

En conclusion, la diatomite est une silice naturelle d'où la présence de traces d'oxydes (calcium, sodium, potassium, phosphore, aluminium et fer). Elle est majoritairement amorphe mais contient de la silice cristallisée, et est structurée avec des objets de l'échelle du micromètre, qui lui confère une porosité multi-échelle imbriquée, avec des mésopores contenus dans des macropores.

Les trois silices de cette étude ont été caractérisées, et on se rend compte que bien qu'elles soient toutes des silices amorphes, elles possèdent des degrés d'organisation très différents. Dans la partie suivante, la silice Davison, la SBA-15 (ayant subi un traitement hydrothermal à 130°C pendant 24 heures - ce paramètre ne sera plus précisé par la suite) et la diatomite vont être comparées pour deux paramètres clés de l'étape d'imprégnation avec le platine à venir.

3. Comparaison des trois silices et attendus de ces supports

Le but de ce travail, comme expliqué dans l'introduction générale, est d'apporter une contribution à la compréhension de l'étape clé de la préparation de catalyseurs, à savoir le passage du précurseur de platine en solution (qui mouille le support), à la nanoparticule de platine métallique (dispersée sur le support). Ainsi, deux paramètres clés du support de silice vont jouer un rôle majeur lors de cette transformation :

- la structure de la porosité, pour l'accessibilité de la solution du précurseur de platine à l'intérieur de la porosité,

– l'état de surface, pour l'interaction du précurseur de platine en solution avec la surface de silice.

Ces deux paramètres définissent les propriétés d'une silice amorphe [*35*], et vont donc être détaillés pour la silice Davison, la silice mésoporeuse SBA-15 et la diatomite. Les attendus de chaque silice en tant que support pour l'imprégnation par les précurseurs de platine seront discutés.

3.1. Structure de la porosité

Sur la figure 3.25, les images de microscopie de la silice Davison, de la silice mésoporeuse SBA-15 et de la diatomite sont regroupées ; et le tableau 3.4 résume la surface spécifique, le volume poreux et le type de porosité de chacune.

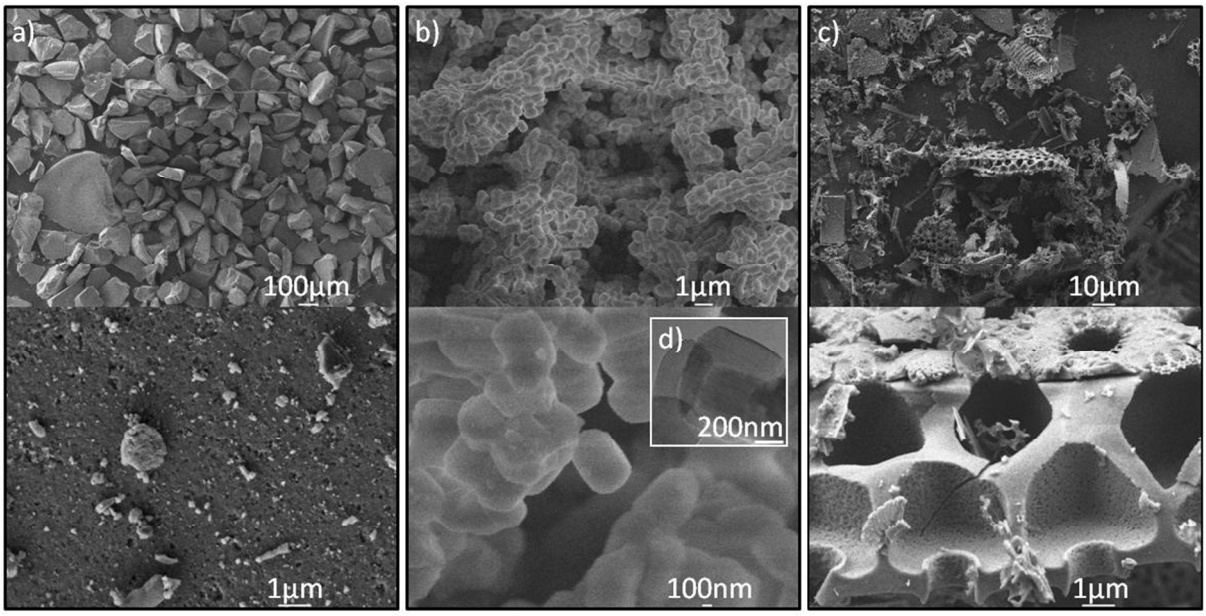


Figure 3.25 : Images MEB de a) la silice Davison, b) la silice mésoporeuse SBA-15 et c) la diatomite ; et d) image MET de la silice mésoporeuse SBA-15.

Tableau 3.4 : Comparaison de la surface spécifique, du volume poreux et de la porosité de la silice Davison, de la SBA-15 et de la diatomite.

		silice Davison	SBA-15	diatomite
Surface spécifique (± 5 $m^2.g^{-1}$)		618	556	25 (mésopores)
Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)		0,28	0,93	1,80
Porosité	micro (< 2 nm)	✓	-	-
	méso (2 - 50 nm)	✓ faible	✓	✓
	macro (> 50 nm)	✓ faible	-	✓

La texture la plus ouverte est celle de la silice Davison, les phénomènes de diffusion des espèces devraient être contrôlés assez aisément. Ce n'est pas le cas de la silice mésoporeuse SBA-15, qui introduit la notion de surface interne concave, qui confère à l'échantillon sa haute surface spécifique, et surface externe convexe.

La silice mésoporeuse SBA-15 amène deux points critiques pour l'imprégnation avec le précurseur de platine. Le premier est l'insertion de la solution du précurseur de platine à l'intérieur de la porosité (par capillarité) ; elle sera facilitée si la longueur des pores cylindriques n'est pas trop importante. Le deuxième vient de la courbure concave de la surface interne ; on s'attend au frittage des particules et à l'obtention éventuelle de bâtonnets de platine par l'effet de confinement dans les pores cylindriques [*36*].

Pour la diatomite, les phénomènes sont attendus plus complexes en raison de sa porosité multi-échelle imbriquée et de la variété d'objets différents qui la constituent. La part attractive de cette silice vient de son caractère très élaboré, avec ses pores imbriqués de façon naturelle. Mais son caractère naturel est à l'origine de la présence de divers oxydes, de silice cristallisée et de résidus organiques dans sa structure, à la différence de la silice Davison et de la silice mésoporeuse SBA-15 qui sont composées uniquement de silice amorphe.

Chacune des trois silices choisies dans ce travail possède donc ses avantages et ses inconvénients dans la structure de leur porosité, pour leur application en tant que supports de nanoparticules pour la catalyse hétérogène.

3.2. Etat de surface

3.2.1. Fonctions hydroxydes de surface : silanols

Les propriétés des silices amorphes dépendent de la densité et de l'arrangement des groupements hydroxyles de surface, appelés silanols, qui sont à l'origine de leur réactivité et de leur caractère hydrophile [1,*35*]. Plusieurs types de silanols sont différenciés sur la figure 3.26.

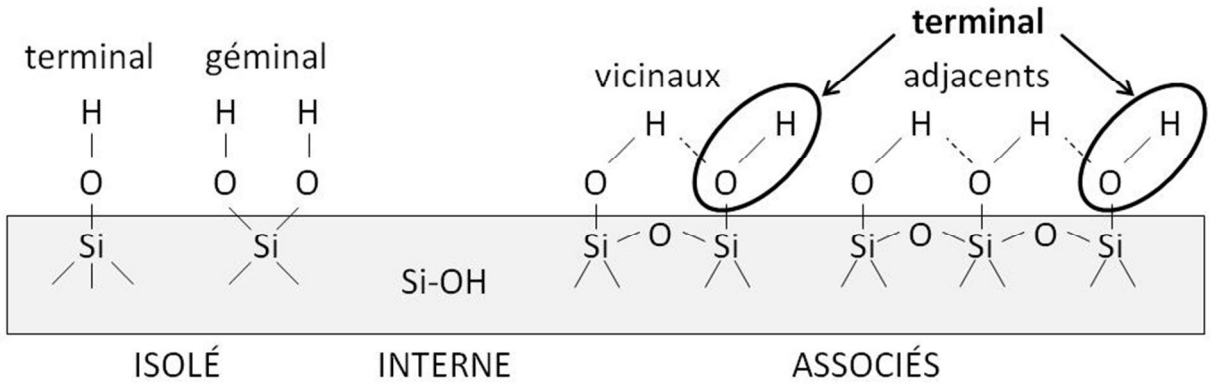


Figure 3.26 : Différents types de silanols susceptibles d'être présents dans une silice amorphe.

Trois groupes principaux de silanols sont présentés sur la figure 3.26, ils se différencient par la nature de leurs voisins. Tout d'abord, un silanol peut être isolé. Il est terminal s'il est lié à un atome de silicium entouré de trois groupes siloxanes (Si-O-Si), et géminal s'il complète la sphère de coordination d'un atome de silicium lié à deux groupes siloxanes. Ensuite, un silanol peut être interne. Il fait alors partie de la structure dense de la silice et est inaccessible aux réactifs. Enfin, des silanols peuvent être associés s'ils sont liés entre eux par des liaisons hydrogènes. Ils sont vicinaux s'ils sont liés à deux atomes de silicium connectés par un pont siloxane, et adjacents si les deux atomes de silicium sont séparés par un pont O-Si-O. On remarquera qu'un silanol terminal (ou géminal) peut faire partie d'une relation vicinale ou adjacente.

Ces silanols sont très sensibles à la présence d'eau, et donc à l'humidité de l'air. Zhuravlev [*35*] différencie l'eau physiquement adsorbée de l'eau de structure, qui est en fait le terme généralisé pour décrire les silanols internes ou associés schématisés sur la figure 3.26. Il étudie notamment les phénomènes de déshydratation (perte de l'eau physiquement adsorbée) et de déshydroxylation (perte de l'eau de structure) avec la température.

3.2.2. Déshydratation / déshydroxylation

Dans notre étude, les précurseurs de platine organométalliques sont très sensibles à l'eau lorsqu'ils sont en solution. Il est donc nécessaire d'étudier en détail l'état de surface des trois supports - la silice Davison, la silice mésoporeuse SBA-15 et la diatomite - afin de mettre au point un prétraitement en température pour limiter leur teneur en eau. A cette fin, une analyse ATG a été réalisée sur les silices non prétraitées (figure 3.27).

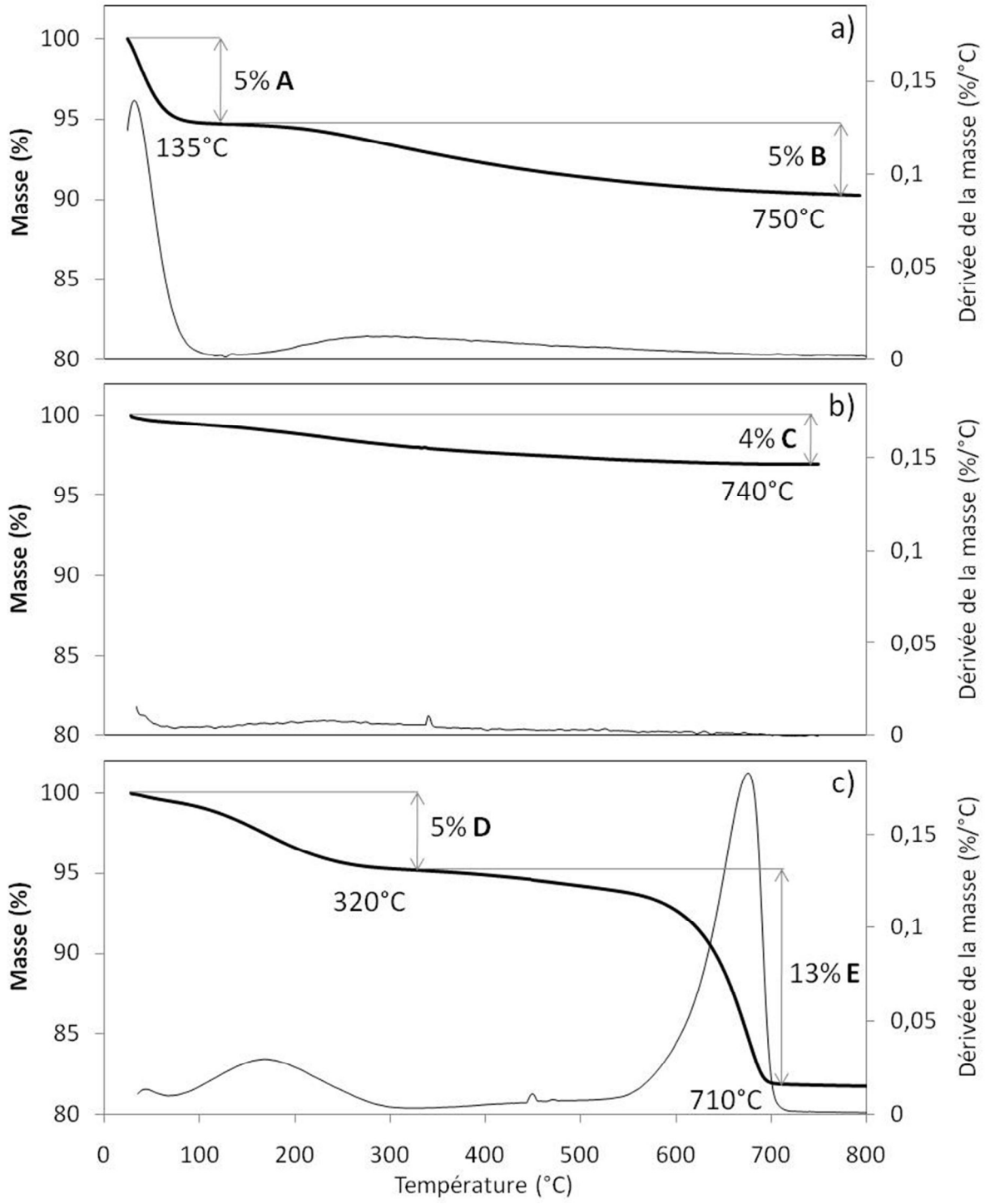


Figure 3.27 : Courbe ATG sous air de a) la silice Davison, b) la silice mésoporeuse SBA-15 et c) la diatomite.

On remarque deux pertes de masses pour la silice Davison (figure 3.27 (a)). La première (A) de 5 % est rapide et complète à 135°C, et la seconde (B) de 5 % s'étend de 135 à 750°C. La silice mésoporeuse SBA-15 (figure 3.27 (b)) présente quant à elle une seule perte (C) de 4 % sur toute la plage de température jusqu'à 740°C. On remarque également deux pertes pour la diatomite (figure 3.27 (c)). La première (D) de 5 % est complète à 320°C et la seconde

(E) de 13 % l'est à 710°C. Les trois silices perdent au total une masse assez faible, dans l'ordre suivant : silice mésoporeuse SBA-15 (4 %) < silice Davison (10 %) < diatomite (18 %).

Une perte de masse vers 100°C correspond à la déshydratation, la perte de l'eau physiquement adsorbée [*35*]. Il s'agit de la perte notée A de 5 % sur la silice Davison (figure 3.27 (a)). Une perte similaire est absente sur les deux autres silices (figures 3.27 (b) et (c)), elles ne contiennent donc pas (ou très peu) d'eau physiquement adsorbée. A la fin de cette étape, les différents types de silanols sont toujours présents comme nous l'observerons plus tard par DRIFTS.

Avec l'augmentation de la température apparaît le phénomène de déshydroxylation [*35*], par les réactions d'olation (équation 3.3) et d'oxolation (équation 3.4). Ces phénomènes ont fait l'objet d'études approfondies et applicables à la silice [*29*] :

$$\mathrm{Si-OH + Si-OH_2 \rightarrow Si-OH-Si + H_2O} \tag{3.3}$$

$$\mathrm{2Si-OH \rightarrow Si-O-Si + H_2O} \tag{3.4}$$

Les mécanismes de ces réactions sont des substitutions nucléophiles. La figure 3.28 les détaille.

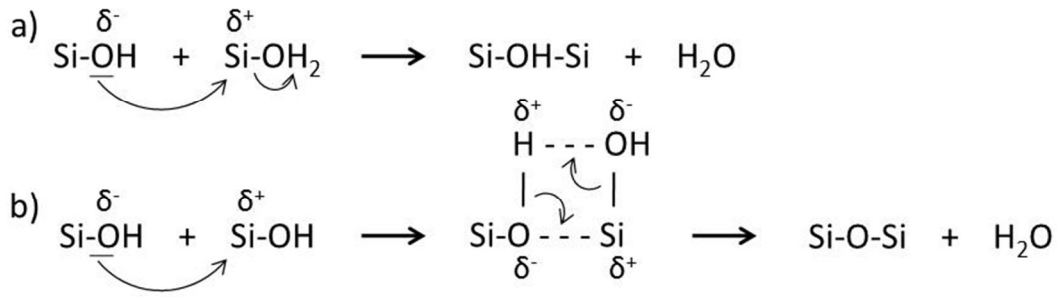


Figure 3.28 : Mécanismes de substitution nucléophile, a) pour l'olation et b) pour l'oxolation.

La réaction d'olation (figure 3.28 (a)) entraîne des modifications des silanols présents dans la silice, qui disparaissent avec l'augmentation de température dans l'ordre suivant : associés, internes puis isolés, en relation avec la richesse de l'environnement en silanols et la capacité d'éliminer l'eau produite [*35*]. Leur disparition est progressive, et donc étendue sur une large plage de température. La réaction d'olation correspond donc aux faibles pertes de masses observées sur les trois silices : la perte B de 5 % sur la silice Davison (figure 3.27 (a)), la perte C de 4 % sur la SBA-15 (figure 3.27 (b)) et la perte D de 5 % sur la diatomite (figure 3.27 (c)).

La disparition avancée des silanols entraîne la densification de la matrice de silice selon la réaction d'oxolation (figure 3.28 (b)). Quand tous les silanols ont disparu, la matrice de silice

est dense et constituée uniquement de ponts siloxanes [*35*]. Cette réaction entraîne une modification de la structure interne de la silice, et donc une perte de masse plus marquée que pour la réaction d'olation. Une telle perte de masse est observée uniquement sur la diatomite, il s'agit de la perte E de 13 % (figure 3.27 (c)). Lors de cette perte de masse, la structure de la diatomite subit une modification importante avec l'élimination de ses joints de grains et la perte de la porosité. Cela suggère que la structure de la silice Davison et de la SBA-15 possèdent une structure plus dense que la diatomite, sans doute à cause de l'origine naturelle de cette dernière.

Cette étude par analyse ATG a permis de mettre en évidence l'élimination avec la température des silanols de la silice, et donc de l'eau, mais on s'attend également à une densification de la structure pour des températures élevées, ce qui entraînera une perte de la porosité. Il convient ainsi de trouver une température de prétraitement qui aboutit à un équilibre entre [*35*] :

- une silice appauvrie en eau, donc en silanols associés et internes, afin de limiter la dégradation des précurseurs organométalliques en solution lors de la phase d'imprégnation,
- une silice riche en silanols isolés, qui sont accessibles aux précurseurs de platine,
- une silice qui ne présente pas une densification de sa structure trop importante, pour ne pas altérer sa porosité.

Ainsi, une température de prétraitement sous air de 600°C a été choisie pour la silice Davison et la diatomite. Ce prétraitement n'est pas appliqué à la silice mésoporeuse SBA-15 puisqu'à la fin de sa synthèse elle a déjà subi une calcination à 550°C et qu'elle ne perd pratiquement pas de masse au-delà de cette température, comme le montre l'analyse ATG. On voit sur la figure 3.27 que la température de 600°C choisie est un compromis entre une réaction d'olation pratiquement totale et une réaction d'oxolation minimale. Cependant, l'analyse ATG ne nous permet pas de distinguer les proportions des différents silanols en fonction de la température, c'est pourquoi une analyse complémentaire par DRIFTS est réalisée afin de valider ou non ce choix de conditions de prétraitement et de pousser l'analyse des fonctions de surface.

3.2.3. Déshydratation / déshydroxylation : suivi des silanols par DRIFTS

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée pour caractériser les différents types de silanols d'une silice amorphe ainsi que les phénomènes de déshydratation et

déshydroxylation [*37-53*]. Le tableau 3.5 résume les attributions après une recherche bibliographique basée sur ces publications.

Afin d'évaluer l'effet d'un prétraitement en température de 600°C, les analyses par DRIFTS ont été réalisées sur les silices non retraitées, appelées initiales, ainsi que sur la silice Davison et la diatomite après avoir subi un prétraitement sous air à 600°C (5°C/min) pendant 6 heures. La silice mésoporeuse SBA-15 ayant déjà été calcinée à 550°C à la fin de la synthèse, elle a été prétraitée sous air à 700 et 900°C (5°/min) pendant 6 heures. La figure 3.29 présente les spectres IR des trois silices.

Tableau 3.5 : Vibrations (et leurs assignations) d'une silice amorphe en spectroscopie infrarouge.

ν (cm^{-1})	**3750-3740**	**3740-3737**	**3719-3715**	**3670-3650**	**3530**	**3400**	**3390-3320**	**2000 et 1870**	**1630**
Attribution	ν(Si-OH) silanols					ν(H-OH) eau adsorbée	ν(Si-OH) silanols perturbé par H_2O	résonances de SiO_2	δ(H-O-H) eau adsorbée
	Isolés terminaux	Isolés géminals	Associés terminaux	Internes	Associés vicinaux et adjacents				
Localisation de la vibration	surface			volume	surface	surface		volume	surface

ν (cm^{-1})	**>1300**	**1250**	**1240 (paire avec 950-940)**	**1200 et 1160**	**1107**	**1088-1070**
Attribution	ν(Si-O-Si) structure hautement désordonnée	résonance de ν_{as}(O-Si-O)	ν(Si-O-Si) intra-particulaire structure hautement désordonnée	résonances de ν_{as}(O-Si-O)	ν_{as}(Si-O-Si) inter-particulaire	ν_{as}(O-Si-O)
Localisation de la vibration	volume				surface	volume

ν (cm^{-1})	**1022 (paire avec 975)**	**980 (paire avec 1022)**	**975**	**950-940 (paire avec 1240)**	**908**	**888**	**860-810**	**806-805**	**500**	**460**
Attribution	ν_{as}(Si-O-Si) inter-particulaire	ν_{s}(Si-O-Si) inter-particulaire	ν(Si-OH) silanols	ν(Si-O-Si) intra-particulaire structure hautement désordonnée				ν(Si-O-Si)	δ(Si-O-Si)	ρ(Si-O-Si)
Localisation de la vibration	surface		surface	volume	surface			volume		

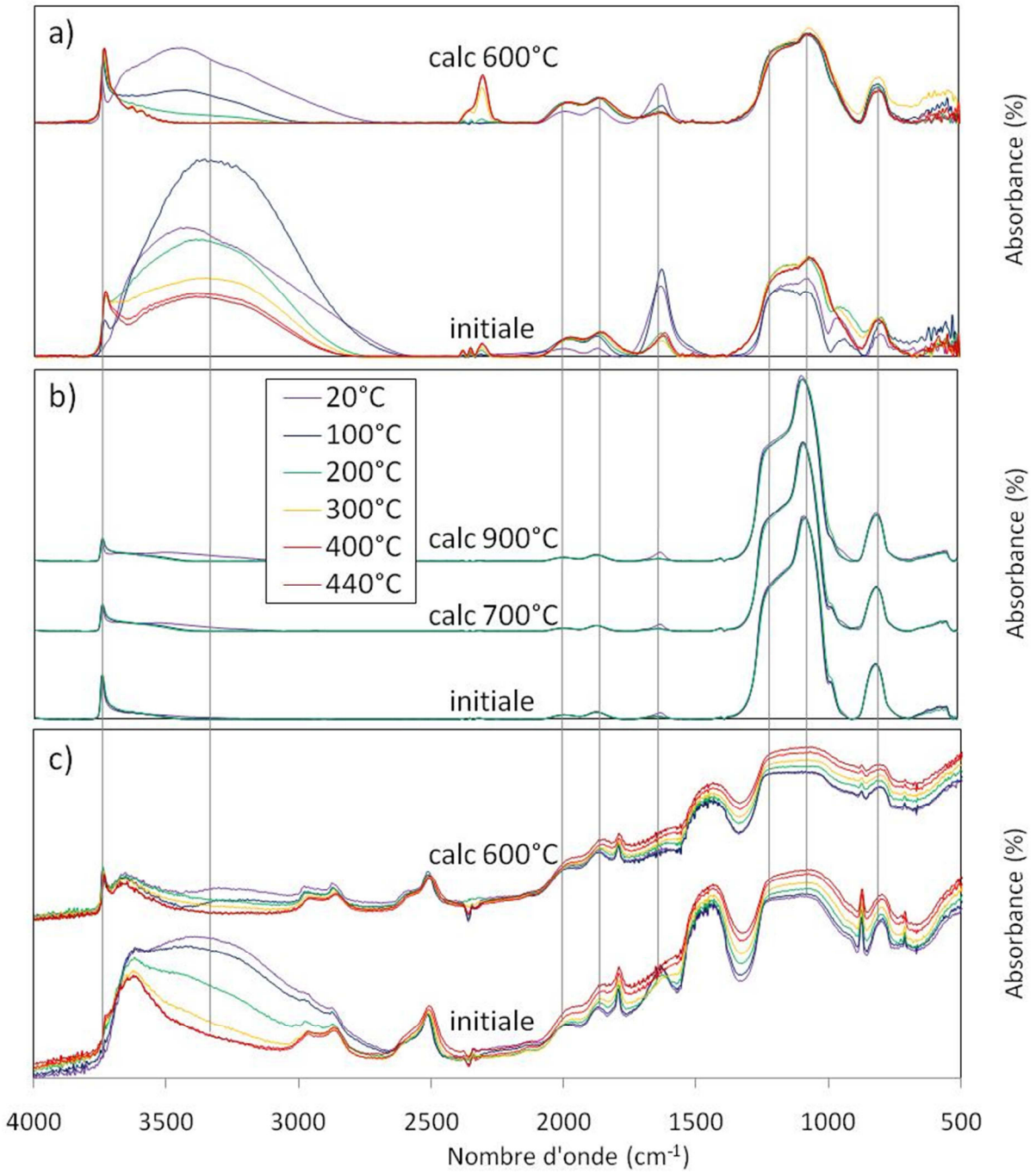


Figure 3.29 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 440°C (3°C/min) de a) la silice Davison initiale et calcinée à 600°C pendant 6 heures, b) la silice mésoporeuse SBA-15 initiale et calcinée à 700 et 900°C pendant 6 heures, et c) la diatomite initiale et calcinée à 600°C pendant 6 heures.

Les trois silices présentent un premier groupe de bandes communes, représentées par des lignes verticales sur la figure 3.29, qui diffèrent par leurs intensités relatives : la bande fine de vibration des silanols isolés (ν(Si-OH) vers 3740 cm^{-1}), les bandes de l'eau adsorbée (ν(H-OH) à 3400 cm^{-1} et δ(H-O-H) à 1630 cm^{-1}), les deux bandes de résonance de SiO_2 (2000 et 1870 cm^{-1}) et les bandes de vibration de structure de la silice (la double bande constituée de ν_{as}(O-Si-O) à 1080 cm^{-1} et sa résonance à 1150 cm^{-1}, et la bande ν(Si-O-Si) à

808 cm^{-1}). Les signatures entre 2400 et 2300 cm^{-1} correspondent au dioxyde de carbone gazeux, qui est un contaminant classique des spectres (présence de CO_2 sur le parcours optique).

Les silices possèdent une bande vers 975 cm^{-1} qui correspond à la vibration des silanols (ν(Si-OH)). Cette bande est plus ou moins visible car elle se situe dans le pied de la double bande de la silice. Elle est par exemple bien visible sur la silice Davison initiale (figure 3.29 (a)), on ne fait que la distinguer (par le petit décrochement dans le pied de la double bande) sur la silice Davison calcinée à 600°C (figure 3.29 (a)) et sur la silice mésoporeuse SBA-15 (figure 3..29 (b)), et elle est complètement incluse dans la double bande sur la diatomite (figure 3.29 (c)).

Nous avons complètement décrit les signatures IR de la silice Davison et de la SBA-15, mais pas celle de la diatomite (figure 3.29 (c)). Cette dernière possède une bande à 3620 cm^{-1} qui est caractéristique des silanols internes. Elle présente également des ensembles de bandes à 3000-2850 et 2600-2500 cm^{-1}, des bandes fines à 1795, 875 et 720 cm^{-1} et une bande très intense et large à 1435 cm^{-1}. Ces bandes témoignent du caractère naturel de la diatomite, qui contient comme décrit précédemment des oxydes métalliques (calcium, sodium, potassium, phosphore, aluminium et fer) ainsi que des traces de résidus organiques.

Les principales différences entre les silices initiales et calcinées sont visibles dans la région de la signature des silanols à hauts nombres d'onde. Nous décrivons de façon détaillée cette région par la suite. On peut déjà dire que l'oxolation n'est pas prononcée à 600°C, ni à 700 ou 900°C pour la SBA-15, sans quoi la structure silicique serait profondément modifiée et on observerait les bandes caractéristiques de la création de ponts siloxanes tendus donnant lieu à une structure désordonnée (bandes à 1300, 1240, et entre 950 et 810 cm^{-1}, tableau 3.5) [*35*]. On peut également conclure que cette température n'est pas suffisante pour supprimer les résidus organiques présents dans la diatomite ; les contaminants d'oxydes métalliques restent présents en charge (figure 3.29 (c)). Cette observation est d'ailleurs confirmée par une analyse par DRX de la diatomite calcinée à 600°C.

Ainsi, la silice Davison, la SBA-15 et la diatomite présentent des signatures IR caractéristiques des silices amorphes, mais néanmoins différentes selon leur organisation. Cette différence est visible notamment par l'intensité des bandes de la structure silicique - la double bande (à 1080 et 1150 cm^{-1}) et la bande à 808 cm^{-1} - par rapport aux autres bandes du spectre. La signature la mieux définie est celle de la silice mésoporeuse SBA-15 (figure 3.29 (b)), puis viennent celles de la silice Davison et enfin de la diatomite. On peut

relier ces observations sur la structure silicique avec la porosité des silices, ces deux paramètres étant étroitement liés :

- la silice mésoporeuse SBA-15 est celle qui possède la porosité la plus définie : elle ne contient que des mésopores, et des cristallites très homogènes,
- la silice Davison possède une porosité un peu moins définie : elle contient majoritairement des micropores avec quelques méso- et macropores, et des cristallites assez homogènes,
- la diatomite possède une structure bien moins définie : elle contient des méso- et macropores, et surtout des cristallites inhomogènes sous la forme d'objets multiples.

Les analyses par DRIFTS operando (figure 3.29) ont été réalisées avec une augmentation de la température jusqu'à 440°C (200°C pour la SBA-15). On observe une évolution commune aux trois silices avec l'augmentation de la température.

La première observation est la diminution symétrique de l'intensité des bandes de l'eau adsorbée (3400 et 1630 cm^{-1}). Ces bandes disparaissent entre 100 et 200°C pour la SBA-15 (figure 3.29 (b)), il s'agit alors de la déshydratation - perte de l'eau physiquement adsorbée - décrite par Zhuravlev [*35*]. Il ne peut cependant pas s'agir uniquement de ce phénomène pour la silice Davison (figure 3.29 (a)) et la diatomite (figure 3.29 (c)), car ces bandes ne disparaissent pas complètement après 200°C. La signature de l'eau adsorbée (3400 et 1630 cm^{-1}) est donc une combinaison de l'eau physiquement adsorbée, qui disparaît entre 100 et 200°C, et de l'eau de structure, éliminée à plus haute température. Ces observations sur l'ordre de départ des silanols sont cohérentes avec celles de Zhuravlev [*35*]. On remarque que la déshydratation est importante pour la silice Davison et faible pour les deux autres, ce qui confirme les résultats de l'analyse ATG (partie 3.2.2.).

La deuxième observation réside dans la signature des silanols (ν(Si-OH) entre 3750 et 3530 cm^{-1}). La figure 30 est un agrandissement entre 3900 et 2700 cm^{-1} de la figure 3.29, afin de visualiser plus clairement cette région.

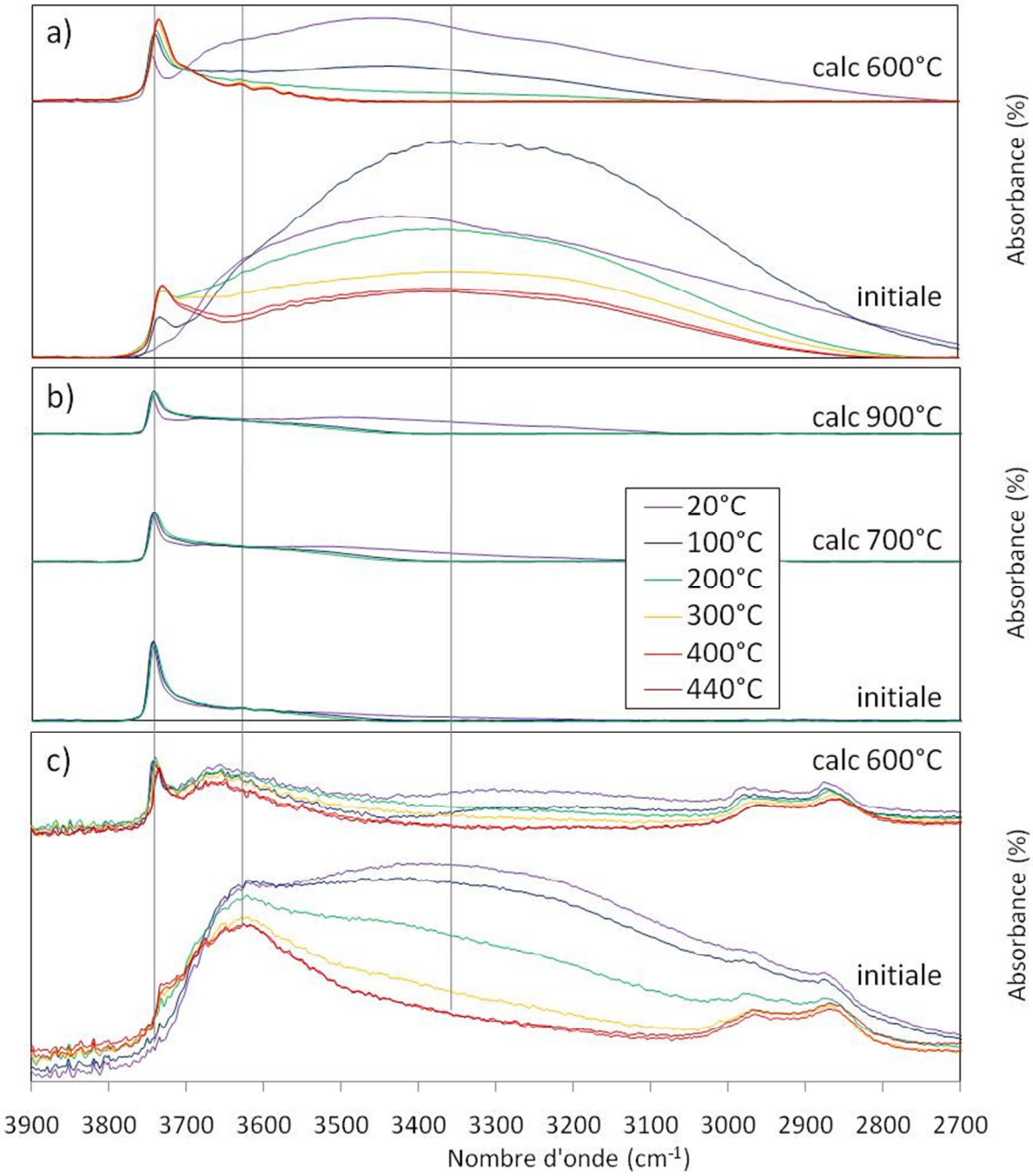


Figure 3.30 : Agrandissement de 3900 à 2700 cm^{-1} des spectres IR mesurés sous air jusqu'à 440°C (3°C/min) de a) la silice Davison initiale et calcinée à 600°C pendant 6 heures, b) la silice mésoporeuse SBA-15 initiale et calcinée à 700 et 900°C pendant 6 heures, et c) la diatomite initiale et calcinée à 600°C pendant 6 heures.

On retrouve la bande fine de vibration des silanols isolés (ν(Si-OH) vers 3740 cm^{-1}) et les bandes de l'eau adsorbée et des silanols fortement hydratés vers 3400 cm^{-1} déjà décrites. Et on distingue une bande sur la diatomite (figure 3.30 (c)) à 3650 cm^{-1} qui est absente sur les autres silices (ou très petite et de ce fait contenue dans la bande d'eau adsorbée), elle est

caractéristique des silanols internes. Les autres bandes visibles ont déjà été décrites et ne seront pas détaillées ici, car elles ne participent pas à la signature des silanols.

Avec l'augmentation de la température, deux effets sont visibles. D'une part, l'intensité des bandes à 3400 et 3650 cm^{-1} diminue alors que celle de la bande fine vers 3740 cm^{-1} augmente. Cela est dû à la déshydratation et la déshydroxylation de la surface de la silice. En effet, l'élimination d'une molécule d'eau entre des silanols associés entraîne la création de silanols isolés [*35*]. L'intensité perdue de la bande large vers 3400 cm^{-1} ne se transfère pas totalement à la bande fine des silanols isolés car les silanols peuvent être engagés dans de nombreuses associations, et donc la libération d'une molécule d'eau entre des silanols associés peut entraîner la formation de plusieurs groupes plus petits de silanols toujours associés entre eux.

D'autre part, la position de la bande fine des silanols isolés est modifiée. La figure 3.31 montre son évolution pour les trois silices (d'après la figure 3.30).

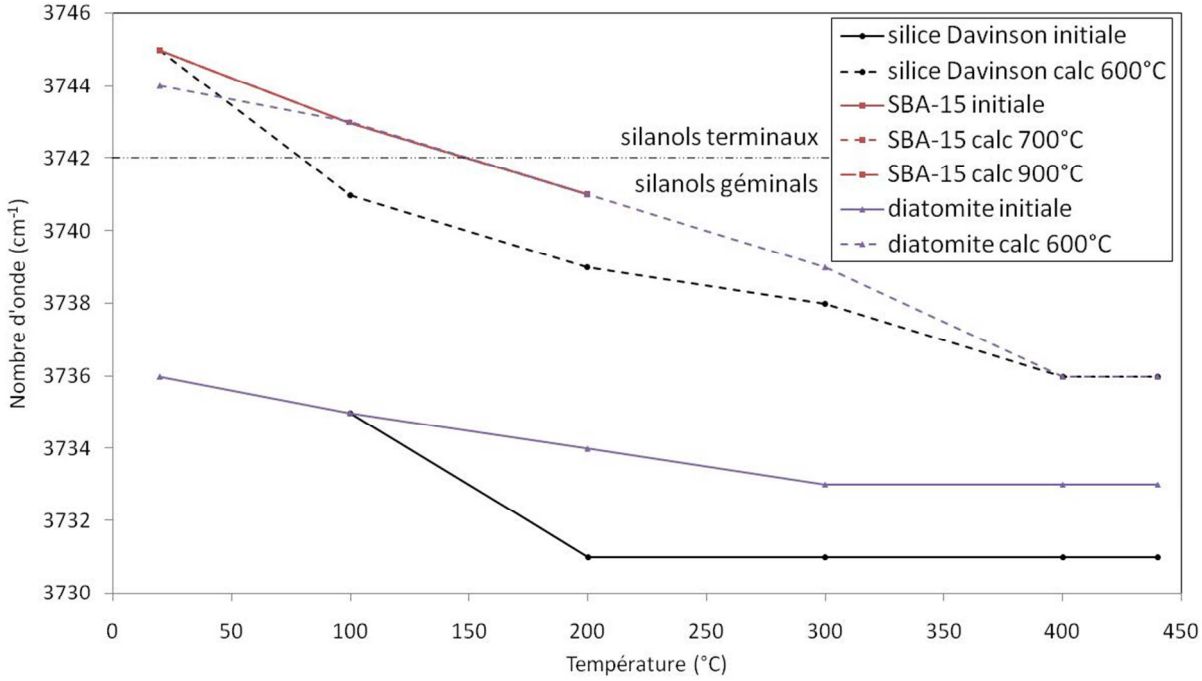


Figure 3.31 : Graphique de l'évolution de la position de la bande IR des silanols isolés (v(Si-OH)) avec la température pour les trois silices initiales et ayant subi un prétraitement sous air pendant 6 heures : à 600°C pour la silice Davison et la diatomite, et à 700 et 900°C pour la SBA-15.

On notera que les courbes de SBA-15 calcinés 700 et 900°C sont superposées à celle de SBA-15 initiale. Un prétraitement à 700 ou 900°C n'a donc aucun effet sur la silice mésoporeuse. Cela traduit la rigidité et la stabilité thermique des matériaux mésoporeux comme la SBA-15 [*54*], et justifie en partie l'intérêt qui leur est porté.

L'augmentation de température entraîne la diminution du nombre d'onde de la bande de la vibration ν(Si-OH), quel que soit l'échantillon. De plus, la position de cette bande est plus basse sur les silices initiales que sur les calcinées, à l'exception de la SBA-15 initiale qui peut être considérée comme une silice calcinée puisqu'elle a subi un traitement sous air à 550°C à la fin de sa synthèse. Cet effet traduit une augmentation du caractère isolé des silanols avec le prétraitement à 600°C sous air. Nous avons déjà observé l'augmentation du nombre de silanols avec la déshydratation et la déshydroxylation de la surface de la silice, nous mettons ici en évidence un effet supplémentaire : l'augmentation de leur caractère isolé avec la température de prétraitement. Cet effet suit la logique des phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation déjà décrits.

Les silanols isolés géminals sur la silice Davison et la diatomite se transforment en silanols isolés terminaux avec le prétraitement à 600°C. C'était l'un des objectifs recherchés au début de cette étude de la déshydratation / déshydroxylation de la surface des silices.

Les objectifs de l'étude de l'état de surface des supports (décrits dans la partie 3.2.) étaient d'obtenir une silice appauvrie en eau (donc en silanols associés et internes), riche en silanols isolés (qui sont à l'origine de la réactivité des supports), et qui ne présente pas une densification de sa structure trop importante. Ces trois points ont été validés grâce à l'étude par DRIFTS, qui rend possible l'identification des différents types de silanols. Le choix de la température de prétraitement de 600°C pour la silice Davison et la diatomite est donc validé, tout comme le fait qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer un prétraitement sur la silice mésoporeuse SBA-15.

Cependant, même après avoir subi un prétraitement sous air de 600°C pendant 6 heures, les trois silices amorphes sont susceptibles de se réhydroxyler (restauration des silanols) avec leur conservation sous air [*35,55*]. C'est pourquoi les trois supports seront séchés à l'étuve à 150°C avant l'étape d'imprégnation. Cette température est encore une fois un compromis entre une température suffisante au départ de l'eau physiquement adsorbée, et une température pas trop élevée qui supprime au minimum le caractère isolé des silanols (figure 3.31).

4. Conclusion

Nous disposons donc de trois silices - la silice Davison, la silice mésoporeuse SBA-15 et la diatomite - aux caractéristiques très différentes :

- leur origine : synthétisée par l'homme ou la nature,
- leur composition : silice amorphe pure ou traces de silice cristallisée, d'oxydes métalliques et de résidus organiques,
- leur structure : organisée ou non,
- leurs cristallites siliciques : forme et taille très homogènes ou complètement hétérogènes,
- la rugosité et la géométrie de leur surface : concave ou convexe,
- leur porosité : micro, méso ou macro (ou un mélange), imbriquée ou non,

Ces trois supports ont été choisis pour leurs caractéristiques variées, afin d'apporter une contribution à la compréhension de l'étape clé de la préparation de catalyseurs, à savoir le passage du précurseur de platine en solution (qui mouille le support), à la nanoparticule de platine métallique (dispersée sur le support). A cette fin, les deux paramètres clés, à savoir la structure de la porosité ainsi que l'état de surface des trois supports, ont été étudiés en détail.

Il apparaît que la silice Davison est le support qui présente le moins de contraintes dans sa structure, avec une porosité ouverte et accessible. La silice mésoporeuse SBA-15 introduit l'effet de confinement dans la porosité avec ses pores cylindriques, la taille et la forme de ses cristallites sont très bien définies mais cela nécessite une synthèse élaborée et coûteuse. La structure de la diatomite est bien moins définie, et introduit une variété d'objets à porosité imbriquée. Elle présente une forte potentialité comme support catalytique industriel et est actuellement exploitée à très faible coût.

L'appareillage constitué d'une chambre d'environnement dans un spectromètre infrarouge nous a permis de suivre par DRIFTS l'état de surface des supports, constitué de silanols et de siloxanes. Afin d'optimiser l'étape d'imprégnation avec les précurseurs de platine à venir, trois paramètres ont été définis. Un bon support pour notre étude doit être :

- une silice appauvrie en eau, donc en silanols associés et internes, afin de limiter la dégradation des précurseurs organométalliques en solution lors de la phase d'imprégnation,
- une silice riche en silanols isolés, qui sont à l'origine de la réactivité des supports, pour favoriser l'interaction des précurseurs de platine avec la surface de la silice,

- une silice qui ne présente pas une densification de sa structure trop importante, pour ne pas altérer sa porosité.

Suite à cette étude et dans le but de respecter au mieux ces paramètres, un prétraitement des supports a été mis au point :

- silice Davison et diatomite : prétraitement sous air à 600°C pendant six heures et séchage à 150°C,
- silice mésoporeuse SBA-15 : pas de prétraitement, mais séchage à 150°C.

5. Bibliographie

[1] F. Tielens, C. Gervais, J.-F. Lambert, F. Mauri, D. Costa, Chem. Mater. 20 (2008) 3363-3344

[2] B.C. Gates, Chem. Rev. 95 (1995) 511-522 ; A. Trovarelli, Catal. Rev. 38:4 (1996) 439-520

[3] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, ChemSusChem 2 (2009) 18-45

[4] A.D. McNaught, A. Wilkinson, "Compendium of Chemical Terminology, 2nd edition (the "Gold Book")", IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford,1997

[5] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker, Chem. Mater. 8 (1996)1682-1701

[6] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Dossier Techniques de l'Ingénieur P1 050 (2003)1-24

[7] L.-M. Sun, F. Meunier, Dossier Techniques de l'Ingénieur J 2 730 (2003)1-16

[8] P. Laszlo, "Abrégé de chimie industrielle", édition Ellipses, 1998

[9] A. Corma, Chem. Rev. 97 (1997) 2373-2419

[10] M.E. Davis, Nature 417 (2002) 813-821

[11] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, B. Chem. Soc. 63 (1990) 988-992

[12] Thèse de V. Leon, Etude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées (2006), Université d'Orléans

[13] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3216-3251

[14] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Sci. 279 (1998) 548-552

[15] B.L. Newalkar, N.V. Choudary, U.T. Turaga, R.P. Vijayalakshmi, P. Kumar, S. Komarneni, T.S.G. Bhat, Chem. Mater. 17 (2003) 1474-1479

[16] I. Lopes, N. El Hassan, H. Guerba, G. Wallez, A. Davidson, Chem. Mater.18 (2006) 5826-5828

[17] Thèse de A. Denkova, Fundamentals of tri-block copolymer self-assembly in solutions, and its relation to nano-templating (2009), Université Technologique de Delft

[18] B.L. Newalkar, S. Komarneni, Chem. Mater.13 (2001) 4573-4579

[19] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B104 (2000) 11465-11471

[20] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater.12 (2000) 1961-1968

[21] A.G. Denkova, E. Mendes, M.O. Coppens, J. Phys. Chem. B113 (2009) 989-996

[22] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Imperor-Clerc, D. Durand, I. Grillo, Adv. Colloid Interface Sci.142 (2008) 67-74

[23] S. Bhattacharya, B. Coasne, F.R. Hung, K.E. Gubbins, Langmuir 25 (2009) 5802-5813

[24] A.G. Denkova, E. Mendes, M.O. Coppens, J. Phys. Chem. B112 (2008) 793-801

[25] Y.L. Su, H.Z. Liu, Korean J. Chem. Eng. 20 (2003) 343-346

[26] M. Ataman, E.A. Boucher, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 20 (1982) 1585-1592

[27] A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, New J. Chem. 27 (2003) 73-79

[28] P. Audebert, F. Miomandre, Dossier Techniques de l'Ingénieur J 5 820 (2005) 1-10

[29] J.-P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes", édition Savoirs Actuels, InterEditions / CNRS Editions, 1994

[30] M. Imperor-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, J. Am. Chem. Soc.122 (2000)11925-11933

[31] G. Zhang et al., Microporous and Mesoporous Mater. 165 (2013) 106

[32] J.E. Kogel, N.C. Trivedi, J.M. Barker, S.T. Krukowski, "Industrial minerals and rocks: commodities, markets and uses", edition 7, 2006

[33] U.S. Geological Survey, http://www.usgs.gov/

[34] H. Hadjar, B. Hamdi, M. Jaber, J. Brebdlé, Z. Kessaissia, H. Balard, J.B. Donnet, Micropor. Mesopor. Mat. 107 (2008) 219-226

[35] L.T. Zhuravlev, Colloid Surface A173 (2000) 1-38

[36] L. Jiao, J.R. Regalbuto, J. Catal. 260 (2008) 342-350

[37] A.J. van Roosmalen, J.C. Mol, J. Phys. Chem. 82 (1978) 2748-2751

[38] F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Ghiotti, C. Morterra, A. Zecchina, J. Phys. Chem. 82 (1978) 1298-1303

[39] A.J. van Roosmalen, J.C. Mol, J. Phys. Chem. 83 (1979) 2485-2488

[40] I. Tsuchiya, J. Phys. Chem. 86 (1982) 4107-4112

[41] S.P. Zhdanov, Langmuir 3 (1987) 960-967

[42] I.W. Boyd, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 418-420

[43] A. Burneau, O. Barrès, Langmuir 6 (1990) 1364-1372

[44] R.L. White, A. Nair, Appl. Spectrosc.44 (1990) 69-75

[45] A.J. McFarlan, B.A. Morrow, J. Phys. Chem. 95 (1991) 5388-5390

[46] J.P. Gallas, J.C. Lavalley, Langmuir 7 (1991) 1235-1240

[47] J.R. Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles, J. González-Hernández, J. Chem. Phys.109 (1998) 7511-7514

[48] T. Takei, K. Kato, A. Meguro, M. Chikazawa, Colloid Surface A150 (1999) 77-84

[49] A. Burneau, C. Carteret, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 3217-3226

[50] V.I. Lygin, Russ. J. Gen. Chem. 71 (2001) 1368-1372

[51] P. Innocenzi, P. Falcaro, J. Phys. Chem. B107 (2003) 4711-4717

[52] A.M. Efimov, H. Hobert, J. Mater. Sci. 39 (2004) 3695-3703

[53] A.R. Isahakyan, H.A. Beglaryan, P.A. Pirumyan, L.R. Papakhchyan, N.H. Zulumyan, Russ. J. Phys. Chem. A 85 (2011) 72-75

[54] R. Anwander, Chem. Mater.13 (2001) 4419-4438

[55] L.L. Hench, J.K. West, Annu. Rev. Mater. Sci. 25 (1995) 37-68

CHAPITRE 4 : Le catalyseur de référence EuroPt-1

1. Introduction

1.1. Histoire de la création du catalyseur de référence EuroPt-1

En 1975, un Groupe de Recherche en Catalyse est formé avec le soutien financier du Conseil de l'Europe [*1*]. Leur centre d'intérêt commun est la catalyse par les métaux, et leur objectif principal est de créer des catalyseurs de référence très bien caractérisés pour être utilisés aussi bien par les communautés scientifique qu'industrielle. Un critère majeur pour qu'un catalyseur devienne une référence réside dans la reproductibilité des mesures de ses propriétés intrinsèques dans différents laboratoires.

Le premier rapport du groupe consiste en cinq papiers publiés dans *Applied Catalysis* en 1985 [*1-5*], qui présentent les caractéristiques d'un catalyseur de platine supporté sur silice amorphe (Pt/SiO_2) chargé à 6,3 % en masse de Pt (6,3 wt%). La reproductibilité des études menées sur ce catalyseur dans les vingt laboratoires européens du groupe a confirmé son caractère de référence. Il fut appelé « EuroPt-1 », et possède les caractéristiques suivantes [*1*] :

- EuroPt-1 est un catalyseur Pt/SiO_2 synthétisé par l'entreprise Johnson Matthey par une méthode d'échange d'ion, à partir de deux précurseurs de platine ($Pt(NH_3)_4Cl_2$ et $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ [*6*]) suivie d'une réduction à 400°C. Le matériau reçu tel quel est en grande partie oxydé.
- Sa surface spécifique est de 185 $m^2.g^{-1}$; les pertes de masse après un séchage classique sont minimales (0,1 % à 200°C).
- La distribution de taille des nanoparticules de platine s'étend de 1,0 à 3,5 nm et est centrée à 1,8 nm avec 75 % des nanoparticules de diamètre inférieur ou égal à 2,0 nm.
- Aucun phénomène de frittage n'est observé lorsqu'il est chauffé sous air jusqu'à 525°C ou sous hydrogène jusqu'à 350°C.
- La dispersion des nanoparticules de platine après la réduction d'EuroPt-1 dans des conditions d'absence de frittage est d'environ 60 %. Cette valeur moyenne, obtenue par microscopie électronique, varie entre 56-59 % et 63-66 % en fonction du choix du modèle géométrique choisi pour l'interprétation des micrographies (nanoparticule cubique ou hémisphérique).

- La chimisorption de l'hydrogène (H_2) sur EuroPt-1 réduit obéit à l'équation de Temkin dans des conditions spécifiques de température et de pression. Sous certaines conditions jusqu'à quatre états d'adsorption peuvent coexister. La valeur d'adsorption à saturation et à température ambiante est de 200 $\mu molH_2.g^{-1}$. La surface du platine ne semble cependant dépendre que d'un seul de ces quatre états d'adsorption, les autres sont associés au support.
- La chimisorption du monoxyde de carbone (CO) sur EuroPt-1 réduit se fait à température ambiante principalement sous la forme linéaire, et coexiste avec les formes doublement et triplement pontées à de faibles concentrations. L'adsorption à fort taux de recouvrement est typiquement de 200 $\mu molCO.g^{-1}$.
- La chimisorption de l'oxygène (O_2) sur EuroPt-1 réduit est typiquement de 80 à 100 $\mu molO_2.g^{-1}$ à fort taux de recouvrement et à température ambiante.
- Les stœchiométries d'adsorption $CO:Pt_{surface}$ et $O:Pt_{surface}$ sont proches de l'unité à fort taux recouvrement et à température ambiante, ce qui conduit à une dispersion en platine de 60 %.

Trois ans plus tard, en 1988, une sixième étude est publiée dans *Applied Catalysis* [*7*], c'est la dernière partie de ce premier rapport. Elle présente les propriétés catalytiques d'EuroPt-1 pour des réactions d'hydrogénation, d'hydrogénolyse, d'isomérisation, de cyclisation et d'aromatisation.

A la fin des années 1980, le catalyseur de référence EuroPt-1 est donc largement caractérisé et un bon nombre de ses propriétés catalytiques sont connues. Il jouit d'un début prometteur pour devenir la référence universelle des catalyseurs de platine sur silice amorphe pour les communautés scientifique et industrielle.

1.2. EuroPt-1 de 1985 à nos jours

Bond et Paál font un bilan des études réalisées sur le catalyseur de référence EuroPt-1dans une revue publiée en 1992 [*8*]. Certains résultats du premier rapport sont affinés et corrigés. Bond et Paál résument des notions liées aux caractéristiques, à la chimisorption (H_2, CO et O_2), à la réactivité et à certaines modifications d'EuroPt-1. Certaines de ces notions sont bien comprises à cette date, mais d'autres le sont beaucoup moins.

Les caractéristiques d'EuroPt-1 sont globalement bien comprises. La nouveauté par rapport à la description du premier rapport [*1-5*] concerne la géométrie des nanoparticules. Le platine CFC est présent à 90 % sous la forme de cuboctaèdres 55 atomes avec une dispersion de 76 % [*9*]. Ce résultat est par ailleurs confirmé par une étude de l'adsorption du CO par

DRIFTS [*10*]. De plus, l'absence d'interaction entre les nanoparticules et le support de silice a été mise en évidence par Shmakov et al. [*11*].

Pour la chimisorption de H_2, du CO et d'O_2, les valeurs d'adsorption sont connues. Par contre, Bond et Paál [*8*] font état de notions moyennement comprises comme la migration de l'hydrogène du platine vers le support de silice, l'observation de deux états d'adsorption différents pour l'oxygène, ou encore les quantifications des atomes de platine de surface qui diffèrent en fonction de la méthode utilisée (adsorption du CO ou du méthane). Des notions sont encore moins comprises, notamment les équations des isothermes d'adsorption de H_2 ainsi que le suivi par DRIFTS de l'adsorption de l'éthène.

La majorité des études en réactivité réalisées sur EuroPt-1 sont bien comprises. Une large gamme de réactions a été étudiée, je ne les détaillerai pas ici. Notons qu'un effet de taille des particules de platine a été mis en évidence pour des réactions de déshydrogénation d'alcanes. Et les sites actifs des nanoparticules de platine ont été identifiés pour des réactions particulières : les atomes de coin pour l'hydrogénation d'alcènes à plus de trois atomes de carbone et les atomes d'arrête pour des réactions d'isomérisation ; les atomes de face ont été reconnus inactifs pour ces réactions. Des études restent à approfondir selon Bond et Paál [*8*], notamment pour l'élucidation de mécanismes (en utilisant le marquage au deutérium d'alcanes) et la précision de certains états de surface.

Bond et Paál [*8*] présentent un dernier point dans leur revue. Il s'agit de la modification d'EuroPt-1 : par addition d'oxydes (dioxyde de titane ou alumine) afin de comprendre l'effet d'interaction entre le métal et le support qui est absent sur EuroPt-1, l'étude de l'empoisonnement sélectif des sites ou encore l'ajout d'espèces pour conférer à EuroPt-1 un caractère énantiosélectif pour des réactions d'hydrogénation. Ces notions restent encore peu développées en 1992.

Après la publication de cette revue, de nombreuses études sur EuroPt-1 sont réalisées comme le montre la figure 4.1 qui présente le nombre de publications ayant pour sujet (ou titre) « EuroPt-1 » depuis sa création jusqu'à aujourd'hui.

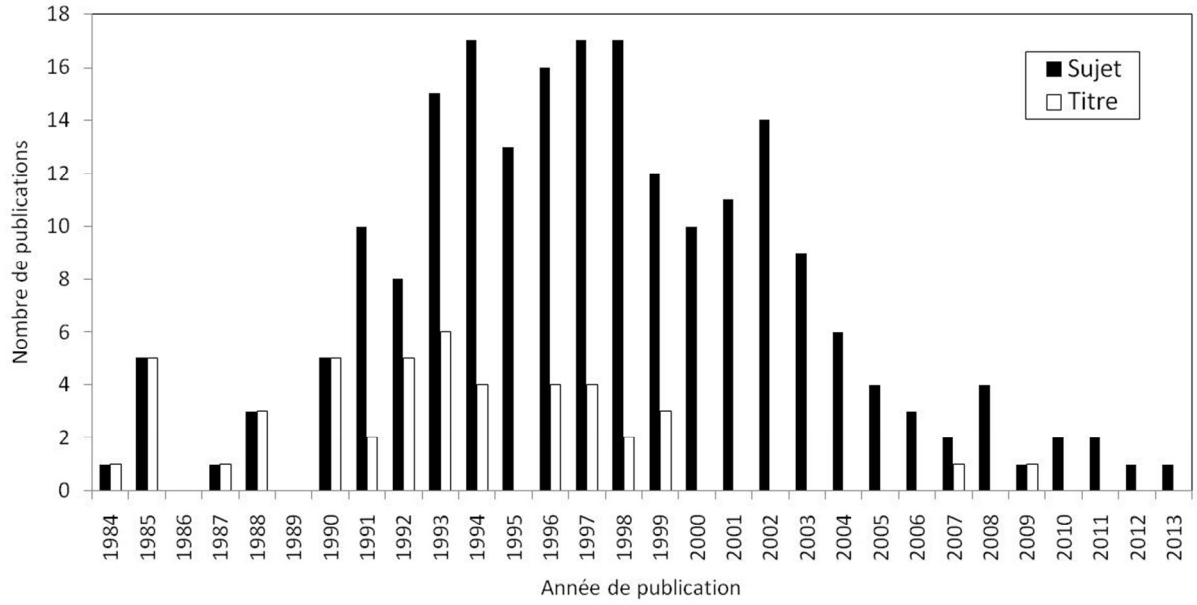


Figure 4.1 : Nombre de publications par année ayant pour sujet ou pour titre « EuroPt-1 », d'après une recherche bibliographique sur Isi Web of Knowledge.

Le nombre d'études sur ce catalyseur de référence atteint son maximum dans les années 1997, puis diminue rapidement jusqu'à aujourd'hui où EuroPt-1 n'est pratiquement plus étudié ni cité comme référence. Deux raisons principales peuvent être à l'origine de ce désintéressement : sa charge en métal est très élevée (6,3 wt% Pt), et les étapes de sa synthèse sont peu connues (une vague description est partagée par Johnson Matthey [*6*]). Il est donc impossible de le synthétiser au laboratoire.

L'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) possède un lot d'EuroPt-1 datant de 1985[*]. Nous avons voulu tester sa stabilité après toutes ces années, point indispensable pour qu'il puisse encore être considéré comme une référence mondiale. Nous avons donc réexaminé ce catalyseur au laboratoire. La figure 4.2 montre des images au MET d'EuroPt-1.

[*] Contactez-nous si vous êtes intéressé pour obtenir un lot.

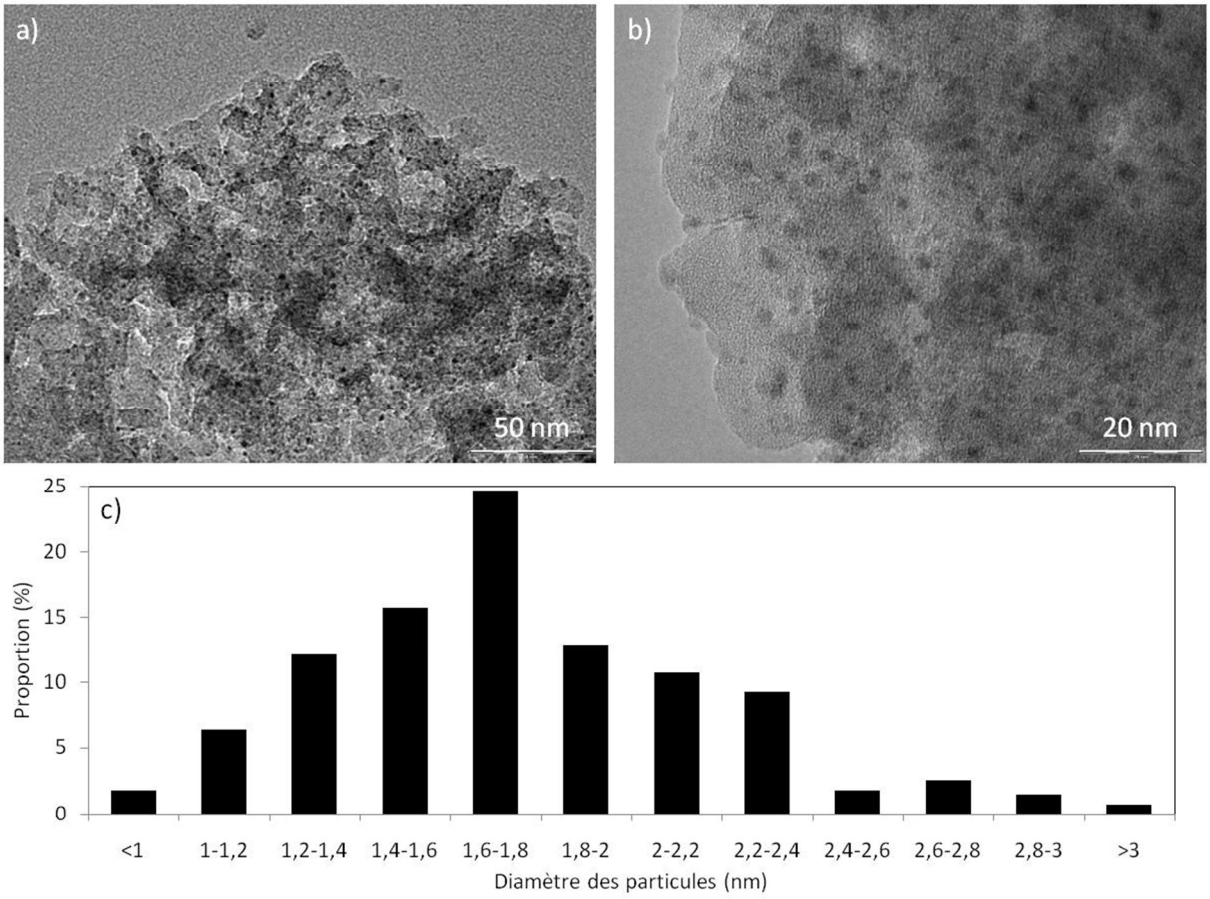


Figure 4.2 : a) et b) Images MET de l'échantillon EuroPt-1 du laboratoire (ICPEES), et c) distribution de taille des particules de platine (280 particules).

Les figures 4.2 (a) et (b) montrent une répartition homogène des nanoparticules de platine sur le support de silice. La distribution de taille des particules (figure 4.2 (c)) de platine s'étend de 0,9 à 3,7 nm et est centrée à 1,8 ± 0,5 nm avec 75 % des nanoparticules de diamètre inférieur ou égal à 2,0 nm. Une mesure de la surface spécifique de ce même échantillon par adsorption/désorption d'azote donne une valeur de 185 $m^2.g^{-1}$. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus en 1985 [*1*], et prouvent que l'échantillon EuroPt-1 du laboratoire n'a pas été altéré au cours de sa conservation.

EuroPt-1 possède ainsi encore aujourd'hui son importance et son caractère de référence, c'est pourquoi nous l'avons utilisé dans cette étude. Les arguments suivants justifient cette affirmation :

- il a été créé comme le catalyseur de référence au platine, il est bien connu par les communautés scientifique et industrielle et de ce fait très bien décrit dans la littérature,
- il est stable depuis toutes ces années et reste donc un catalyseur de choix comme référence mondiale,

- il est composé à 90 % de cuboctaèdres à 55 atomes de platine bien dispersés sur le support de silice et constitue donc un catalyseur idéal pour étudier une géométrie particulière de nanoparticules de platine.

1.3. Nanoparticules de platine sur EuroPt-1 : cuboctaèdres à 55 atomes

Le platine présente une organisation CFC dont la plus petite nanoparticule est un cuboctaèdre [*12*]. Ce dernier possède une suite d'agrégats de géométries thermodynamiquement stables, appelée « nombres magiques » [*13-15*]. On peut les construire à partir d'un atome central et de couches successives d'atomes ajoutées autour de cet atome central. Les équations (4.1), (4.2), et (4.3) permettent de calculer le nombre d'atomes total N, de surface N_S et de cœur N_C d'un cuboctaèdre possédant n couches d'atomes autour de l'atome central :

$$N(n) = \frac{1}{6}(20n^3 + 30n^2 + 22n + 6) \tag{4.1}$$

$$N_S(n) = 10n^2 + 2 \tag{4.2}$$

$$N_C(n) = \frac{1}{6} \times (20n^3 - 30n^2 + 22n - 6) \tag{4.3}$$

Le premier agrégat est constitué de 13 atomes, donc d'une couche de 12 atomes autour de l'atome central. Les atomes de cette couche sont les premiers voisins de l'atome central dans la structure CFC. L'addition d'une couche supplémentaire, représente l'ajout de 42 atomes et génère le deuxième agrégat de la série des « nombres magiques » composé d'un total de 55 atomes. La figure 4.3 montre les premiers cuboctaèdres de la série des « nombres magiques » de la géométrie CFC.

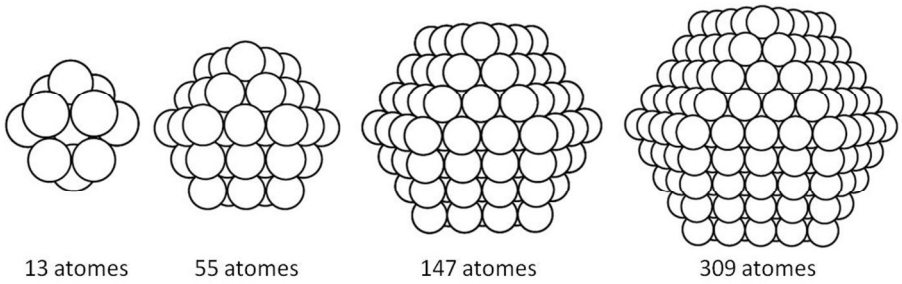


Figure 4.3 : Représentation de l'empilement des atomes de platine de géométrie CFC sous la forme d'un cuboctaèdre de la série des « nombres magiques ». Les quatre premiers cuboctaèdres sont représentés ici avec 13, 55, 147 et 309 atomes. Figure adaptée de [*16*].

Le cuboctaèdre à 55 atomes de platine compose à 90 % le catalyseur de référence EuroPt-1 [*9*]. Il possède quatorze faces dont six carrées et huit triangulaires. Une face carrée

est adjacente à quatre faces triangulaires, et une face triangulaire est adjacente à trois faces carrées. Les faces carrées appartiennent à la famille de plans (100) et celles triangulaires à la famille (111). Cette description du cuboctaèdre est souvent utilisée dans la littérature [*17-23*]. Une autre description basée sur le nombre de coordination des atomes de platine nous permet d'adopter une vision du cuboctaèdre avec trois types d'atomes de surface : les atomes de face, d'arête et de coin qui possèdent des nombres de coordination respectifs de 8, 7 et 6. Ces sites sont représentés sur la figure 4.4.

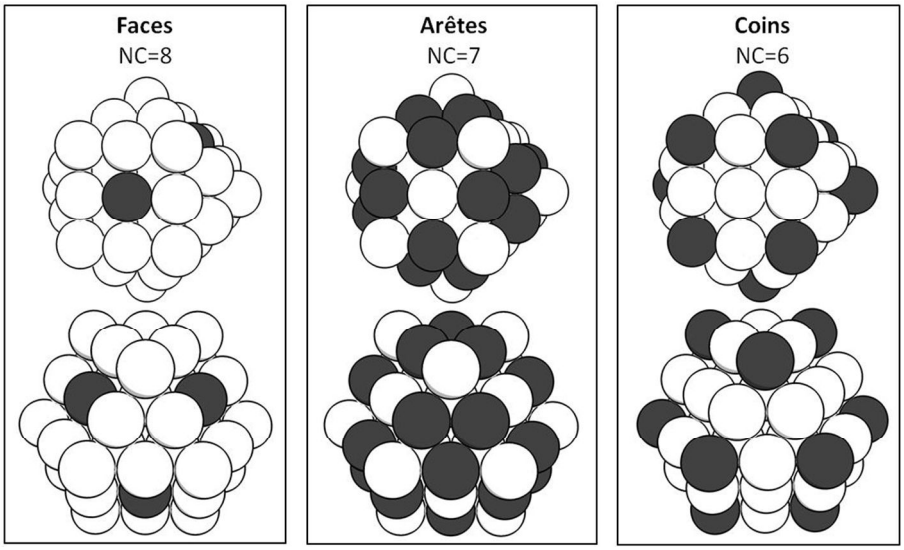


Figure 4.4 : Schéma des trois types d'atomes d'un cuboctaèdre à 55 atomes : atome de face, d'arête et de coin. Les nombres de coordination (NC) de chaque site sont précisés.

Cette description avec les trois types de sites (face, arête et coin) est plus pertinente pour des cuboctaèdres de petites tailles. En effet, dans ce cas les faces ne possèdent pas ou très peu d'atomes qui leur sont propres. Le cuboctaèdre à 55 atomes possède par exemple un seul atome par face (100) et aucun atome de face (111). La description selon les plans (100) et (111) devient justifiée pour des cuboctaèdres de grandes tailles, où le nombre d'atomes d'arête et de coin devient négligeable devant celui des faces.

Nous avons réaffirmé le caractère actuel de catalyseur de référence EuroPt-1 et décrit de façon détaillée la géométrie des nanoparticules de platine qui le compose. Nous sommes ainsi en mesure de l'utiliser afin de développer des méthodes d'analyse. C'est ce qui est décrit dans la partie suivante avec la mise au point d'une méthode d'analyse par DRIFTS à partir de la bonne connaissance de la morphologie des nanoparticules de platine d'EuroPt-1. Plus tard, la méthodologie développée ici sera appliquée afin de déterminer la morphologie de nanoparticules de platine inconnues.

2. DRIFTS, suivi de l'évolution du matériau sous différents flux : développement de la méthode grâce au catalyseur de référence EuroPt-1

2.1. Montage expérimental : chambre d'environnement infrarouge - DRIFTS

L'appareillage utilisé est nouveau pour le laboratoire et original dans son couplage : il s'agit d'un spectromètre IR couplé avec un spectromètre de masse et une chromatographie en phase gazeuse (µGC-MS). La technique de Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier par Réflexion Diffuse (DRIFTS) avec une chambre de réaction est utilisée ici afin de permettre le suivi in situ et sous atmosphère contrôlée du comportement des catalyseurs préparés dans ce travail. Cette technique présente plusieurs avantages par rapport à la spectroscopie IR en transmission couramment utilisée, notamment pour l'étude de matériaux non transparents [*24*]. Cela permet des mesures operando pendant une réaction catalytique sous atmosphère contrôlée. Le flux de gaz est récupéré en sortie de chambre et est amené à travers une canne de transfert à l'appareillage µGC-MS. La figure 4.5 présente cet appareillage.

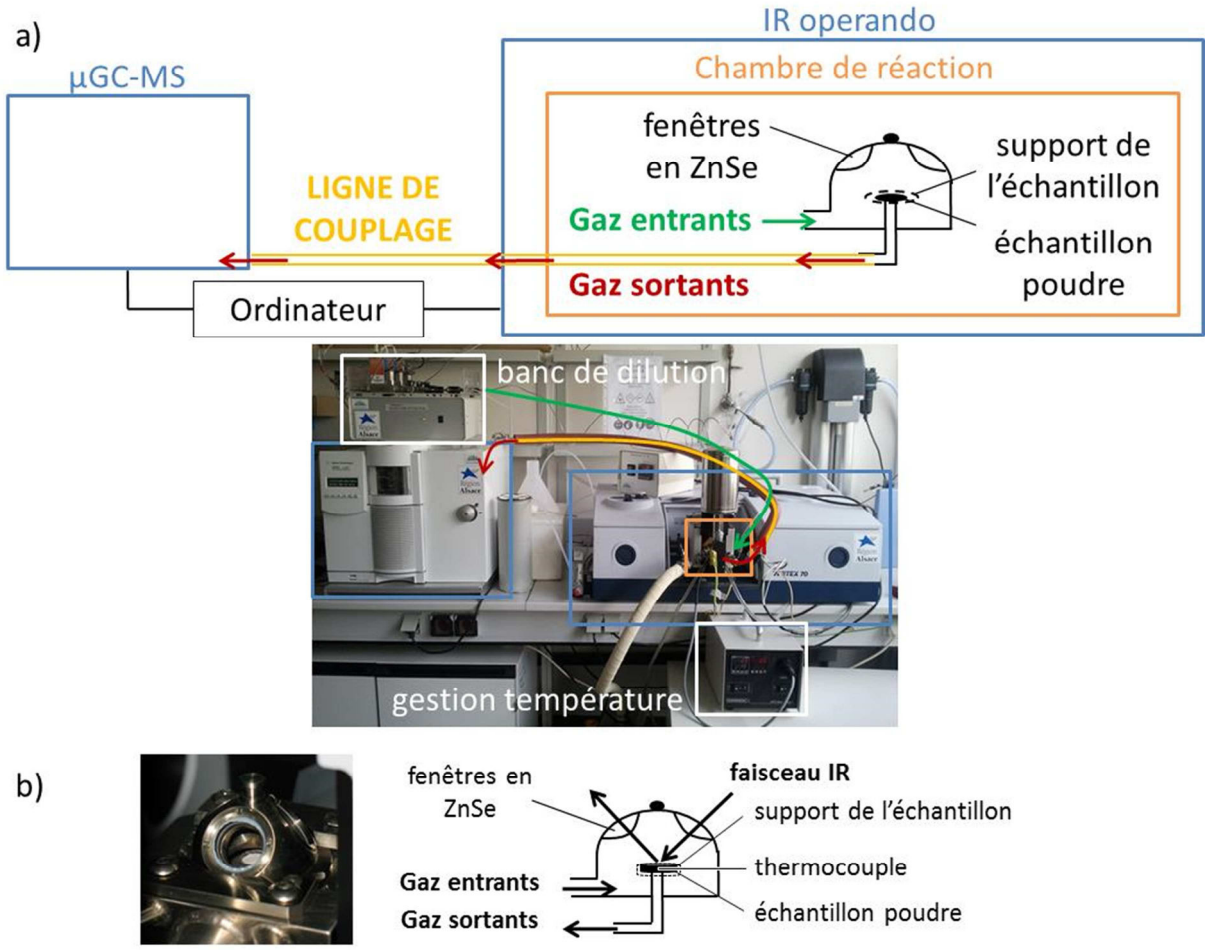


Figure 4.5 : a) Schéma de l'appareillage du spectromètre IR couplé à une µGC-MS avec la chambre de réaction operando, et b) agrandissement de la chambre de réaction.

La chambre de réaction (figure 4.5 (b)) est placée dans un spectromètre IR à Transformée de Fourier (VERTEX 70 FT-IR, Bruker Optics) et est montée sur un accessoire de réflexion diffuse : la Praying Mantis (Harrick). Ainsi, le faisceau IR est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une série de miroirs. La radiation diffuse de l'échantillon poudre est ensuite collecté par une autre série de miroirs, qui permettent d'éliminer la réflexion spéculaire, et envoyé au détecteur grâce à un interféromètre de Michelson (voir Annexe 2.3).

Les spectres sont mesurés de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (15 spectres/seconde) et sont directement collectés par l'ordinateur. La chambre de réaction est équipée de fenêtres en ZnSe, et un flux de gaz laminaire de 10 $cm^3.min^{-1}$ traverse l'échantillon. Les expériences peuvent être réalisées de -70 (ou de la température ambiante) à 500°C, selon les chambres utilisées. Un thermocouple est placé au contact intime avec l'échantillon poudre (figure 4.5 (b)), et connecté à l'appareil de gestion de température (figure 4.5 (a)). Pour éviter tout échauffement lors des études aux hautes températures, la chambre est équipée d'une double paroi au travers de laquelle circule un flux d'hélium, de débit ajustable selon la température d'étude.

Les échantillons poudres sont préparés par dilution (à 6 wt%) avec de la poudre séchée à l'étuve de bromure de potassium (KBr). Nous avons préalablement vérifié que l'utilisation de ce diluant classique [*24*] n'était pas à l'origine d'une contamination de l'échantillon, en utilisant du séléniure de zinc (ZnSe) sec comme diluant. Les résultats sont les mêmes avec l'un ou l'autre des diluants. Cette dilution empêche la saturation des spectres IR. Les poudres sont broyées ensembles puis placées sur le support de l'échantillon dans la chambre. Cette dernière est fermée et purgée sous hélium (10 mL/min) pendant 5 minutes, durée suffisante pour purger la chambre dont le volume est d'environ 20 mL. Les mélanges de gaz souhaités (réalisés avec un banc de dilution, figure 4.5 (a)) sont ensuite introduits, avec une purge de 5 minutes à chaque changement de condition. Les gaz utilisés sont purs (bouteilles de grade 5), et leur pureté a été vérifiée en laissant du KBr toute une nuit sous flux. Aucune réadsorption, notamment d'eau, n'a été observée.

Ces étapes expérimentales sont systématiquement effectuées lors de la préparation d'un échantillon pour l'analyse par DRIFTS.

2.2. Monoxyde de carbone (CO) : molécule sonde pour la caractérisation de la surface des catalyseurs

Le CO est considéré comme une molécule sonde pour la caractérisation de la surface des catalyseurs. Et la technique la plus souvent associée à ces études est la spectroscopie IR

operando. Lamberti et al. [*25*] sont les auteurs d'une revue récente sur l'étude de l'adsorption de quatre petites molécules, dont le CO, pour étudier la surface de catalyseurs. La même année, Daniel et al. [*26*] montrent que le nombre d'onde correspondant à l'adsorption du CO sur des nanoparticules de platine supportées augmente avec le taux de recouvrement de CO. Des études expérimentales [*27,28*] et théoriques [*29*] ont été précédemment réalisées sur l'adsorption du CO sur les différents sites d'une nanoparticule de platine (faces, arêtes et coins). Il s'est avéré que le nombre de bandes IR correspond au nombre de nombres de coordination des atomes de platine où le CO s'adsorbe [*29*].

En 1985, Wells [*5*] étudie la chimisorption du CO sur EuroPt-1. Il observe qu'il s'adsorbe majoritairement de façon linéaire sur le platine. Son étude s'articule autour de trois états de surface différents : un état pauvre et un riche en hydrogène, et un état riche en oxygène. Son interprétation décrit l'adsorption du CO sur les plans (100) et (111).

Or cette description des nanoparticules de platine n'est pas celle retenue dans les études plus récentes décrites ci-dessus, et montre ainsi qu'une vision plus actuelle de l'adsorption du CO sur EuroPt-1 est nécessaire.

2.3. Adsorption du CO sur EuroPt-1 suivie par DRIFTS

Nous avons étudié l'adsorption du CO sur deux échantillons d'EuroPt-1 ayant subi un prétraitement différent. Avant les tests, EuroPt-1 est calciné sous air (300°C, 2h) afin de supprimer les éventuelles traces de carbone à la surface du platine [*30*]. Le premier échantillon est traité dans la chambre de réaction sous H_2 à 150°C pendant 1h30 avant l'analyse. Le platine est ainsi complètement réduit [*30*] sans que cela provoque le frittage des nanoparticules (jusqu'à 350°C [*2*]). Cet échantillon est appelé « EuroPt-1 réduit ». L'autre n'est pas réduit, il est utilisé tel quel après le traitement sous air et est appelé « EuroPt-1 non réduit ». La figure 4.6 présente les spectres IR obtenus pour EuroPt-1 réduit et non réduit sous une atmosphère de CO (4 % dans l'hélium) de 20 à 300°C.

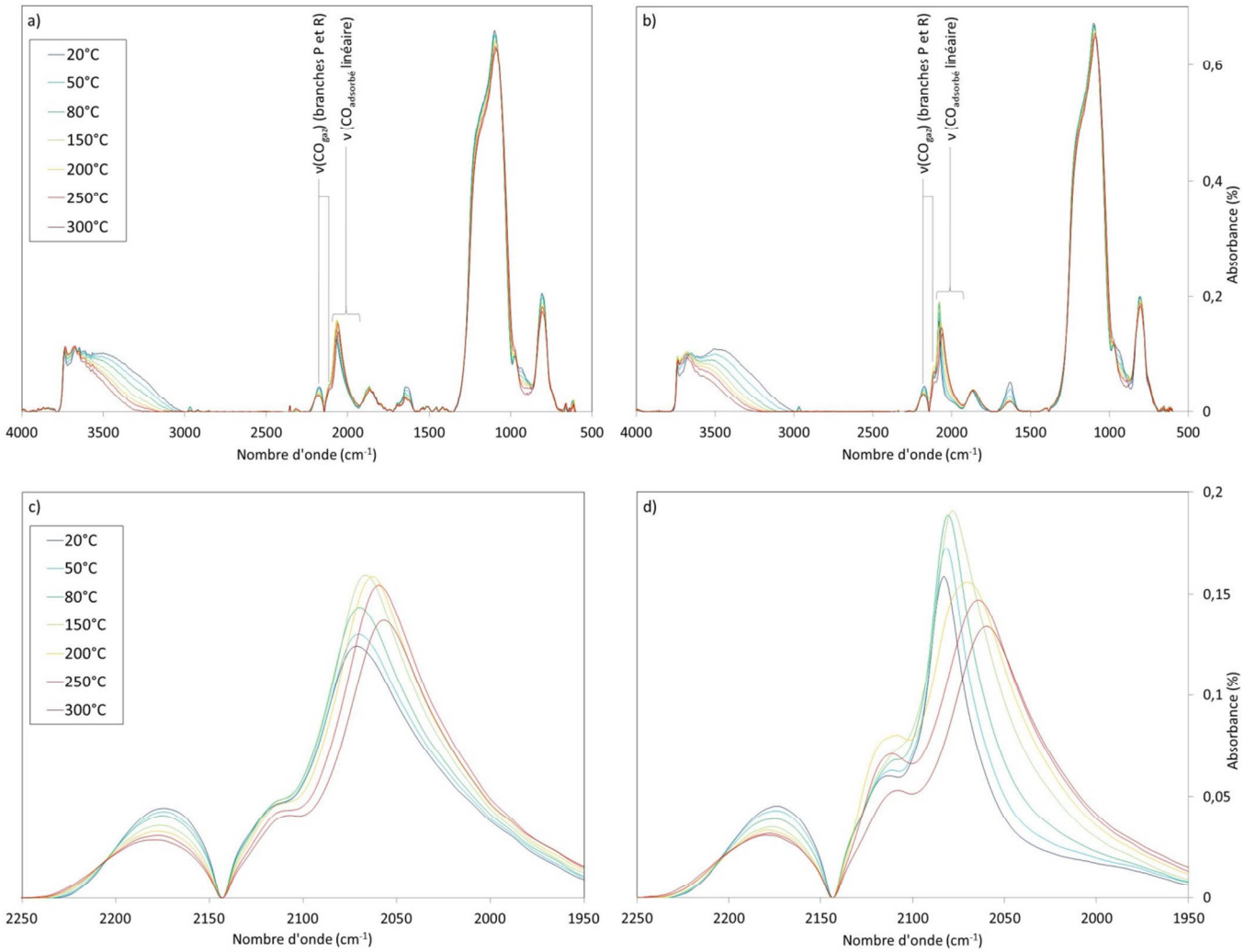


Figure 4.6 : Spectres IR superposés d'EuroPt-1 a) réduit et b) non réduit mesurés sous une atmosphère de CO à 4 % dans l'hélium, de 20 à 300°C, et c) et d) agrandissements entre 2250 et 1950 cm^{-1} respectifs.

On observe les bandes du support de silice, de l'eau et du dioxyde de carbone atmosphérique (voir chapitre 3). La double bande à 2115 et 2175 cm^{-1} est caractéristique du CO gazeux (branches P et R) à l'intérieur de la chambre. La bande vers 2075 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du CO adsorbé linéairement sur le platine (ν_{CO}) [*31*]. On n'observe pas de CO adsorbé de façon doublement ou triplement ponté (signatures à 1850 et 1720 cm^{-1} respectivement).

La signature du CO adsorbé linéairement sur le platine est une bande très large (figures 4.6 (c) et (d)). On peut donc penser qu'il s'agit de la somme de plusieurs bandes. C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode de traitement des spectres IR afin de mettre en évidence les bandes constitutives de la bande large du CO adsorbé sur le platine.

2.4. Traitement des spectres IR

L'adsorption du CO sur le platine est complexe et la détermination du nombre de bandes qui se chevauchent n'est pas triviale [*27*]. C'est pourquoi dans cette étude nous effectuons deux étapes successives pour déterminer à la fois la position et l'intensité des bandes d'adsorption du CO sur le platine. Le logiciel OPUS Spectroscopy Software Version 6 a été utilisé pour les deux étapes de l'analyse des spectres : (i) le déconvolution et (ii) la désommation.

2.4.1. Etape 1 : déconvolution par transformée de Fourier

La première étape de déconvolution spectrale utilise le programme de « déconvolution par transformée de Fourier » du logiciel [*32*]. Ce dernier augmente artificiellement la résolution des composantes d'une bande, ce qui augmente la résolution apparente du spectre. Mais cela n'améliore pas la résolution instrumentale, il faut donc utiliser des données expérimentales pour fixer les paramètres de déconvolution de ce programme, qui sont : la fonction de déconvolution (Gaussienne ou Lorentzienne), la largeur à mi-hauteur (FWHM) et le bruit du spectre.

Dans de nombreuses techniques de spectroscopie, la forme des bandes peut être modélisée par une fonction Lorentzienne [*33*]. James et al. [*34*] expliquent que malgré l'utilisation historique de ces fonctions pour déconvoluer par transformée de Fourier des spectres IR, une contribution de type Gaussienne peut s'avérer utile, mais que cela peut conduire à des effets indésirables. Par exemple, ils observent l'apparition de distorsions comme la diminution de l'intensité de la bande principale avec l'augmentation du caractère de Gaussienne de la fonction de déconvolution. Dans cette méthode nous utilisons donc une fonction de déconvolution à caractère purement Lorentzien. La largeur à mi-hauteur est fixée à partir de données expérimentales. Une bande d'adsorption très fine est observée sur un spectre IR d'EuroPt-1 non réduit mesuré sous un mélange CO et O_2 (1,5 et 5 % dans l'hélium) à température ambiante. C'est la bande la plus fine que nous ayons observée, elle présente une largeur à mi-hauteur de 15,4 ± 0,3 cm^{-1}. Cette valeur est donc utilisée pour l'étape de déconvolution. Enfin, le paramètre du bruit dépend du manipulateur [*35*]. Nous avons décidé de travailler avec la valeur recommandée par le logiciel de 0,50 [*32*] car les résultats apparaissent cohérents.

Ce traitement de déconvolution augmente l'intensité initiale des bandes mais sans modifier leurs ratios. Cette première étape de « déconvolution par transformée de Fourier »

nous donne donc des informations uniquement sur le nombre et la position des bandes constitutives de la large bande initiale du CO adsorbé sur le platine.

La figure 4.7 présente les spectres IR pour EuroPt-1 réduit et non réduit ainsi que les spectres déconvolués correspondants, recentrés sur le domaine IR d'adsorption du CO.

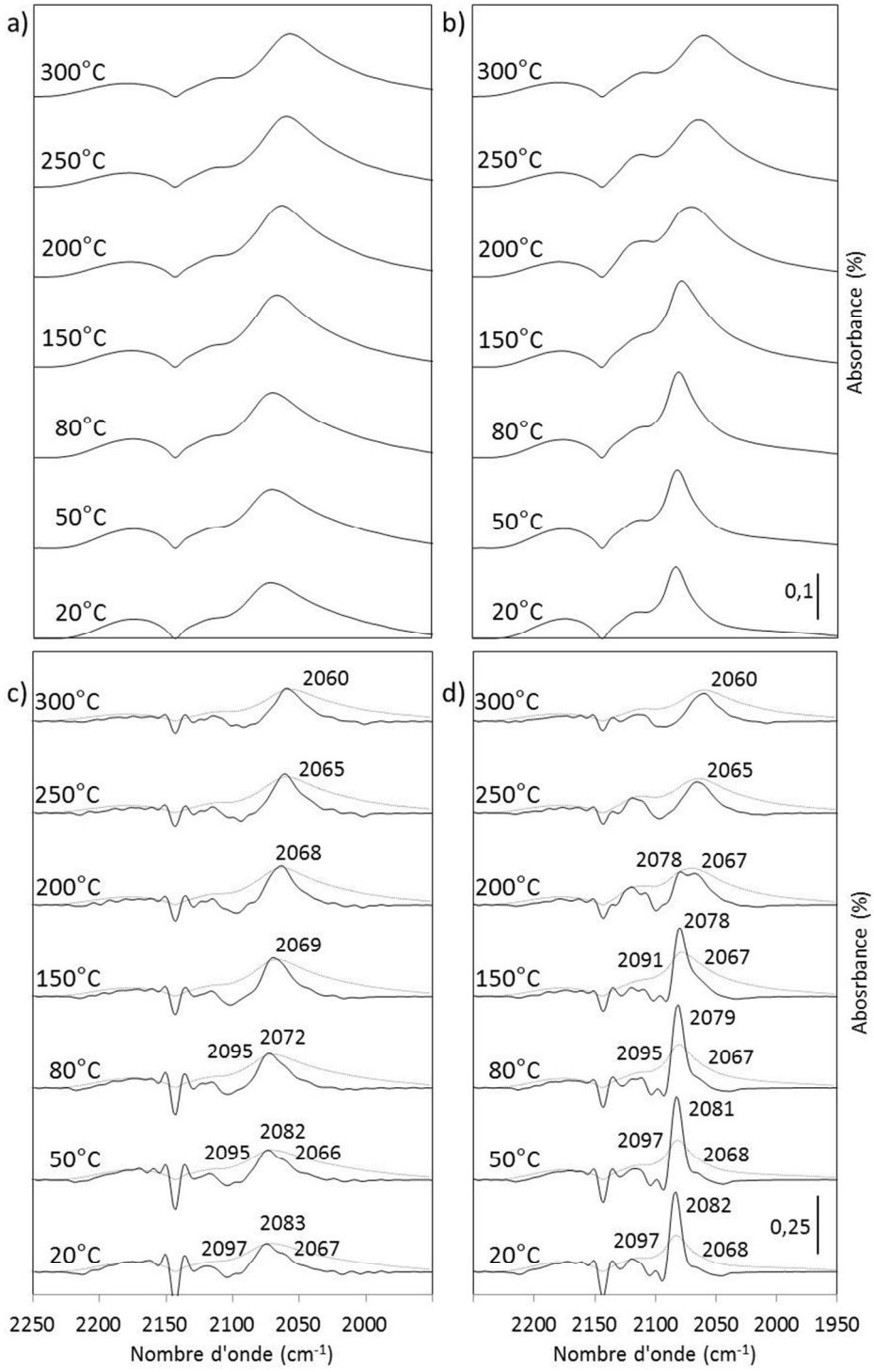


Figure 4.7 : Spectres IR recentrés sur la fenêtre d'adsorption du CO (1950-2250 cm^{-1}) mesurés entre 20 et 300°C sous une atmosphère de CO (4 % dans l'hélium) pour EuroPt-1 a) réduit et b) non réduit ; et déconvolution de ces mêmes spectres (EuroPt-1 c) réduit et d) non réduit) suivant la méthode de « déconvolution par transformée de Fourier ».

Une différence d'adsorption du CO est visible sur les figures 4.7 (a) et (b) entre les deux échantillons. En effet, sur EuroPt-1 réduit (figure 4.7 (a)) la bande d'adsorption du CO est large sur toute la gamme de température. Sur EuroPt-1 non réduit (figure 4.7 (b)), la bande fine à température ambiante s'élargit progressivement à partir de 80°C, pour finalement devenir une bande large similaire (en position et en absorbance) à celle d'EuroPt-1 réduit (figure 4.7 (a)) à 300°C. Cette différence s'explique par le fait qu'EuroPt-1 est oxydé à température ambiante (ratio Pt:O = 0,9) [*1-5*].

Les figures 4.7 (c) et (d) présentent ces spectres IR après la déconvolution par transformée de Fourier. Ce traitement met en évidence au moins trois bandes à température ambiante, et au moins une bande à 300°C, pour EuroPt-1 réduit (figure 4.7 (c)). A 20°C, trois bandes signent à 2097, 2083 et 2067 cm^{-1}, et à 300°C une bande signe à 2060 cm^{-1}. L'augmentation de température entraîne une diminution du nombre d'onde de ces bandes : de 2097 à 2095 cm^{-1} entre 20 et 80°C pour la première bande, et de 2083 à 2060 cm^{-1} entre 20 et 300°C pour la seconde. La signature de la troisième bande est moins précise que les deux premières, elle semble contenue dans le pied de la deuxième bande à haute température.

Le phénomène est plus marqué pour EuroPt-1 non réduit (figure 4.7 (d)) avec trois bandes à température ambiante, et au moins une bande à 300°C. A 20°C, trois bandes signent à 2097, 2082 et 2068 cm^{-1}, et à 300°C une bande signe à 2060 cm^{-1}. De la même façon, l'augmentation de la température entraîne une diminution du nombre d'onde de ces bandes : de 2097 à 2078 cm^{-1} entre 20 et 200°C pour la première bande, et de 2082 à 2060 cm^{-1} entre 20 et 300°C pour la seconde. La signature de la troisième bande est moins précise que les deux premières, elle semble contenue dans le pied de la deuxième bande à haute température.

Après l'étape de déconvolution, la large bande d'adsorption du CO sur le platine peut être décomposée en trois bandes principales pour EuroPt-1 réduit et non réduit. Les positions de ces bandes sont similaires pour les deux échantillons, avec cependant un phénomène plus marque sur EuroPt-1 non réduit. Mais on retrouve le même état stabilisé à 300°C, ce qui implique que le mécanisme d'adsorption du CO est le même sur les deux échantillons.

Cette étape de déconvolution nous donne donc des résultats préliminaires sur l'adsorption du CO sur le platine. Ils sont résumés en trois points :

- L'adsorption du CO sur le platine est composée de trois bandes principales.
- Elles sont positionnées vers 2095, 2082 et 2066 cm^{-1}. Ces valeurs correspondent aux positions des bandes sur EuroPt-1 réduit à 50°C. Il y a donc peu d'effet de température.

- Un groupe de bandes semble se distinguer à partir de 200°C à faibles nombres d'onde (2054-2041 cm^{-1}), mais elles ne sont pas très bien définies.

Ces résultats sont utilisés pour la seconde étape de traitement des spectres : la désommation.

2.4.2. Etape 2 : désommation

Nous utilisons pour la deuxième étape de traitement des spectres IR le programme de « désommation » du logiciel [*32*], afin de distinguer de façon individuelle les composantes de la large bande d'adsorption du CO. Au préalable, un modèle doit être généré.

Le nombre et la position initiale des bandes sont définis d'après les résultats de la première étape (la déconvolution). Les caractéristiques des deux bandes du CO gazeux (à 2177 et 2111 cm^{-1}) sont calculées à partir d'un spectre de référence (sans adsorption de CO). Une ligne de base est automatiquement générée par le logiciel. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont fixées par des tests préliminaires, et sont cohérentes avec la valeur de 15,4 ± 0,3 cm^{-1} utilisée pendant l'étape de déconvolution. Le tableau 4.1 présente le modèle de désommation développé.

Tableau 4.1 : Programme développé pour la désommation (deuxième étape de traitement) des spectres IR du CO adsorbé sur le platine.

	Position (cm^{-1})	Absorbance (%)		FWHM(cm^{-1})		Fonction de désommation
	1946	0,19		0,21	*	Ligne de base
*	2006	0,07	*	16	*	Gaussienne
*	2015	0,01	*	16	*	Gaussienne
*	2016	0,04	*	16	*	Gaussienne
*	2024	0,08	*	16	*	Gaussienne
*	2026	0,01	*	16	*	Gaussienne
*	2035	0,06	*	16	*	Gaussienne
*	2041	0,05	*	16	*	Gaussienne
*	2045	0,01	*	16	*	Gaussienne
*	2054	0,17	*	16	*	Gaussienne
	2066	0,63	*	19	*	Gaussienne
	2082	1,40	*	13	*	Gaussienne
	2095	0,24	*	7	*	Gaussienne
*	2111	0,64	*	39	*	Gaussienne
*	2177	0,40	*	44	*	Gaussienne

La fenêtre de calcul est bornée entre 1950 et 2250 cm^{-1}. Certains paramètres (notés avec *) sont fixes, les autres sont optimisés durant le calcul. L'algorithme de Levenberg-Marquardt est utilisé ; il donne de meilleurs résultats que celui des moindres carrés locaux

malgré un temps de calcul plus long [*32*]. Nous utilisons une fonction purement Gaussienne pour cette étape, suite aux observations de Kappers et al. [*36*] sur des traitements de déconvolution et de désommation de spectres IR de CO adsorbé sur du platine (supporté sur une zéolithe K-LTL). Ils montrent que l'utilisation d'une fonction Lorentzienne ou Gaussienne ne modifie pas les résultats de déconvolution, mais qu'une fonction Gaussienne décrit mieux les bandes issues de la désommation des spectres.

La figure 4.8 présente les spectres IR d'EuroPt-1 réduit et non réduit après cette étape de désommation pour deux températures : la température ambiante et celle de fin de notre étude (300C°). Ces deux températures sont choisies afin d'expliquer la méthode mise au point.

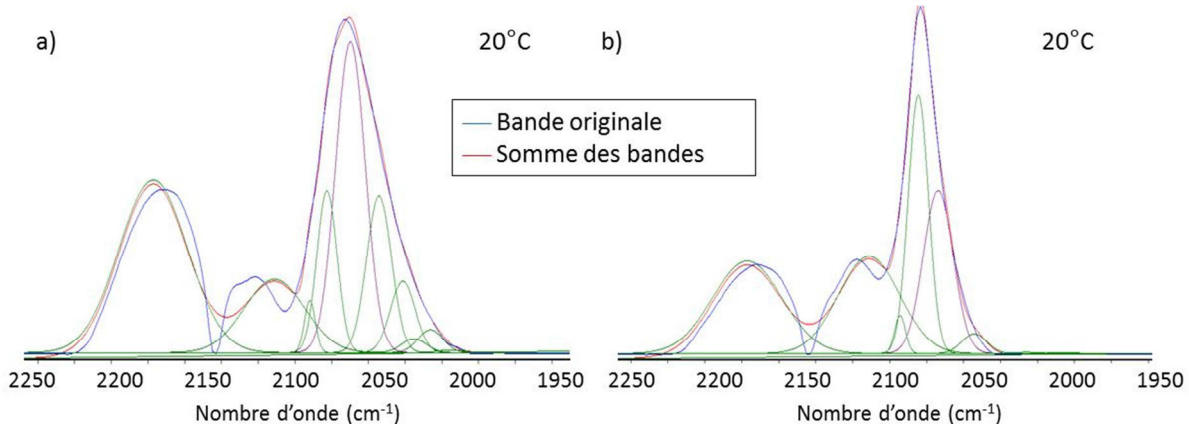


Figure 4.8 : Désommations des spectres IR d'EuroPt-1 a) réduit et b) non réduit à la température ambiante.

Plus de dix bandes apparaissent suite à la désommation sur la plage de température. On peut les classer en deux groupes : le premier groupe de bandes à 2177 et 2111 cm^{-1} correspond au CO gazeux, et les autres bandes entre 2100 et 2000 cm^{-1} au CO adsorbé de façon linéaire sur le platine. C'est ce second groupe de bandes que nous allons décrire en détail dans la suite.

Les résultats associés à la désommation pour EuroPt-1 réduit (figure 4.8 (a)) sont présentés dans la première partie du tableau 4.2. La bande avec le plus haut nombre d'onde a une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 7 cm^{-1}. Cette bande, appelée « Bande 1 », évolue de 2092 cm^{-1} à 20°C à 2083 cm^{-1} à 300°C. La deuxième (respectivement la troisième) bande avec une largeur à mi-hauteur de 13 (19) cm^{-1} évolue de 2082 (2070) cm^{-1} à 20°C à 2076 (2064) cm^{-1} à 300°C. Elles sont appelées « Bande 2 » et « Bande 3 ». Le dernier groupe de bandes entre 2054 et 2006 cm^{-1}, avec une largeur à mi-hauteur de 16 cm^{-1}, sont appelées « Bandes ».

Les résultats associés à la désommation pour EuroPt-1 non réduit (figure 4.8 (b)) sont présentés dans la deuxième partie du tableau 4.2. La bande avec le plus haut nombre d'onde a

une largeur à mi-hauteur de 7 cm^{-1}. Cette bande, appelée « Bande 1 », évolue de 2094 cm^{-1} à 20°C à 2082 cm^{-1} à 300°C. La deuxième (respectivement la troisième) bande avec une largeur à mi-hauteur de 13 (19) cm^{-1} évolue de 2084 (2073) cm^{-1} à 20°C à 2074 (2064) cm^{-1} à 300°C. Elles sont appelées « Bande 2 » et « Bande 3 ». Le dernier groupe de bandes entre 2054 et 2006 cm^{-1}, avec une largeur à mi-hauteur de 16 cm^{-1}, sont appelées « Bandes ».

Tableau 4.2 : Positions et intensités des bandes de désommation du CO adsorbé sur le platine pour EuroPt-1 réduit et non réduit. Deux températures sont présentées : la température ambiante et celle de fin de notre étude (300C°).

	Température	Position (cm^{-1})	Nom de la bande	Absorbance (%)	FWHM (cm^{-1})
EuroPt-1 réduit	20°C	* 2054-2006	Bandes	0,052	* 16
		2070	Bande 3	0,060	* 19
		2082	Bande 2	0,031	* 13
		2092	Bande 1	0,010	* 7
	300°C	* 2054-2006	Bandes	0,098	* 16
		2064	Bande 3	0,052	* 19
		2076	Bande 2	0,013	* 13
		2083	Bande 1	0,004	* 7
EuroPt-1 non réduit	20°C	* 2054-2006	Bandes	0,007	* 16
		2073	Bande 3	0,054	* 19
		2084	Bande 2	0,086	* 13
		2094	Bande 1	0,013	* 7
	300°C	* 2054-2006	Bandes	0,069	* 16
		2064	Bande 3	0,052	* 19
		2074	Bande 2	0,016	* 13
		2082	Bande 1	0,005	* 7

A température ambiante, l'ordre décroissant d'intensité des bandes est différent pour EuroPt-1 réduit (Bande 3 > Bandes > Bande 2 > Bande 1) et non réduit (Bande 2 > Bande 3 > Bande 1 > Bandes). Cet ordre est modifié à 300°C, et devient le même entre les deux échantillons : Bandes > Bande 3 > Bande 2 > Bande 1. Les intensités des bandes entre 2054 et 2006 cm^{-1} sont sommées afin d'obtenir l'intensité du groupe appelé « Bandes ».

Ainsi, après l'étape de désommation, on peut observer que le CO adsorbé sur le platine est caractérisé par trois bandes principales à 2096 (Bande 1), 2083 (Bande 2) et 2072 cm^{-1} (Bande 3), et d'un groupe de bandes entre 2054 et 2006 cm^{-1}. Ces résultats sont plus précis que ceux obtenus durant l'étape de déconvolution. On retrouve bien les trois bandes observées après la déconvolution. Les résultats des deux étapes de traitement des spectres IR (déconvolution et désommation) sont donc cohérents.

2.4.3. *Attribution des bandes IR à l'adsorption de CO sur les sites de la nanoparticule de platine*

Dans la littérature, de nombreuses études traitent de l'attribution de bandes IR d'adsorption du CO à des sites particuliers d'une nanoparticule de platine. Kappers et Van der Mass [*27*] ont corrélé dans leur étude la position de bandes IR de CO adsorbé sur du platine et le nombre de coordination des atomes de platine de quatre catalyseurs : le nombre d'onde de la bande augmente avec le nombre de coordination de l'atome de platine sur lequel le CO est adsorbé. Ils mettent en évidence deux bandes pour l'adsorption du CO sur EuroPt-1, à 2096 et 2084 cm^{-1}, qu'ils attribuent à l'adsorption du CO respectivement sur les plans (111) et (100) des nanoparticules de platine. Ils ne parviennent pas à déconvoluer le reste de la large bande d'adsorption du CO sur platine à cause du fort recouvrement des bandes, mais ils concluent que leur corrélation permet de caractériser des nanoparticules de platine supportées à l'échelle atomique. Dans une étude plus récente, les mêmes auteurs [*36*] utilisent une méthode d'analyse de spectres plus précise en deux étapes: déconvolution puis désommation. Ils obtiennent de nombreuses bandes qu'ils attribuent à l'adsorption de CO sur des atomes de platine avec différents nombres de coordination, mais sans expliciter les sites correspondants. Gracia utilise l'infrarouge à transformée de Fourier pour suivre la réaction d'oxydation du CO sur des catalyseurs de platine supporté. Dans une première étude [*28*], ils comparent des résultats expérimentaux et de modélisation. Ils définissent trois sites d'une nanoparticule de platine (face, arête et coin) et montrent que les ratios entre ces trois sites sont reliés à la taille de la nanoparticule. Leurs simulations Monte-Carlo sont confirmées par leurs résultats expérimentaux uniquement lorsque les ratios entre atomes de coins et d'arêtes par rapport aux faces sont élevés. Dans une deuxième étude [*367*], ils observent une augmentation du nombre d'onde de l'adsorption du CO quand le catalyseur est empoisonné par du souffre. Ils expliquent cela par l'empoisonnement spécifique des sites de coin et d'arête des nanoparticules de platine. Leclercq et al. [*38*] avaient déjà observé une telle spécificité de site sur des bimétalliques platine-molybdène. Récemment, Lundwall et al. [*39*] étudient l'adsorption du CO sur les terrasses et les marches de nanoparticules de platine en fonction de leur taille.

Nos résultats de désommation de l'adsorption du CO sur EuroPt-1 mettent en évidence trois bandes principales. D'après la description des nanoparticules de platine d'EuroPt-1 (partie 1.3), ces bandes doivent correspondre à l'adsorption du CO sur des sites particuliers d'un cuboctaèdre à 55 atomes de platine. Comme le nombre d'onde de la bande augmente avec le nombre de coordination de l'atome de platine sur lequel le CO est adsorbé [*27,36*],

nous avons attribué ces trois bandes à l'adsorption du CO sur les trois sites d'un cuboctaèdre à 55 atomes de platine : la Bande 1 est attribuée à l'adsorption sur une face, la Bande 2 sur une arête et la Bande 3 sur un coin. Cette conclusion est résumée sur la figure 4.9.

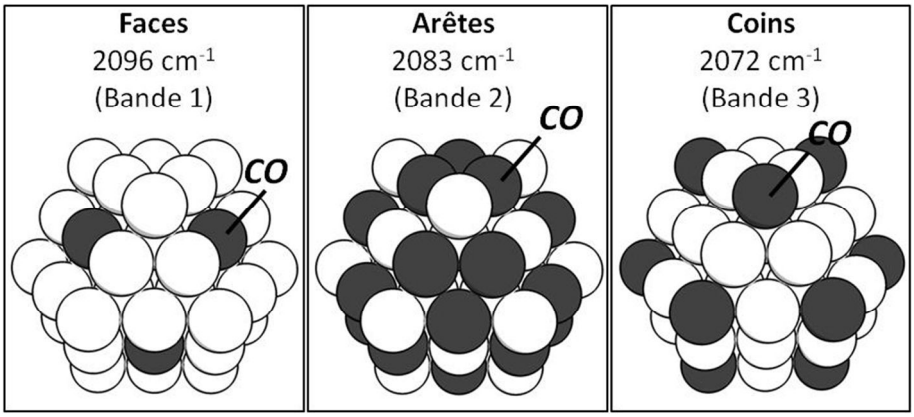


Figure 4.9 : Signature IR du CO adsorbé linéairement sur les trois sites (faces, arêtes et coins) d'un cuboctaèdre à 55 atomes de platine.

Nous nous intéressons à présent à l'explication du groupe de bandes appelé « Bandes ». Ce groupe de bande est situé à plus faible nombre d'onde (entre 2054 et 2006 cm^{-1}) que la Bande 3 qui est attribuée à l'adsorption de CO sur un atome de coin du cuboctaèdre. En suivant le raisonnement de Kappers et al. [*27,36*], il s'agirait de l'adsorption de CO sur un site ayant un nombre de coordination inférieur à celui des atomes de coins, donc inférieur à 6. Or dans la géométrie CFC du cuboctaèdre de platine ce type de site n'existe pas. L'origine de ce groupe de bandes entre 2054 et 2006 cm^{-1} ne peut être expliquée par les études classiques.

L'étude par DRIFTS d'EuroPt-1 nous a permis de développer une méthode de traitement des spectres IR pour l'étude de l'adsorption du CO sur les différents sites d'un cuboctaèdre à 55 atomes de platine. En effet, nous avons mis en évidence trois bandes principales qui correspondent à l'adsorption de CO sur un site de face, d'arête et de coin du cuboctaèdre. Cependant, les études trouvées dans la littérature ne permettent pas d'associer le groupe de bandes (2054 et 2006 cm^{-1}) à l'adsorption de CO sur un site particulier du cuboctaèdre. C'est pourquoi nous avons réalisé une étude de modélisation afin de tenter de comprendre l'origine de ces bandes.

3. Modélisation de l'adsorption du CO sur un cuboctaèdre de platine

3.1. Introduction : approche ab initio

L'approche ab initio [*40*] est une méthode de description des propriétés d'un matériau basée sur la mécanique quantique. L'état fondamental d'un système quantique constitué de N_n noyaux (situés en $\overrightarrow{R_n}$, de charge Z_n et de masse m_n) et de N_e électrons (situés en $\overrightarrow{r_i}$) en interaction coulombienne est déterminé par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_n(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_n}) = E_n\psi_n(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_n}) \tag{4.4}$$

où ψ_n est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n et n un nombre entier de quantification de l'énergie du système. H est l'opérateur Hamiltonien du système à N_n noyaux et N_e électrons et s'écrit :

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ee} + V_{en} \tag{4.5}$$

avec les termes d'énergie cinétique T_n des noyaux et T_e des électrons, et les termes d'interaction V_{nn} entre les noyaux, V_{ee} entre les électrons et V_{en} entre les électrons et les noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux. L'équation de Schrödinger est réduite au comportement des électrons du système, avec l'Hamiltonien électronique :

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{en} \tag{4.6}$$

La résolution de cet Hamiltonien est très complexe, notamment à cause du terme d'interaction entre les électrons (V_{ee}). L'utilisation d'approximations est donc nécessaire pour décrire le système.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) [*41*] est une approximation portant sur le calcul des densités électroniques $\rho(\vec{r})$. Les propriétés de l'état fondamental du système (énergie totale, positions d'équilibre…) sont alors décrites. Les bases de cette théorie ont été formulées par Hohenberg, Kohn et Sham. Le théorème de Hohenberg et Kohn [*42*] montre que l'énergie totale d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe quelconque est une fonctionnelle unique de la densité de gaz. On peut donc considérer le problème de DFT comme un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\overrightarrow{r_i})$. L'Hamiltonien (4.6) devient :

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\overrightarrow{r_i}) \tag{4.7}$$

Une fonctionnelle de la densité contenant les contributions cinétiques et coulombiennes de l'énergie peut s'écrire, de façon indépendante du potentiel extérieur, comme le minimum des fonctions d'onde antisymétrique $\varphi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \ldots, \overrightarrow{r_{N_e}}\right)$ qui donne la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [*43*] :

$$F[\rho(\vec{r})] = \min_{\varphi \to \rho} \langle \varphi | T_e + V_{ee} | \varphi \rangle \tag{4.8}$$

Les deux théorèmes de base de la DFT sont alors :

- l'énergie de l'état fondamental E[ρ] d'un système à plusieurs électrons en interaction placés dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$,

$$E[\rho] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\, d^3\vec{r} \tag{4.9}$$

- pour tout système multiélectronique, la fonctionnelle E[ρ] atteint son minimum selon les variations de $\rho(\vec{r})$ quand la densité atteint sa valeur exacte à l'état fondamental :

$$\min(E[\rho]) = E[\rho_0] \tag{4.10}$$

Le problème se réduit donc à la détermination de F[ρ]. L'approximation employée consiste à écrire l'équation suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{4.11}$$

où $T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction de densité électronique $\rho(\vec{r})$, $E_H[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'interaction classique de Coulomb (contribution de Hartree à l'énergie), et $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation qui décrit toutes les contributions quantiques qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree. Mais l'expression de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue.

Kohn et Sham proposent en 1965 [*44*] un postulat pour résoudre ce problème. Le système d'électrons en interaction est alors considéré comme un gaz d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. Il devient alors possible de calculer la densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système, avec les équations de Kohn et Sham :

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS}\varphi_i(\vec{r}) \tag{4.12}$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{4.13}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})| \tag{4.14}$$

Ces équations permettent de calculer les fonctions d'onde $\varphi_i(\vec{r})$ (avec un taux d'occupation f_i) et les valeurs propres correspondantes ε_i^{KS} monoélectroniques (dites de Kohn

et Sham). Elles vont reproduire la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système multiélectronique initial.

Le potentiel de Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ (équation 4.13) définit le potentiel extérieur dans lequel les électrons se déplacent. Il se décompose en une somme de potentiels :

- le potentiel cinétique $V_{ext}(\vec{r})$ d'un gaz d'électrons sans interaction,
- le potentiel de Hartree $V_H[\rho(\vec{r})]$, l'interaction coulombienne classique entre deux électrons,
- le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$, qui regroupe la différence entre le potentiel cinétique réel et le potentiel cinétique sans interaction, ainsi que les interactions électroniques.

Les potentiels de Hartree ($V_H[\rho(\vec{r})]$) et d'échange-corrélation ($V_{xc}[\rho(\vec{r})]$) dépendent de la densité électronique ($\rho(\vec{r})$), qui dépend des fonctions d'onde ($\varphi_i(\vec{r})$), qui elles-mêmes dépendent du potentiel de Kohn-Sham ($V_{eff}(\vec{r})$). La résolution des équations de Kohn-Sham se fait donc suivant un processus « auto-cohérent ». La figure 4.10 présente une boucle de calcul de ce processus itératif.

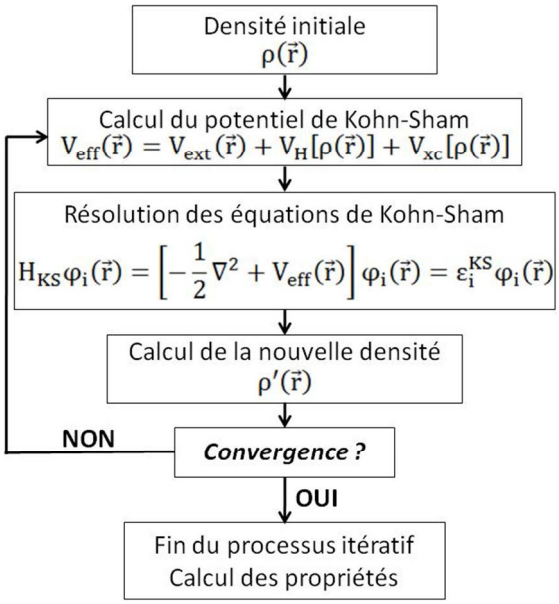


Figure 4.10 : Représentation schématique d'une boucle du processus itératif « auto-cohérent » de résolution des équations de Kohn-Sham.

Le modèle des pseudopotentiels d'ondes plane [*45*] est largement utilisé en DFT car il entraîne un gain de temps de calcul considérable. La plupart des propriétés physiques et chimiques d'un système dépendant de la distribution de ses électrons de valence, les électrons de cœur sont supposés « gelés ». Ainsi, un pseudopotentiel d'onde plane est ajusté sur le potentiel réel de sorte à ne considérer dans le calcul que les fonctions d'onde de valence.

Jusqu'à un certain rayon de coupure, les potentiels sont identiques pour tous les électrons. La figure 4.11 présente ce modèle. Cela diminue radicalement la complexité du système, mais ne suffit pas pour résoudre les équations de Kohn-Sham, notamment le terme d'échange-corrélation ($V_{xc}[\rho(\vec{r})]$).

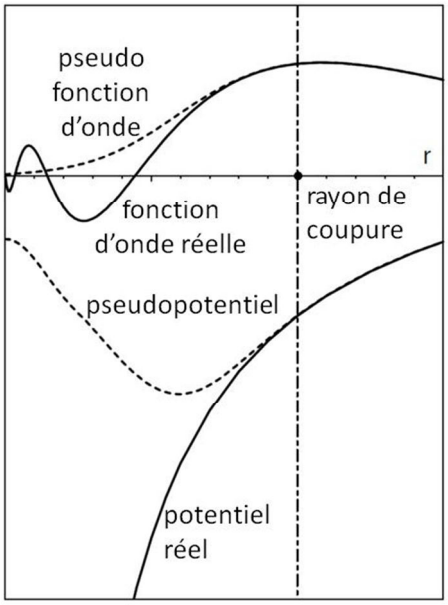


Figure 4.11 : Représentation schématique du potentiel réel (et fonction d'onde réelle associée), et du pseudopotentiel (et pseudo fonction d'onde associée) ajusté d'après le modèle des pseudopotentiels d'onde plane. Figure adaptée de [*45*].

Deux approximations principales ont été développées pour calculer ce terme d'échange-corrélation : l'Approximation Locale de la Densité (LDA) puis l'Approximation des Gradient Généralisée (GGA) [*41*]. La LDA considère que la densité électronique fluctue assez lentement à l'intérieur du système et elle est donc considérée uniforme localement. La GGA considère par contre qu'elle est inhomogène, et utilise donc le gradient de la densité, ce qui augmente la précision des calculs. Perdew et Wang [*46*] ont développé en 1991 une méthode de paramétrisation de la fonction d'échange-corrélation de GGA qui porte leur nom : « PW91 ». Cette méthode a depuis été optimisée [*47,48*]. Nous ne la détaillerons pas ici, mais notons qu'elle est reconnue comme étant adaptée à l'étude de systèmes moléculaires et solides et particulièrement des métaux [*49*].

Ainsi, dans nos calculs de DFT, nous avons utilisé l'approximation GGA avec la méthode PW91. Les calculs ont été réalisés avec le programme ASE (Atomic Simulation Environment), développé par CAMD (Center for Atomic-scale Material Design), qui apporte une base de données notamment sur les atomes utilisés dans cette étude. Le calculateur Jacapo

permet d'obtenir l'énergie potentielle des systèmes, en faisant appel aux données du programme ASE. Les programmes sont écrits en langage python.

3.2. Définition des systèmes avec leurs paramètres de calcul

3.2.1. Système sans CO

La première étape du travail consiste à définir le système et ses paramètres du calcul. Il faut garder à l'esprit que le temps de calcul augmente systématiquement avec l'augmentation des paramètres. La figure 4.12 présente le système composé d'un cuboctaèdre à 55 atomes de platine noté « Pt55 », avec le paramètre de maille (a), la taille de la cellule de calcul (C) et l'espace de vide minimal entre le centre d'un atome de platine et le bord de la cellule (l). L'objet étudié est systématiquement centré dans la cellule.

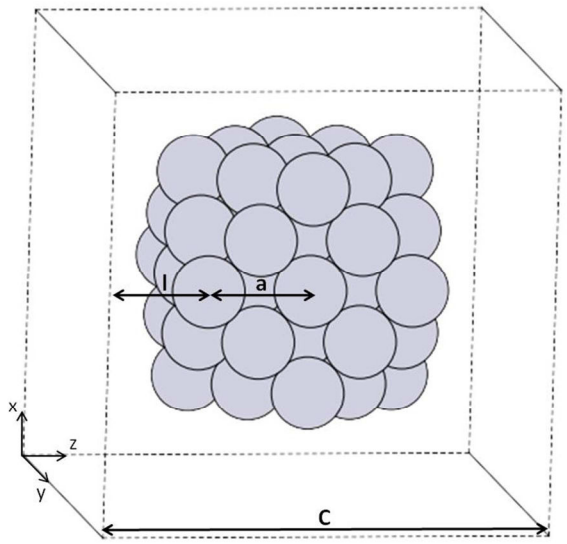


Figure 4.12 : Schéma du système « Pt55 » utilisé pour les calculs de DFT. Le paramètre de maille (a), la taille de la cellule de calcul (C) et l'espace de vide minimal entre le centre d'un atome de platine et le bord de la cellule (l) sont représentés.

Les paramètres suivants sont des paramètres clés des calculs de DFT :

- *le vecteur d'onde ($\vec{k}$)* : les calculs sont effectués dans le réseau réciproque, dont la maille élémentaire est définie par le vecteur d'onde $\vec{k}$. On définit le nombre de points k nécessaires pour paver la zone de Brillouin du réseau réciproque. Comme notre système est non périodique, nous avons utilisé $\vec{k} = (1,1,1)$ (point Γ).
- *la taille de la cellule (C)* : la cellule contenant le système défini par l'utilisateur est répétée périodiquement dans les trois directions de l'espace. Ainsi, sa taille doit être suffisante pour éviter les interactions entre cellules voisines.

- *le « plane wave cutoff » (PW)* : il s'agit du nombre d'ondes planes utilisées pour représenter les fonctions d'onde, décrit par l'énergie de coupure PW.

Pour déterminer la taille de la cellule et le PW, il faut augmenter leurs valeurs et vérifier la convergence de l'énergie. La figure 4.13 montre l'évolution de l'énergie potentielle (E) en fonction du PW ainsi que celle du paramètre de maille (a) en fonction de la taille de la cellule (C).

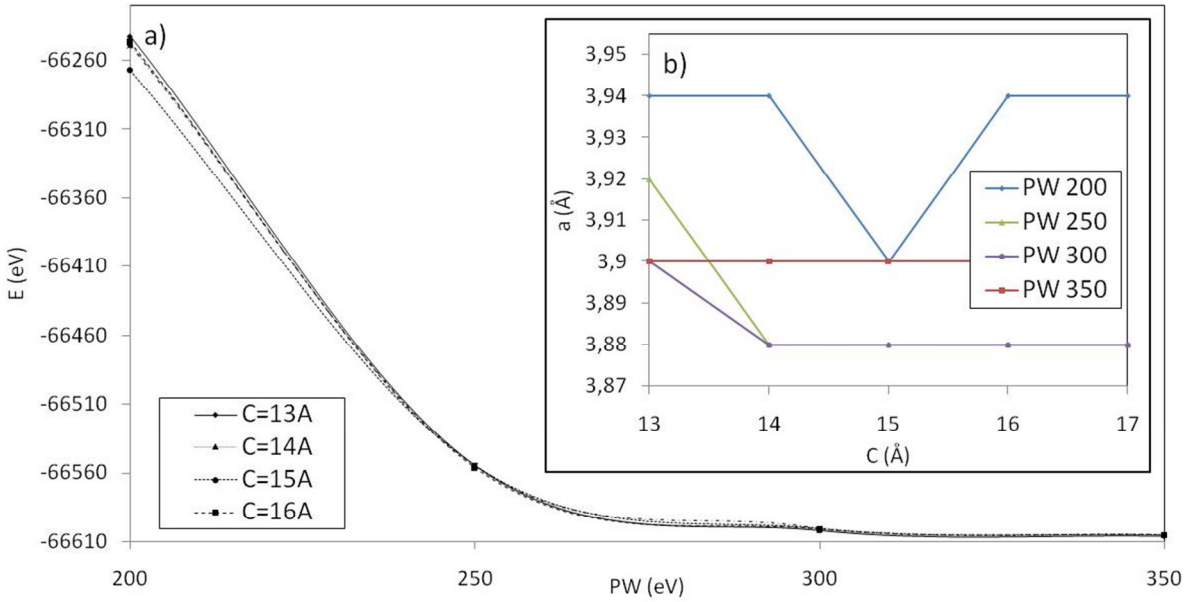


Figure 4.13 : Evolution a) de l'énergie potentielle (E) du système « Pt55 » en fonction du PW, pour des tailles de cellules (C) de 13 à 17 Å ; et b) du paramètre de maille (a) en fonction de la taille de la cellule (C) pour des PW de 200 à 350 eV.

On voit sur la figure 4.13 (a) que l'énergie du système converge à une valeur d'environ -66620 eV à partir de PW = 300 eV. Cette convergence est indépendante de la taille de la cellule. Nous utilisons donc PW = 300 eV pour la suite de nos calculs. L'énergie n'est que peu dépendante des tailles de cellules utilisées, cela signifie que la convergence est déjà atteinte pour une cellule de 13 Å. L'évolution du paramètre de maille « a » en fonction de la taille de la cellule pour PW = 300 eV (figure 4.13 (b)) montre une diminution de 0,2 Å entre 13 et 14 Å puis une stabilisation à 3,88 Å jusqu'à 17 Å. Nous considérons donc que le paramètre de maille « a » est optimisé à 3,88 Å à partir d'une cellule de 14 Å. Cette valeur du paramètre de maille est légèrement inférieure, mais néanmoins cohérente, avec celle déterminée expérimentalement par Orita et al. [*50*] de 3,92 Å.

Par la suite, tous les calculs sont donc réalisés avec les paramètres suivants :

- $\vec{k} = (1,1,1)$,
- PW = 300 eV,

- a = 3,88 Å.

Et le système « Pt55 » est défini avec une taille de cellule C = 14 Å.

D'après la figure 4.12, on peut écrire la relation suivante :

$$2a + 2l = C \tag{4.15}$$

et en déduire l'espace de vide minimal à respecter entre le centre d'un atome de platine et le bord de la cellule. Avec les valeurs optimisées (a = 3,88 Å et C = 14 Å), on trouve l = 3,12 Å. Le système est maintenant complètement décrit.

Dans la suite et dans un but d'allègement d'écriture, la distance entre « les centres de deux atomes » sera écrite comme la distance « entre deux atomes ».

3.2.2. Système avec CO

Dans un premier temps, nous avons calculé la distance entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène de la molécule de CO seule (système « CO seul »). Cette distance C-O n'est pas modifiée avec l'augmentation de la taille de la cellule de 5 à 17 Å, la valeur de convergence est donc atteinte et vaut d'=1,15 Å. Cette dernière est très proche de celle calculée par Orita et al. [*50*] de 1,14 Å, et est en adéquation avec la valeur expérimentale de 1,13 Å [*51*].

Nous définissons le système « Pt55 + 1CO » en ajoutant une molécule de CO sur un site du système « Pt55 » décrit dans la partie 3.2. La taille de cellule de calcul doit de ce fait être augmentée, mais de façon minimale afin de limiter le temps de calcul. Nous traitons uniquement le cas d'une adsorption linéaire du CO sur les trois sites du cuboctaèdre définis dans la partie 2 : un atome de face, d'arête et de coin. L'axe de la molécule de CO est défini par l'atome de platine du centre du cuboctaèdre et celui du site d'adsorption. Le CO est donc équidistant des atomes de platine qui l'entourent.

Pour le cuboctaèdre à 55 atomes, l'adsorption sur un atome de face ne peut se faire que sur la face (100), la face (111) n'ayant pas d'atome propre. Ce site présente le plus petit espace de vide avec le bord de la cellule. Nous déterminons donc la taille minimale de la cellule de calcul à partir de l'adsorption d'une molécule de CO sur un atome de face (100). Pour cela, on rajoute à l'espace de vide « l » du système « Pt55 » (figure 4.12) la distance « d' » de la molécule de CO, mais également la distance entre l'atome de platine de la face (100) et l'atome de carbone, notée « d ». La figure 4.14 précise ces notations.

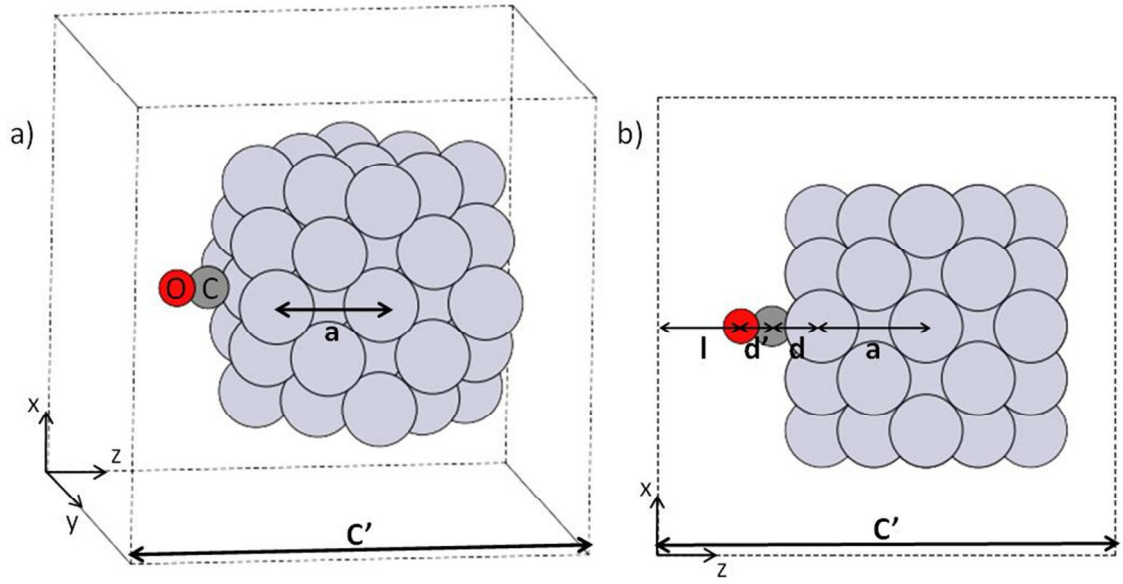


Figure 4.14 : a) Schéma dans l'espace et b) en coupe dans le plan (xz) du système « Pt55 + 1CO ». Le paramètre de maille (a), la taille de la cellule de calcul (C'), la distance entre l'atome de platine de la face (100) et l'atome de carbone (d), la distance entre les atomes de carbone et d'oxygène (d') et l'espace de vide entre le système et le bord de la cellule (l) sont représentés.

La relation suivante peut être écrite d'après la figure 4.14 (b) :

$$2a + 2l + d + d' = C' \tag{4.16}$$

Le paramètre de maille « a » et l'espace de vide minimal « l » sont connus, ils ont été calculés dans la partie 3.2 et valent respectivement 3,88 et 3,12 Å. La distance « d' » a également été calculée et vaut 1,15 Å. Curulla et al. [*52*] ont calculé par DFT la distance C-O lorsque la molécule est adsorbée linéairement sur les faces (111), (110) et (100) d'agrégats de platine de 4 à 29 atomes. Cette distance varie très peu (de 1,152 à 1,158 Å), c'est pourquoi nous considérons dans notre étude que la distance « d' » est fixe et vaut 1,15 Å. Par contre, la valeur de « d » est inconnue.

L'énergie potentielle d'un système composé d'une molécule gazeuse adsorbée sur un solide varie avec la distance de cette molécule et du solide [*53*]. Cette évolution est représentée par le diagramme de Lennard-Jones sur la figure 4.15. Le phénomène de chimisorption a lieu quand la molécule gazeuse est assez proche de la surface pour qu'un transfert d'électrons avec le substrat soit possible. Cela entraîne la création d'un état stabilisé correspondant à un minimum d'énergie dans un puits de potentiel (figure 4.15).

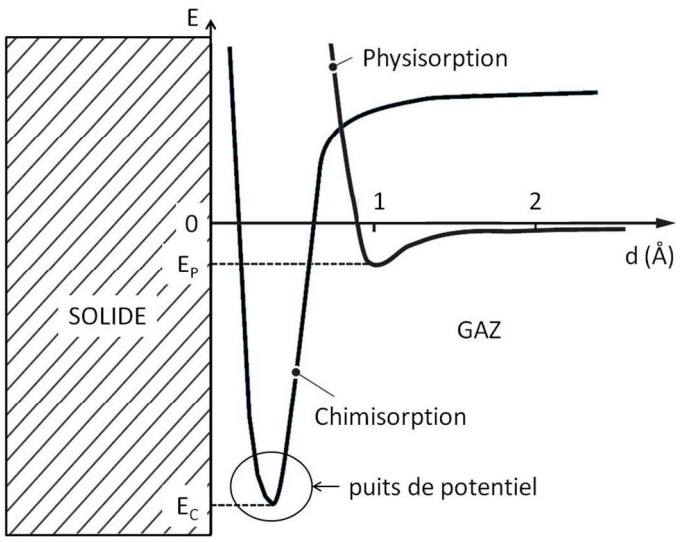


Figure 4.15 : Diagramme de Lennard-Jones ; courbes de chimisorption et de physisorption représentant l'évolution de l'énergie potentielle d'un système composé d'une molécule gazeuse adsorbée sur une surface solide. Figure adaptée de [*53*].

Tous nos calculs sont réalisés en faisant varier la distance « d » (entre la molécule de CO et l'atome de platine sur lequel elle s'adsorbe) de telle sorte à visualiser le puits de potentiel de Lennard-Jones. Le résultat du calcul nous donne finalement le couple : énergie potentielle minimale du système - distance Pt-CO, noté (E, d).

La distance « d » du système « Pt55 + 1CO » est calculée en fonction de la taille de la cellule. Elle diminue de 1,95 à 1,85 Å pour une augmentation de cellule de 14 à 16 Å, puis réaugmente à 1,90 Å pour une cellule de 17 Å. Elle est donc comprise entre d_{min} = 1,85 Å et d_{max} = 1,95 Å. La relation (4.16) donne : C'_{min} = 17,00 Å et C'_{max} = 17,10 Å. Le système « Pt55 + 1CO » est donc défini avec une taille de cellule C' = 17 Å.

3.3. Adsorption du CO sur un cuboctaèdre de platine

3.3.1. Adsorption d'une molécule de CO sur les différents sites

Nous nous intéressons au cas de l'adsorption linéaire d'une molécule de CO sur un atome de face, d'arrête ou de coin du cuboctaèdre à 55 atomes de platine. Les calculs sont réalisés avec le système « Pt55 + 1CO » décrit dans le partie 3.3. La figure 4.16 présente les résultats des calculs.

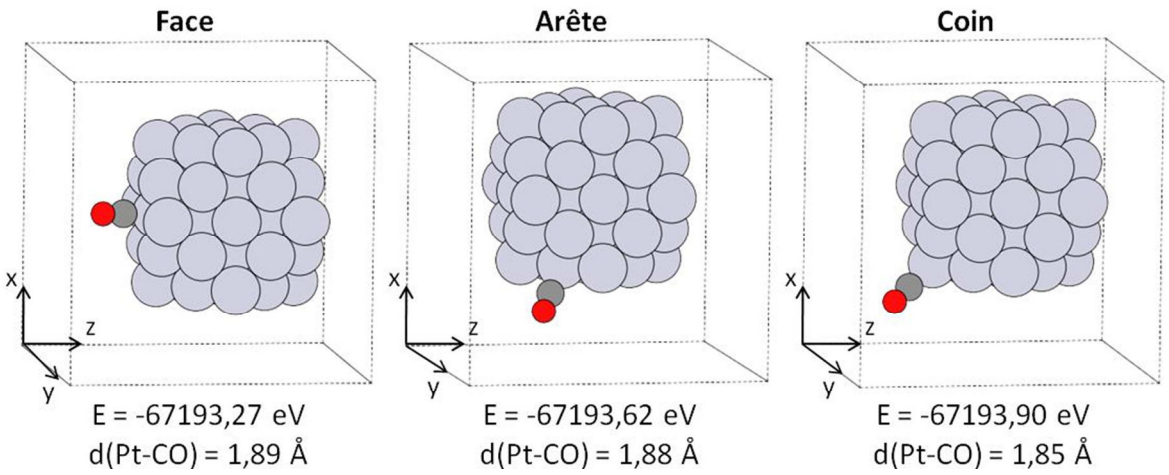


Figure 4.16 : Calculs DFT pour le système « Pt55 + 1CO », avec la molécule de CO adsorbée sur un atome de face, d'arête et de coin du cuboctaèdre. Les couples (E, d) sont précisés.

On obtient les couples (E, d) pour l'adsorption de CO sur une face (E_{face} = -67193,27 eV, d_{face} = 1,89 Å), une arête ($E_{arête}$ = -67193,62 eV, $d_{arête}$ = 1,88 Å), et un coin (E_{coin} = -67193,90 eV, d_{coin} = 1,85 Å). L'énergie du système et la distance Pt-CO diminuent dans l'ordre face, arête puis coin. Le système est donc le plus stabilisé avec une molécule de CO adsorbée sur un site de coin.

Nous nous intéressons plus particulièrement à ce cas de figure, le système est noté « Pt55 + $1CO_{coin}$ ». Jusqu'à présent la molécule de CO a été positionnée de façon équidistante des atomes de platine qui l'entourent, selon l'axe reliant l'atome du centre du cuboctaèdre avec celui du coin (noté Pt_{coin}). Notons C_{init} (pour initiale) la position de l'atome de carbone dans cette configuration. Nous avons modifié cet axe. Soit C_f la position finale de l'atome de carbone de CO. On définit ainsi l'angle $\left(\overrightarrow{Pt_{coin}C_{init}}, \overrightarrow{Pt_{coin}C_f}\right)$, et on calcule l'énergie du système en augmentant sa valeur. La figure 4.20 présente les résultats obtenus.

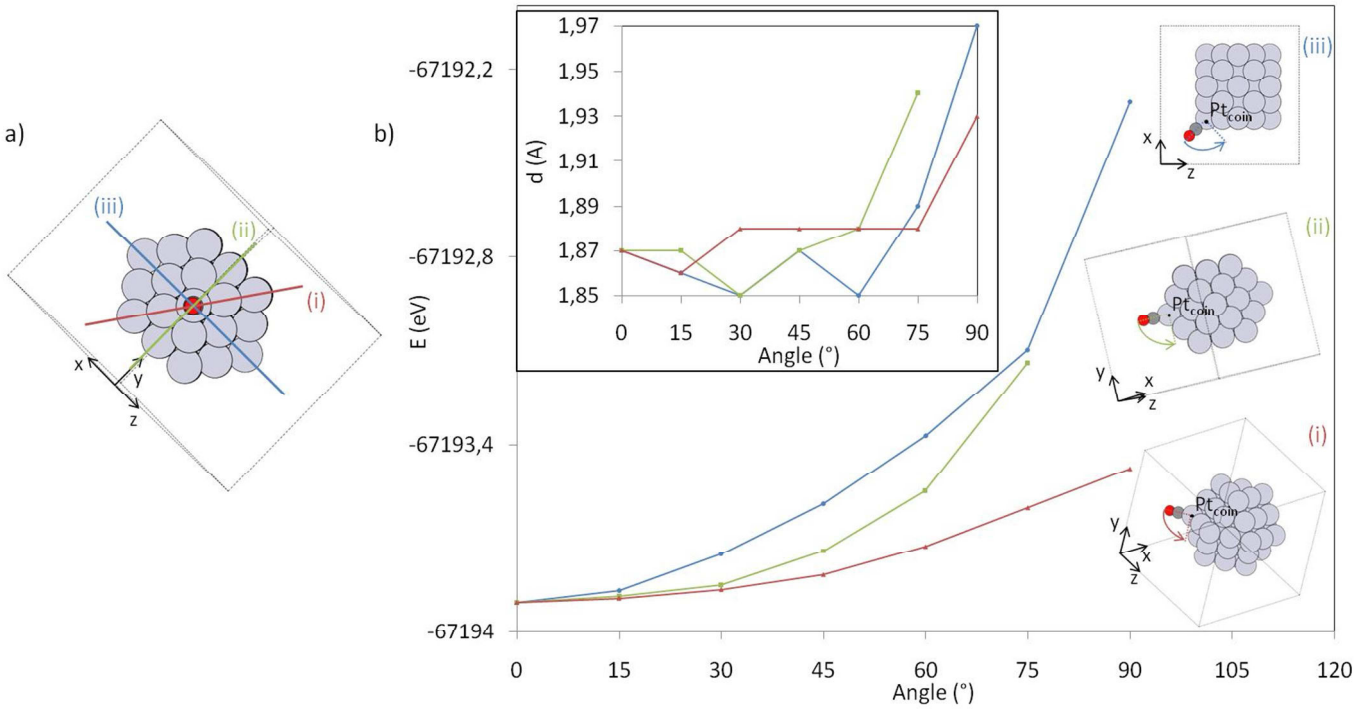


Figure 4.17 : a) Vue du système « Pt55 + 1CO_{coin} » selon l'axe de la molécule de CO, et b) calcul DFT du couple (E, d) avec la variation de l'angle $\left(\overrightarrow{Pt_{coin}C_{init}}, \overrightarrow{Pt_{coin}C_f}\right)$ selon trois plans : (i) celui passant par les atomes de coins et d'arêtes, et ceux passant par (ii) le centre des faces (111) et (iii) le centre des faces (100).

La figure 4.17 (a) précise les trois plans selon lesquels on peut faire varier l'angle $\left(\overrightarrow{Pt_{coin}C_{init}}, \overrightarrow{Pt_{coin}C_f}\right)$: (i) celui passant par les atomes de coins et d'arêtes, et ceux passant par (ii) le centre des faces (111) et (iii) le centre des faces (100). Sur la figure 4.17 (b), on voit que l'énergie du système avec le CO en position initiale est de -67193,90 eV, et cette valeur augmente régulièrement avec l'angle. Elle atteint -67193,48 et -67192,61 eV respectivement pour les plans (i) et (iii) à 90°, et -67193,14 eV pour le plan (ii) à 75°. Nous pouvons donc conclure que la position la plus stable pour une molécule de CO adsorbée sur un atome de coin est la position équidistante. C'est la position dans laquelle les orbitales du CO et du cuboctaèdre se recouvrent le plus, ce qui stabilise le système.

3.3.2. Multi-adsorption de molécules de CO sur un site de coin

Le système « Pt55 + 2CO_{coin} » est défini avec deux molécules de CO adsorbées sur le même atome de coin, avec l'une des molécules fixée dans la position équidistante. Les conditions sont les mêmes que celles du système « Pt55 + 1CO » de la partie 3.4.1, car on considère que le fait d'ajouter une molécule de CO ne nécessite pas une augmentation notable de la taille de la cellule. La distance « d » est identique pour toutes les molécules de CO du

système, et c'est un paramètre variable du calcul. La figure 4.18 présente les résultats pour le système « Pt55 + $2CO_{coin}$ ».

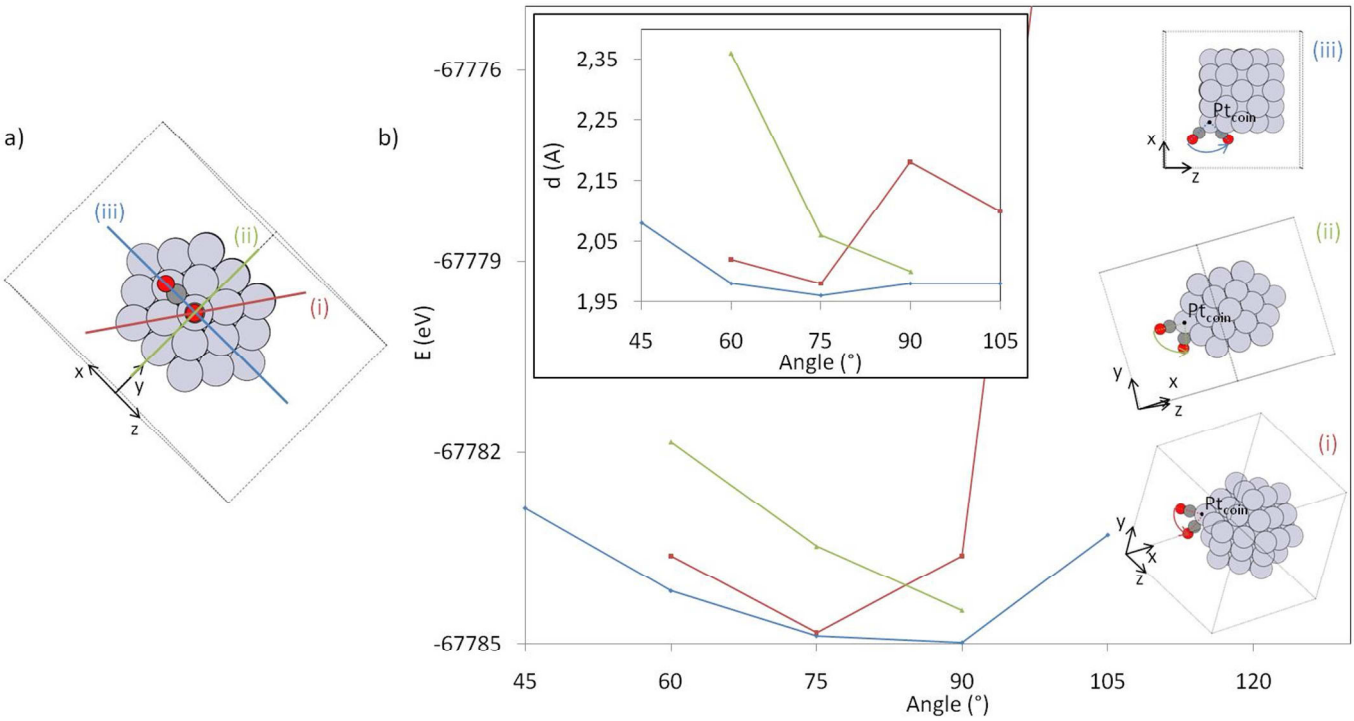


Figure 4.18 : a) Vue du système « Pt55 + $2CO_{coin}$ » selon l'axe de la molécule de CO équidistante, et b) calcul DFT du couple (E, d) avec la variation de l'angle $\left(\overrightarrow{Pt_{coin}C_{init}}, \overrightarrow{Pt_{coin}C_f}\right)$ selon trois plans : (i) celui passant par les atomes de coins et d'arêtes, et ceux passant par (ii) le centre des faces (111) et (iii) le centre des faces (100).

Le puits de potentiel est à 75° dans le plan (i) ($E_{(i)}$ = -67784,83 eV, $d_{(i)}$ = 1,98 Å) et à 90° dans le plan (iii) ($E_{(iii)}$ = -67784,98 eV, $d_{(iii)}$ = 1,98 Å). Le calcul de la position à 105° n'a pas abouti dans le plan (ii), on ne peut donc pas affirmer que la position de plus basse énergie à 90° ($E_{(ii)}$ = -67784,48 eV, $d_{(ii)}$ = 2,00 Å) soit le puits de potentiel. Ainsi, le système se stabilise en augmentant l'angle entre les deux molécules de CO. La différence d'angle observée pour les plans (i) et (iii) s'explique par l'encombrement stérique autours du deuxième CO selon ces deux plans. La figure 4.22 montre le détail des angles des systèmes « Pt55 + $2CO_{coin}$ » dans leur état stabilisé.

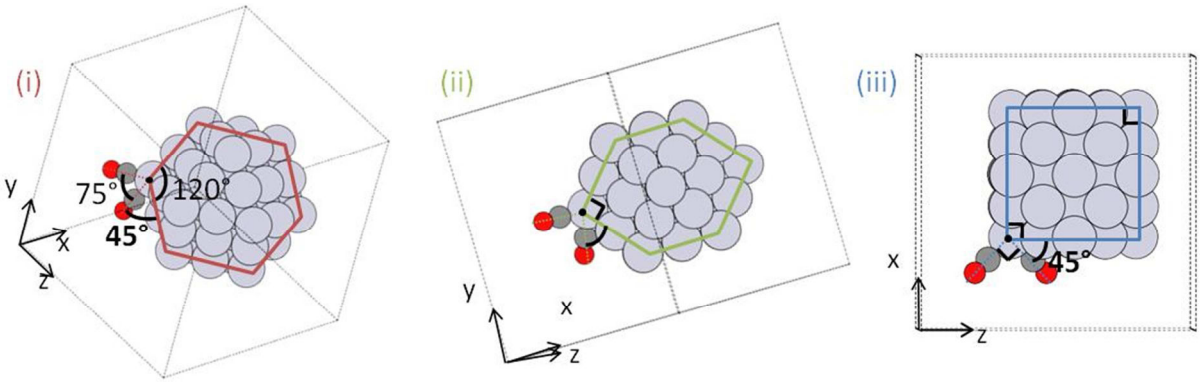


Figure 4.19 : Schéma du détail des angles pour les systèmes « Pt55 + $2CO_{coin}$ » dans leur état stabilisé, pour les trois plans : (i) celui passant par les atomes de coins et d'arêtes, et ceux passant par (ii) le centre des faces (111) et (iii) le centre des faces (100).

On remarque que la deuxième molécule de CO a plus d'espace lorsqu'elle s'adsorbe selon les plans (ii) et (iii) (135°) que selon le (i) (120°). D'après les angles des états stabilisés calculés sur la figure 4.19, on trouve que l'angle entre la deuxième molécule de CO et la surface de platine est de 45° pour les plans (i) et (iii). On peut donc supposer que cette distance reste la même pour le plan (ii), et on trouve un angle entre les deux molécules de CO de 90°. Cette valeur est en adéquation avec l'évolution de l'énergie de la figure 4.19. En effet, elle diminue de -67781,84 à -67784,48 eV au passage de l'angle de 60 à 90°. L'angle de 90° semble donc bien correspondre au puits de potentiel pour le plan (ii) ($E_{(ii)}$ = -67784,48 eV, $d_{(ii)}$ = 2,00 Å).

Ainsi, on peut conclure que la stabilité des systèmes « Pt55 + $2CO_{coin}$ » augmente lorsque la deuxième molécule de CO s'adsorbe sur le plan (ii), (i) puis (iii). Malgré le même espace libre de 135° pour l'adsorption de la deuxième molécule de CO pour les plans (ii) et (iii), le système est plus stabilisé lorsqu'elle s'adsorbe selon le plan (iii). Cela signifie que les orbitales moléculaires de la surface de platine environnante jouent un rôle majeur dans la stabilisation des molécules de CO. Ainsi, les orbitales moléculaires de la face (100) stabilisent plus l'adsorption (selon le plan (iii)) que celles de la face (111) (selon le plan (ii)). La multi-adsorption de molécules de CO sur un atome de coin du cuboctaèdre est donc très dépendante de l'environnement, avec un effet stabilisant quand la deuxième molécule de CO est à 45° par rapport à la surface de platine la plus proche.

L'extension de cette étude a été réalisée pour un système avec trois molécules de CO adsorbées sur le même atome de platine de coin, il est noté « Pt55 + $3CO_{coin}$ ». La troisième molécule de CO est le symétrique de la première par rapport à la position équidistante. Les résultats sont présentés sur la figure 4.20.

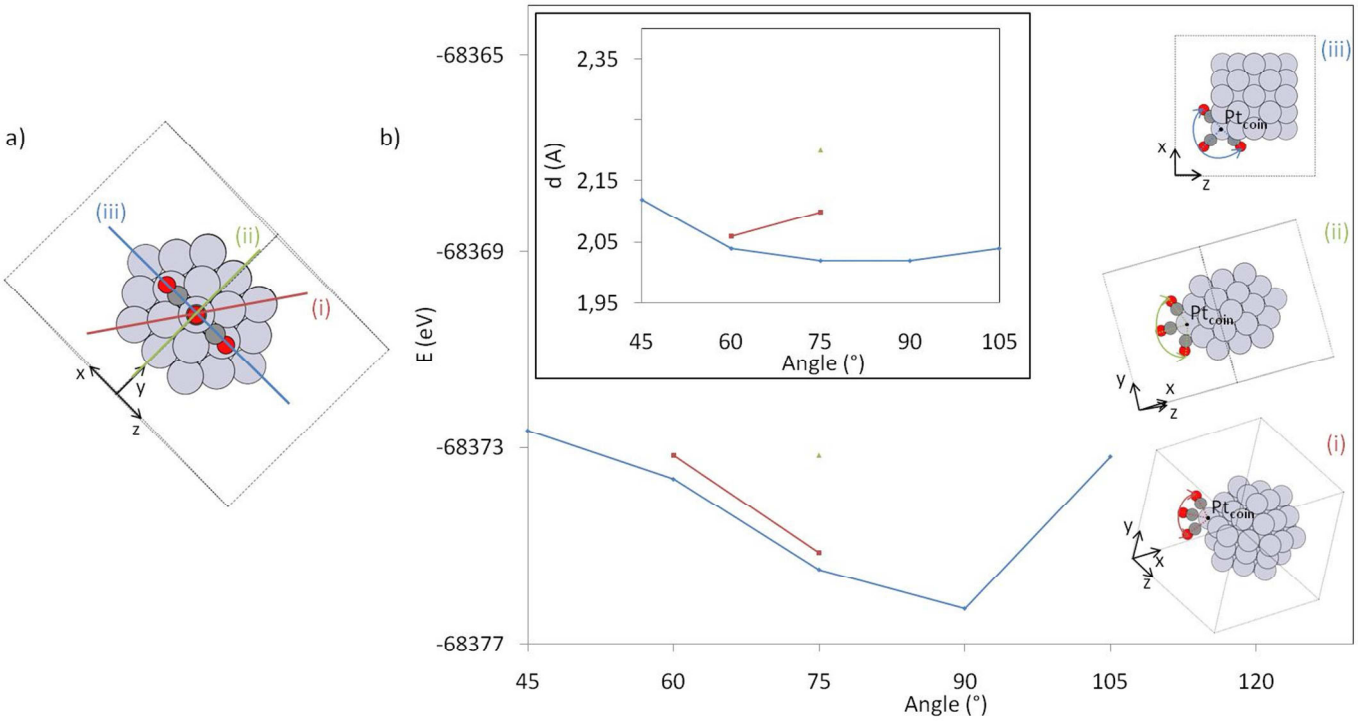


Figure 4.20 : a) Vue du système « Pt55 + $3CO_{coin}$ » selon l'axe de la molécule de CO équidistante, et b) calcul DFT du couple (E, d) avec la variation de l'angle $\left(\overrightarrow{Pt_{coin}C_{init}}, \overrightarrow{Pt_{coin}C_f}\right)$ selon trois plans : (i) celui passant par les atomes de coins et d'arêtes, et ceux passant par (ii) le centre des faces (111) et (iii) le centre des faces (100).

D'après la figure 4.20 (b), le puits de potentiel est à 90° dans le plan (iii) ($E_{(iii)}$ = -68376,29 eV, $d_{(iii)}$ = 2,02 Å). Avec ce système les limites de calcul sont atteintes ; le système est trop grand et les calculs n'aboutissent pas pour les plans (i) et (ii). On remarque cependant que l'ordre croissant de stabilité des systèmes reste le même que celui des systèmes « Pt55 + $2CO_{coin}$ », à savoir : plan (ii), (i) puis (iii). On peut donc s'attendre au même comportement que celui du système « Pt55 + $2CO_{coin}$ », avec des distances « d » qui augmentent avec le nombre de molécules de CO adsorbées sur le même atome de coin, à cause de l'encombrement stérique autour de l'atome de platine.

Nous avons mis en évidence l'importance de l'environnement des molécules de CO pour l'adsorption. Lors de la multi-adsorption sur un site de coin, les molécules de CO tendent à minimiser leurs interactions intermoléculaires en optimisant l'occupation de l'espace libre du site d'adsorption. Les tests de multi-adsorption sont limités par la taille des systèmes (dans les conditions de calcul disponibles au laboratoire), mais ce comportement peut être étendu à des systèmes plus grands comme le laissent entrevoir les résultats similaires obtenus pour deux et trois molécules de CO adsorbées sur le même site.

3.3.3. Energies de chimisorption du CO sur le platine

L'énergie de chimisorption d'une molécule de CO sur un atome de platine est calculée selon la formule suivante [*54,55*] :

$$E_{ads} = -\left(\frac{\mathrm{E_{Pt+nCO}}}{\mathrm{n}} - \frac{\mathrm{E_{Pt}}}{\mathrm{n}} - \mathrm{E_{CO}}\right) \tag{4.17}$$

où n est le nombre de molécules de CO adsorbées, $E_{Pt+\mathrm{n}CO}$ l'énergie du système avec le CO adsorbé « Pt55 + nCO », E_{Pt} l'énergie du système de platine seul « Pt55 », et E_{CO} l'énergie du système avec la molécule de CO seule « CO seul ». On calcule ainsi l'énergie de chimisorption d'une molécule de CO sur les différents sites d'un cuboctaèdre de platine (système « Pt55 + 1CO », n = 1). Elle augmente dans l'ordre : face ($E_{ads}^{face} = 1{,}66\ eV$), arête ($E_{ads}^{arête} = 2{,}01\ eV$) et coin ($E_{ads}^{coin} = 2{,}29\ eV$). Ces résultats sont confirmés par l'étude de Hammer [*56*] sur la modélisation des énergies d'adsorption du CO sur des surfaces planes, avec des marches, des coins et des surfaces reconstruites. L'ordre de grandeur des énergies de chimisorption est en adéquation avec celles calculées par Podkolzin et al. [*57*] et Orita et al. [*50*] pour l'adsorption de CO sur une surface de platine.

La formule (4.17) suppose que les énergies de chimisorption des n molécules de CO du système sont identiques et qu'une seule molécule est adsorbée par atome de platine [*55*]. Il est donc impossible de l'appliquer pour calculer l'énergie de chimisorption de plusieurs molécules de CO adsorbées sur le même atome de platine, dans les systèmes « Pt55 + $2CO_{coin}$ » et« Pt55 + $3CO_{coin}$ ». Notons cependant que l'équation (4.17) dépend du nombre de CO adsorbés (n), ainsi de nouveaux états avec des énergies différentes seront créés par la multi-adsorption de CO sur un atome de coin.

Cette étude de modélisation de l'adsorption du CO sur les différents sites d'un cuboctaèdre de platine a mis en évidence les différences de stabilités des systèmes, qui dépendent : du nombre de molécules de CO adsorbées par atome de platine, du site d'adsorption, de la géométrie de l'adsorption et également de l'environnement de platine du CO adsorbé. Les mécanismes de l'adsorption de CO sur un cuboctaèdre de platine sont complexes et génèrent une multitude de systèmes. Nous avons cependant constaté des comportements généraux :

- l'énergie de chimisorption du CO augmente des faces vers les arêtes et vers les coins du cuboctaèdre,

- la multi-adsorption de molécules de CO sur un atome de coin se fait à plus grande distance Pt-CO qu'une adsorption simple et entraîne la création de nombreux états possédant leurs propres énergies de chimisorption,
- les molécules de CO tendent à minimiser leurs interactions intermoléculaires lors de cette multi-adsorption, et elles créent des états stabilisés par les orbitales moléculaires des atomes de platine voisins du site d'adsorption,
- cette modélisation ne nous permet pas de conclure sur l'évolution relative des espèces en température.

4. Suivi par DRIFTS de l'évolution d'EuroPt-1 sous flux de CO : affinage de la méthode grâce à la modélisation

4.1. Attribution proposée des bandes IR de l'adsorption du CO sur les sites de la nanoparticule de platine

Dans la partie 2, les bandes IR ont été attribuées à l'adsorption de CO sur des sites particuliers d'une nanoparticule de platine d'EuroPt-1. La Bande 1 (2096 cm^{-1}) correspond à l'adsorption de CO sur les faces du cuboctaèdre, la Bande 2 (2083 cm^{-1}) à celle sur les arêtes et la Bande 3 (2072 cm^{-1}) à celle sur les coins. Nous avions alors été dans l'incapacité d'attribuer le groupe de bandes appelé « Bandes » (2006-2054 cm^{-1}) à la lecture de la littérature du platine.

Nous avons montré dans la partie 3 que l'énergie de chimisorption globale du CO adsorbé sur le platine augmente selon l'ordre suivant : adsorption simple sur une face, sur une arête et sur un coin. D'après les études de Kappers et al. [*27,36*] et Hammer et al. [*56*], on peut tirer la conclusion que le nombre d'onde de la bande IR de l'adsorption du CO sur le platine diminue avec l'augmentation de l'énergie de chimisorption correspondante. Ce résultat confirme donc l'attribution faite précédemment pour les Bandes 1, 2 et 3. Cependant, l'énergie de chimisorption n'a pu être calculée pour la multi-adsorption de CO sur un atome de coin. Mais la modélisation a montré que cette dernière entraîne la création de nombreux états avec des énergies de chimisorption légèrement différentes. La signature IR de la multi-adsorption correspond donc à plusieurs bandes très proches en position.

L'analogie de l'adsorption du CO sur des nanoparticules de platine avec les carbonyles de métaux est connue [*58*]. Ainsi, la multi-adsorption de CO sur un atome de coin peut être comparée à un carbonyle de platine du type Pt_nCO_{2n} [*59*]. L'étude IR de ces composés montre que la vibration asymétrique de deux CO non colinéaires par rapport à l'atome de platine

central entraîne la création d'une bande à plus faible nombre d'onde que la vibration symétrique. De plus, Eischens et Pliskin [*60*] ont proposé un modèle d'interaction afin d'expliquer l'élargissement important vers les bas nombres d'onde de la bande d'adsorption du CO sur du platine. Dans ce modèle, le platine partage moins d'électrons avec le CO, ce qui crée un dipôle entre l'oxygène (chargé positivement) et le platine (chargé négativement). Ce modèle d'interaction correspond à notre cas de multi-adsorption de CO sur un atome de platine de coin ; le nombre d'électrons participant à la liaison Pt-CO diminuant avec l'augmentation du nombre de CO adsorbés sur le même atome de platine. La signature IR correspondante est donc décalée vers les faibles nombres d'onde.

La littérature sur les sites multi-adsorbés en CO est rare et ancienne. On trouve peu de références sur les métaux. Cependant, Van Hardeveld et Hartog [*61*] et Ford [*62*] ont proposé l'existence d'une multi-adsorption de ce type sur des nanoparticules de nickel et de rhodium supportées. Nous proposons donc d'attribuer le groupe de bandes appelé « Bandes » à la multi-adsorption de CO sur un atome de platine de coin. Ces sites d'adsorption sont appelés « coins multiples ». La figure 4.21 présente l'attribution complète des bandes IR aux différents sites d'un cuboctaèdre à 55 atomes de platine.

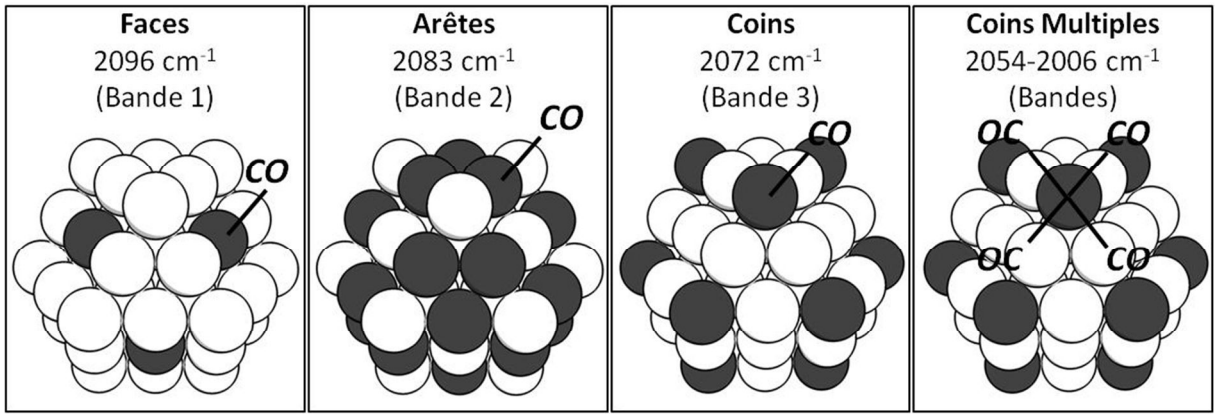


Figure 4.21 : Signature IR du CO adsorbé linéairement sur les différents sites (faces, arêtes, coins et coins multiples) d'un cuboctaèdre à 55 atomes de platine.

La signature IR d'un recouvrement total en CO est donnée comme une unique bande vers 2100 cm^{-1} [*27,36*]. Ceci est dû aux effets de couplage décrits par Browne et al. [*63-65*]. Sur EuroPt-1 et dans nos conditions d'expérimentation, il apparait que soit le recouvrement en CO des nanoparticules de platine reste partiel, soit que les CO tendent à minimiser leurs interactions intermoléculaires en s'éloignant au maximum les uns des autres et en minimisant les effets de couplage. Cela est favorable à notre étude qui permet de faire l'inventaire de l'adsorption du CO sur les différents sites des nanoparticules de platine en fonction de la température et de l'état du système.

4.2. Adsorption du CO sur les différentes sites de la nanoparticule de platine

De nombreuses équipes se sont intéressées à l'examen des adsorptions du CO sur les nanoparticules de platine, principalement par les méthodes en transmission ; citons par exemple les travaux de l'équipe de Bianchi qui montrent que l'adsorption du CO est important à basse température et peut servir de sonde pour mesurer la dispersion du Pt [*66 et publications citées de l'équipe]*. Grâce à l'attribution complète des bandes IR, l'adsorption du CO sur chaque site des nanoparticules de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) peut être suivie en posant deux hypothèses : l'intensité des bandes IR est proportionnelle à la quantité de CO adsorbée sur la surface et le coefficient d'extinction IR de l'adsorption du CO est indépendant de la température [*66*]. Ces hypothèses nous permettent de comparer les quantités de CO adsorbées sur les différents sites, mais en aucun cas de réaliser une analyse quantitative précise de l'adsorption du CO sur le platine [*67*]. L'adsorption du CO a été étudiée en fonction de trois paramètres : (1) le temps, (2) la pression partielle de CO et (3) la température. Pour cela, l'absorbance de la bande désommée de chaque site a été reportée en fonction du paramètre étudié. Pour le groupe de bandes, les absorbances de chaque bande ont été additionnées pour obtenir l'absorbance du CO adsorbé sur tous les sites coins multiples.

L'évolution de l'adsorption du CO dans le temps à une faible pression partielle de CO (0,5 %) est présentée sur la figure 4.22.

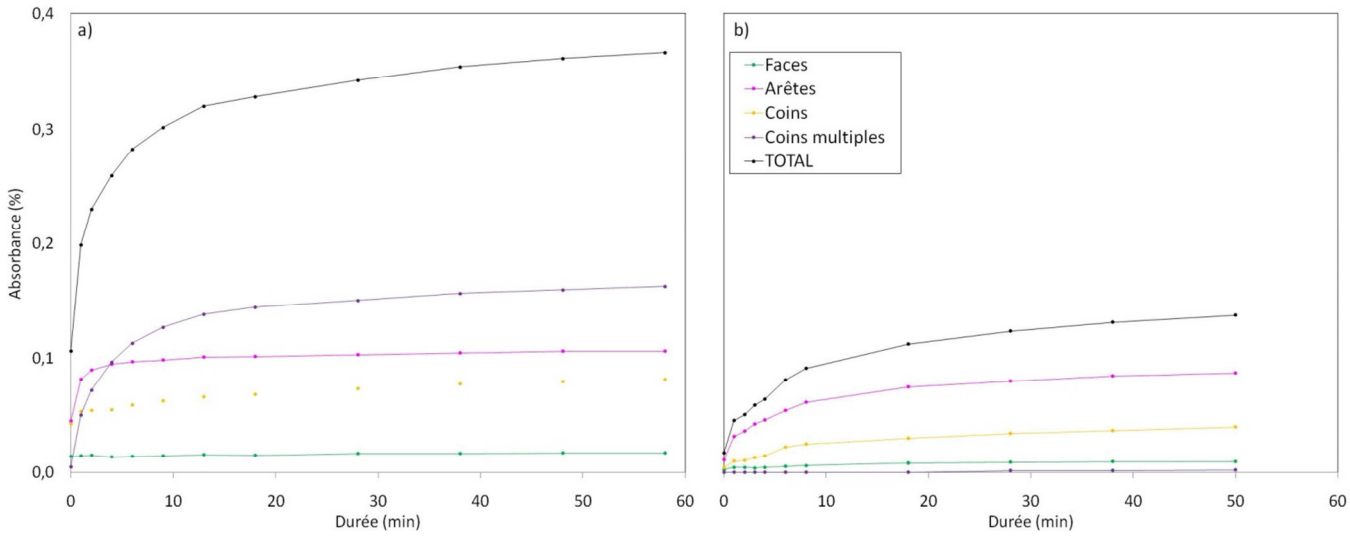


Figure 4.22 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites d'un cuboctaèdre de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesurée à température ambiante sous 0,5 % CO dans l'hélium, en fonction de la durée, pour EuroPt-1 a) réduit et b) non réduit.

Sur EuroPt-1 réduit (figure 4.22 (a)), le CO s'adsorbe sur tous les sites avec le temps, mais à des vitesses différentes. L'état final est atteint dans l'ordre suivant : sur les faces, les arêtes,

les coins et enfin les coins multiples. Sur EuroPt-1 non réduit (figure 4.22 (b)), l'adsorption est inférieure sur tous les sites. En effet, après 50 minutes, l'écart d'adsorption du CO entre EuroPt-1 réduit et non réduit est de 98 % sur les coins multiples, 50 % sur les coins, 18 % sur les arêtes et 47 % sur les faces. Nous avons augmenté la pression partielle de CO dans le but de combler cette différence. La figure 4.23 présente les résultats.

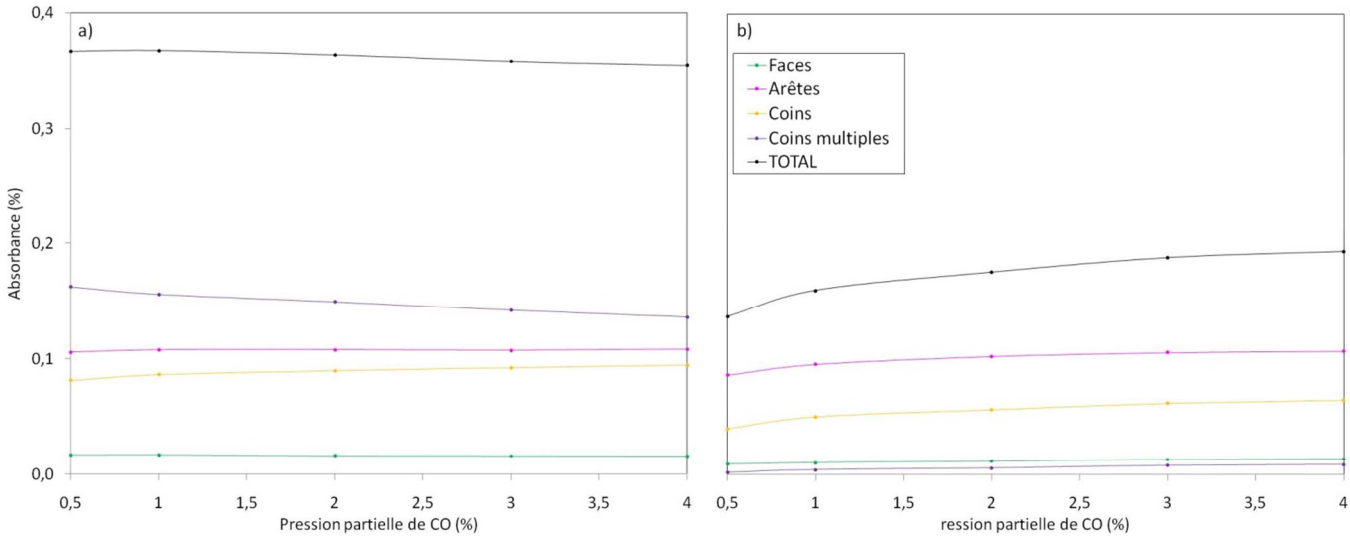


Figure 4.23 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites d'un cuboctaèdre de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesurée à température ambiante, en fonction de la pression partielle de CO, pour EuroPt-1 a) réduit et b) non réduit.

Augmenter la pression partielle de CO de 0,5 à 4 % n'entraîne pas de modification majeure de l'adsorption du CO par site. Sa multiplication par quatre entraîne une augmentation de 3 % de l'adsorption totale de CO sur EuroPt-1 réduit (figure 4.23 (a)) et de 30 % sur EuroPt-1 non réduit (figure 4.23 (b)). La différence majeure de l'adsorption sur EuroPt-1 réduit et non réduit est visible sur les coins et les coins multiples. En effet, à une pression partielle de 4 % CO, l'écart d'adsorption du CO entre EuroPt-1 réduit et non réduit reste élevé sur les coins (30 %) et les coins multiples (95 %). Par contre, il n'est plus que de 1 % sur les arêtes et 13 % sur les faces. L'écart n'a donc été comblé que sur les faces et les arêtes avec l'augmentation de la pression partielle de CO. Il reste très élevé pour les coins et les coins multiples.

Cette différence s'explique par le fait qu'EuroPt-1 est oxydé à température ambiante [*1-5*]. L'adsorption de CO sur la surface de platine est bloquée par l'oxygène (ratio Pt_S:O = 1:2 [*9*]). Cette observation a déjà été faite dans la partie 2, mais grâce à l'étude détaillée des sites d'adsorption nous pouvons préciser que le CO parvient assez facilement à remplacer l'oxygène adsorbé sur les faces et les arrêtes à une pression partielle de CO de 4 %, il y parvient moins sur les coins et pas du tout sur les coins multiples.

La figure 4.24 présente l'évolution de l'adsorption du CO avec l'augmentation de la température de la température ambiante à 300°C avec une rampe de 5°C/min. Afin d'observer l'adsorption du CO dans un état stabilisé, un palier de 5 minutes est effectué aux températures de 40, 50, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 220, 250, 280 et 300°C. De plus, l'adsorption du CO est laissée 40 minutes à température ambiante, afin d'observer encore une fois une adsorption stabilisée. Ces durées ont été choisies d'après l'étude en durée (figure 4.22).

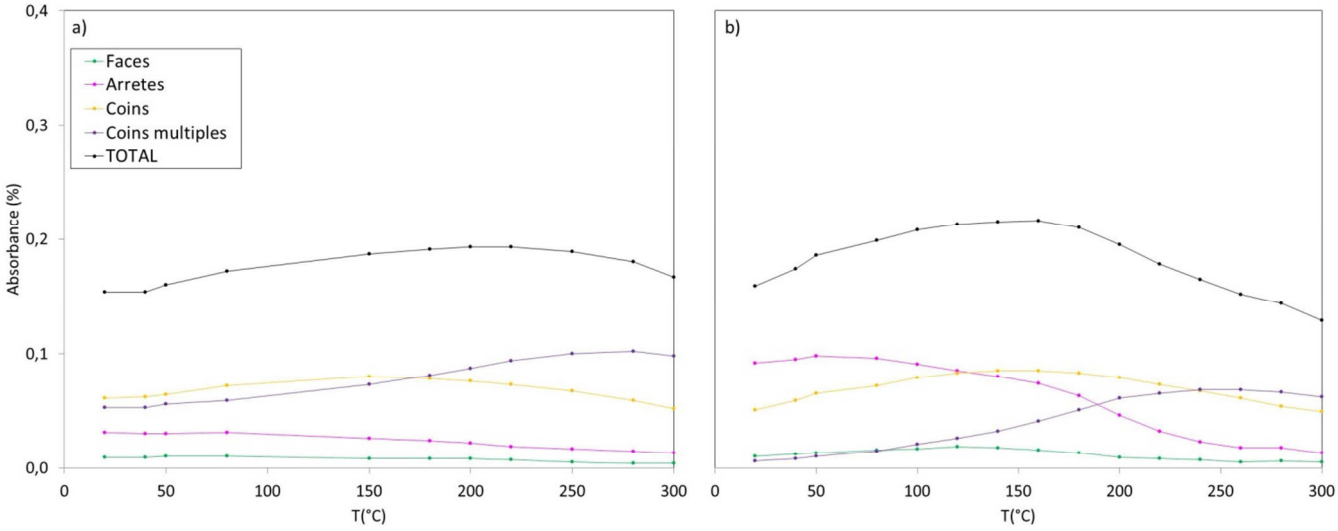


Figure 4.24 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites d'un cuboctaèdre de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesurée sous 4 % CO dans l'hélium, en fonction de la température (5°C/min) avec stabilisation (palier de 5 min à chaque point et stabilisation de 40 minutes à température ambiante), pour EuroPt-1 a) réduit et b) non réduit.

Le CO est adsorbé à 20°C sur EuroPt-1 réduit (figure 4.24 (a)). L'adsorption sur les faces et les arêtes est stable de 20 à 150°C, puis diminue jusqu'à 300°C. A cette température il n'y a pratiquement plus de CO adsorbé sur ces sites. L'adsorption sur les coins est relativement constante sur toute la plage de température, ce qui n'est pas le cas sur les coins multiples. L'adsorption sur ces derniers augmente sur la plage de température pour devenir l'adsorption majoritaire à 300°C.

La figure 4.24 (b) montre l'évolution de l'adsorption sur EuroPt-1 non réduit. L'allure de la répartition de l'adsorption du CO sur les différents sites est similaire, avec une différence au niveau des coins multiples et des arrêtes. L'adsorption sur les coins multiples est quasiment nulle à température ambiante, et augmente à partir de 80°C, pour devenir l'adsorption majoritaire à 300°C. A l'inverse, l'adsorption sur les arêtes à température ambiante est plus importante que sur EuroPt-1 réduit, puis elle diminue pour atteindre le même état à 300°C. L'état d'adsorption à 300°C est le même pour les deux échantillons, avec une adsorption de CO sur les coins et les coins multiples mais pas sur les faces et les arêtes.

Cette étude montre la compétition d'adsorption entre le CO et l'oxygène à faible température. Elle met également en évidence la désorption progressive de l'oxygène avec la température et l'adsorption de CO sur les sites devenus accessibles. La désorption est totale vers 80°C, température à partir de laquelle les deux échantillons présentent le même comportement. Ainsi, EuroPt-1 non réduit présente une adsorption réversible de l'oxygène en présence de CO. De plus, un effet de migration du CO adsorbé est observé ici. L'adsorption sur les faces et les arêtes diminue alors que celle sur les coins et les coins multiples augmente. Cela peut être expliqué par la migration du CO des faces et des arêtes vers les coins et les coins multiples avec la température.

Sur la figure 4.24, l'adsorption du CO suit une forme de cloche avec la température, quel que soit l'échantillon. Ce comportement a déjà été observé par Bourane et al. [*66*], ils expliquent ce phénomène avec l'évolution du coefficient de collage du CO avec la température. Fanson et al. [*68*] observent également un début de désorption du CO à partir de 200°C.

Grâce à la modélisation de l'adsorption du CO sur EuroPt-1, nous avons pu compléter l'attribution des bandes IR à l'adsorption de CO sur les sites de face, d'arête, de coin. Un nouveau site d'adsorption est proposé : les coins multiples [*69*]. La comparaison entre EuroPt-1 réduit et non réduit a mis en évidence un ordre d'adsorption du CO sur les sites : faces, arêtes, coins puis coins multiples. De plus, cette adsorption est compétitive avec l'oxygène pré-adsorbé sur la surface du platine. La variation de plusieurs paramètres a montré que les analyses devaient être effectuées avec des paliers de stabilisation réguliers.

4.3. Frittage des nanoparticules de platine d'EuroPt-1, suivi par adsorption du CO

Le phénomène de frittage des nanoparticules métalliques d'un catalyseur est d'une grande importance en catalyse hétérogène. En effet, seule la surface de la nanoparticule métallique est susceptible de travailler lors de la réaction catalytique, les atomes à l'intérieur étant inaccessibles aux gaz réactifs. Nous avons donc dans cette partie étudié le frittage des nanoparticules de platine d'EuroPt-1, en effectuant des traitements thermiques sous air à 500, 700 et 900°C pendant 4 heures ; ces échantillons calcinés sont respectivement notés « calc500°C », « calc700°C » et « calc900°C ». L'échantillon non calciné noté « NC » est celui étudié dans les parties 2 et 4, le traitement à 300°C sous air n'a aucune influence sur la distribution de taille des nanoparticules. Pour cet échantillon, certaines informations (figures

et analyses) pourront sembler redondantes, mais cela nous a semblé nécessaire de les réintroduire ici afin d'avoir une vision d'ensemble du phénomène de frittage.

4.3.1. Mécanismes de frittage

En 1995, Harris résume [*70*] les conclusions communes mises à jour pour le mécanisme de frittage de nanoparticules métalliques sur un support. C'est la plus récente revue à notre connaissance sur ce sujet, source de nombreux débats. Deux mécanismes sont ainsi à l'origine du frittage des nanoparticules de platine supportées : (i) la migration-coalescence et (ii) le transport inter-particulaire aussi appelé murissement d'Ostwald.

Le mécanisme (i) de migration-coalescence comprend deux étapes : la migration des particules sur le support puis la coalescence lors de la collision de deux d'entre elles. Ce processus peut être limité par l'une ou l'autre des étapes, mais dans les deux cas il nécessite une forte mobilité des particules sur le support, ce qui est très variable. Des modèles ont montré que les petites particules ont une grande mobilité alors que les grosses sont quasiment immobiles sur le support. Ce mécanisme de migration-coalescence entre donc en jeu pour des tailles de particules inférieures à 5 nm.

Le mécanisme (ii) de transport inter-particulaire (ou murissement d'Ostwald) favorise la croissance des grosses particules au détriment des plus petites. Trois modes de transfert de la matière sont connus : la diffusion des atomes de Pt et celle des molécules de PtO_2 sur le support, et le transport de PtO_2 en phase gazeuse. Il a été montré que le mode de diffusion des atomes de Pt sur le support n'était pas réaliste, contrairement à celle des molécules de PtO_2. Le transport de ces dernières peut ainsi se faire soit en phase gazeuse soit par migration d'espèces condensées sur le support, suite au détachement d'atomes de Pt des petites particules (formation de molécules de PtO_2 au contact avec le support) et à la condensation des espèces PtO_2 présentes en phase gazeuse. Ces phénomènes de transport sous-entendent donc une atmosphère oxydante. Les auteurs supposent qu'une fois que les molécules de PtO_2 sont au contact des grosses particules, elles se décomposent et grossissent l'agrégat métallique de platine, mais cette étape du mécanisme reste mal comprise.

Des études expérimentales mettent en évidence le passage du mécanisme de migration-coalescence (i) à celui du transport inter-particulaire (ii) en fonction des conditions de température. Ainsi, le mécanisme de migration-coalescence entraîne, à basse température et sur des petites particules hautement mobiles sur le support, la formation de plus grosses particules moins mobiles. En cas de coalescence optimisée par la géométrie de deux particules, ce mécanisme entraîne même la formation très rapide de grosses particules. Et à

des températures plus élevées le mécanisme de transport inter-particulaire devient prédominant, même si le mécanisme de migration-croissance est toujours considéré pour les petites particules.

4.3.2. Effet de la calcination sur la taille des nanoparticules

Les figures 4.25 à 4.28 présentent les images MET ainsi que la distribution de taille des nanoparticules correspondante pour les quatre échantillons d'EuroPt-1 en fonction du traitement thermique.

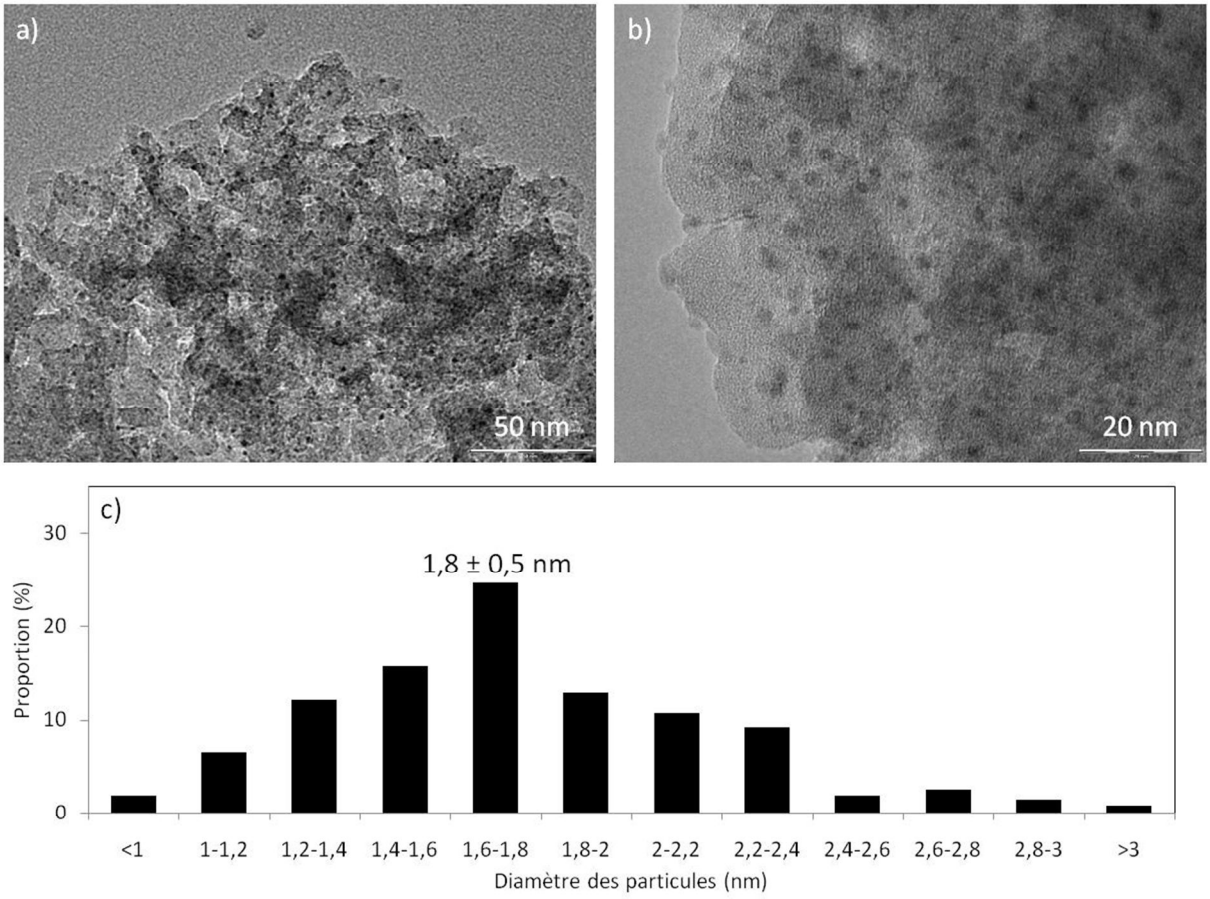


Figure 4.25 : a) et b) Images MET d'EuroPt-1 non calciné (« NC »), et c) distribution de taille des particules de platine (280 particules). La moyenne des tailles des particules est indiquée.

Les figures 4.25 (a) et (b) montrent une répartition homogène des nanoparticules de platine sur EuroPt-1 NC. Leur distribution de taille (figure 4.25 (c)) s'étend de 0,9 à 3,7 nm et est centrée à 1,8 ± 0,5 nm avec 75 % des nanoparticules de diamètre inférieur ou égal à 2,0 nm.

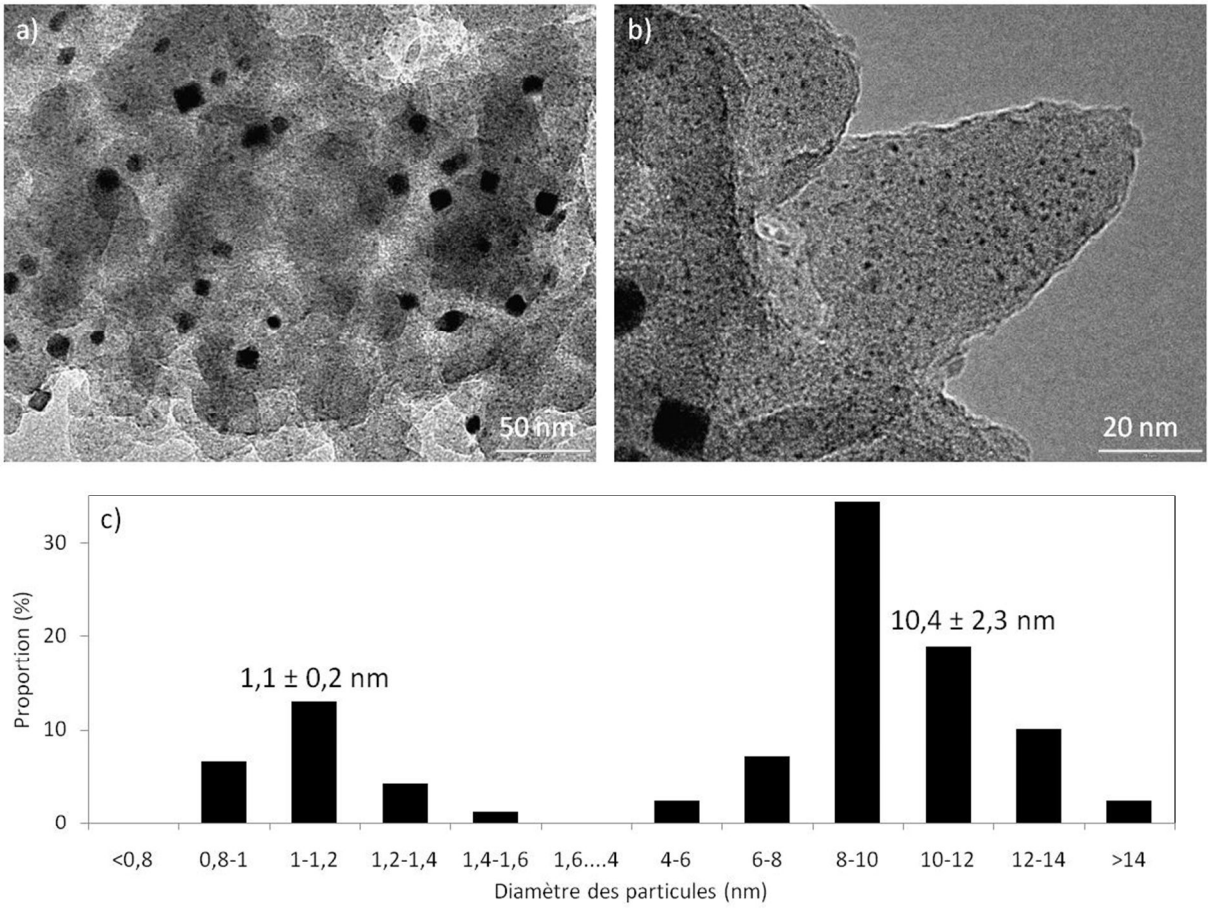


Figure 4.26 : a) et b) Images MET d'EuroPt-1 calciné sous air à 500°C pendant 4 heures (« calc500°C »), et c) distribution de taille des particules de platine (169 particules). La distribution est bimodale, donc une moyenne de taille des particules est calculée pour chaque mode.

Les figures 4.26 (a) et (b) montrent clairement une répartition bimodale des nanoparticules de platine sur EuroPt-1 calc500°C. Les grosses particules sont facettées, mais ne présentent pas de forme prédominante. La première (respectivement la seconde) distribution est centrée à 1,1 ± 0,2 nm (10,4 ± 2,3 nm) et s'étend de 0,8 à 1,6 nm (4 à 22 nm) (figure 4.26 (c)). Considérées en nombre, EuroPt-1 calc500°C contient 25 % de petites et 75 % de grosses particules.

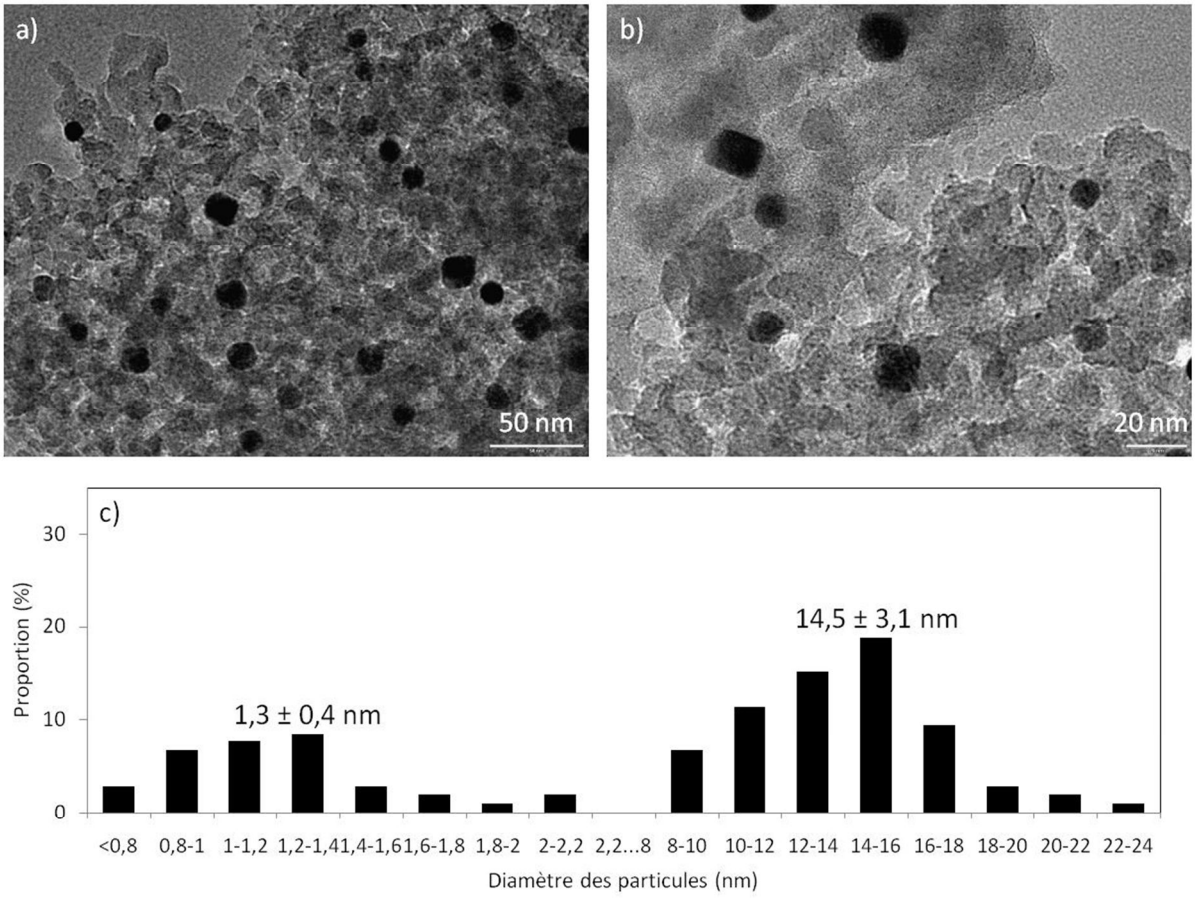


Figure 4.27 : a) et b) Images MET d'EuroPt-1 calciné sous air à 700°C pendant 4 heures (« calc700°C »), et c) distribution de taille des particules de platine (106 particules). La distribution est bimodale, donc une moyenne de taille des particules est calculée pour chaque mode.

Les figures 4.27 (a) et (b) montrent également une répartition bimodale des nanoparticules de platine sur EuroPt-1 calc700°C. Les grosses particules sont toujours facettées sans forme prédominante. La première (respectivement la seconde) distribution est centrée à 1,3 ± 0,4 nm (14,5 ± 3,1 nm) et s'étend de 0,7 à 2,2 nm (9,3 à 23 nm) (figure 4.27 (c)). Considérées en nombre, EuroPt-1 calc700°C contient 33 % de petites et 67 % de grosses particules.

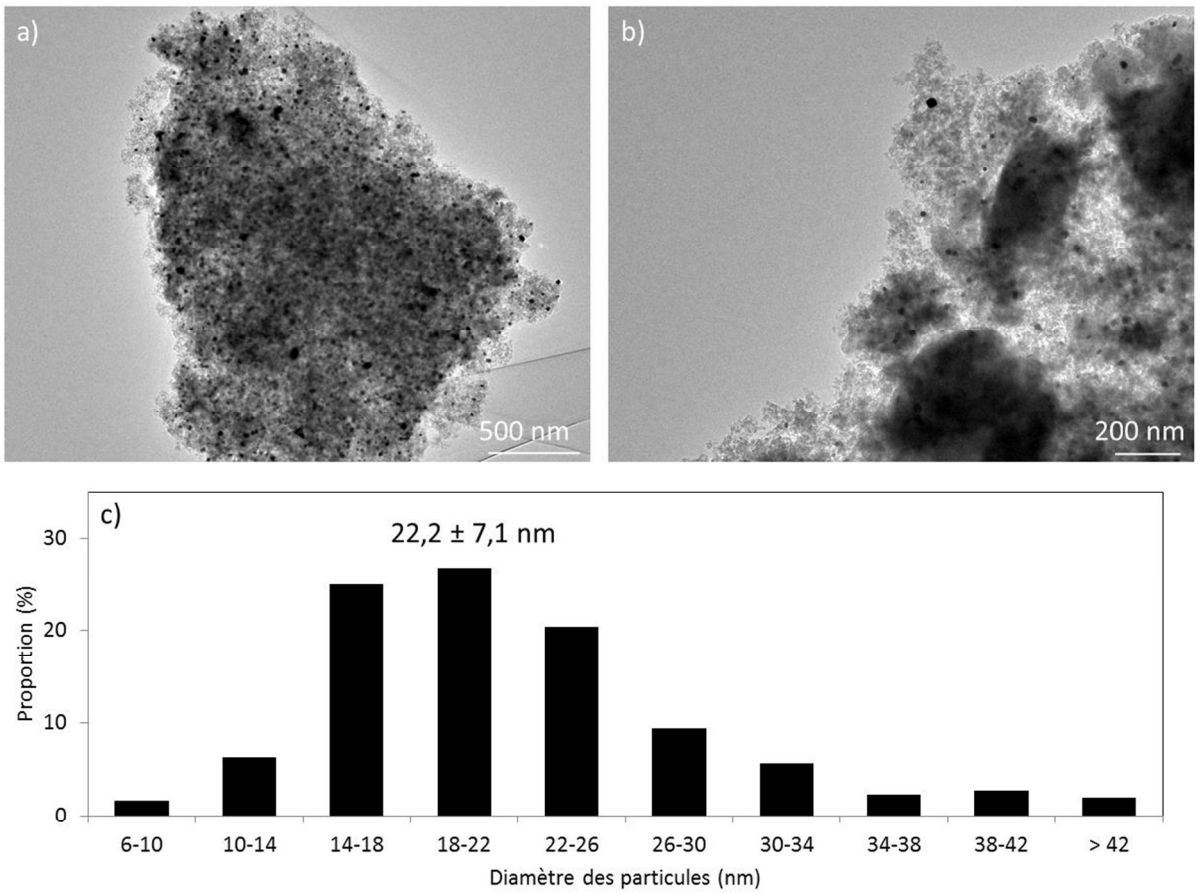


Figure 4.28 : a) et b) Images MET d'EuroPt-1 calciné sous air à 900°C pendant 4 heures (« calc900°C »), et c) distribution de taille des particules de platine (627 particules).

Les figures 4.28 (a) et (b) montrent une répartition homogène des nanoparticules de platine sur EuroPt-1 calc900°C. Leur distribution de taille (figure 4.28 (c)) s'étend de 6,3 à 68,2 nm et est centrée à 22,2 ± 7,1 nm avec 60 % des nanoparticules de diamètre inférieur ou égal à 22 nm.

La distribution de taille des nanoparticules d'EuroPt-1 NC est monomodale. Avec l'augmentation de température, elle devient bimodale à partir de 500°C. Le premier mode correspond à des petites particules, et n'est que peu modifié entre EuroPt-1 calciné 500 et 700°C. Le deuxième correspond à des grosses particules, et leur taille augmente avec la température de calcination. Et à une température de calcination de 900°C, on retrouve une distribution monomodale, correspondant à des particules encore plus grosses. L'augmentation de la température de calcination entraîne également un élargissement de la distribution de taille des grosses particules.

L'augmentation de la taille des nanoparticules est d'ailleurs confirmée par une analyse par DRX sur la figure 4.29.

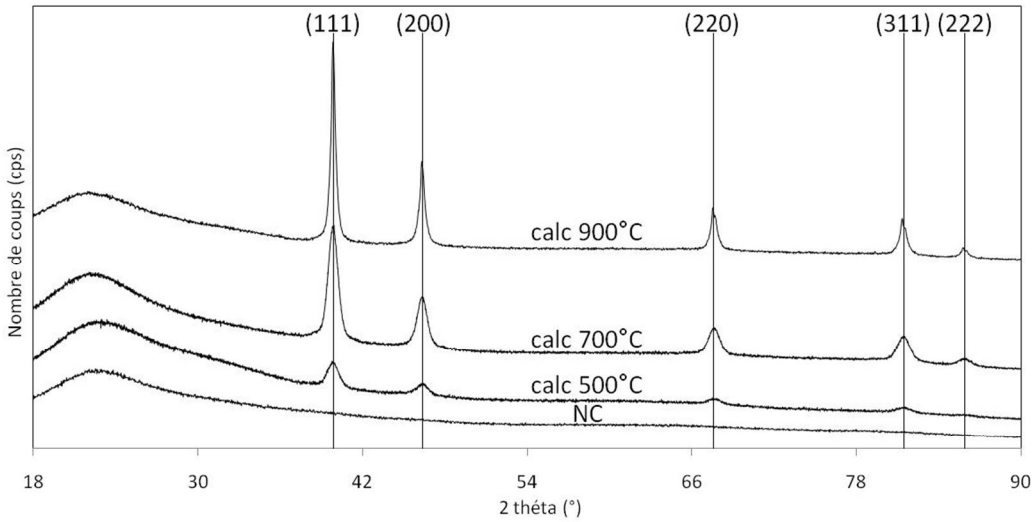


Figure 4.29 : Diffractogrammes DRX d'EuroPt-1 non calciné (« NC ») et calciné à 500 (« calc500°C »), 700 (« calc700°C ») et 900°C (« calc900°C »). Les plans de diffraction de platine CFC (référence JCPDS 03-065-2868) sont indiqués.

D'après la figure 4.29, les tailles moyennes des particules des échantillons sont calculées avec la formule de Scherrer, à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction du platine. On remarque que sur EuroPt-1 NC ces raies ne sont pas visibles, car les particules de platine sont trop petites (1,8 nm, figure 4.25). Les petites particules d'EuroPt-1 calc500°C et calc700°C ont une taille encore inférieure (respectivement 1,1 et 1,3 nm, figures 4.26 et 4.27) à EuroPt-1 NC, donc elles ne signeront pas à l'analyse DRX. On calcule donc la moyenne des grosses particules : 11,1 nm pour EuroPt-1 calc500°C, 13,3 nm pour EuroPt-1 calc700°C et 20,9 nm pour EuroPt-1 calc900°C. Ces valeurs sont en adéquation avec celles mesurées au MET.

Notons que les distributions des tailles des particules en nombre présentées jusqu'ici faussent les proportions entre petites et grosses particules. La figure 4.30 montre l'évolution du nombre d'atomes total N, de surface N_S et de cœur N_C d'un cuboctaèdre possédant n couches d'atomes autour de l'atome central.

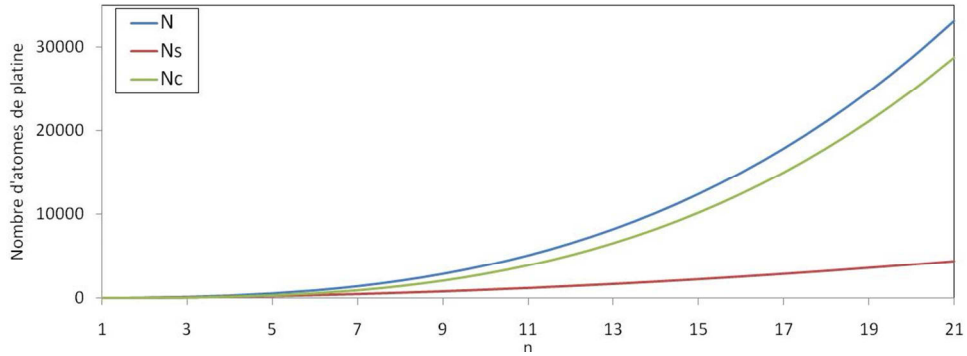
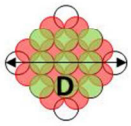
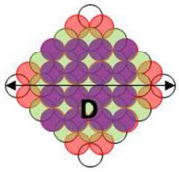
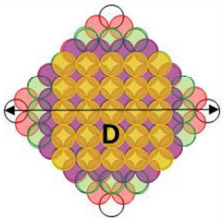


Figure 4.30 : Evolution du nombre d'atomes total N, de surface N_S et de cœur N_C d'un cuboctaèdre possédant n couches d'atomes autours de l'atome central (d'après les équations 4.1, 4.2 et 4.3).

La quantité d'atomes de platine d'un agrégat augmente très rapidement avec sa taille. Les distributions en nombre ont donc tendance à surestimer la proportion des petites au détriment des grosses particules. Une distribution en masse serait donc plus appropriée dans notre cas. Pour ce faire, il s'agit de relier la taille d'une nanoparticule de platine et sa masse.

Moroz et al. [*71*] ont modélisé l'environnement d'un atome de platine d'EuroPt-1 selon trois modèles. Pour un échantillon oxydé, ils calculent les distances interatomiques entre deux atomes de platine respectivement dans le volume et à la surface des agrégats, d(Pt-Pt) = 2,96 et 3,45 Å, et celle entre un atome de platine et un atome d'oxygène, d(Pt-O) = 2,01 Å. En reprenant le modèle du cuboctaèdre et le ratio Pt:O = 0,9 [*1-5*], nous avons calculé la taille des cuboctaèdres en fonction de leur nombre d'atomes. Nous considérons que les deux distances d(Pt-Pt) calculées par Moroz et al. représentent les bornes du calcul. Le tableau 4.3 présente les résultats pour les quatre premiers agrégats.

Tableau 4.3 : Calcul de la taille des quatre premiers cuboctaèdres de platine d'EuroPt-1 (nombres magiques : 13, 55, 147 et 309 atomes) d'après les données de Moroz et al. [*71*].

Nombre d'atomes du cuboctaèdre (N)	13	55	147	309
Vue selon le plan (100)				
Nombre de distances interatomiques k dans D	3	5	7	9
d(Pt-Pt) (Å) [*71*]	d_{min} = 2,96 d_{max} = 3,45			
D=k.d(Pt-Pt) (Å)	8,88 10,35	14,80 17,25	20,72 24,15	26,64 31,05
d(Pt-O) (Å) [*71*]	2,01			
D'=D+0,9.d(Pt-O) (Å)	10,69 12,16	16,61 19,06	22,53 25,93	28,45 32,86

Ainsi, la taille du cuboctaèdre à 55 atomes est entre 1,7 et 1,9 nm. Il est connu qu'EuroPt-1 est constitué à 90 % de ce type d'agrégats [*9*], et cela correspond à une distribution mesurée au MET centrée à 1,8 nm. Nos calculs sont donc validés. La généralisation du nombre de distances interatomiques k pour un cuboctaèdre possédant n couches d'atomes autour de l'atome central donne :

$$k = 2n + 1 \quad (4.18)$$

On peut ainsi étendre le calcul à des cuboctaèdres beaucoup plus gros et relier la taille d'une nanoparticule mesurée au MET au nombre d'atomes de platine du cuboctaèdre correspondant, puis finalement la masse de platine du cuboctaèdre. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Calculs des masses des cuboctaèdres correspondants aux tailles des particules mesurées au MET. Les valeurs sont moyennées lorsqu'une taille peut correspondre à plusieurs cuboctaèdres.

Echantillon d'EuroPt-1	Taille moyenne des particules (nm)	Nombre d'atomes N du cuboctaèdre correspondant	Masse de Pt du cuboctaèdre (g)
NC	1,8	55	$1{,}78.10^{-20}$
calc 500°C	1,1	13	$4{,}21.10^{-21}$
	10,4	12431 ou 14993	$4{,}44.10^{-18}$
calc 700°C	1,3	13	$4{,}21.10^{-21}$
	14,5	33153 ou 37995 ou 43287	$1{,}24.10^{-17}$
calc 900°C	22,2	114465 ou 125357 ou 136919 ou 149171 ou 162133	$4{,}46.10^{-17}$

On note que l'on s'écarte d'autant plus du modèle unique du cuboctaèdre à mesure que la taille des nanoparticules augmente. Les valeurs de masse sont très faibles, mais elles vont nous servir pour transformer les distributions en nombre en distributions en masse. En effet, le même raisonnement est suivi pour chaque domaine de tailles des figures 4.25 à 4.28. On obtient finalement sur la figure 4.31 les distributions en masse des tailles des particules de platine d'EuroPt-1 NC, calc500°C, calc700°C et calc900°C.

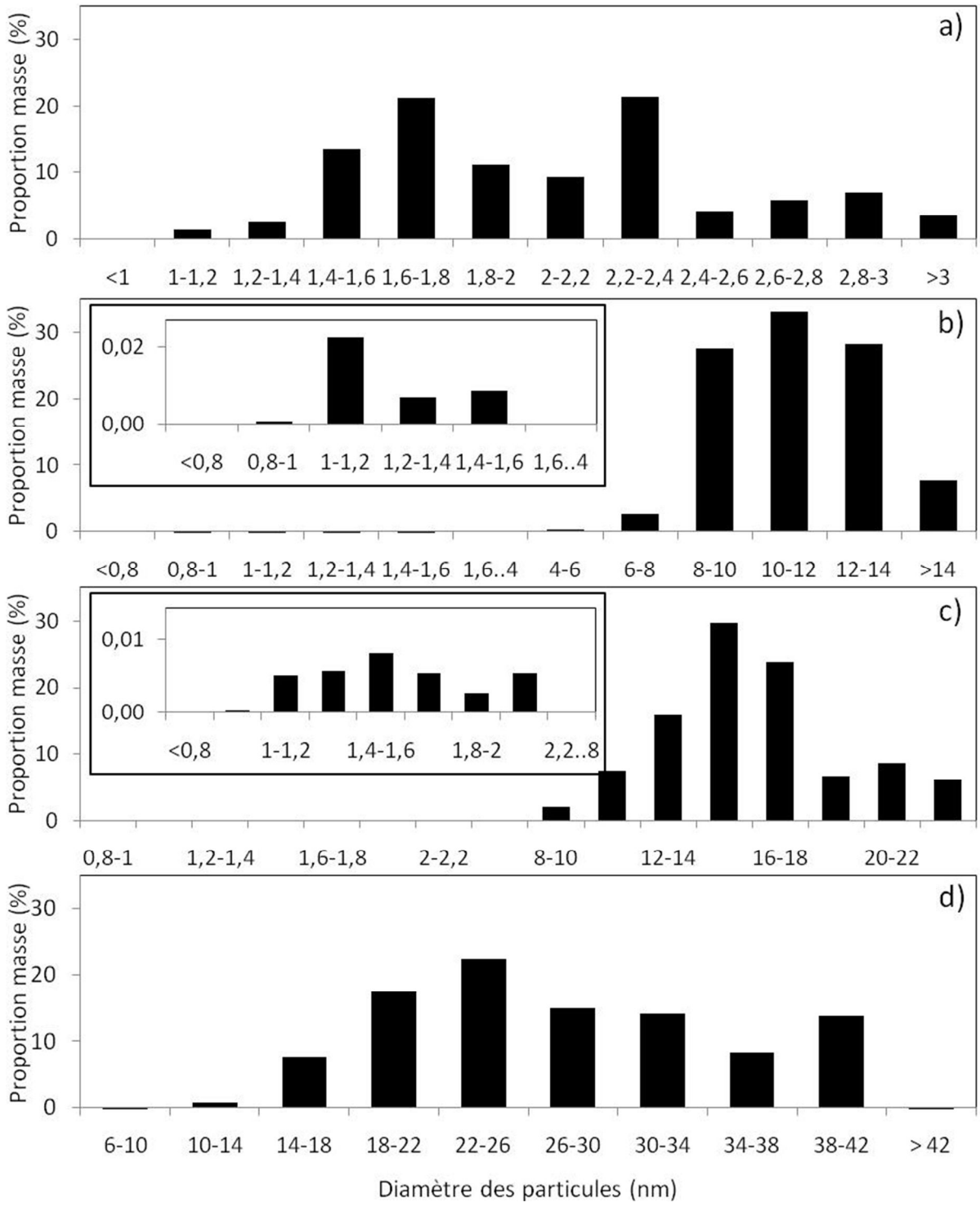


Figure 4.31 : Distributions en masse de la taille des particules de platine pour EuroPt-1 a) NC, b) calc500°C, c) calc700°C et d) calc900°C.

On constate que les proportions entre les petites et les grosses particules sont modifiées par rapport aux distributions en nombre. La distribution d'EuroPt-1 NC (figure 4.31 (a)) présente trois maxima locaux, à 1,6-1,8, 2,2-2,4 et 2,8-3 nm. Ces valeurs correspondent à des cuboctaèdres respectivement de 55, 147 et 309 atomes (tableau 4.3). L'effet de l'augmentation rapide de la masse des particules avec leur taille est mis en évidence,

puisqu'on observe la signature massique des cuboctaèdres à 147 et 309 atomes alors qu'EuroPt-1 NC n'en contient que très peu (respectivement moins de 10 et 5 %, figure 4.25 (c)). Cet effet est encore plus marqué sur EuroPt-1 calc500°C et calc700°C (figures 4.31 (b) et (c)), où il n'y a pratiquement plus de petites particules (moins de 0,03 %). Sur EuroPt-1 calc900°C, l'effet est moins marqué puisque cet échantillon ne contient plus de petites particules. On observe l'élargissement de la distribution de taille des particules avec la température de calcination.

L'augmentation de la température de calcination d'EuroPt-1 va donc de pair avec celle de la taille des particules, mais à partir de 500°C de toutes petites particules apparaissent. Ces observations sont en adéquation avec les mécanismes de frittage décrits dans la partie 5.1. En effet, l'apparition des toutes petites particules de platine est due au passage du mécanisme de migration-coalescence à celui de transport inter-particulaire (murissement d'Ostwald) qui entraîne la croissance des grosses particules au détriment des plus petites. Notons que les petites particules observées sur EuroPt-1 calc500°C et calc700°C correspondent au plus petit cuboctaèdre qui existe (à 13 atomes), ce qui confirme qu'ils sont issus de cuboctaèdres plus gros (ils ne peuvent pas perdre plus d'atomes sans disparaître complètement). De plus, les études par XPS de l'échantillon EuroPt-1 NC (cf. annexes) montrent que ce catalyseur ne contient pas de précurseur de platine non détruit, susceptible de former des petits agrégats par calcination. Ces particules sont très petites et donc très mobiles sur le support, ce qui entraîne par le mécanisme de migration-coalescence la formation de grosses particules de tailles variables (en fonction des tailles des deux particules initiales). Cet effet justifie l'élargissement des distributions de taille avec la température.

La figure 4.32 propose un schéma pour le mécanisme de frittage des particules de platine d'EuroPt-1.

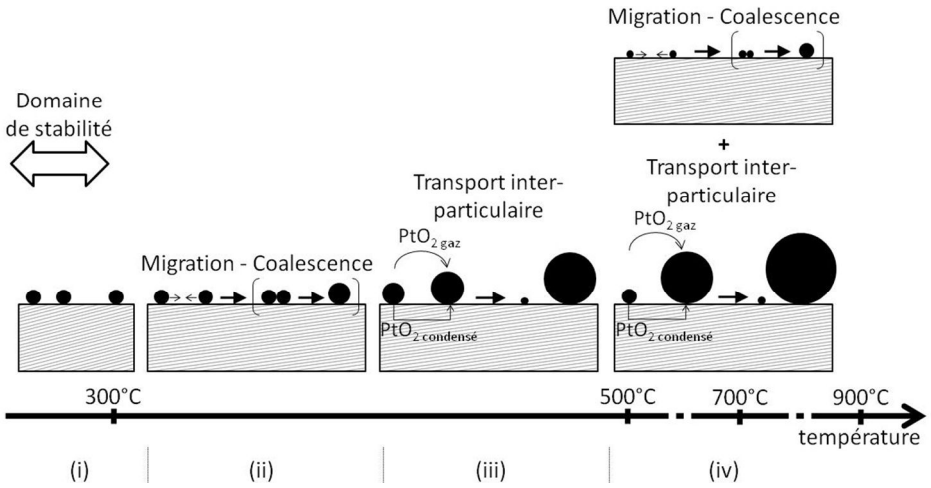


Figure 4.32 : Schéma des mécanismes de frittage des nanoparticules de platine sur EuroPt-1 en fonction de la température de calcination sous air.

La figure 4.32 peut être découpée en quatre domaines selon le comportement des particules de platine avec la température de calcination d'EuroPt-1. (i) Elles sont stables (taille moyenne à 1,8 nm) jusqu'à une température de calcination de 300°C. (ii) La température de calcination est ensuite suffisante pour que le phénomène de migration-coalescence ait lieu, puis (iii) les particules plus grosses formées vont subir le transport inter-particulaire et entraîner l'apparition de particules encore plus petites et plus grosses. (iv) Les particules les plus petites sont susceptibles de subir le phénomène de migration-coalescence, et les plus grosses à nouveau celui du transport inter-particulaire. Ces phénomènes se répètent pour aboutir à une répartition de taille des particules qui dépend de la température de calcination (moyennes à 1,1 et 10,4 nm pour EuroPt-1 calc500°C, et à 1,3 et 14,5 nm pour EuroPt-1 calc700°C).

Nous pouvons donc conclure que le frittage des particules de platine sur EuroPt-1 suit plusieurs mécanismes suivant la température de calcination :

- à faible température : un mécanisme de migration-coalescence,
- à haute température (à partir d'environ 500°C) : un mélange du mécanisme de transport inter-particulaire (murissement d'Ostwald) et du mécanisme de migration-coalescence pour les petites particules (< 5 nm).

4.3.3. Suivi du frittage avec l'adsorption du CO par DRIFTS

Avec l'augmentation de taille des particules pendant le frittage, la répartition du nombre de sites de faces, d'arêtes, et de coins est modifiée. Donc la signature IR de l'adsorption du CO sur ces sites devrait l'être également. L'adsorption du CO a été suivie par DRIFTS par la méthode décrite précédemment sur les échantillons calcinés d'EuroPt-1. La figure 4.33 montre l'évolution en température pour EuroPt-1 NC, déjà présentée dans la partie 4.

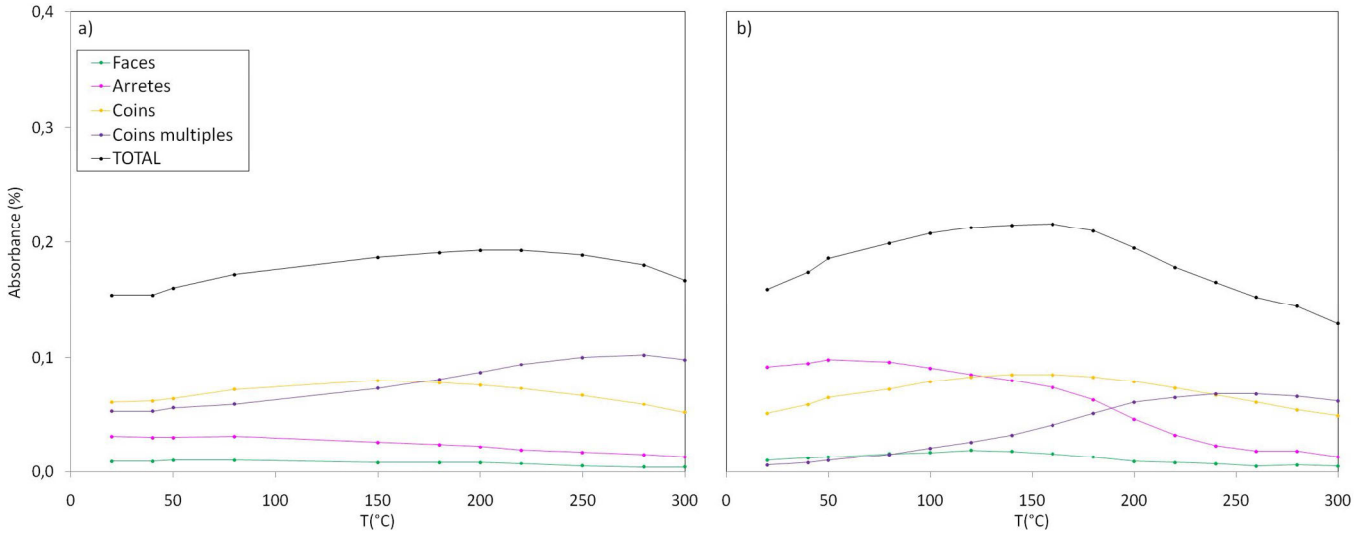


Figure 4.33 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites des cuboctaèdres de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesurée sous 4% CO dans l'hélium, en fonction de la température (5°C/min) avec stabilisation (palier de 5 min à chaque point), pour EuroPt-1 non calciné (« NC ») a) réduit et b) non réduit.

Cette signature IR de l'échantillon réduit (figure 4.33 (a)) et non réduit (figure 4.33 (b)) est donc caractéristique de nanoparticules de 1,8 ± 0,5 nm en moyenne (distribution MET figure 4.25 (c)). La figure 4.34 montre l'évolution pour EuroPt-1 calc500°C.

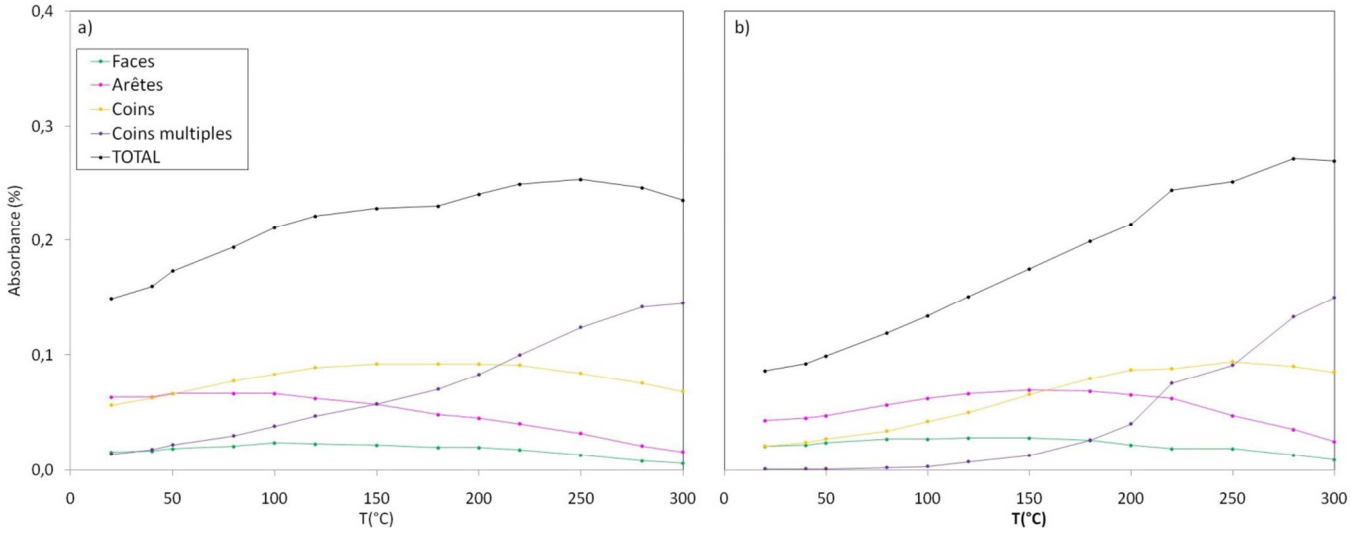


Figure 4.34 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites des cuboctaèdres de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesurée sous 4% CO dans l'hélium, en fonction de la température (5°C/min) avec stabilisation (palier de 5 min à chaque point), pour EuroPt-1 calciné à 500°C (« calc500°C ») a) réduit et b) non réduit.

La différence de l'adsorption du CO sur cet échantillon par rapport EuroPt-1 NC réside principalement dans les faces et les coins multiples. Celle sur les faces est globalement

supérieure, alors que celle sur les coins multiples est inférieure à faible température et supérieure à haute température. L'adsorption sur les arêtes et les coins simples est similaire entre les deux échantillons. Ainsi, la quantité totale de CO adsorbée est plus élevée sur EuroPt-1 calc500°C que sur EuroPt-1 NC. L'évolution générale de l'adsorption avec la température n'est pas modifiée, si ce n'est le décalage vers les températures plus élevées de la forme de cloche de l'adsorption totale. Cette signature IR est donc caractéristique de nanoparticules de 1,1 nm (moins de 1 %) et 10,4 nm (plus de 99%) en moyenne (distributions MET figures 4.26 (c) et 4.31 (b)). La figure 4.35 présente les courbes pour EuroPt-1 calc700°C.

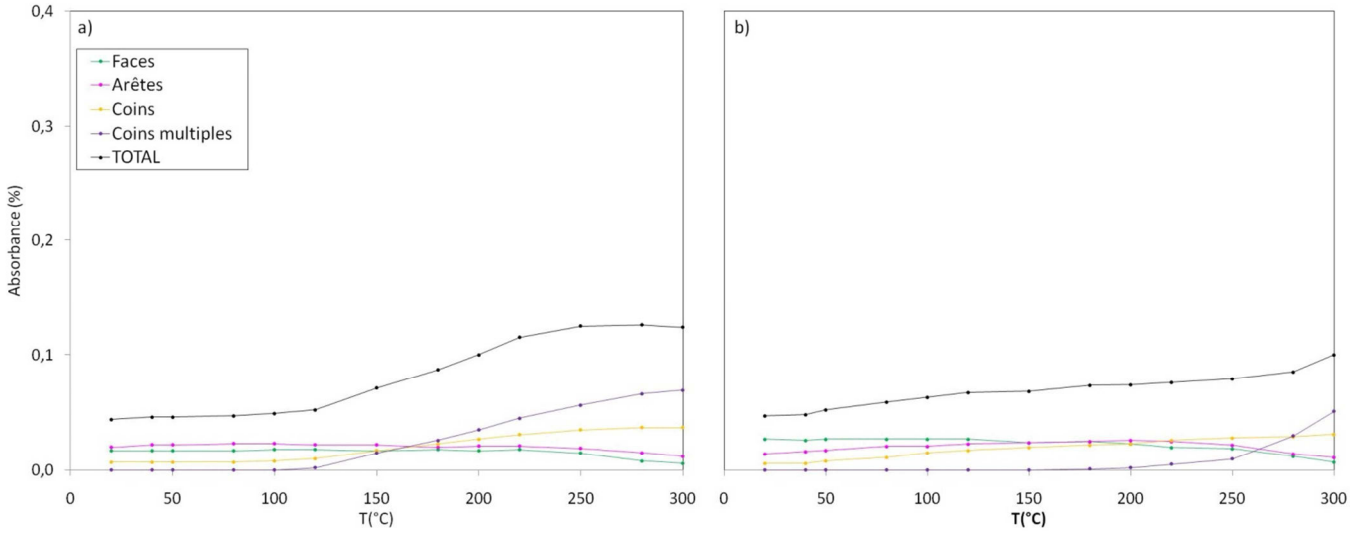


Figure 4.35 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites des cuboctaèdres de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesurée sous 4% CO dans l'hélium, en fonction de la température (5°C/min) avec stabilisation (palier de 5 min à chaque point), pour EuroPt-1 calciné à 700°C (« calc700°C ») a) réduit et b) non réduit.

Le point frappant sur cet échantillon est que l'adsorption totale diminue, et devient même inférieure à celle sur EuroPt-1 NC (figure 4.33). L'adsorption sur les faces continue de gagner en proportion et devient équivalente à celle sur les arêtes. L'adsorption sur les coins est faible et celle sur les coins multiples est nulle à basse température. L'évolution générale de l'adsorption avec la température n'est pas modifiée, mais la forme de cloche de l'adsorption totale a disparu et est remplacée par une adsorption croissante jusqu'à 300°C. Cette signature IR est donc caractéristique de nanoparticules de 1,3 nm (moins de 1 %) et 14,5 nm (plus de 99%) en moyenne (distributions MET figures 4.27 (c) et 4.31 (c)). La figure 4.36 montre les courbes pour EuroPt-1 calc900°C.

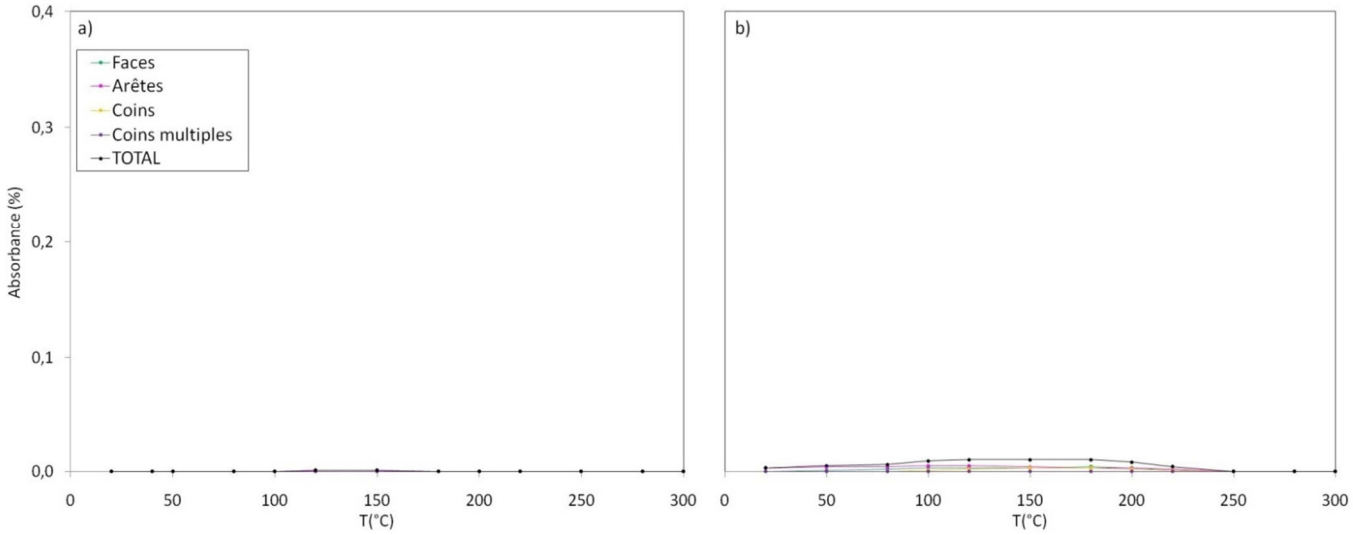


Figure 4.36 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites des cuboctaèdres de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesurée sous 4% CO dans l'hélium, en fonction de la température (5°C/min) avec stabilisation (palier de 5 min à chaque point), pour EuroPt-1 calciné à 900°C (« calc900°C ») a) réduit et b) non réduit.

Cette fois l'adsorption totale est quasiment nulle. Elle est toutefois légèrement supérieure pour l'échantillon non réduit (figure 4.36 (b)).

Ces observations sont susceptibles de dépendre de deux paramètres : la proportion d'atomes de faces, d'arêtes et de coins des cuboctaèdres (qui dépend de leur taille) ainsi que celle de grosses et de petites molécules. L'équation (4.2) donnant le nombre d'atomes de surface du cuboctaèdre en fonction du nombre de couches de platine rajoutées autour de l'atome central, et le dénombrement du nombre d'atomes de chaque site sur les trois premiers agrégats (13, 55 et 147 atomes) nous ont permis d'établir les équations suivantes :

$$N_{face} = 10n^2 - 24n + 14 \quad (4.19)$$

$$N_{arête} = 24(n-1) \quad (4.20)$$

$$N_{coin} = 12 \quad (4.21)$$

N_{face}, $N_{arête}$ et N_{coin} permettent de calculer respectivement le nombre d'atomes de faces, d'arêtes et de coins d'un cuboctaèdre possédant n couches d'atomes autour de l'atome central. Leurs évolutions sont présentées sur la figure 4.37, en fonction du nombre total d'atomes du cuboctaèdre (N).

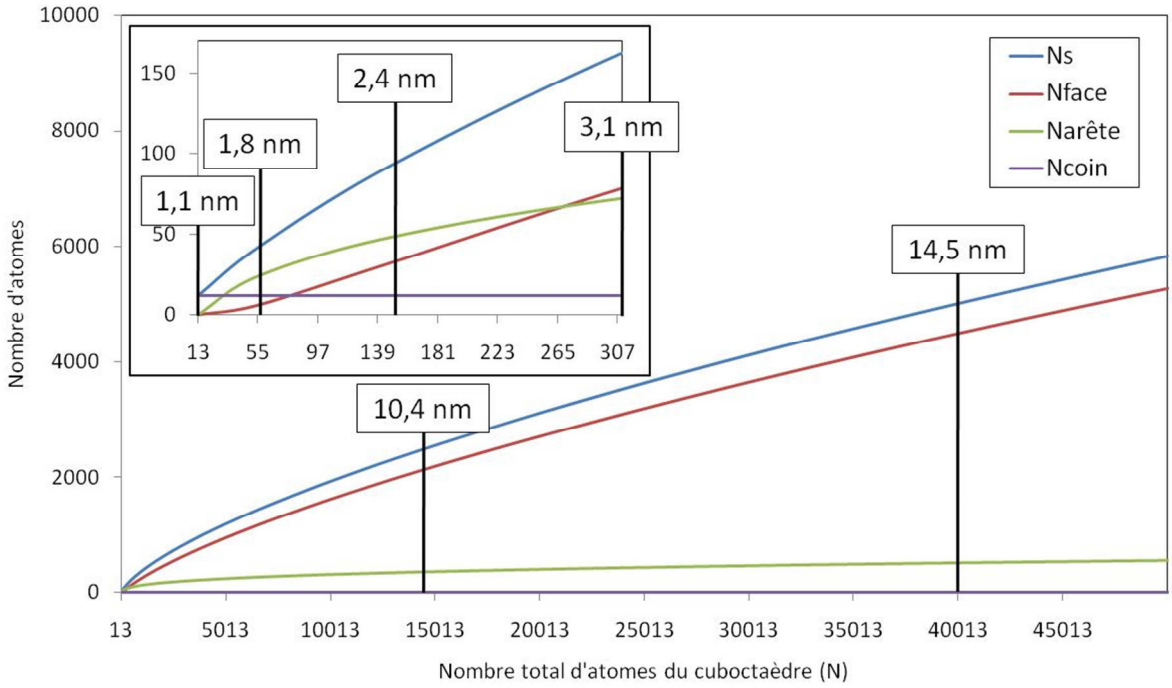


Figure 4.37 : Evolution du nombre d'atomes de surface (N_S), de faces (N_{face}), d'arêtes ($N_{arête}$) et de coins (N_{coin}) d'un cuboctaèdre en fonction de son nombre total d'atomes (N). Les tailles moyennes du cuboctaèdre correspondantes retrouvées dans les échantillons d'EuroPt-1 sont indiquées.

Le nombre de coins est inchangé quel que soit la taille du cuboctaèdre. Pour le premier agrégat (13 atomes) il y a uniquement des atomes de coin et pas d'atomes ni d'arête ni de face. Ces derniers augmentent rapidement avec la taille des cuboctaèdres. L'ordre du nombre d'atomes par site n'est pas deux fois le même pour les quatre premiers agrégats : face = arête = 0 < coins pour 13 atomes, faces < coins < arêtes pour 55 atomes, coins < faces < arêtes pour 147 atomes et coins < arêtes < faces pour 309 atomes. Ce dernier est le même pour les agrégats plus gros, avec les sites de faces qui deviennent largement majoritaires. On peut donc conclure que les petites particules sont composées uniquement de sites de coins et les très grosses particules pratiquement que de sites de faces.

Cela signifie que les contributions des sites lors de l'adsorption du CO ne seront pas les mêmes entre EuroPt-1 NC, calc500°C, calc700°C et calc900°C. Comparons ces adsorptions à faible température afin d'éviter le phénomène de migration des faces et des arêtes vers les coins multiples observé précédemment (partie 4). Sur EuroPt-1 NC non réduit (figure 4.33 (b)), on retrouve l'ordre des contributions : faces < coins < arêtes. Cet ordre ne peut correspondre d'après la figure 4.38 qu'à des agrégats à 55 atomes. Et ce sont effectivement ces agrégats qui composent majoritairement EuroPt-1 NC. Sur EuroPt-1 calc500°C (figure 4.34), la contribution des faces est la plus faible mais elle a largement augmenté par rapport à EuroPt-1 NC, ce qui va de pair avec l'augmentation de la taille des

particules. Et la contribution des coins simples est toujours élevée car EuroPt-1 calc500°C contient peu de petites particules (13 atomes) mais leur signature est entièrement une contribution coins. Elles contribuent d'ailleurs à l'augmentation de l'adsorption totale par rapport à EuroPt-1 NC. Sur EuroPt-1 calc700°C (figure 4.35) la contribution des faces et des arêtes a clairement dépassé celle des coins. Cet effet est dû à des particules encore plus grosses, et au fait que la contribution des coins des petites particules n'arrive pas à rattraper la quantité importante de platine contenue dans les très grosses particules. Une grande quantité de platine de surface est perdue ce qui entraîne la diminution de l'adsorption totale de CO. Sur EuroPt-1 calc900°C (figure 4.36) cet effet est encore plus prononcé, il n'y a donc pratiquement plus d'adsorption de CO visible. McCarthy et al. [*72*] observent de la même façon une variation de la contribution d'atomes de platine sous-coordinés dans l'adsorption du CO avec le prétraitement à haute température de son système.

De plus, l'évolution des coins multiples sur les quatre échantillons (figures 4.33 à 4.36) diminue radicalement sur EuroPt-1 calc500°C et est nulle sur EuroPt-1 calc700°C, ce qui montre que la multi-adsorption de CO sur un atome de coin est très peu probable à faible température sur les cuboctaèdres à 13 atomes. Par contre, elle devient dans tous les cas majoritaire à haute température. L'état final à 300°C est d'ailleurs le même pour tous les échantillons, l'effet de migration observé est donc indépendant de la taille des particules de platine.

L'adsorption du CO sur les différents sites d'une nanoparticule de platine par la méthode mise au point (déconvolution-désommation) est différente selon la taille des particules. A faible température, la contribution des faces sera la plus importante pour des grosses particules (> 10 nm), et ce sera celle des coins simples et des coins multiples pour des petites particules (< 2 nm). La signature des coins simples est caractéristique des très petites particules (≈ 1 nm). De plus, on pourra savoir si les particules sont grosses (de l'ordre de 10 nm) ou très grosses (> 20 nm) d'après l'adsorption totale de CO (par rapport à la quantité totale de platine). La méthode de suivi de l'adsorption du CO par DRIFTS apparaît ainsi comme une méthode adéquate pour la détermination de la taille des particules de platine d'un catalyseur.

5. Conclusion

Les techniques d'analyse en catalyse hétérogène deviennent de plus en plus complexes (analyse operando, sous flux de gaz, couplage avec d'autres techniques…), et la communauté scientifique a besoin d'un catalyseur largement caractérisé dans la littérature afin de les paramétrer. Nous avons montré dans cette étude qu'EuroPt-1 remplissait complètement ce rôle, avec la création d'une méthode de suivi de l'adsorption du CO sur les différents sites de nanoparticules de platine (faces, arêtes et coins) avec le nouvel appareillage du laboratoire (chambre d'environnement + DRIFTS).

Une étude de modélisation par DFT des nanoparticules d'EuroPt-1 a permis d'explorer la multi-adsorption du CO sur les sites de coins (appelés coins multiples). Cette étude a conduit à proposer ce modèle pour expliquer les spectres IR en montée de température. Cela surligne l'importance de la complémentarité des techniques d'analyse.

L'étude de l'évolution de l'adsorption du CO sur les différents sites (faces, arêtes, coins et coins multiples) permet de mettre en évidence des phénomènes particuliers liés à l'environnement gazeux. Nous avons ainsi observé la compétition de l'adsorption du CO/O_2 à température ambiante et la migration vers les coins multiples des molécules de CO adsorbées à plus haute température.

Enfin, l'extension de la méthode sur des échantillons d'EuroPt-1calcinés sous air a mis en évidence les mécanismes de frittage décrits dans la littérature, source de nombreux débats, mais surtout la possibilité de déterminer l'ordre de grandeur de la taille des nanoparticules d'un catalyseur (2, 10 ou >20 nm) en fonction de la proportion d'adsorption du CO sur les différents sites.

Dans la suite, la méthode de suivi de l'adsorption du CO sur les différents sites d'une particule de platine nous servira ainsi à déterminer les tailles de particules des catalyseurs synthétisés, en plus des informations visibles par MET et DRX.

6. Bibliographie

[1] G.C. Bond, P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 221-224
[2] G.C. Bond, P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 225-230
[3] J.W. Geus, P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 231-242
[4] A. Frennet, P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 243-257
[5] P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 259-272
[6] P.B. Wells, Platin. Met. Rev. 29 (1985) 168-174

[7] G.C. Bond, F. Garin, G. Maire, Appl. Catal. 41 (1988) 313-335

[8] G.C. Bond, Z. Paál, Appl. Catal. A Gen. 86 (1992) 1-35

[9] V. Gnutmann, W. Vogel, J. Phys. Chem. 94 (1990) 4991-4997

[10] M.J. Kappers, J.H. van der Maas, Catal. Lett. 10 (1991) 365-374

[11] A.N. Shmakov, E.M. Moroz, A.L. Chuvilin, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A - Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 405 (1998) 470-472

[12] M.F. Ashby, P.J.S.G. Ferreira, L. Schodek, "Nanomaterials, nanotechnologies and design : an introduction for engineers…", édition BH, 2009

[13] A. Sachdev, R.I. Masel, J.B. Adams, Catal. Lett. 15 (1992) 57-64

[14] J.P.K. Doye, D.J. Wales, Chem. Phys. Lett. 247 (1995) 339-347

[15] D. Glasner, A.I. Frenkel, X-ray Absorpt. Fine Struct. (2007) 746-748

[16] Thèse de M.-C. Fromen, Etude expérimentale et modélisation de la structure de nanoparticules magnétiques : des particules isolées aux assemblages (2003)

[17] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5862-5873

[18] J.D. Beckerle, R.R. Cavanagh, M.P. Casassa, E.J. Heilweil, J.C. Stephenson, J. Chem. Phys. 95 (1991) 5403-5418

[19] S. Hong, H.H. Richardson, J. Phys. Chem. 97 (1993) 1258-1261

[20] A. Alavi, P. Hu, T. Deutsch, P.L. Silverstrelli, J. Hutter, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3650-3653

[21] D. Geschke, T. Baştuğ, T. Jacob, S. Fritzsche, W.-D. Sepp, B. Fricke, Phys. Rev. B 64 (2001) 235411 (1-9)

[22] W.-X. Li, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 184022 (1-7)

[23] E. Carrasco, A. Aumer, M. A. Brown, R. Dowler, I. Palacio, S. Song, M. Sterrer, Surf. Sci. 604 (2010) 1320-1325

[24] T. Armaroli, T. Bécue, S. Gautier, Oil Gas Sci. Technology - Rev. TFP, 59 (2004) 215-237

[25] C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 4951-5001

[26] C. Daniel, M.-O. Clarté, S.-P. Teh, O. Thinon, H. Provendier, A.C. Van Veen, B.J. Beccard, Y. Schuurman, C. Mirodatos, J. Catal. 272 (2010) 55-64

[27] M.J. Kappers, J.H. van der Mass, Catal. Lett. 10 (1991) 365-374

[28] F.J. Gracia, L. Bollmann, E.E. Wolf, J.T. Miller, A.J. Kropf, J. Catal. 220 (2003) 382-391

[29] F.M. Leibsle, R.S. Sorbello, R.G. Greenler, Surf. Sci. 179 (1987) 101-118

[30] E. Fülöp, V. Gnutzmann, Z. Paál, W. Vogel, Appl. Catal. 66 (1990) 319-336

[31] J.W. Niemantsverdriet, “Spectroscopy in Catalysis : An introduction”, 2ème édition Wiley-VCH, 2000

[32] Bruker Optic, “Opus Spectroscopy Software, Manual I, Application and Measurement Software”, Version 6, 2006

[33] J.K. Kauppinen, D.J. Moffatt, H.H. Mantsch, D.G. Cameron, Appl. Spectrosc. 35 (1981) 271-276

[34] D.I. James, W.F. Maddams, P.B. Tooke, Appl. Spectrosc. 41 (1987) 1362-1370

[35] J.K. Kauppinen, D.J. Moffatt, D.G. Cameron, H.H. Mantsch, Appl. Opt. 20 (1981) 1866-1879

[36] M.J. Kappers, J.T. Miller, D.C. Koningsberger, J. Phys. Chem. 100 (1996) 3227-3236

[37] F.J. Gracia, S. Guerrero, E.E. Wolf, J.T. Miller, A.J. Kropf, J. Catal. 233 (2005) 372-387

[38] G. Leclercq, T. Romero, S. Pietrzyk, J. Glimblot, L. Leclercq, J. Mol. Catal. 25 (1984) 67-86

[39] M.J. Lundwall, S.M. McClure, D.W. Goodman, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 7904-7912

[40] Thèse de A. Jaafar, Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition : application au système CoAu (2010)

[41] K. Capelle, Braz. J. Phys. 36 (2006) 1-69

[42] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864-B871

[43] M. Lévy, Phys. Rev. A 26 (1982) 1200-1208

[44] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133-A1138

[45] B. Meyer, “Computational Nanoscience : Do It Yourself !” 31 (2006) 71-83

[46] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 45 (1992) 13244-13249

[47] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B, 54 (1996) 16533-16539

[48] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B, 57 (1998) 14999

[49] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B, 46 (1992) 6671-6687

[50] H. Orita, N. Itoh, Y. Inada, Surf. Sci. 571 (2004) 161-172

[51] D.R. Lide, “CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st edition”, CRC Press, Boca Raton FL, 2000

[52] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 5246-5255

[53] P. Lefort, S. Valette, Dossier Techniques de l’Ingénieur AF 3 688 (2009) 1-17

[54] M.M. Sadek ; L. Wang, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 14036-14042

[55] S. Pick, P. Légaré, C. Demangeat, Phys. Rev. B 75 (2007) 195446 (1-9)

[56] B. Hammer, O.H. Nielsen, J.K. Nørskov, Catal. Lett. 46 (1997) 31-35

[57] S.G. Podkolzin, J. Shen, J.J. de Pablo, J.A. Dumesic, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 4169-4180

[58] I. Wender, H.W. Sternberg, Adv. Catal. IX (1957) 594-608

[59] C.W. Bradford, Platin. Met. Rev. 16 (1972) 50-55

[60] R.P. Eischens, W.A. Pliskin, Adv. Catal. 10 (1958) 1-56

[61] R. Van Hardeveld, F. Hartog, Adv. Catal. 22 (1972) 75-113

[62] R.R. Ford, Adv. Catal. 21 (1970) 51-150

[63] S.G. Fox, V.M. Browne, P. Hollins, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 54/55 (1990) 749-758

[64] V.M. Browne, S.G. Fox, P. Hollins, Catal. Today 9 (1991) 1-14

[65] V.M. Browne, S.G. Fox, P. Hollins, Mater. Chem. Phys. 29 (1991) 235-244

[66] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, Langmuir 17 (2001) 5496-5502

[67] J. Sirita, S. Phanichphant, F.C. Meunier, Anal. Chem. 79 (2007) 3912-3918

[68] P.T. Fanson, W.N. Delgass, J. Lauterbach, J. Catal. 204 (2001) 35-52

[69] A. Garnier, S. Sall, F. Garin, M.J. Chetcuti, C. Petit, J. Mol. Catal. A Chem. 373 (2013) 127-134

[70] P.J.F. Harris, Int. Mater. Rev. 40 (1995) 97-115

[71] E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubei, J. Struct. Chem. 50 (2009) 1082-1087

[72] D.N. McCarthy, C.E. Strebel, T.P. Johansson, A. den Dunnen, A. Nierhoff, J.H. Nielsen, I. Chorkendorff, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 15353-15360

CHAPITRE 5 : Préparation de catalyseurs Pt/SiO_2

INTRODUCTION

1. La préparation des nanoparticules métalliques supportées : une science à part entière

Le nombre d'études sur les nanoparticules métalliques supportées connait une croissance exponentielle depuis les années 1990 du fait de leur activité en catalyse hétérogène élevée. En effet, les nanoparticules possèdent un ratio surface/volume largement supérieur à celui du matériau massif. Cela leur confère des propriétés catalytiques particulières, puisque seul le métal à la surface des nanoparticules est accessible pour des réactifs en phase gazeuse. Les nanoparticules de platine supportées sont par exemple très utilisées pour des réactions d'hydrogénation ou encore d'oxydation du CO, d'alcools, d'alcènes et d'autres composés [*1*].

De nombreuses méthodes existent pour disperser des nanoparticules métalliques sur un support, et chacune d'entre elles aboutit à la formation d'un matériau catalytique spécifique. La préparation des catalyseurs supportés est ainsi considérée comme une science à part entière [*2*]. Les enjeux de cette science, pour des applications catalytiques à l'échelle industrielle, sont de préparer des systèmes optimisés. Ils correspondent en général à un catalyseur avec une charge en métal faible, une activité catalytique élevée et une durée de vie importante. Le métal se présente alors sous la forme de nanoparticules de petites tailles (ratio surface/volume = 1 dans le cas limite du métal atomique), et doit être dans un état thermodynamiquement stable pour ne pas se désactiver au cours de la réaction catalytique. Ces trois points nécessitent une préparation contrôlée du catalyseur afin d'obtenir et de conserver toutes les propriétés attendues lors du changement d'échelle de la préparation.

Le catalyseur de référence EuroPt-1, synthétisé par Johnson Matthey, représente l'aboutissement d'une préparation contrôlée. Le matériau final est constitué de nanoparticules de platine de petite taille (1,8 nm en moyenne) avec une distribution fine (de 1,0 à 3,5 nm), et elles sont réparties de façon homogène sur le support de silice [*3,4*]. On note que la synthèse mise au point pour obtenir ce matériau a été complexe car elle a nécessité l'utilisation successive de deux précurseurs de platine [*3,4*]. De plus, ce catalyseur de référence est très

chargé en platine (6,3 wt%) et les détails de sa synthèse ne sont pas divulgués par Johnson Matthey. Ce sont sans doute les deux raisons majeures qui font qu'il n'est pratiquement plus étudié ou utilisé aujourd'hui (cf. chapitre 4).

Grâce aux connaissances actuelles, un nouvel examen des voies de synthèse peut être tenté afin de progresser dans la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la préparation des catalyseurs de nanoparticules supportées. Cette tâche reste délicate du fait du nombre élevé de paramètres, chacun étant à l'origine de modifications profondes dans la morphologie du catalyseur obtenu, tant sur la charge métallique que sur le support et leur interface.

2. Généralités sur les méthodes de préparation des nanoparticules supportées : illustration avec le catalyseur de référence EuroPt-1

Trois étapes successives principales apparaissent dans la préparation de catalyseurs de nanoparticules supportées [*2*] :

(i) la mise en contact des précurseurs métalliques avec le support,

(ii) les traitements de ce matériau pour obtenir le catalyseur (transformation des précurseurs métalliques en nanoparticules),

(iii) l'activation du catalyseur pour une réaction catalytique particulière.

Nous allons souligner dans cette partie les paramètres clés de chacune de ces trois étapes, en les illustrant préalablement avec la préparation du catalyseur de référence EuroPt-1.

2.1. Etape (i) : mise en contact des précurseurs métalliques avec le support

Il existe quatre méthodes principales de mise en contact d'un précurseur métallique avec un support : le dépôt, la précipitation et la coprécipitation, la gélification, et l'attaque sélective [*2*]. Le catalyseur de référence EuroPt-1 est préparé par Johnson Matthey selon une méthode de dépôt. C'est pourquoi le choix a été fait de se concentrer uniquement sur cette dernière méthode. Plus de détails sur les différentes méthodes de préparations de nanoparticules supportées (voies physiques, chimiques et physico-chimiques) sont consultables dans la revue de Campelo et al. [*1*].

La méthode de dépôt est une voie chimique, qui se décline en plusieurs variantes en fonction de l'état physique du précurseur métallique. Le tableau 5.1 les regroupe.

Tableau 5.1 : Méthodes de dépôt selon l'état physique du précurseur métallique lors de sa mise en contact avec un support.

Méthode de dépôt	Etat physique du précurseur métallique
Imprégnation	liquide
Echange d'ions	
Dépôt en phase gazeuse	gaz
Réactions solide-solide	solide
Mouillage (« wash coat »)	solide en suspension dans l'eau

Le catalyseur de référence EuroPt-1 est préparé par Johnson Matthey selon une méthode d'échange d'ions, à partir de deux précurseurs métalliques : le chlorure de tétraamine platine ($Pt^{II}(NH_3)_4Cl_2$) et l'hydroxyde de tétraamine platine ($Pt^{II}(NH_3)_4(OH)_2$) [*3,4*]. Cette méthode est utilisée car ces précurseurs métalliques vont interagir avec le support. Lorsque ce n'est pas le cas, la méthode d'imprégnation est employée [*5*].

2.1.1. Préparation d'EuroPt-1 par échange d'ions : étape (i)

Première partie de la préparation d'EuroPt-1 [*4*] *: 6 kg de silice amorphe (Sorbosil) sèche sont mis sous agitation dans 60 L d'une solution aqueuse de* $Pt(NH_3)_4Cl_2$ *à 0,01 mol.L*$^{-1}$*. Le pH est ajusté à 8,9 à l'aide d'une solution basique de* $Pt(NH_3)_4Cl_2$ *à 0,01 mol.L*$^{-1}$ *et de* $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ *à 0,1 mol.L*$^{-1}$*, et est maintenu à cette valeur par ajouts successifs de cette solution pendant une heure. Le produit est filtré et lavé à l'eau pour supprimer les ions chlorures. On obtient ainsi le matériau silicique avec des ions échangés.*

Des études mettent en évidence les phénomènes impliqués dans la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 par la méthode d'échange d'ions à partir de $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ [*6*], ou à partir de $Pt(NH_3)_4Cl_2$ [*5,7*]. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été rapportée sur l'utilisation conjointe de deux précurseurs comme dans la préparation d'EuroPt-1.

Une réaction de dissociation se produit en solution aqueuse pour $Pt(NH_3)_4Cl_2$ et $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ selon les équations (5.1) et (5.2) :

$$Pt(NH_3)_4Cl_2 \rightleftarrows Pt(NH_3)_4^{2+} + 2Cl^- \quad (5.1)$$

$$Pt(NH_3)_4(OH)_2 \rightleftarrows Pt(NH_3)_4^{2+} + 2HO^- \quad (5.2)$$

Lorsque la solution de $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ est mise en contact avec le support de silice, le pH augmente et la réaction d'ionisation de la silice a lieu, selon la réaction (5.3) :

$$\equiv Si - OH \rightleftarrows \equiv Si - O^- + H^+ \quad (5.3)$$

La silice amorphe possède un point de charge nulle (PCN) généralement compris entre 2 et 3 [*8*]. Le PCN correspond à la valeur du pH pour laquelle la surface de silice a une charge nulle. Lorsque pH > PCN, la surface de la silice se charge négativement (réaction 5.3). Afin d'équilibrer les charges, une couche électrique dense chargée positivement se forme dans la solution à proximité de la surface ; cette couche est appelée « couche de Stern (ou de Helmholtz) ». Le phénomène inverse est observé lorsque pH < PCN. Une seconde couche, appelée « couche de Gouy-Chapman (ou de diffusion) », se forme dans laquelle les ions en mouvement constituent un gradient de concentration des charges entre la couche de Stern chargée et la solution aqueuse non chargée. C'est le modèle dit de la « double couche » [*9,10*].

De nombreux auteurs [*6,7*] suggèrent qu'une attraction coulombienne a lieu entre les cations $Pt(NH_3)_4^{2+}$ présents en solution et les hydroxydes de la surface de silice. Ces cations forment la couche de Stern selon la réaction (5.4) d'échange cationique :

$$2(\equiv Si - O^-, H^+) + (OH^-)_2, Pt(NH_3)_4^{2+} \rightleftarrows (\equiv Si - O^-)_{2,} Pt(NH_3)_4^{2+} + 2(OH^-, H^+) \quad (5.4)$$

Dorling et al. [*5*] montrent que la quantité de $Pt(NH_3)_4^{2+}$ échangé dépend du nombre initial de groupements hydroxydes à la surface de la silice. Ceci peut expliquer pourquoi la silice Sorbosil de la préparation d'EuroPt-1 est utilisée « sèche ». Nous avons mis en évidence une augmentation du nombre de silanols isolés lors du séchage d'une silice amorphe (cf. chapitre 3). Et avec la réaction d'ionisation (réaction 5.3) ces derniers vont former des fonctions hydroxydes susceptibles de réagir avec $Pt(NH_3)_4^{2+}$.

Miller et al. [*7*] étudient la quantité de $Pt(NH_3)_4^{2+}$ échangé en fonction du pH. Ils montrent que cette quantité est faible pour pH < 6, et qu'elle augmente avec l'augmentation du pH pour atteindre sa valeur maximale à partir de pH ≈ 9. Ceci peut expliquer l'augmentation du pH jusqu'à 8,9 réalisée dans la préparation d'EuroPt-1.

Goguet et al. [*6*] montrent que l'équilibre de la réaction d'échange cationique (réaction 5.4) est atteint en seulement trois minutes, mais que l'homogénéité de la répartition des complexes $(\equiv Si\text{-}O)_2Pt(NH_3)_4$ formés n'est atteinte qu'après une heure. Elle augmente ensuite avec le temps pour être maximale après deux jours. Dans la préparation d'EuroPt-1, le pH est maintenu à 8,9 pendant une heure. Il s'agit de la limite minimale d'homogénéité, mais reste largement inférieur à l'optimum de deux jours trouvé par Goguet et al.. Notons que la silice se

dissout dans une solution à pH > 10 [*6*]. Le choix de laisser le mélange une heure à pH 8,9 a peut-être été fait pour limiter l'altération de la structure de la silice.

Dans cette première partie de la préparation d'EuroPt-1, le paramètre clé est donc l'ajustement du pH à l'aide d'une solution de deux précurseurs aminés de platine (l'un chloré et l'autre hydroxylé), après la mise en contact du support silicique préalable avec le précurseur chloré. On peut proposer une explication quant à l'utilisation des deux précurseurs de platine $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ et $Pt(NH_3)_4Cl_2$. En effet, Miller et al. [*7*] montrent que la capacité d'échange est plus élevée pour des solutions à forte concentration en $Pt(NH_3)_4^{2+}$. Cette concentration doit être élevée pour EuroPt-1 qui est fortement chargé (6,3 wt%). Le précurseur $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, qui est une base forte [*7*], sert à augmenter le pH, il est nécessaire de l'utiliser si l'on ne veut pas ajouter d'agent basique à la préparation (comme par exemple une solution d'ammoniac NH_4OH [*7*]). Toutefois, le pH ne doit pas être trop élevé pour éviter la dissolution de la silice. Ainsi, on peut proposer que $Pt(NH_3)_4Cl_2$ est utilisé (en plus de $Pt(NH_3)_4(OH)_2$) comme source complémentaire d'espèces $Pt(NH_3)_4^{2+}$ qui n'entraîne pas d'augmentation du pH. L'utilisation de ce précurseur apporte cependant des ions chlorures au mélange, ce qui nécessite une étape de lavage.

Cette étude bibliographique nous a permis de mieux comprendre les paramètres entrant en jeu dans la première partie de la préparation d'EuroPt-1.

2.1.2. Paramètres clés de l'étape (i)

Durant ces manipulations, plusieurs procédés peuvent avoir lieu [*2*] :

- l'adsorption sélective des précurseurs métalliques sur la surface de silice (pour la méthode d'imprégnation),
- l'attraction coulombienne entre la surface de silice chargée et les précurseurs métalliques (pour la méthode d'échange d'ions),
- la polymérisation/dépolymérisation des espèces (molécules, ions) sur la surface.

Le produit obtenu dépend donc à la fois de la nature des phases liquides (précurseurs métalliques) et solides (support silicique), mais aussi des conditions de réaction [*5*]. La figure 5.1 résume les paramètres clés de l'étape (i) de mise en contact des précurseurs métalliques avec le support silicique.

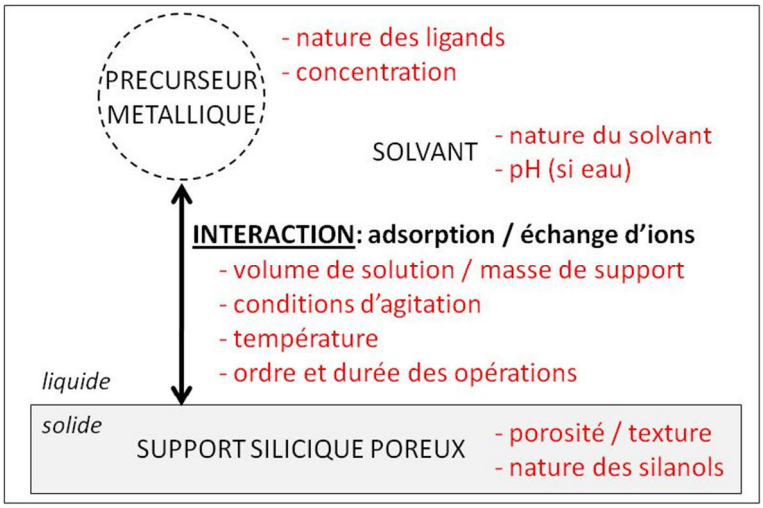


Figure 5.1 : Schéma de l'étape (i) de préparation de nanoparticules supportées sur silice (mise en contact des précurseurs métalliques avec le support), pour la méthode de dépôt avec un précurseur métallique sous état liquide (imprégnation ou échange d'ion). Les paramètres clés liés à chaque acteur sont précisés en rouge.

Cette figure illustre la multitude de paramètres de cette première étape. On imagine le nombre très élevé de combinaisons possibles en jouant sur le précurseur métallique, le solvant, le support silicique poreux, et les conditions d'interactions. Ces paramètres sont primordiaux pour la suite de l'étude.

2.2. Etape (ii) : traitements du matériau pour obtenir le catalyseur (transformation des précurseurs métalliques en nanoparticules)

Cette étape de traitement du matériau pour obtenir le catalyseur est cruciale et délicate. L'objectif est de décomposer les ligands des précurseurs métalliques en interaction avec le support (matériau non stabilisé), afin d'obtenir des nanoparticules métalliques supportées (matériau stable). Cela peut être réalisé par séchage et traitement thermique (sous air et/ou dihydrogène) [2].

2.2.1. Préparation d'EuroPt-1 par échange d'ions : étape (ii)

Seconde partie de la préparation d'EuroPt-1 [4] *: le matériau silicique avec des ions échangés est séché sous flux d'air à 105°C pendant 16 heures. L'échantillon est ensuite réduit sous flux d'hydrogène à 400°C pendant 30 minutes.*

Le séchage est reconnu comme étant l'étape cruciale dans la préparation des catalyseurs Pt/SiO_2. Durant cette étape, Goguet et al. [*6*] mettent en évidence la formation de clusters $(Pt(NH_3)_4(OH)_2, xH_2O)_n$ selon la réaction (5.5) :

$$n(\equiv Si - O^-)_2(Pt(NH_3)_4^{2+}) + (x+2)H_2O_{ads} \rightarrow 2n(\equiv Si - OH) + (Pt(NH_3)_4(OH_2), xH_2O)_n \quad (5.5)$$

Ces clusters se forment avec l'augmentation de température, lors d'un séchage sous vide, entre 25 et 100°C. A environ 100°C, l'eau est éliminée et la fusion des clusters commence. A 200°C, la moitié des ligands amines est perdue et les clusters ont une interaction plus forte avec la surface de la silice. Goguet et al. [*6*] observent la perte totale des ligands à 300°C ; les clusters se décomposent alors en platine oxydé et métallique (90 % de PtO et 10 % de Pt^0). Cet effet traduit la capacité d'auto-réduction du platine avec la température. Cependant, les conditions de séchage doivent être douces [*5*] afin d'éviter une mobilité trop importante des clusters sur la surface de la silice, car leur taille détermine la taille des nanoparticules de platine (après la décomposition des ligands). Cela peut expliquer la température de 105°C choisie dans la préparation d'EuroPt-1.

Miller et al. [*7*] concluent que des nanoparticules de platine de petite taille sont obtenues si le matériau subit une réduction sous H_2 directement après un séchage à 100°C (sans traitement thermique sous air intermédiaire). C'est cet enchaînement de traitements qui est réalisé dans la préparation d'EuroPt-1. Il est réduit à 400°C, température qui ne modifie pas la taille des nanoparticules de platine si elle est appliquée après un séchage à 100°C [*6*].

Cette étude bibliographique nous a permis de mieux comprendre les paramètres entrant en jeu dans la seconde partie de la préparation d'EuroPt-1.

2.2.2. Paramètres clés de l'étape (ii)

Le premier point délicat réside dans l'uniformité du/des traitement(s) sur l'ensemble des zones du matériau, afin d'obtenir un catalyseur homogène [*2*]. C'est pour cette raison que l'échantillon EuroPt-1 est traité sous flux de gaz. Un lit fixe ne permet pas l'uniformité des traitements. En effet, le contact du matériau avec le gaz du traitement est dans ce cas différent entre la poudre au contact direct du gaz et celle dans le volume. De plus, l'accès du gaz à l'intérieur de la porosité du support est également plus difficile sans flux. Ceci est particulièrement vrai pour un lot préparé à grande échelle.

Le second point délicat est la réalisation complète des étapes de séchage ou de traitement thermique. Cela se traduit dans la synthèse d'EuroPt-1 par l'apport ajusté de matière par les flux de gaz (non communiqué par Johnson Matthey) et la durée des traitements.

L'étape de séchage doit être suffisante (en température, durée et flux) pour permettre l'évaporation du solvant. Mais elle ne doit pas entraîner la migration des précurseurs métalliques à la surface du support ; cela peut arriver si ces derniers ne sont pas en interaction assez forte avec le support ou si la géométrie de sa porosité favorise la migration des espèces. Le catalyseur obtenu serait alors hétérogène. Une étape d'évaporation très lente permet généralement de supprimer les effets de migration des espèces à la surface du support, c'est sans doute pourquoi celle d'EuroPt-1 est de 16 heures.

Le choix des étapes de traitement thermique dépend de la nature des ligands à décomposer. En effet, les ligands d'EuroPt-1 sont des amines et des chlorures, qui sont facilement décomposés par réduction pour donner des produits gazeux [*11*]. Dans le cas où les ligands sont organiques, leur décomposition peut former des résidus carbonés sur la surface silicique. Cette formation peut généralement être empêchée par un traitement thermique sous air suffisant. Le/les traitement(s) thermiques doivent toutefois être contrôlés afin de ne pas détruire la texture du support silicique, ce qui aurait un effet non négligeable sur l'homogénéité du catalyseur et sur sa surface spécifique. La figure 5.2 résume les paramètres clés de l'étape (ii) de traitement du matériau pour obtenir le catalyseur.

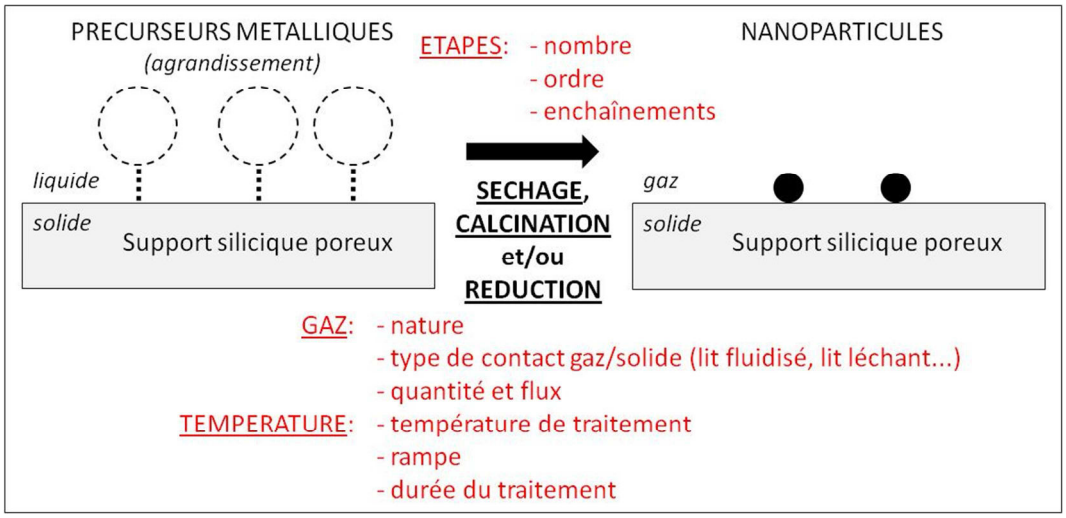


Figure 5.2 : Schéma de l'étape (ii) de préparation de nanoparticules supportées sur silice (traitement du matériau pour obtenir le catalyseur par la transformation des précurseurs métalliques en nanoparticules), pour la méthode de dépôt avec un précurseur métallique sous état liquide (imprégnation ou échange d'ions). Les paramètres clés sont précisés en rouge.

Encore une fois, cette figure illustre le nombre important de paramètres pour cette deuxième étape de la préparation de nanoparticules supportées. Les étapes de séchage et de traitement thermique sont également cruciales pour la suite de l'étude.

2.3. Etape (iii) : activation du catalyseur

Cette étape d'activation du catalyseur est spécifique à chaque réaction catalytique. Elle dépend des espèces catalytiques actives pour la réaction choisie, et de ce fait plusieurs paramètres sont à considérer, comme :

- la localisation des espèces actives au sein du catalyseur (effets de diffusion dans la porosité du support),
- la taille des nanoparticules et leur stabilité dans les conditions de réaction (effet de désactivation du catalyseur avec le phénomène de frittage),
- l'interaction des réactifs avec le support,
- la contamination des espèces actives,
- …

C'est pour cela que l'étape d'activation du catalyseur est une étude à part entière à réaliser pour une réaction catalytique choisie. Elle peut même s'effectuer spontanément au début de la réaction dans certains cas. Le catalyseur de référence EuroPt-1 peut subir une activation très différente selon la réaction catalytique étudiée (hydrogénation et isomérisation d'alcènes [*12-19*], hydrogénolyse, isomérisation, aromatisation, cyclisation, déshydrogénation, ouverture de cycle, oligomérisation et fragmentation d'alcanes [*14,15,17,20-35*]). Nous ne détaillerons pas cette étape ici.

Nous avons présenté dans cette partie la multitude de paramètres intervenant dans la préparation de nanoparticules métalliques supportées. Ils sont liés au choix du/des précurseur(s) métallique(s), du solvant, du support, et aux conditions de préparation. Le rôle de chacun de ces paramètres dans la préparation des catalyseurs n'est à l'heure actuelle pas encore expliqué de façon détaillée, même pour le catalyseur de référence EuroPt-1 dont la méthode de préparation est très finement contrôlée.

3. Méthode développée pour la préparation de nanoparticules de platine supportées sur silice amorphe

La méthode de préparation de nanoparticules de platine supportées développée dans cette étude a été choisie proche de celle du catalyseur de référence EuroPt-1. Il s'agit de la voie chimique par dépôt. Les trois précurseurs de platine, utilisés en solution, ont été introduits dans le chapitre 2 :

- le précurseur avec des ligands inorganiques $H_2PtCl_6.xH_2O$,
- le précurseur avec des ligands hybrides $Pt(COD)Cl_2$,
- le précurseur avec des ligands organiques $Pt(norb)_3$.

Les supports de silice amorphe utilisés ont été introduits dans le chapitre 3 :

- la silice Davison,
- la silice mésoporeuse SBA-15,
- la diatomite.

En raison de la faible interaction de H_2PtCl_6 [*5*] avec le support de silice, la méthode de dépôt par imprégnation est préférée à celle par échange d'ions. La notion de pH est donc supprimée par rapport à la préparation d'EuroPt-1. Et la variété de porosité des trois supports de silice nous a fait choisir la méthode d'imprégnation au volume poreux du support.

3.1. Notion de volume poreux

Un matériau poreux est défini par : sa surface spécifique, son volume poreux spécifique, sa distribution de taille des pores, la forme des pores et la nature chimique de la surface [*36*]. Ces notions pour les trois supports siliciques ont été détaillées dans le chapitre 3.

Le volume poreux est lié à la porosité. Cette dernière est définie par l'équation (5.6), comme la fraction entre le volume poreux V et le volume total du matériau (volume poreux V + volume de matière V_{mat}).

$$\varepsilon = \frac{V}{V + V_{mat}} \tag{5.6}$$

La porosité est la somme de deux types de porosité : une partie dite « ouverte » et accessible aux molécules, et une autre dite « fermée » et inaccessible.

Pour préparer des nanoparticules supportées, on tient compte uniquement de la porosité « ouverte », car le volume poreux doit être accessible aux précurseurs métalliques. C'est aussi ce type de porosité qui est déterminé par les techniques d'analyse comme l'adsorption/désorption d'azote.

3.2. Choix de la méthode d'imprégnation et détermination du volume poreux en fonction du support de silice

Il existe deux voies pour l'imprégnation au volume poreux : l'imprégnation sèche (« dry impregnation ») et l'imprégnation à la limite humide (« incipient wetness impregnation ») [*2*]. Dans ces méthodes, le volume de solution contenant le précurseur métallique introduit lors de l'étape (i) de mise en contact des précurseurs métalliques avec le support (cf. partie 2), correspond au volume poreux du support. Ainsi, l'étape de filtration de la synthèse d'EuroPt-1 (méthode d'échange d'ions) est supprimée, et avec elle la perte potentielle de platine lors de la filtration.

Dans la méthode d'imprégnation sèche, le volume poreux du support est mesuré par une technique d'analyse, par exemple l'adsorption/désorption d'azote ; alors que pour l'imprégnation à la limite humide, le volume poreux du support est déterminé de façon expérimentale, lorsque la poudre commence à prendre une apparence humide (appréciation de l'expérimentateur) [*2*].

Protocole expérimental développé pour déterminer le volume poreux des silices : des volumes de 10 µL d'eau distillée sont successivement ajoutés à 1 g de silice sèche ; on considère le volume poreux atteint lorsque des gouttes d'eau apparaissent sur les parois du bécher, la valeur de volume retenue est alors l'avant-dernière réalisée.

Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend du support utilisé, et plus précisément de sa porosité. En effet, une imprégnation au volume poreux par voie sèche signifie théoriquement que seul le volume poreux de l'échantillon est au contact avec les précurseurs de platine ; les nanoparticules supportées y seront localisées préférentiellement. La figure 5.3 présente les caractéristiques principales des trois supports siliciques ayant subi le prétraitement mis au point à la fin du chapitre 3. Ainsi, la silice Davison et la diatomite sont calcinées à 600°C pendant six heures, mais pas la silice mésoporeuse SBA-15.

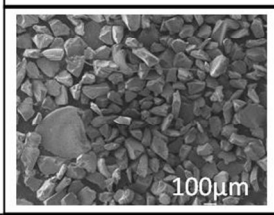
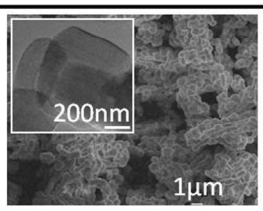
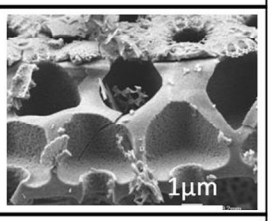
		silice Davison calcinée	SBA-15	diatomite calcinée
				
Surface spécifique (± 5 $m^2.g^{-1}$)		436	556	13
Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)		0,30	0,93	0,04
Volume poreux expérimental (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)		0,71	-	2,20
Porosité	micro (< 2 nm)	✓	-	-
	méso (2 - 50 nm)	✓ faible	✓	✓
	macro (> 50 nm)	✓ faible	-	✓

Figure 5.3 : Caractéristiques de la porosité mises en évidence par images MEB (et MET) et par analyse d'adsorption/désorption d'azote à 77 K, pour la silice Davison, la silice mésoporeuse SBA-15 et la diatomite. Le volume poreux déterminé expérimentalement est précisé.

La figure 5.3 met en évidence un volume poreux expérimental plus important que celui mesuré par adsorption/désorption d'azote. Cet effet était attendu, puisque l'expérimentateur détermine le volume poreux par excès d'eau.

La silice mésoporeuse SBA-15 est le support qui présente la plus grande organisation, avec une surface externe et une surface interne différenciées, ce qui introduit la notion de confinement dans la porosité. L'objectif pour les applications catalytiques est donc que les nanoparticules de platine soient dispersées à l'intérieur des pores et non sur la surface externe. Cette contrainte n'est pas aussi présente sur la silice Davison et la diatomite ; leur porosité est moins définie, plus ouverte et plus accessible que celle de la SBA-15.

La méthode d'imprégnation choisie pour la silice Davison et la diatomite est donc celle à la limite humide, afin que l'ensemble de leur surface spécifique soit en contact avec la solution de précurseur de platine. Le volume poreux utilisé est donc celui mesuré expérimentalement.

Pour la silice mésoporeuse SBA-15, la méthode choisie est basée sur l'imprégnation sèche, afin que seule la surface interne soit en contact avec la solution de précurseur de platine. Pour s'assurer que la solution de précurseur de platine pénètre l'intérieur des mésopores de la SBA-15, un contre-solvant est utilisé, c'est la technique dite des « deux solvants » [*37*]. Le support de silice est préalablement mis en suspension dans un solvant hydrophobe ; il ne pénètre pas à l'intérieur des mésopores qui sont hydrophiles (par les fonctions silanols), et reste ainsi en contact avec la surface externe. Le volume de la solution

hydrophile (généralement aqueuse) du précurseur métallique ajouté par la suite correspond exactement au volume poreux des mésopores, et pénètre ces derniers par condensation capillaire. Le volume poreux utilisé est donc celui mesuré par adsorption/désorption d'azote à 77 K. La figure 5.4 résume le choix de la méthode d'imprégnation pour chaque support.

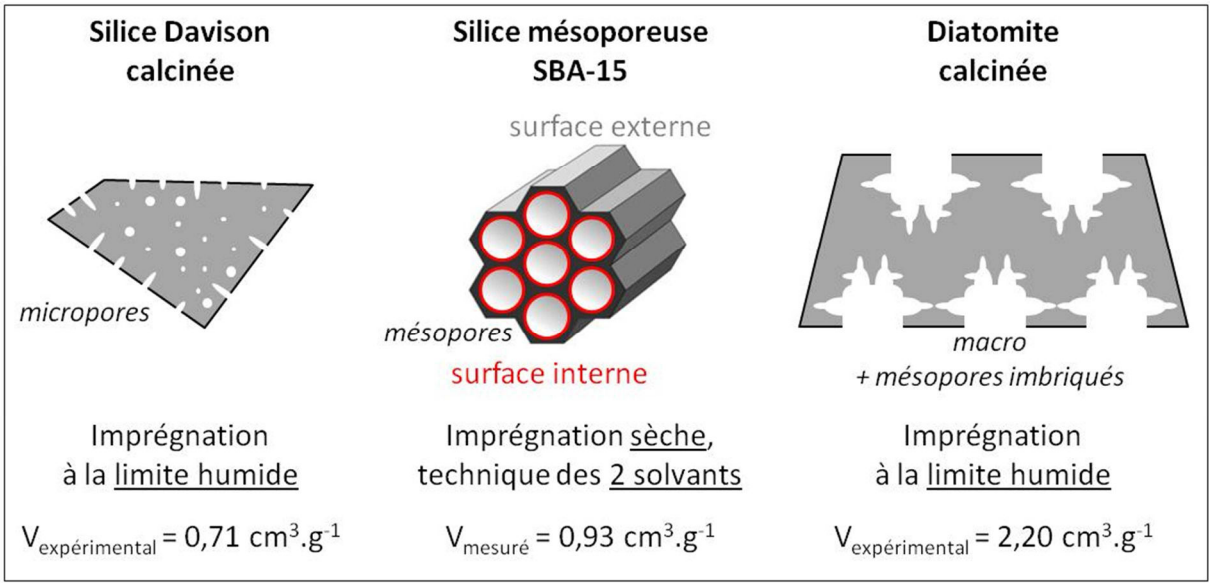


Figure 5.4 : Méthodes d'imprégnation et volumes poreux (V) choisis pour la silice Davison, la silice mésoporeuse SBA-15 et la diatomite, et schématisation de leur porosité.

Il apparaît ainsi deux protocoles de préparation des nanoparticules de platine supportées sur silice : par imprégnation à la limite humide pour la silice Davison et la diatomite, et par imprégnation sèche avec la technique des deux solvants pour la silice mésoporeuse SBA-15.

3.3. Protocoles expérimentaux généraux

Les protocoles expérimentaux généraux d'imprégnation sont présentés ici. Ils ont été développés à partir d'une étude bibliographique basée sur les publications suivantes : pour l'imprégnation à la limite humide [*38-43*], et pour l'imprégnation sèche avec la technique des deux solvants [*37,44-47*].

Dans une optique d'économie de métal et d'énergie actuellement prisées par le monde industriel, les catalyseurs préparés sont chargés à 0,1 et 1 wt% en platine. C'est respectivement 60 et 6 fois moins que le catalyseur de référence EuroPt-1. De plus, nous avons fait le choix de préparer des catalyseurs à ces faibles charges en métal car c'est à cette condition que la méthode de dépôt par imprégnation au volume poreux est concurrentielle à celle par d'échange d'ions [*7*]. Les quantités de matière de platine correspondantes sont précisées.

Le précurseur de platine associé à un solvant est noté « couple précurseur/solvant ». Le volume de solution utilisée correspond au volume poreux du support de silice, et est noté $V_{expérimental}$ ou $V_{mesuré}$ en fonction de la technique par laquelle il est déterminé (cf. partie 3.2).

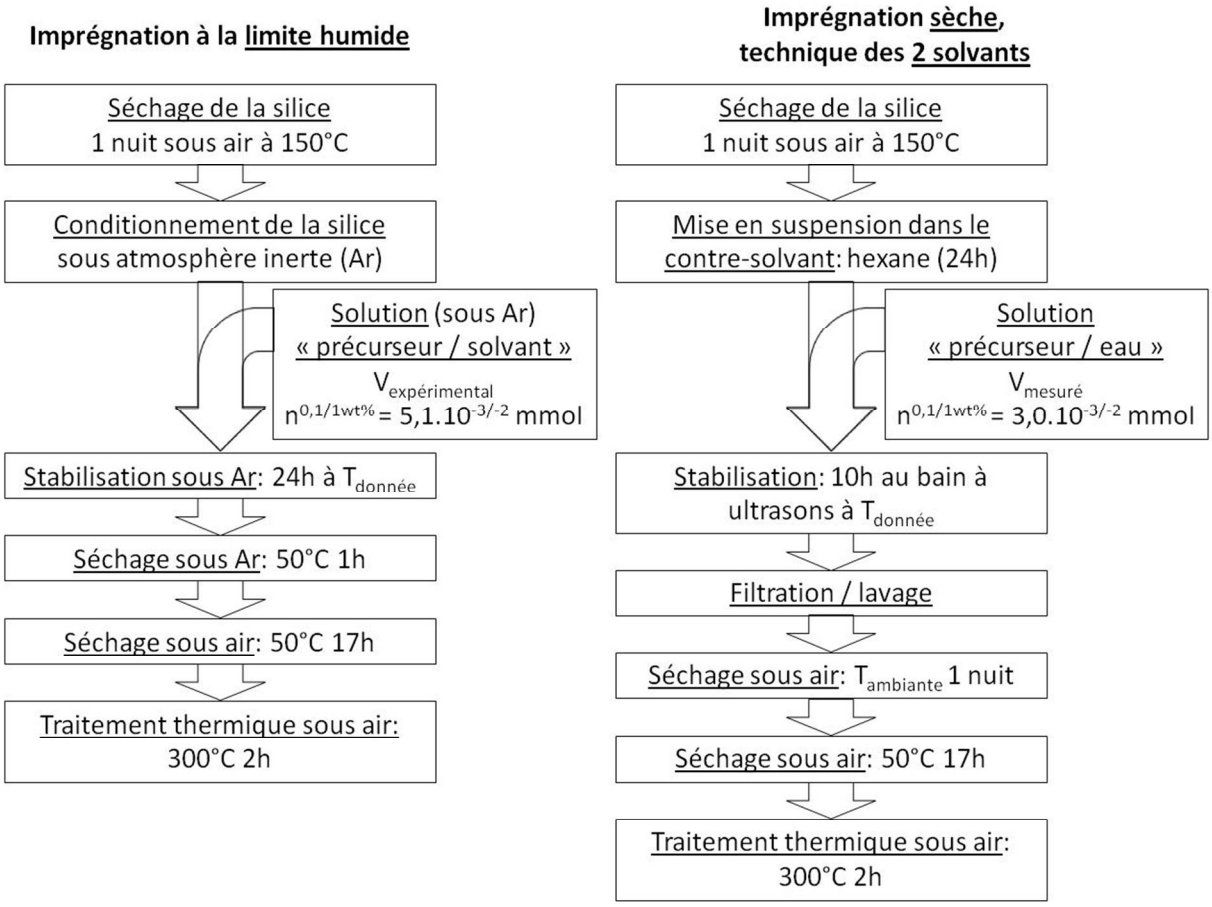


Figure 5.5 : Protocoles expérimentaux généraux pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 par la méthode d'imprégnation à la limite humide et l'imprégnation sèche par la technique des deux solvants.

Une fois la méthode de préparation choisie selon le support, elle doit être adaptée aux conditions opératoires particulières à l'utilisation de chaque précurseur de platine.

3.4. Limitation de chaque méthode en fonction du précurseur de platine utilisé

Plusieurs limitations expérimentales sont apparues au cours de ce travail dans la préparation des catalyseurs. Le système d'étude est en effet composé de trois précurseurs de platine - $H_2PtCl_6.xH_2O$, $Pt(COD)Cl_2$ et $Pt(norb)_3$ - qui diffèrent par la nature inorganique et/ou organique de leurs ligands. De ce fait, ils ne possèdent pas les mêmes propriétés, comme par exemple leur solubilité dans l'eau. Le tableau 5.2, déjà présenté dans le chapitre 2, rappelle la solubilité des trois précurseurs de platine dans l'eau, le tétrahydrofurane (THF), le méthanol (MeOH).

Tableau 5.2 : Caractéristiques de trois solvants - eau (H_2O), méthanol (CH_3OH) et tétrahydrofurane (C_4H_8O) - d'après [*48*] et solubilité des composés de platine dans ces solvants.

		Eau H_2O	**Méthanol** CH_3OH	**Tétrahydrofurane** C_4H_8O
Index de polarité		9,0	5,1	4,0
Température d'ébullition (°C)		100	65	66
Solubilité des précurseurs	**H_2PtCl_6**	✓	✓	✓
	$Pt(COD)Cl_2$	insoluble	✓ faible	✓
	$Pt(norb)_3$	insoluble	insoluble	✓

Le fait que ni le $Pt(COD)Cl_2$ ni le $Pt(norb)_3$ ne soient solubles dans l'eau est une limitation importante pour la préparation de nanoparticules à l'intérieure des pores de la silice mésoporeuse SBA-15. En effet, la méthode d'imprégnation sèche par la technique des deux solvants repose sur la solubilité du précurseur dans l'eau, sinon dans un solvant hydrophile. L'imprégnation sèche sur SBA-15 par la technique des deux solvants a donc été appliquée pour le couple H_2PtCl_6/eau avec l'hexane comme contre-solvant. L'eau a été remplacée par le méthanol pour $Pt(COD)Cl_2$, mais sa solubilité reste faible et nécessite que le système soit chauffé à reflux. Il a donc fallu tenir compte de ce paramètre dans la préparation. Pour le $Pt(norb)_3$, la technique des deux solvants n'est tout simplement pas applicable. La préparation a tout de même été réalisée par imprégnation sèche avec le tétrahydrofurane, mais sans contre-solvant.

Une autre limitation apparaît ici avec le $Pt(COD)Cl_2$ et la méthode d'imprégnation au volume poreux à 1 wt% en platine. En effet, la concentration de la solution du précurseur est calculée en fonction de la charge en platine du catalyseur souhaitée et du volume poreux du support. Or, les catalyseurs à 1 wt% n'ont pas pu être préparés avec $Pt(COD)Cl_2$ car il n'est soluble dans aucun des trois solvants aux concentrations requises pour atteindre une telle charge en platine, et ce quel que soit le support de silice.

Le précurseur inorganique H_2PtCl_6 est le seul préparé dans les trois solvants, sur les trois supports et aux charges en platine de 0,1 et 1 wt%. Le tableau 5.3 résume les catalyseurs préparés dans ce travail. Ils sont présentés en fonction du précurseur de platine, car c'est la source des principales adaptations ou limitations de la méthode utilisée. Vient ensuite le choix du solvant, et la charge en platine théorique du catalyseur.

Tableau 5.3 : Catalyseurs préparés dans ce travail, en fonction du précurseur de platine et de son solvant, de la charge en platine théorique du catalyseur et du support de silice.

	H_2PtCl_6			$Pt(COD)Cl_2$			$Pt(norb)_3$		
	Solvant	Charge en platine (wt%)		Solvant	Charge en platine (wt%)		Solvant	Charge en platine (wt%)	
silice Davison calcinée	eau	0,1	1	eau	-	-	eau	-	-
	MeOH	0,1	1	MeOH	-	-	MeOH	-	-
	THF	0,1	1	THF	0,1	-	THF	0,1	1
SBA-15	eau	-	1	MeOH	0,1	-	THF	-	1
diatomite calcinée	THF	-	1	THF	-	-	THF	-	1

Certains catalyseurs n'ont pas été préparés à cause d'une des limitations présentées précédemment. Mais certains ne l'ont pas été par choix. C'est le cas pour :

- Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 0,1 wt%,
- Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 eau 0,1 wt%,
- Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt%,
- Pt/diatomite avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt%,
- Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 0,1 wt%,
- Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 0,1 wt%.

Cette notation des catalyseurs est celle utilisée dans la suite de l'étude.

Dans cette partie, nous avons présenté la méthode d'imprégnation utilisée pour préparer les catalyseurs de platine sur silice amorphe. Il apparaît que la solubilité du précurseur de platine est un paramètre clé pour l'applicabilité de la technique d'imprégnation au volume poreux choisi. Et cette propriété est radicalement différente selon que le précurseur soit un composé à ligands inorganiques (H_2PtCl_6), hybrides ($Pt(COD)Cl_2$) ou organiques ($Pt(norb)_3$).

4. Conclusion : plan du chapitre 5

Cette partie introductive nous a permis de mettre en évidence, à travers le détail de la préparation du catalyseur de référence EuroPt-1, la multitude de paramètres entrant en jeu dans la préparation de nanoparticules supportées. La préparation d'un catalyseur « réussi » - possédant une charge en métal adaptée/choisie, une activité catalytique élevée et une durée

de vie importante - est donc une science à part entière, maîtrisée en milieu industriel ; la société Johnson Matthey en est un exemple bien connu.

La méthode de préparation choisie dans ce travail est le dépôt par imprégnation au volume poreux du support, avec la méthode à la limite humide pour la silice Davison et la diatomite et la méthode sèche par la technique des deux solvants pour la silice mésoporeuse SBA-15. Mais les propriétés des précurseurs de platine ($H_2PtCl_6.xH_2O$, $Pt(COD)Cl_2$ et $Pt(norb)_3$) liées à celles des supports de silice (silice Davison, silice mésoporeuse SBA-15 et diatomite), nous ont contraint d'adapter les protocoles de préparation en fonction du couple « précurseur de platine/solvant » utilisé.

Le facteur principal dans l'adaptation des protocoles de préparation dépendant du précurseur de platine, les catalyseurs vont être présentés dans la suite de ce chapitre selon ce paramètre. Ainsi, la première partie regroupe la préparation et l'analyse des catalyseurs préparés à partir de $H_2PtCl_6.xH_2O$, la seconde ceux à partir de $Pt(COD)Cl_2$ et la troisième ceux à partir de $Pt(norb)_3$. Les protocoles expérimentaux sont explicités dans chaque partie. Dans un souci d'allègement de ce chapitre, le détail des caractérisations de six catalyseurs sélectionnés est donné. Une couleur leur est attribuée afin de faciliter la lecture :

- **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%,**
- **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%,**
- **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1wt%,**
- **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%,**
- **Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%,**
- **Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%.**

Ce choix de couleur est conservé dans jusqu'à la fin du manuscrit. Le reste des caractérisations est disponible en annexe.

CHAPITRE 5 : Préparation de catalyseurs Pt/SiO_2

PARTIE 1

A partir de l'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté, $H_2PtCl_6.xH_2O$

Tableau 5.4 : Catalyseurs préparés à partir de H_2PtCl_6 (extrait du tableau 5.3).

	$H_2Pt^{IV}Cl_6$		
	Solvant	Charge en platine (wt%)	
silice Davison calcinée	eau	0,1	1
	MeOH	0,1	1
	THF	0,1	1
SBA-15	eau	-	1
diatomite calcinée	THF	-	1

1. Pt sur la silice Davison : effet du solvant

1.1. Protocole expérimental

En solution aqueuse, le composé $H_2Pt^{IV}Cl_6$ subit la réaction de dissociation (5.7) :

$$H_2Pt^{IV}Cl_6 \rightleftarrows 2H^+ + [Pt^{IV}Cl_6]^{2-} \quad (5.7)$$

L'espèce $[PtCl_6]^{2-}$ est donc l'espèce platinique susceptible d'interagir avec la surface de la silice. Mais cette interaction est faible [*5*]. Kaneko et al. [*49*] utilisent la méthode d'imprégnation humide pour préparer des catalyseurs Pt/SiO_2. Le support de silice est alors en suspension dans la solution de précurseur métallique, et ils pointent le problème d'une interaction répulsive entre $[PtCl_6]^{2-}$ et la surface de la silice lorsque pH > PCN. Dans notre cas, le volume de solution de précurseur métallique est égal au volume poreux du support, le pH de la solution est alors très acide (pH = 1 pour les préparations à 1 wt% Pt et pH = 2 pour 0,1 wt% Pt). Le point isoélectrique d'une silice amorphe étant généralement situé entre 2 et 3 [*8*], la surface est chargée positivement pour un pH de 1 ou 2. L'espèce $[PtCl_6]^{2-}$ est alors susceptible d'interagir avec la surface selon le modèle de la double couche décrit dans la partie 2.1.1.

Boudjay et al. [*50*] précisent cette interaction. Dans l'eau, l'espèce $[PtCl_6]^{2-}$ peut subir les réactions d'hydratation suivantes (en fonction de sa concentration) :

$$[Pt^{IV}Cl_6]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [Pt^{IV}Cl_5(H_2O)]^- + Cl^- \quad (5.8)$$

$$[Pt^{IV}Cl_5(H_2O)]^- + H_2O \rightleftarrows [Pt^{IV}Cl_4(H_2O)_2] + Cl^- \quad (5.9)$$

Ils observent que les espèces majoritaires sont $[PtCl_6]^{2-}$ et $[PtCl_5(H_2O)]^-$. Quand la solution du précurseur métallique est mise en contact avec le support de silice et que le matériau est séché à 40°C, l'espèce majoritaire reste alors $[PtCl_6]^{2-}$; et ils concluent à la formation d'une sphère de coordination externe avec les silanols de la surface de la silice. L'espèce $[PtCl_6]^{2-}$ perd ainsi sa mobilité suite à l'interaction avec la surface. Il n'y a toutefois pas de greffage à 40°C, il faut augmenter la température à 90°C pour observer la formation d'une sphère de coordination interne avec les silanols de la surface de la silice. Chen et al. [*51*] montrent que jusqu'à deux atomes de chlore de $[PtCl_6]^{2-}$ peuvent être remplacés par des molécules d'eau. La figure 5.6 schématise ces interactions.

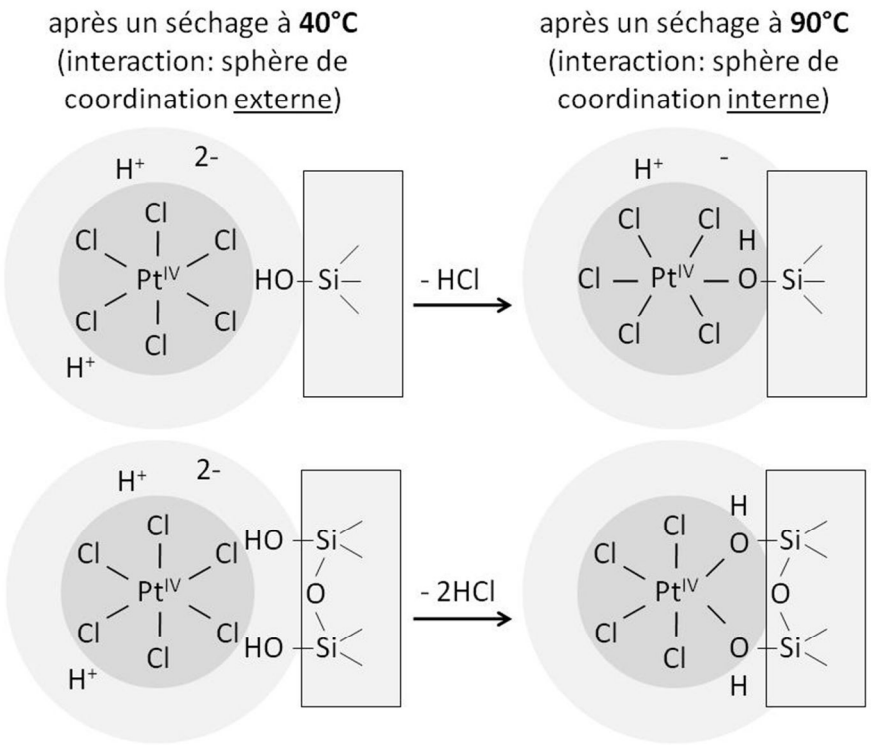


Figure 5.6 : Schématisation de l'interaction entre H_2PtCl_6 et la surface de silice (pour un ou deux atomes de chlore impliqués) en fonction de la température. Figure adaptée de [*50*].

Dans notre étude, nous avons donc fait le choix d'une température de 40°C pour l'étape (i) de mise en contact de H_2PtCl_6/eau avec la silice Davison, afin de former une sphère de coordination externe entre le précurseur de platine et les silanols de surface. La température de 90°C, qui permettrait une interaction plus forte, n'est pas choisie car elle est proche de la température d'ébullition de l'eau et elle entraînerait le début du séchage (étape (ii) de traitements thermiques du matériau pour transformer les précurseurs métalliques en nanoparticules).

La mise en contact de H_2PtCl_6/MeOH et H_2PtCl_6/THF avec la silice Davison est réalisée à température ambiante afin d'éviter d'amorcer l'étape de séchage, car les températures d'ébullition du MeOH et du THF (respectivement 65 et 66°C) sont inférieures à celle de l'eau.

Le protocole expérimental suivant a donc été choisi pour la préparation de catalyseurs Pt/silice Davison :

Préparation de Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 0,1 et 1 wt%, de Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt% (et 0,1 wt%), et de Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% (et 0,1 wt%) par imprégnation à la limite humide : la silice (silice Davison ; 1 g) est séchée sous air pendant une nuit à 150°C. Elle est ensuite placée dans un Schlenk et conditionnée sous atmosphère inerte (trois cycles vide/argon successifs). L'imprégnation a lieu sous

atmosphère inerte. La solution d'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté (H_2PtCl_6/solvant ; 0,71 mL ; $n^{0,1wt\%}$ = 5,1.10^{-3} mmol ou $n^{1wt\%}$ = 5,1.10^{-2} mmol), fraîchement préparée sous atmosphère inerte à 40°C pour le couple H_2PtCl_6/eau et à température ambiante pour les couples H_2PtCl_6/MeOH et H_2PtCl_6/THF, est ajoutée goutte à goutte à la silice. Le mélange est laissé à stabiliser pendant 24 heures sous flux d'argon dans un bain de sable à 40°C pour le couple H_2PtCl_6/eau et à température ambiante pour les couples H_2PtCl_6/MeOH et H_2PtCl_6/THF. Le Schlenk est ensuite placé dans un bain de sable à 50°C. Il est ouvert après une heure, et la poudre est séchée à 50°C sous air pendant 17 heures. Un traitement thermique sous air à 300°C (2°C/min) pendant 2 heures est finalement effectué. Pour l'échantillon ***Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%****, une partie de la poudre subit un traitement thermique sous flux d'air (50 cc) à 300°C (2°C/min) pendant 20 heures. Dans la suite, il sera différencié par un souligné.*

1.2. Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs sont caractérisés par adsorption/désorption d'azote à 77K afin de voir l'influence de l'imprégnation de la silice Davison avec H_2PtCl_6, et par analyse élémentaire pour contrôler la quantité de platine effectivement imprégnée. Le tableau 5.5 présente ces résultats.

Tableau 5.5 : Résultats de l'analyse élémentaire et des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K, pour la silice Davison calcinée et pour les échantillons Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau à 0,1 et 1 wt%, **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%** (et 0,1 wt%), **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** (et 0,1 wt%), et **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**.

Echantillon			Charge réelle en Pt (wt %)	S_{BET} (± 5 $m^2.g^{-1}$)	$S_{micropores}$ (± 5 $m^2.g^{-1}$)	Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)	Diamètre des pores (± 0,1 nm)
				variation par rapport au support (%)			
silice Davinson calcinée			-	436	421	0,30	2,4
H_2PtCl_6	eau	0,1 wt%	**0,07**	391 *- 10 %*	377 *- 11 %*	0,18 *- 40 %*	2,4
		1 wt%	**0,84**	390 *- 11 %*	374 *- 11 %*	0,28 *- 7 %*	2,5
	MeOH	0,1 wt%	**0,06**	394 *- 10 %*	377 *- 10 %*	0,28 *- 7 %*	2,5
		1 wt%	0,73	389 *- 11 %*	372 *- 12 %*	0,28 *- 7 %*	2,5
	THF	0,1 wt%	**0,08**	399 *- 8 %*	393 *- 7 %*	0,17 *- 43 %*	2,3
		1 wt%	0,88	379 *- 13 %*	365 *- 13 %*	0,26 *- 13 %*	2,4
		1 wt%		401 *- 8 %*	386 *- 8 %*	0,28 *- 7 %*	2,4

L'analyse élémentaire montre que la méthode d'imprégnation employée permet la préparation de catalyseurs Pt/silice Davison, mais la quantité de platine réellement déposée diffère selon les conditions. Elle est plus faible pour les échantillons à faible charge, avec une moyenne de 0,07 wt% pour les charges théoriques de 0,1 wt% et 0,82 wt% pour celles de 1 wt%. De plus, la quantité de platine des échantillons préparés avec THF est supérieure à celles des échantillons préparés avec le MeOH ou l'eau, et ce quelle que soit la charge en platine (0,08 et 0,88 wt% pour le THF contre 0,06 et 0,73 wt% pour le MeOH et 0,07 et 0,84 wt% pour l'eau).

L'adsorption/désorption d'azote à 77K permet de comparer la surface spécifique et la porosité du support seul avec celles du support imprégné avec le platine. L'allure des isothermes d'adsorption n'est pas modifiée par l'imprégnation. On observe une diminution de 8 à 13 % pour la surface spécifique, qui est égale à la diminution de la surface spécifique des micropores (entre 7 et 13 %). On peut donc conclure que l'imprégnation de la silice Davison avec le platine affecte uniquement la microporosité par une diminution du volume poreux du même ordre. Deux valeurs sortent toutefois du lot, avec une perte de volume poreux d'environ 40 % pour l'eau et le THF à 0,1 wt%. En raison de la très faible charge de platine par rapport à la surface spécifique du support et sa texture, ces résultats sont inhabituels et ne peuvent être attribués au bouchage des pores par les nanoparticules. Le diamètre des pores est peu ou pas modifié par l'imprégnation.

Des analyses par DRX sont systématiquement réalisées sur les échantillons imprégnés (cf. annexe), car nous avons vu avec le catalyseur de référence EuroPt-1 traité à différentes températures, la signature du platine par la présence de ses raies caractéristiques dès que la taille des cristallites est suffisante. En effet, ces raies sont absentes du diffractogramme pour une taille de nanoparticules moyenne de 1,8 nm ; elles apparaissent pour une taille moyenne à 10,4 nm (cf. chapitre 4). Dans le cas de tous les catalyseurs préparés dans cette thèse, nous avons observé que ces raies sont systématiquement absentes même si l'on observe sur certains d'entre eux des grosses particules au MET, et ce en raison des très faible et faible charges en platine (0,1 et 1 wt%). Les diffractogrammes ne sont donc pas présentés dans le texte.

Des images MET ont été réalisées pour les échantillons : Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%, **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%**, **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**, et **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**. Elles sont présentées sur les figures 5.7 à 5.10, avec les distributions de taille des particules.

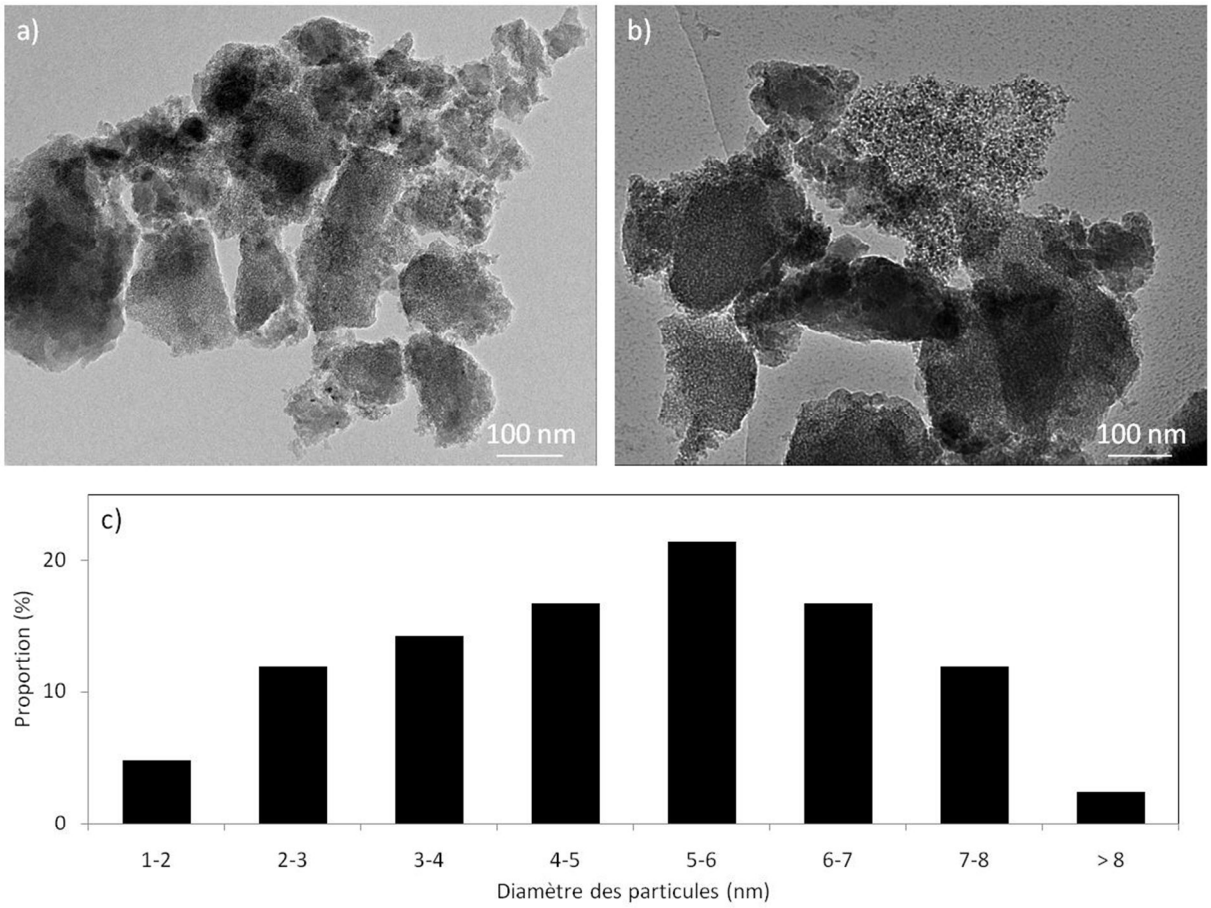


Figure 5.7 : a) et b) Images MET de l'échantillon Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%, et c) distribution de taille des particules de platine 43 particules).

Les figures 5.7 (a) et (b) montrent une répartition des nanoparticules de platine sur la silice hétérogène sur Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%. On distingue sur la figure 5.7 (b) deux types de grains de silice, un avec peu voire pas de particules de platine, et l'autre avec de nombreuses petites particules très homogènes en répartition locale et en taille. Le support de silice semble avoir une apparence différente sur ces deux zones : il est assez lisse sur la première (peu de particules) et très cotonneux et aéré sur la seconde avec les petites particules. Les bords de grains restent rugueux sur tout l'échantillon. La distribution de taille (figure 5.7 (c)) est de ce fait large. Elle s'étend de 1,8 à 10,1 nm et est centrée à 5,1 ± 2,0 nm avec 62 % des nanoparticules de taille inférieure à 5 nm.

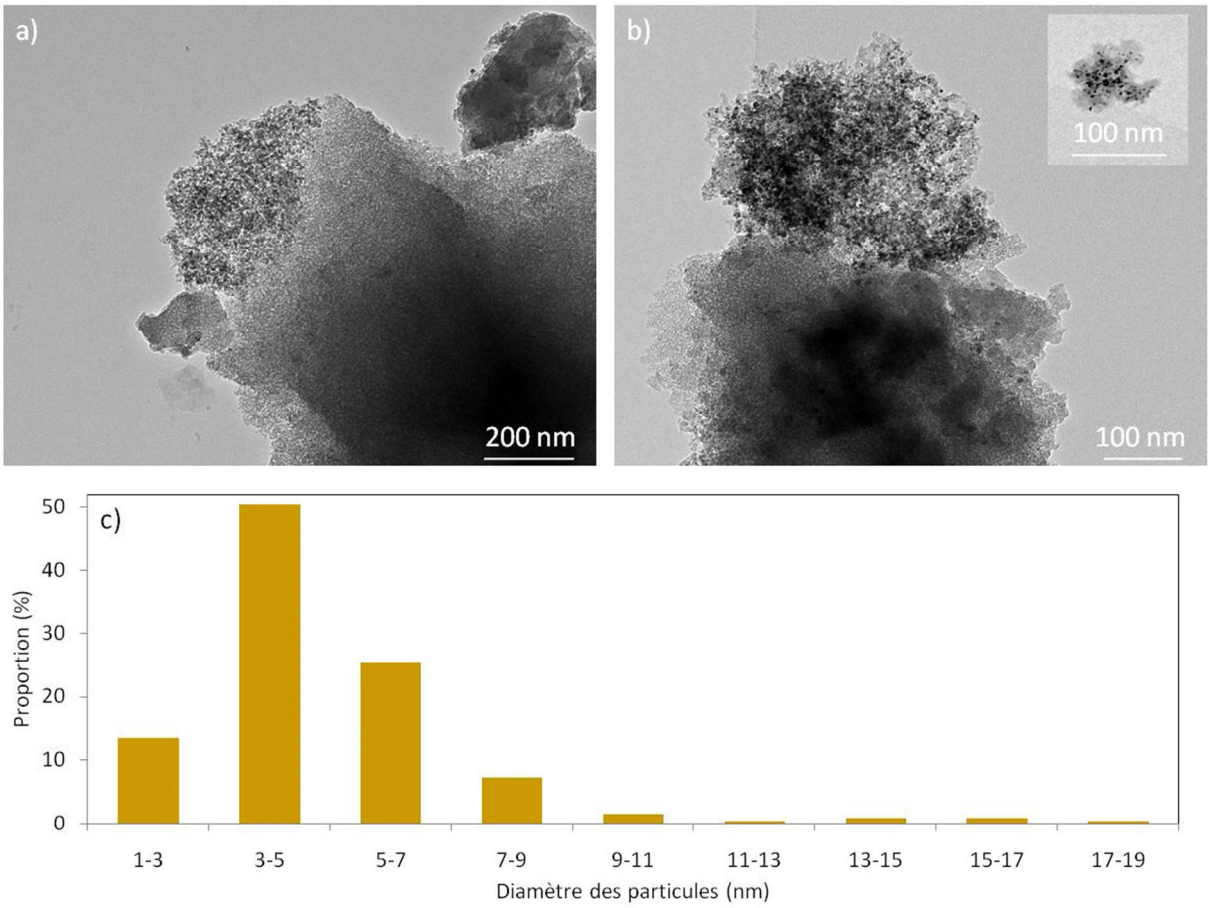


Figure 5.8 : a) et b) Images MET de l'échantillon **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%**, et c) distribution de taille des particules de platine (268 particules).

Les figures 5.8 (a) et (b) montrent une répartition sur la silice très hétérogène des nanoparticules de platine sur **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%**. On retrouve les deux zones observées sur la figure précédente (une avec peu de particules de platine mais assez grosses, et l'autre avec de nombreuses petites particules très homogènes en répartition locale et en taille), mais cette fois au sein du même grain de silice. Le support de silice semble avoir une apparence différente sur ces deux zones : il est assez lisse sur la première (peu de particules) et très cotonneux et aéré sur la seconde avec les petites particules. Les bords de grains restent rugueux sur tout l'échantillon. La distribution de taille (figure 5.8 (c)) est de ce fait large. Elle s'étend de 1,9 à 17,9 nm et est centrée à 5,0 ± 2,3 nm avec 63 % des nanoparticules de taille inférieure à 5 nm.

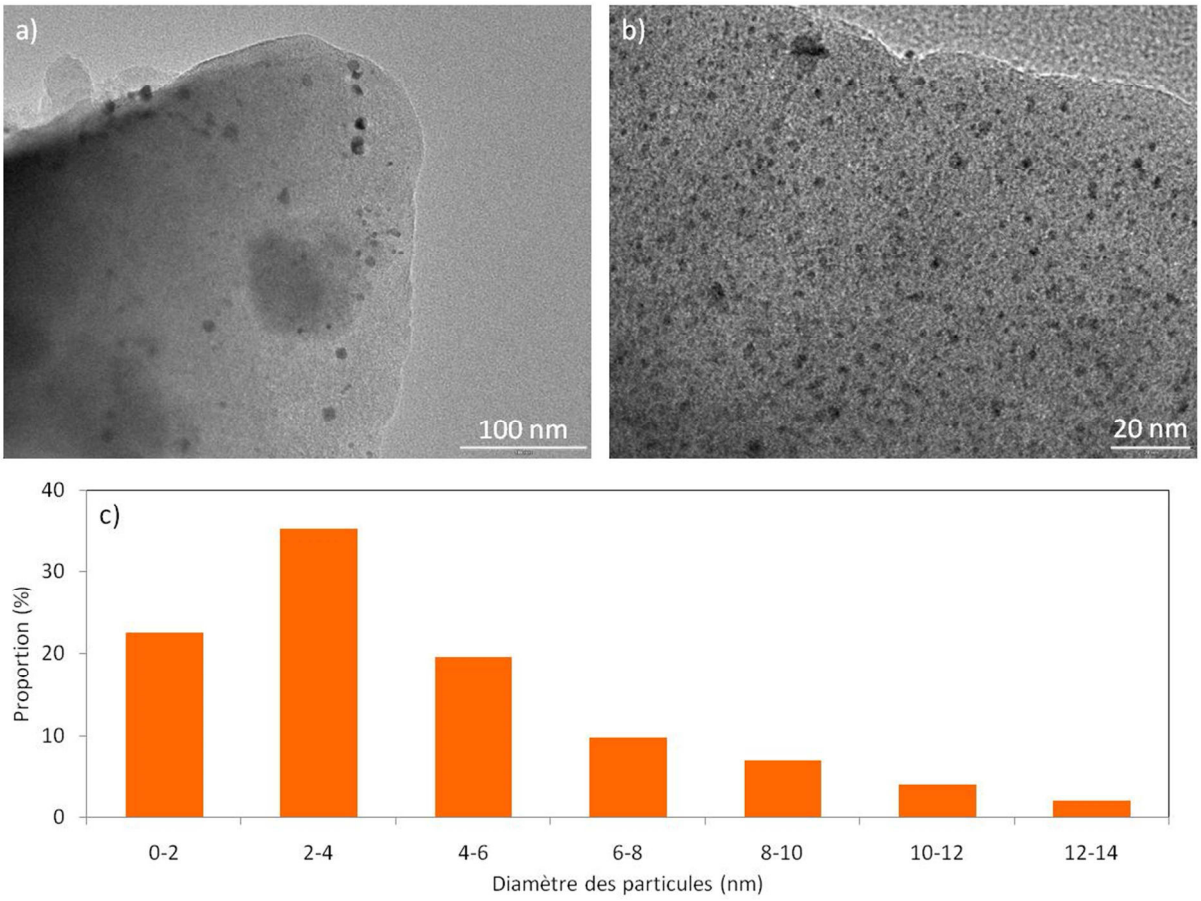


Figure 5.9 : a) et b) Images MET de l'échantillon **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**, et c) distribution de taille des particules de platine (102 particules).

Les figures 5.9 (a) et (b) montrent une répartition moyennement homogène des nanoparticules de platine sur **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**. Le support de silice apparaît bien plus lisse que sur l'échantillon précédent, et ses bords de grains sont peu rugueux. La distribution de taille (figure 5.9 (c)) est cependant large. Elle s'étend de 1,1 à 11,6 nm et est centrée à 4,5 ± 3,7 nm avec 70 % des nanoparticules de taille inférieure à 5 nm.

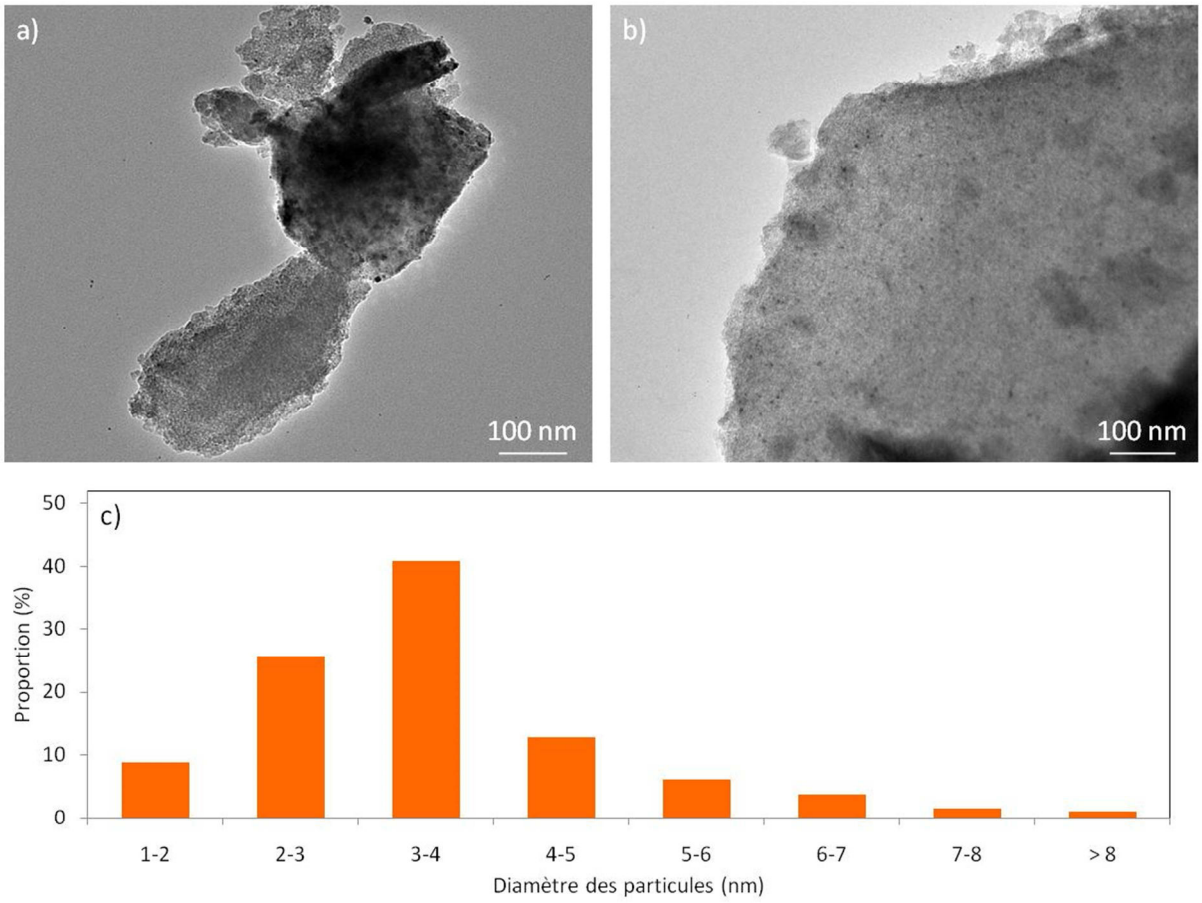


Figure 5.10 : a) et b) Images MET de l'échantillon **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**, et c) distribution de taille des particules de platine (218 particules).

Les figures 5.10 (a) et (b) montrent une répartition homogène des nanoparticules de platine sur **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**. Suite à la calcination longue sous flux, le support de silice apparaît légèrement moins lisse et les bords de grains plus rugueux. Leur distribution de taille (figure 5.10 (c)) s'étend de 1,6 à 10,6 nm et est centrée à 3,7 ± 1,3 nm avec 76 % des nanoparticules de taille inférieure à 4 nm.

On peut donc conclure qu'une calcination sous flux pendant 20 heures permet d'obtenir des particules plus petites avec une distribution plus fine. Cet effet est attribué à l'uniformité du traitement sur toutes les zones du matériau. Il a déjà été présenté dans l'introduction de ce chapitre. Nous le confirmons ici.

L'utilisation du MeOH et du THF comme solvants permet d'obtenir des nanoparticules sur la silice Davison, réparties de façon homogène avec le THF mais pas avec le MeOH. Les particules préparées avec le THF sont également plus petites. Notons toutefois que la proportion de très petites nanoparticules (< 2 nm) est potentiellement sous-estimée, car des difficultés ont été rencontrées pour les discerner lorsque leur densité est importante comme sur la figure 5.9 (b).

L'utilisation de ces solvants organiques ajoute un paramètre supplémentaire par rapport à l'eau. Il faut en effet s'assurer que le solvant organique est totalement évaporé lors de l'étape de séchage puis de calcination, et qu'il ne se décompose pas en créant des résidus carbonés à la surface de la silice. Le suivi du matériau lors des traitements thermiques peut permettre d'apporter un élément de réponse à cette question.

1.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique

Le suivi du matériau lors des traitements thermiques est réalisé par ATG et par DRIFTS. Le matériau utilisé est l'échantillon après l'étape de séchage, il est appelé « non calciné ». Les analyses sont effectuées dans des conditions proches de celles de la calcination à 300°C pendant 2 heures. Pour visualiser l'effet du solvant, les échantillons appelés « blanc MeOH » et « blanc THF » ont été préparés et analysés dans cette partie. Le mode opératoire suivi est exactement le même que pour les échantillons Pt/silice Davison correspondants, mais sans le précurseur de platine.

La figure 5.11 montre les courbes ATG de **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt% non calciné** et **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% non calciné**, des blancs MeOH et THF et de la silice Davison seule.

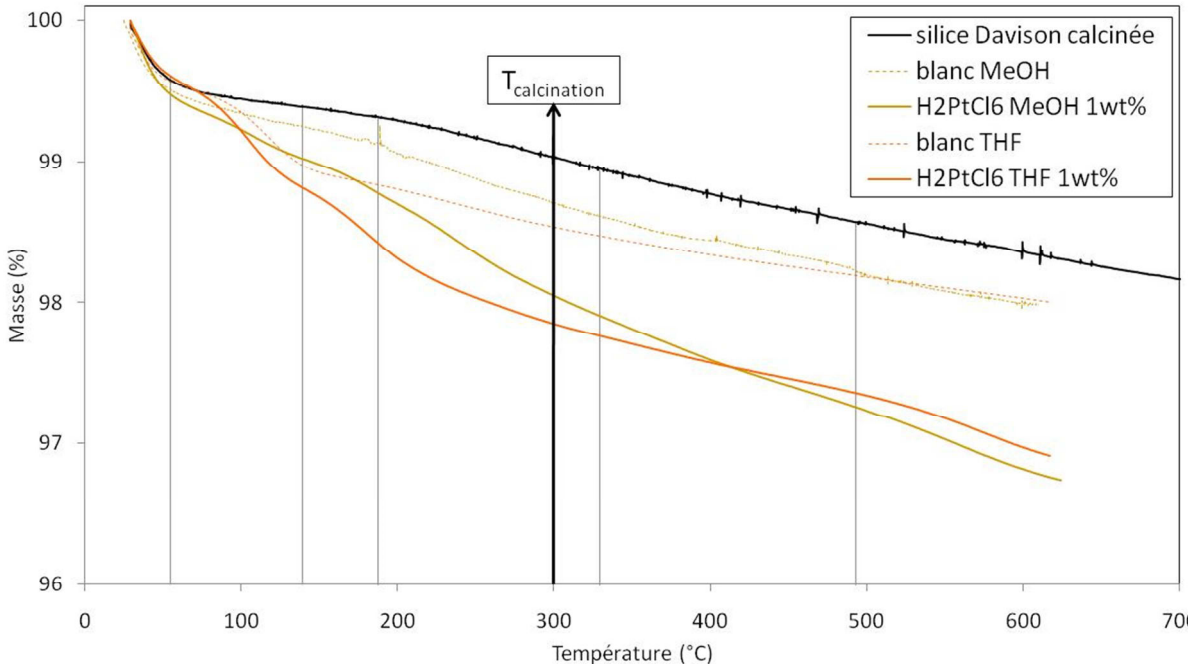


Figure 5.11 : Courbe ATG sous air de la silice Davison calcinée, des échantillons **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt% non calciné** et **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% non calciné**, et des blancs avec MeOH et THF non calcinés. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur H_2PtCl_6 seul (cf. chapitre 2).

Les traits verticaux sur la figure 5.11 rappellent les pertes de masses du composé $H_2PtCl_6.xH_2O$. Elles ne coïncident pas avec celles de **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%** ni **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**. On peut conclure que le précurseur est différent du composé initial de platine.

On remarque une perte de masse finale d'environ 0,3 % pour les blancs par rapport à la silice Davison. Cette perte est complète dès 150°C pour le blanc THF, mais elle est plus lente pour le blanc MeOH jusqu'à environ 300°C. Le THF est donc éliminé plus rapidement que le MeOH, bien que ces deux solvants aient une température d'ébullition très proche (respectivement 66 et 65°C).

On observe deux pertes de masses sur la courbe de **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%** : vers 50 et 220°C. En comparant avec le blanc MeOH, il semble que la première soit due à l'évaporation du solvant, et la seconde à la décomposition des ligands. Toutefois, une perte de masse très lente semble avoir lieu sur toute la plage de température.

A la température de calcination de 300°C, la perte de masse du blanc MeOH par rapport au support de silice est de 0,3 %, et celle de **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%** par rapport au blanc THF de 0,7 %. Cette valeur est supérieure à 500°C (1,2 %). La décomposition des ligands n'est donc pas complète à 300°C.

Les observations pour **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** sont les mêmes, avec deux pertes de masses vers 100 et 200°C. La première doit être due à l'évaporation du solvant et au début de la décomposition des ligands, et la seconde uniquement à la décomposition des ligands. Toutefois, une perte de masse très lente semble également avoir lieu sur toute la plage de température.

A la température de calcination de 300°C, la perte de masse du blanc THF par rapport au support de silice est de 0,4 %, et celle de **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** par rapport au blanc THF de 0,8 %. Cette valeur est supérieure à 500°C (1,3 %). La décomposition des ligands n'est donc pas complète à 300°C.

L'évolution avec la température de ces deux échantillons et des blancs correspondants est suivie par DRIFTS. Les spectres sont présentés sur les figures 5.12 et 5.13.

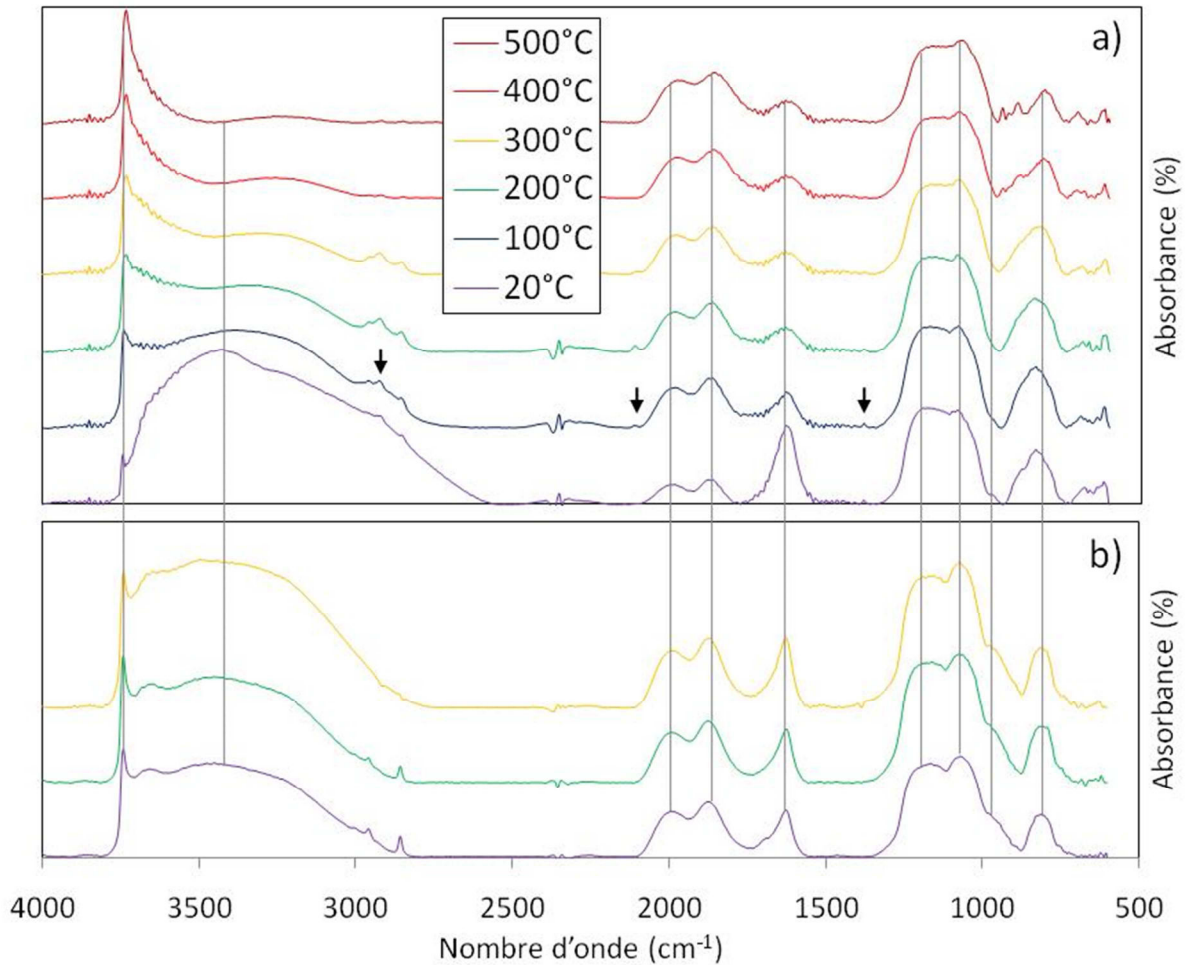


Figure 5.12 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de a) l'échantillon **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt% non calciné**, et b) du blanc avec MeOH non calciné.

Les traits verticaux sur la figure 5.12 représentent les bandes caractéristiques de la silice Davison, décrites dans le chapitre 3. Un groupe de bandes est également visible vers 3000 cm^{-1}.

La figure 5.12 (b) montre l'évolution avec la température de l'échantillon blanc MeOH. Les bandes à 2959 et 2857 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation ν(C-H) asymétrique et symétrique du méthanol fortement adsorbé sur la surface de la silice [*52,53*]. L'absence de bande entre 3520 et 3450 cm^{-1} suggère qu'une chimisorption forte a lieu entre les silanols et le méthanol, ce qui conduit à la formation d'espèce ≡Si-OCH_3 à la surface de la silice [*53,54*]. La signature a pratiquement disparu à 300°C, le méthanol est éliminé, ce qui est cohérent avec les observations faites par ATG. Toutefois, on remarque que la bande de l'eau adsorbée à 3400 cm^{-1} n'est pas supprimée lors de l'augmentation de température. Cet effet peut être attribué à la formation de liaisons hydrogènes entre les silanols de la surface de la silice grâce à la présence du méthanol.

Sur la figure 5.12 (a), on retrouve les bandes du méthanol à 2957 et 2856 cm^{-1}. Trois bandes supplémentaires sont visibles : à 2926, 2111 et 1383 cm^{-1}. Elles sont précisées par des flèches. Langner et al. [*55*] observent que lors de la fonctionnalisation de surfaces siliciques par des alcènes, l'utilisation du catalyseur H_2PtCl_6 entraîne l'immobilisation du solvant (isopropanol) plutôt que de l'alcène. Ils retrouvent également du platine et du chlore sur la surface. Ils observent des bandes IR caractéristiques de cet effet vers 2900, 2100 et 1400 cm^{-1}, qu'ils attribuent respectivement aux espèces -O-$CH(CH_3)_2$, ≡Si-H et ≡Si-O-$CH(CH_3)_2$. Par analogie entre l'isopropanol et le méthanol, nous pouvons proposer que l'apparition des trois bandes sur la figure 5.12 (a) soit due à l'immobilisation du méthanol sur la surface de la silice grâce à une stabilisation par H_2PtCl_6. L'absorbance de ces bandes augmente jusqu'à 200°C puis disparaît à 400°C.

On observe également sur la figure 5.12 (a) une variation importante de l'absorbance de la bande d'élongation des silanols libres ν(Si-OH) à 3745 cm^{-1}. En effet, son absorbance (rapportée à la bande de structure de la silice à 1080 cm^{-1}) augmente de 98 % entre 20 et 300°C, et de 157 % entre 20 et 500°C. Une telle variation est absente des spectres du support de silice seul. Cela suggère que le couple H_2PtCl_6/MeOH interagit avec les silanols de la surface de la silice.

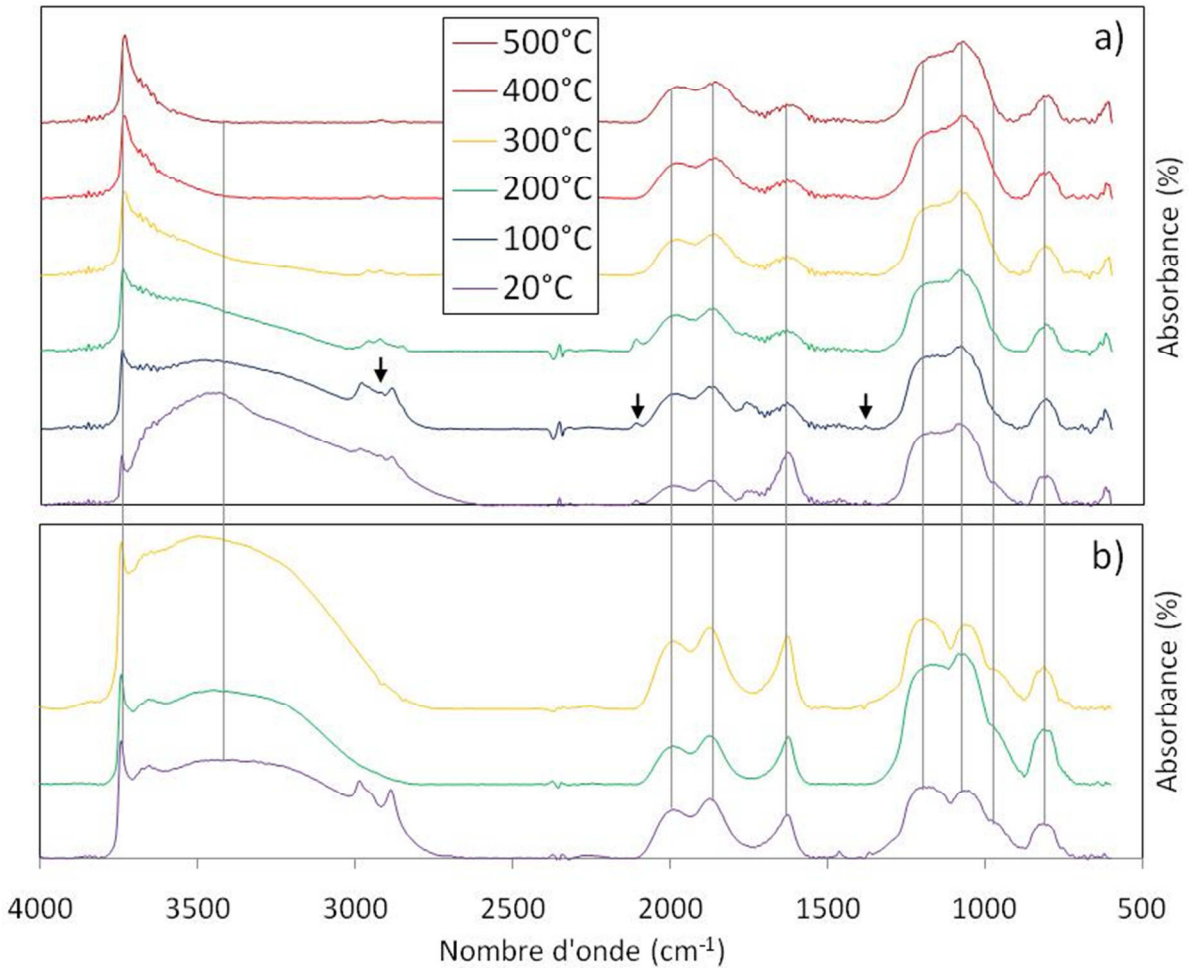


Figure 5.13 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de a) l'échantillon **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% non calciné**, et b) du blanc avec THF non calciné.

Les traits verticaux sur la figure 5.13 représentent toujours les bandes caractéristiques de la silice Davison. Un groupe de bandes est également visible vers 3000 cm^{-1}.

La figure 5.13 (b) montre l'évolution avec la température de l'échantillon blanc THF. On observe deux bandes à 2986 et 2886 cm^{-1}, caractéristiques des vibrations d'élongation ν(C-H) asymétrique et symétrique du THF [*56*]. La signature disparaît à 200°C, le THF est éliminé, ce qui est cohérent avec les observations faites par ATG. Toutefois, la bande de l'eau adsorbée à 3400 cm^{-1} n'est pas non plus supprimée sur cet échantillon lors de l'augmentation de température. Mizuno et al. [*57*] étudient la signature IR de complexes THF/eau, et montrent que deux types de liaisons hydrogènes ont lieu : entre l'oxygène du THF et l'eau (HO-H---OC_4H_8), et entre les hydrogènes du THF et l'eau (H_2O---H-C(C_3H_7O)). Le THF est donc susceptible de réaliser des liaisons hydrogènes. Ainsi, la rémanence de la bande à 3400 cm^{-1} peut être due à la formation de liaisons hydrogènes entre les silanols de la surface de la silice grâce à la présence du THF.

Sur la figure 5.13 (a), on retrouve les bandes du THF à 2988 et 2887 cm^{-1}. Trois bandes supplémentaires sont visibles : à 2925, 2111 et 1384 cm^{-1}. Elles sont précisées par des flèches. Ces trois bandes sont les mêmes que celles observées sur la figure 5.12 (a), on peut donc penser qu'elles sont dues à l'interaction du THF avec la surface de la silice et avec H_2PtCl_6. L'absorbance de ces bandes augmente jusqu'à 200°C puis disparaît à 300°C.

On observe également sur la figure 5.13 (a) une variation importante de l'absorbance de la bande d'élongation des silanols libres ν(Si-OH) à 3745 cm^{-1}. En effet, son absorbance (rapportée à la bande de structure de la silice à 1080 cm^{-1}) augmente de 62 % entre 20 et 300°C, et de 79 % entre 20 et 500°C. Une telle variation est absente des spectres du support de silice seul. Cela suggère que le couple H_2PtCl_6/THF interagit avec les silanols de la surface de la silice.

Le suivi de la décomposition des catalyseurs par DRIFTS met en évidence un comportement similaire entre **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%** et **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**. En effet, l'apparition des trois bandes (fléchées) sont propres à l'utilisation de solvants organiques (elles ne sont pas visibles pour l'échantillon Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%, cf. annexe). De plus, les figures 5.12 et 5.13 montrent que les deux solvants organiques utilisés sont éliminés à 300°C. Ils peuvent toutefois laisser des espèces carbonées sur la surface de la silice (signature des ν(C-H) vers 3000 cm^{-1}), en particulier avec l'utilisation du méthanol.

Un band Kofler a été utilisé pour suivre l'évolution de la couleur des échantillons avec la température. Des tas de poudre ont été déposés à différentes températures sur le banc. L'échantillon initial **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%** **non calciné** est jaune et il devient gris foncé à partir de 150°C (couleur identique jusqu'à 300°C). L'échantillon initial **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** **non calciné** est marron/jaune, il devient gris/marron à 100°C puis gris foncé à partir de 150°C (couleur identique jusqu'à 300°C). La couleur gris foncé est caractéristique du platine métallique [*50,58*]. L'apparition de cette couleur dès 150°C pour les deux échantillons traduit l'auto-réduction du platine avec le traitement thermique sous air.

La méthode de préparation de catalyseurs Pt/silice Davison à partir de $H_2PtCl_6.xH_2O$ dans différents solvants permet de préparer des nanoparticules de platine supportées. Nous avons pointé le rôle important du solvant dans la préparation. Nous observons un changement significatif de l'interaction précurseur-support en présence d'un solvant donné. Ceci induit des différences sur le dépôt de platine confirmées par l'observation des matériaux

catalytiques. Par exemple, le THF permet d'obtenir un matériau pour lequel les nanoparticules de platine sont de plus petite taille et réparties de façon plus homogène sur le support que celui obtenu avec le MeOH (moyenne à 4,5 contre 5 nm).

2. Pt sur la silice mésoporeuse SBA-15

L'enjeu de la préparation en utilisant la silice mésoporeuse SBA-15 comme support est de favoriser un dépôt calibré de nanoparticules métalliques en jouant sur la calibration de la porosité de ce support ainsi que sur sa haute surface spécifique. Cependant, il faut parvenir à obtenir des nanoparticules à l'intérieur des pores (et non sur la surface externe), afin de bénéficier de cette spécificité. Dans de nombreuses études, des disques [*59*], des fils [*60*] ou bien des amas de nanoparticules [*46,61,62*] sont obtenus à l'intérieur des pores de la SBA-15. Ils obstruent parfois complètement les pores, ce qui a des conséquences lourdes sur l'activité catalytique (perte de l'effet de confinement et piégeage des gaz au fond des pores).

2.1. Protocole expérimental

Le couple H_2PtCl_6/eau est utilisé pour la préparation de cet échantillon. Le choix d'une température de 40°C pour l'étape (i) de mise en contact de H_2PtCl_6/eau avec la silice mésoporeuse SBA-15 est donc conservé ici, afin de former une sphère de coordination externe entre le précurseur de platine et les silanols de surface.

De plus, Konya et al. [*46*] ont montré qu'une stabilisation du mélange au bain à ultrasons permettait d'obtenir d'une part des nanoparticules de platine de petite taille, et d'autre part leurs localisations principalement à l'intérieur des pores de la silice mésoporeuse SBA-15. Le choix est fait de réaliser ce traitement au bain à ultrasons pendant 10 heures.

La méthode de préparation a été développée lors de mon stage master, effectué à l'ICPEES. Nous avons préparé une série de quatre échantillons : avec ou sans le chauffage à 40°C lors de l'étape (i), suivi d'une stabilisation au bain à ultrasons pendant 10 heures ou bien à température ambiante pendant 24 heures. Il apparaît que le chauffage à 40°C est nécessaire à la préparation de nanoparticules à l'intérieur des pores de SBA-15. La stabilisation au bain à ultrasons est moins déterminante. Le protocole expérimental suivant a donc été choisi :

Préparation de Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1wt% par imprégnation sèche par la technique des deux solvants : la silice mésoporeuse (SBA-15 ; 0,6 g) est séchée sous air pendant une nuit à 150°C. Elle est ensuite placée dans un erlenmeyer. De l'hexane (C_6H_{14} ; 60 mL) est ajouté et la suspension est mise sous agitation modérée pendant 24 heures en

recouvrant l'erlenmeyer d'un film transparent. La solution d'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté (H_2PtCl_6/eau ; 0,56 mL ; 3,0.10^{-2} mmol), fraîchement préparée, est ajoutée goutte à goutte, et la suspension est laissée à stabiliser pendant 10 heures à 40°C au bain à ultra-sons. La poudre est filtrée sur Büchner, rincée avec de l'hexane (C_6H_{14} ; 3 x 20 mL) et laissée sécher à l'air libre pendant une nuit. Elle est ensuite placée à l'étuve à 50°C pendant 17 heures, puis un traitement thermique sous air à 300°C (2°C/min) pendant 2 heures est finalement effectué.

2.2. Caractérisation du catalyseur

Le tableau 5.7 présente les résultats de l'analyse élémentaire et de l'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Tableau 5.7 : Résultats de l'analyse élémentaire et des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K, pour la silice mésoporeuse SBA-15 et pour l'échantillon **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%.**

Echantillon	Charge réelle en Pt (wt %)	S_{BJH} (± 5 $m^2.g^{-1}$)	Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)	Diamètre des pores (± 0,1 nm)
		variation par rapport au support (%)		
SBA-15	-	556	0,93	6,7
H_2PtCl_6 eau 1 wt%	0,56	556 *- 0 %*	0,93 *- 0 %*	6,7

L'analyse élémentaire montre que la méthode permet la préparation de catalyseurs Pt/SBA-15. Toutefois, la charge réelle n'est que de 0,56 wt% pour une charge théorique de 1 wt%, ce qui montre que pratiquement la moitié du platine a été perdue.

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K n'est pas modifiée par l'imprégnation. On n'observe de diminution ni de la surface spécifique, ni du volume poreux, ni du diamètre des pores. Cette observation pourrait nous faire penser que le platine ne s'est pas déposé sur la silice, mais la valeur de la charge réelle nous prouve le contraire. Sachant que la SBA-15 est composée uniquement de mésopores (cf. chapitre 3), deux hypothèses peuvent expliquer cette observation : soit le platine est situé sur la surface externe de la SBA-15, soit le platine est bien à l'intérieur des pores mais ne les obstrue pas.

Afin d'apporter un élément de réponse, des images MET sont réalisées. Elles sont présentées sur la figure 5.14, avec la distribution de taille des particules.

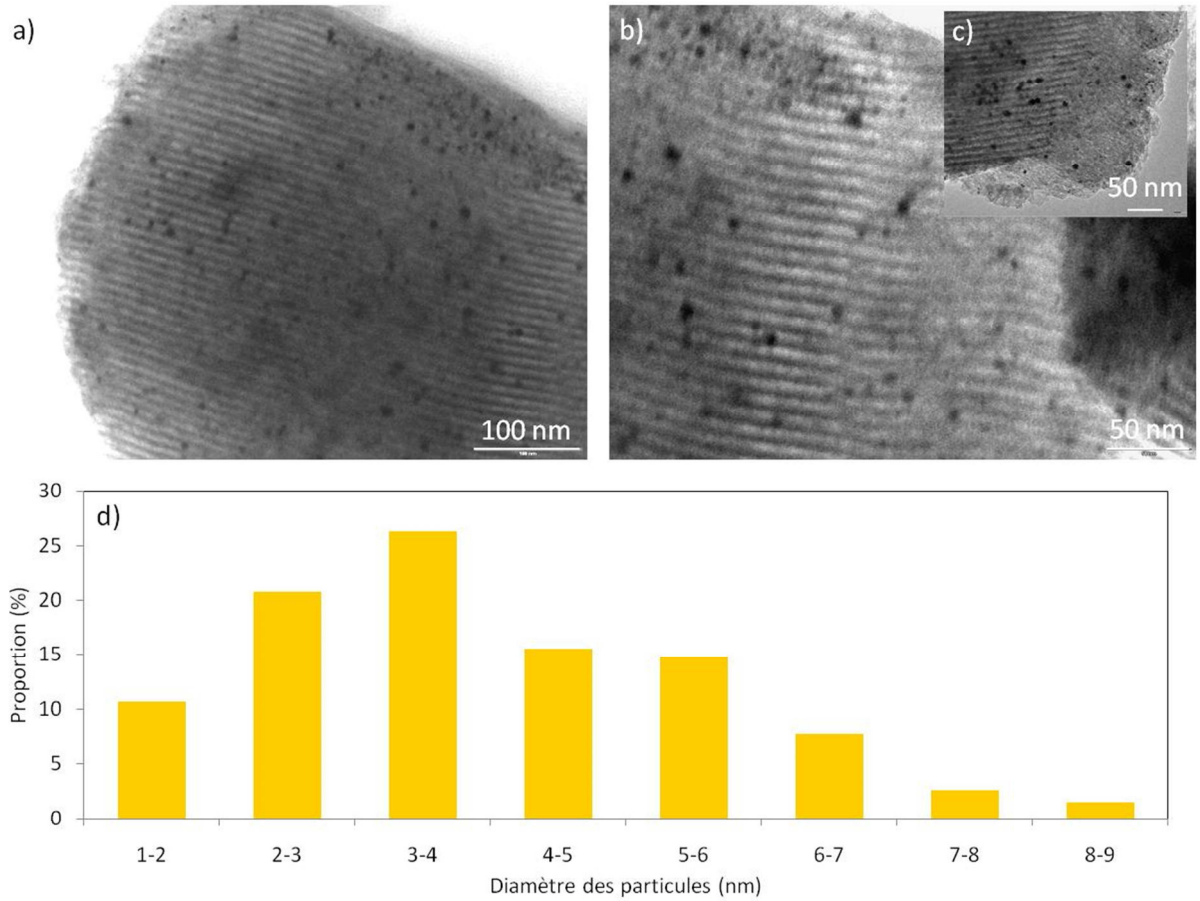


Figure 5.14 : a), b) et c) Images MET de l'échantillon **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%**, et d) distribution de taille des particules de platine (270 particules).

On observe une répartition homogène des particules sur les figures 5.14 (a), (b) et (c). La distribution de taille (figure 5.14 (d)) s'étend de 1,1 à 8,8 nm et est centrée à 3,9 ± 1,7 nm. Sur les figures 5.14 (a), (b) et (c), les nanoparticules semblent majoritairement localisées à l'intérieur des pores de la SBA-15. Ces derniers ont une taille de 6,7 nm, et 89 % des nanoparticules de platine ont une taille inférieure à 6 nm. Elles ne bouchent donc à priori pas les pores de la SBA-15. Mais il convient d'être prudent en affirmant qu'elles sont bien à l'intérieur des pores, car elles pourraient être sur la surface externe et paraître à l'intérieur par transparence de l'agrégat au MET. De plus, une partie de ces nanoparticules est clairement localisée sur les parties amorphes de la silice (figure 5.14 (c)).

Pour identifier la localisation des nanoparticules, une partie de l'échantillon a été calcinée à 700°C pendant 4 heures, afin d'entraîner le frittage des particules. La figure 5.15 présente les images MET de cet échantillon.

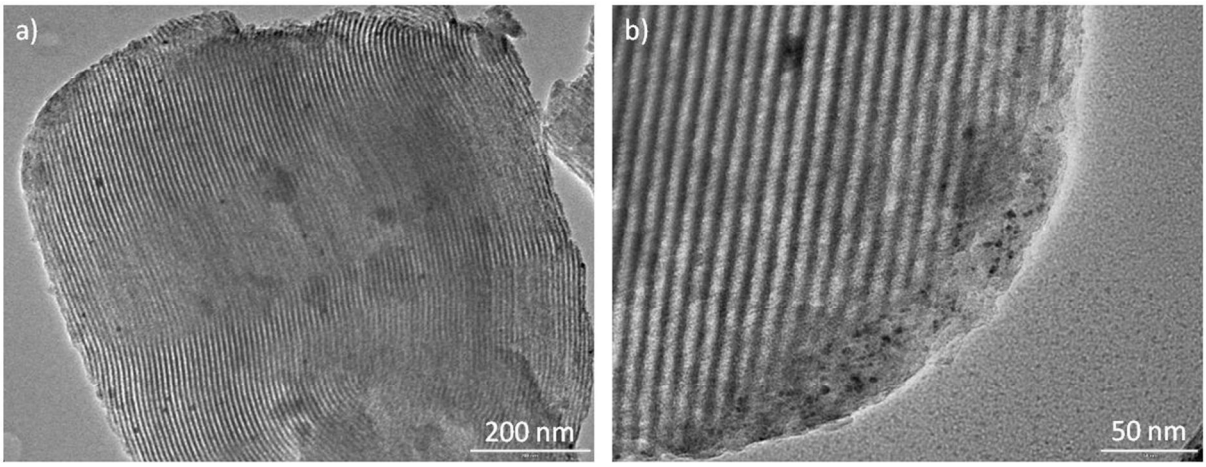


Figure 5.15 : a) et b) Images MET de l'échantillon **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt% calciné à 700°C pendant 4 heures**.

On remarque la formation de fils à l'intérieur des pores de SBA-15 suite au frittage des nanoparticules de platine suivant la géométrie des pores. Cela prouve que les nanoparticules observées sur la figure 5.15 sont bien localisées à l'intérieur des pores et non sur la surface externe. Toutefois, la figure 5.15 (b) prouve qu'une partie des nanoparticules reste sur les parties amorphes de la SBA-15.

2.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique

Le suivi du matériau lors du traitement thermique est réalisé par ATG et par DRIFTS. Le matériau utilisé est l'échantillon après l'étape de séchage, il est appelé « non calciné ». Les analyses sont effectuées dans des conditions proches de celles de la calcination à 300°C pendant 2 heures.

La figure 5.16 montre les courbes ATG de **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt% non calciné** et de la silice mésoporeuse SBA-15 seule.

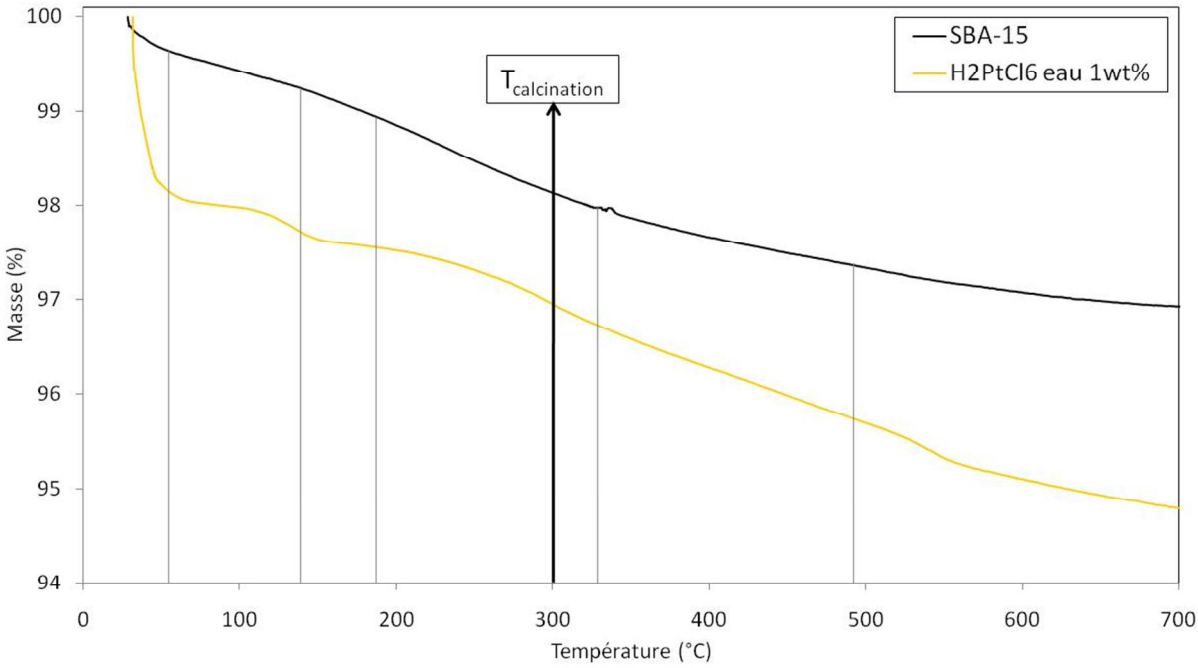


Figure 5.16 : Courbe ATG sous air de la silice mésoporeuse SBA-15 et de l'échantillon **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt% non calciné**. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur H_2PtCl_6 seul (cf. chapitre 2).

Les traits verticaux sur la figure 5.16 rappellent les pertes de masses du composé $H_2PtCl_6.xH_2O$. Les deux premières coïncident avec celles de **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%**. Il est plus difficile de l'affirmer pour les trois suivantes. L'imprégnation sur le support ne semble donc pas trop modifier la décomposition thermique du précurseur. On observe une perte supplémentaire sur l'échantillon, à basse température, qui est due à l'évaporation de l'eau (et peut-être des restes d'hexane).

A la température de calcination de 300°C, la perte de masse de l'échantillon est de 1,1 % par rapport au support de silice. Cette valeur est déjà presque atteinte à 60°C, l'échantillon ne perd que 0,1 % par rapport au support entre 60 et 300°C. Cette valeur est largement supérieure (1,7 %) à 500°C. La décomposition des ligands n'est donc pas complète à 300°C, ou bien cela est dû à un retard à cause des pores longs et étroits de la silice mésoporeuse SBA-15.

L'évolution avec la température de l'échantillon est suivie par DRIFTS. Les spectres sont présentés sur la figure 5.17.

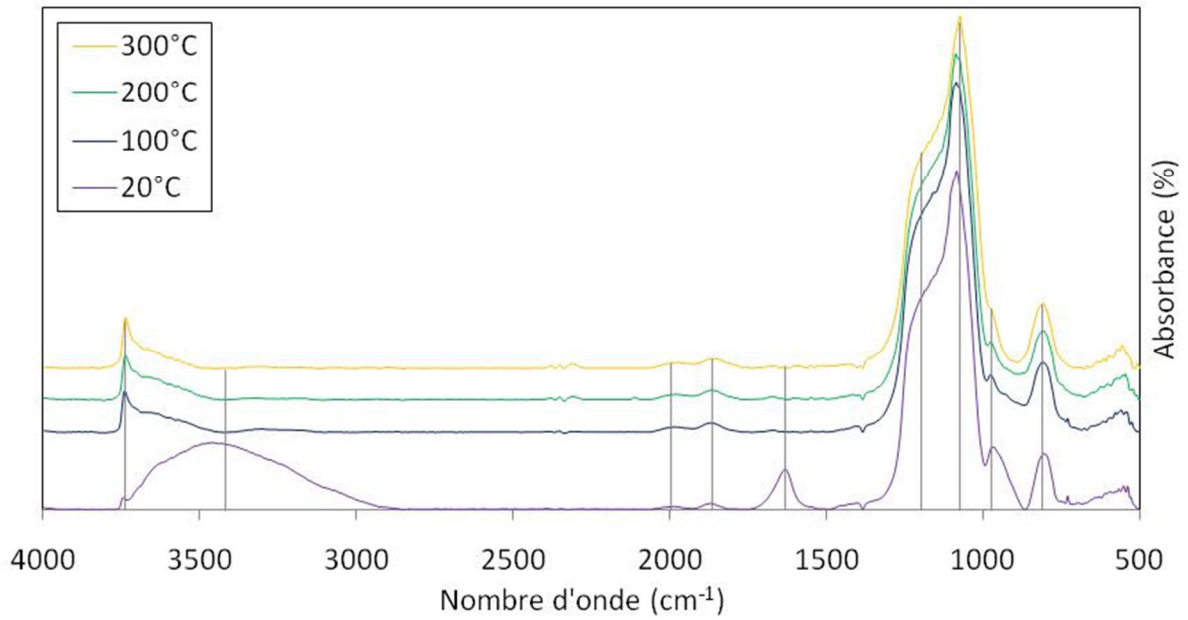


Figure 5.17 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de l'échantillon **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt% non calciné**.

Les traits verticaux sur la figure 5.17 représentent les bandes caractéristiques de la silice mésoporeuse SBA-15, décrites dans le chapitre 3. On n'observe pas de bandes supplémentaires.

On observe également une variation importante de l'absorbance de la bande d'élongation des silanols libres ν(Si-OH) à 3745 cm^{-1}. En effet, son absorbance (rapportée à la bande de structure de la silice à 1080 cm^{-1}) augmente de 400 % entre 20 et 300°C. Une telle variation est absente des spectres du support de silice seul. Cela suggère que le couple H_2PtCl_6/eau interagit avec les silanols de la surface de la silice. De plus, on remarque un décrochement vers les faibles nombres d'onde dans le pied de la bande ν(Si-OH) à 975 cm^{-1}, qui pourrait être due à la formation d'une liaison Si-O-Pt à 960 cm^{-1} [*63*]. La perte de ce décrochement à 100°C coïncide avec l'augmentation conséquente de la bande ν(Si-OH) à 3745 cm^{-1}.

Un banc Kofler a été utilisé pour suivre l'évolution de la couleur de **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt% non calciné** avec la température. Des tas de poudre ont été déposés à différentes températures sur le banc. L'échantillon initial est blanc, il devient gris clair à 180°C puis gris foncé à partir de 220°C. Boudjay et al. [*50*] attribuent ce changement de couleur à la réduction partielle du platine. Nous observons donc ici l'auto-réduction du platine avec un traitement sous air.

Nous avons développé ici une méthode de préparation de nanoparticules de platine à l'intérieur des pores de la silice mésoporeuse SBA-15. Le point à souligner est que ces

nanoparticules n'obstruent pas les pores, ce qui est nécessaire pour l'effet de confinement pour les applications catalytiques. Il s'agissait du point délicat de cette synthèse.

3. Pt sur diatomite

3.1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé ici est exactement le même que celui utilisé pour la préparation de Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% :

Préparation de Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% par imprégnation à la limite humide : la silice (silice Davison ; 1 g) est séchée sous air pendant une nuit à 150°C. Elle est ensuite placée dans un Schlenk et conditionnée sous atmosphère inerte (trois cycles vide/argon successifs). L'imprégnation a lieu sous atmosphère inerte. La solution d'acide hexachloroplatinique(IV) hydraté (H_2PtCl_6/THF ; 2,20 mL ; $5{,}1.10^{-2}$ mmol), fraîchement préparée sous atmosphère inerte à température ambiante, est ajoutée goutte à goutte à la silice. Le mélange est laissé à stabiliser pendant 24 heures sous flux d'argon à température ambiante. Le Schlenk est ensuite placé dans un bain de sable à 50°C. Il est ouvert après une heure, et la poudre est séchée à 50°C sous air pendant 17 heures. Un traitement thermique sous air à 300°C (2°C/min) pendant 2 heures est finalement effectué.

3.2. Caractérisation du catalyseur

Le tableau 5.8 présente les résultats de l'analyse élémentaire et de l'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Tableau 5.8 : Résultats de l'analyse élémentaire et des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K, pour la diatomite calcinée et pour l'échantillon Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%.

Echantillon	Charge réelle en Pt (wt %)	S_{BET} (± 5 $m^2.g^{-1}$)	Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)	Diamètre des pores (± 0,1 nm)
		variation par rapport au support (%)		
diatomite calcinée	-	13	0,04	14,4
H_2PtCl_6 THF 1 wt%	**0,69**	9 *- 31 %*	0,03 *- 25 %*	19,3

Encore une fois, l'analyse élémentaire montre que la méthode permet la préparation de catalyseurs Pt/diatomite. La charge réelle de 0,69 % obtenue est supérieure à celle de Pt/SBA-15 (0,56 %), mais reste inférieure à celles de Pt/silice Davison (0,84, 0,73 et 0,88 %).

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K n'est pas modifiée par l'imprégnation. On observe une diminution de 31 % de la surface spécifique, de 25 % du volume poreux de l'échantillon par rapport au support seul. Par contre, le diamètre des pores de 19,3 nm est supérieur. Cela questionne sur une possible modification du support suite à l'imprégnation avec le platine, ou d'une destruction des objets qui composent la diatomite.

Afin d'apporter un élément de réponse, des images MET sont réalisées. Elles sont présentées sur la figure 5.18, avec la distribution de taille des particules.

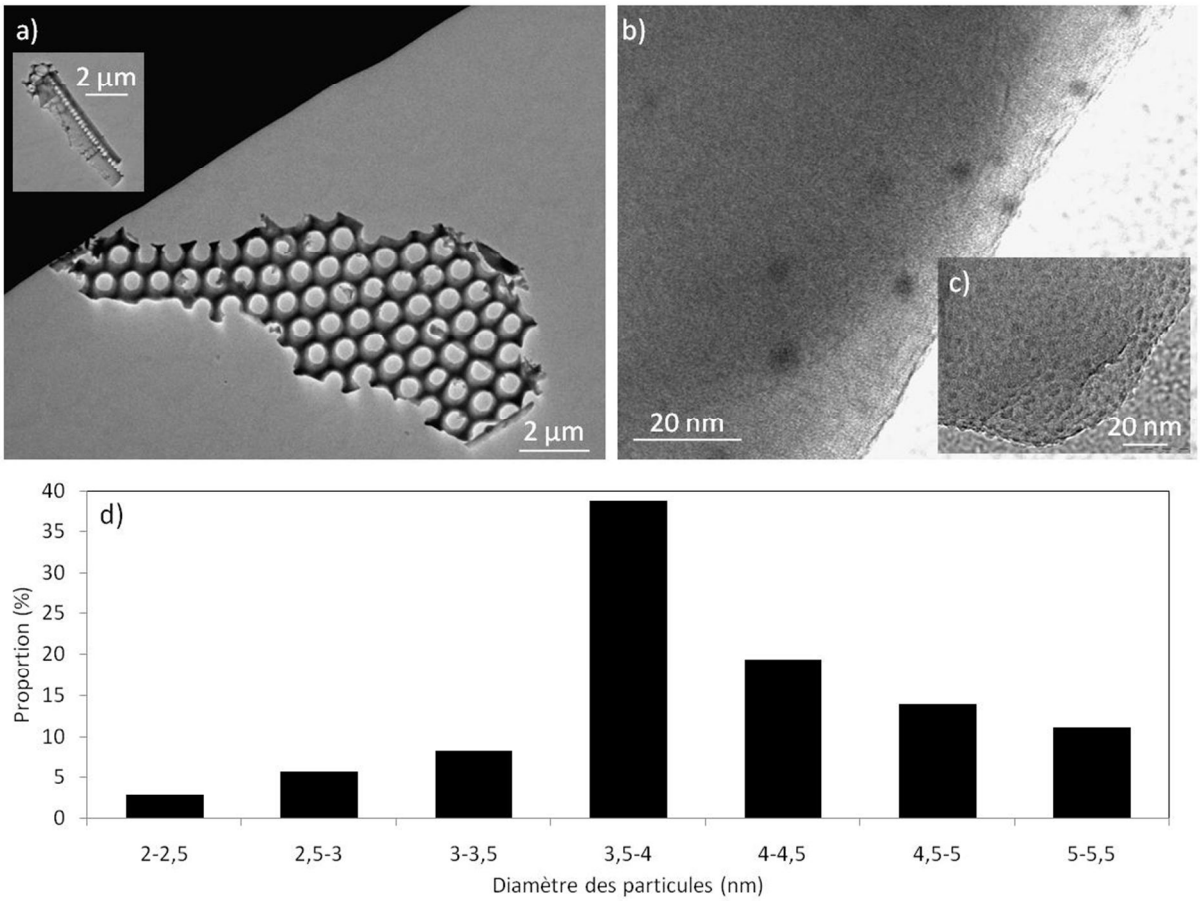


Figure 5.18 : a) et b) Images MET de l'échantillon Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%, et c) distribution de taille des particules de platine (36 particules).

La figure 5.18 (a) montre que les objets de la diatomite sont toujours présents, ils n'ont à priori pas été détruits pas l'imprégnation. On observe des nanoparticules de platine sur la figure 5.18 (b), elles semblent réparties plutôt au bord du support, mais de façon assez homogène. On observe sur la figure 5.18 (c) ce qui ressemble à une modification de la surface du support. Les images MET ne permettent pas d'apporter de conclusion sur la modification

apparente de la structure de la diatomite. La distribution de taille des particules (figure 5.18 (d)) s'étend de 2,4 à 5,4 nm et est centrée à 4,1 ± 0,7 nm avec 75 % des nanoparticules de taille inférieure à 5 nm.

La méthode de préparation de catalyseurs Pt/diatomite à partir de $H_2PtCl_6.xH_2O$ permet de préparer des nanoparticules de platine supportées et réparties de façon homogène sur le support. Mais le questionnement reste ouvert quant à la modification du support suite à l'imprégnation.

4. Conclusion

L'utilisation du précurseur de platine $H_2Pt^{IV}Cl_6$ apporte une facilité de mise en œuvre de conditions variées. En effet, nous ne sommes limités ni par sa solubilité dans différents solvants, ni son instabilité ou sa dégradation au contact de l'air.

Les échantillons présentés dans cette partie montrent que la méthode de préparation adaptée à chaque support permet de préparer des catalyseurs Pt/SiO_2 avec des nanoparticules de tailles moyennes entre 4 et 5 nm, réparties de façon homogène sur le support sauf avec le solvant MeOH sur silice Davison.

Cela nous a permis de mettre en évidence le rôle du solvant et du support dans la taille et la répartition des nanoparticules de platine. En effet, la diatomite a permis la préparation (dans les mêmes conditions) de nanoparticules plus petites (4,1 contre 4,5 nm), et avec une distribution plus fine, que la silice Davison. Dorling et al. [*5*] ont observé que le support de silice avait une influence non négligeable sur la taille des nanoparticules de platine obtenues à partir de H_2PtCl_6 par la méthode d'imprégnation. Il est probable que la texture et la porosité du support jouent un rôle à toutes les étapes de préparation du catalyseur, en permettant une mobilité plus ou moins importante des entités de platine à sa surface.

CHAPITRE 5 : Préparation de catalyseurs Pt/SiO_2

PARTIE 2

A partir du dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II), $Pt^{II}(COD)Cl_2$

Tableau 5.9 : Catalyseurs préparés à partir de $Pt(COD)Cl_2$ (extrait du tableau 5.3).

	$Pt^{II}(COD)Cl_2$		
	Solvant	Charge en platine (wt%)	
silice Davison calcinée	eau	-	-
	MeOH	-	-
	THF	**0,1**	-
SBA-15	**MeOH**	**0,1**	-
diatomite calcinée	THF	-	-

1. Pt sur silice Davison

1.1. Protocole expérimental

L'utilisation du précurseur $Pt^{II}(COD)Cl_2$ dans la préparation de catalyseurs pose un problème reconnu par la communauté scientifique. En effet, sa faible solubilité restreint le choix des paramètres de préparation. Laurent et al. [*58*] n'ont par exemple pas trouvé de solvant adéquat pour $Pt(COD)Cl_2$ dans sa préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 à partir de ce précurseur moléculaire de Pt(II).

Dans notre étude, le THF permet de solubiliser le $Pt(COD)Cl_2$ pour l'utiliser dans la méthode d'imprégnation à la limite humide. Cependant, la limite de solubilité est atteinte rapidement et nous restreint à la préparation de catalyseurs chargés à 0,1 wt%. Le protocole suivant a été appliqué :

Préparation de Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt% par imprégnation à la limite humide : la silice (silice Davison ; 1 g) est séchée sous air pendant une nuit à 150°C. Elle est ensuite placée dans un Schlenk et conditionnée sous atmosphère inerte (trois cycles vide/argon successifs). L'imprégnation a lieu sous atmosphère inerte. La solution de dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II) ($Pt(COD)Cl_2$/THF ; 0,71 mL ; $5{,}1.10^{-3}$ mmol), fraîchement préparée sous atmosphère inerte à température ambiante, est ajoutée goutte à goutte à la silice. Le mélange est laissé à stabiliser pendant 24 heures sous flux d'argon à température ambiante. Le Schlenk est ensuite placé dans un bain de sable à 50°C. Il est ouvert après une heure, et la poudre est séchée à 50°C sous air pendant 17 heures. Un traitement thermique sous air à 300°C (2°C/min) pendant 2 heures est finalement effectué.

1.2. Caractérisation du catalyseur

Le tableau 5.10 présente les résultats de l'analyse élémentaire et de l'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Tableau 5.10 : Résultats de l'analyse élémentaire et des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K, pour la silice Davison calcinée et pour l'échantillon Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt%.

Echantillon	Charge réelle en Pt (wt %)	S_{BET} (± 5 $m^2.g^{-1}$)	$S_{micropores}$ (± 5 $m^2.g^{-1}$)	Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)	Diamètre des pores (± 0,1 nm)
		variation par rapport au support (%)			
silice Davinson calcinée	-	436	421	0,30	2,4
$Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt%	**0,09**	376 *- 14 %*	369 *- 12 %*	0,26 *- 13 %*	2,4

L'analyse élémentaire montre que la méthode permet la préparation de catalyseurs Pt/silice Davison avec très peu de perte de platine (charge réelle de 0,09 wt% pour une charge théorique de 0,1 wt%). Ce précurseur permet un meilleur rendement de dépôt que $H_2PtCl_6.xH_2O$.

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K n'est pas modifiée par l'imprégnation. On observe une diminution de 14 % pour la surface spécifique, pratiquement égale à la diminution de la surface spécifique des micropores de 12 %. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour l'imprégnation de H_2PtCl_6 avec le même solvant. On peut donc conclure que l'imprégnation de la silice Davison avec le platine affecte uniquement la microporosité par une diminution du volume poreux du même ordre de grandeur (13 %). Le diamètre des pores n'est pas modifié par l'imprégnation.

La figure 5.19 présente des images MET de Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt%, ainsi que la distribution de taille des particules.

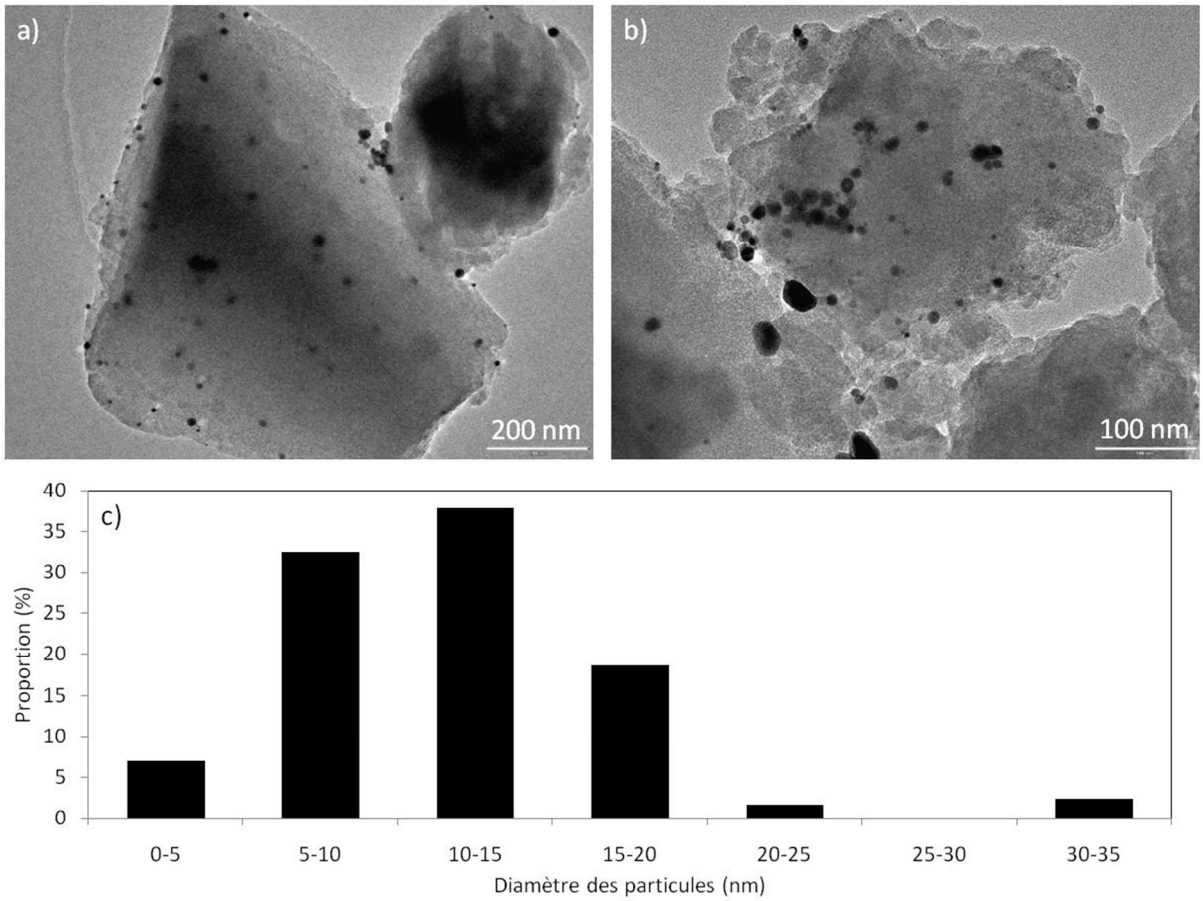


Figure 5.19 : a) et b) Images MET de l'échantillon Pt/silice Davison avec Pt(COD)Cl_2 THF 0,1 wt%, et c) distribution de taille des particules de platine (129 particules).

On observe sur les figures 5.19 (a) et (b) une répartition moyennement homogène des particules. Le support de silice apparaît lisse, et les bords des grains sont rugueux. La distribution de taille (figure 5.19 (c)) est large. Elle s'étend de 3,3 à 34,0 nm et est centrée à 12,0 ± 5,5 nm avec 78 % des nanoparticules de taille inférieure à 15 nm.

La méthode de préparation de catalyseurs Pt/silice Davison à partir de Pt(COD)Cl_2 permet de préparer des nanoparticules de platine supportées. Elles sont réparties de façon homogène sur le support, mais elles sont assez grosses et la distribution est très large malgré la faible charge.

2. Pt sur la silice mésoporeuse SBA-15

2.1. Protocole expérimental

La méthode d'imprégnation sèche par la méthode des deux solvants a été choisie pour la préparation de catalyseurs Pt/SBA-15. Cela implique que le composé de platine puisse être utilisé en solution aqueuse [*37*]. Ce n'est bien entendu pas le cas pour $Pt(COD)Cl_2$.

De nombreux solvants ont été testés, l'objectif étant de trouver un solvant pour $Pt(COD)Cl_2$ qui ne soit pas miscible avec le contre-solvant (l'hexane) et dont les caractéristiques se rapprochent au maximum de l'eau, afin de permettre au mieux au précurseur de platine de pénétrer à l'intérieur des pores de SBA-15 par condensation capillaire. Le méthanol a été retenu. Cependant, le $Pt(COD)Cl_2$ n'est soluble dans le méthanol qu'à reflux. De ce fait, l'étape de mise en contact de la solution du précurseur métallique avec le support de silice, ainsi que l'étape de stabilisation au bain à ultrasons (cf. partie 1, 2.1) ont été réalisées à 60°C afin d'assurer la non précipitation du composé. Le protocole expérimental suivant a été mis au point :

Préparation de Pt/SBA-15 avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt% par imprégnation sèche par la technique des deux solvants : la silice mésoporeuse (SBA-15 ; 0,6 g) est séchée sous air pendant une nuit à 150°C. Elle est ensuite placée dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant. De l'hexane (C_6H_{14} ; 60 mL) est ajouté et la suspension est mise sous agitation modérée à 60°C pendant 24 heures. La solution de dichloro(η^4-1,5-cyclooctadiène)platine(II) ($Pt(COD)Cl_2$/MeOH ; 0,56 mL ; 3,0.10^{-3} mmol), fraîchement préparée à 60°C, est ajoutée goutte à goutte, et la suspension est laissée stabiliser pendant 10 heures à 60°C au bain à ultra-sons. La poudre est filtrée sur Büchner, rincée avec de l'hexane (C_6H_{14} ; 3 x 20 mL) et laissée sécher à l'air libre pendant une nuit. Elle est ensuite placée à l'étuve à 50°C pendant 17 heures, puis un traitement thermique sous air à 300°C (2°C/min) pendant 2 heures est finalement effectué.

2.2. Caractérisation du catalyseur

Le tableau 5.11 présente les résultats de l'analyse élémentaire et de l'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Tableau 5.11 : Résultats de l'analyse élémentaire et des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K, pour la silice mésoporeuse SBA-15 et pour l'échantillon Pt/SBA-15 avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt%.

Echantillon	Charge réelle en Pt (wt %)	S_{BET} (± 5 $m^2.g^{-1}$) *variation par rapport au support (%)*		Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$) *variation par rapport au support (%)*		Diamètre des pores (± 0,1 nm)
SBA-15	-	556		0,93		6,7
$Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt%	**0,05**	405	*- 27 %*	0,73	*- 22 %*	7,2

L'analyse élémentaire montre que la méthode permet la préparation de catalyseurs Pt/SBA-15. Toutefois, la charge réelle n'est que de 0,05 wt% pour une charge théorique de 0,1 wt%, ce qui montre que la moitié du platine a été perdue.

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K n'est pas modifiée par l'imprégnation. On observe une diminution de 27 % pour la surface spécifique et de 22 % pour le volume poreux. La taille des pores est supérieure à celle du support seul. Cela suggère que des particules de platine sont bien localisées à l'intérieur des pores, mais qu'elles les obstruent. L'augmentation du diamètre des pores suggère qu'en plus de les obstruer, les particules ont déformé la structure poreuse de SBA-15.

La figure 5.20 présente des images MET de Pt/SBA-15 avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt%, ainsi que la distribution de taille des particules.

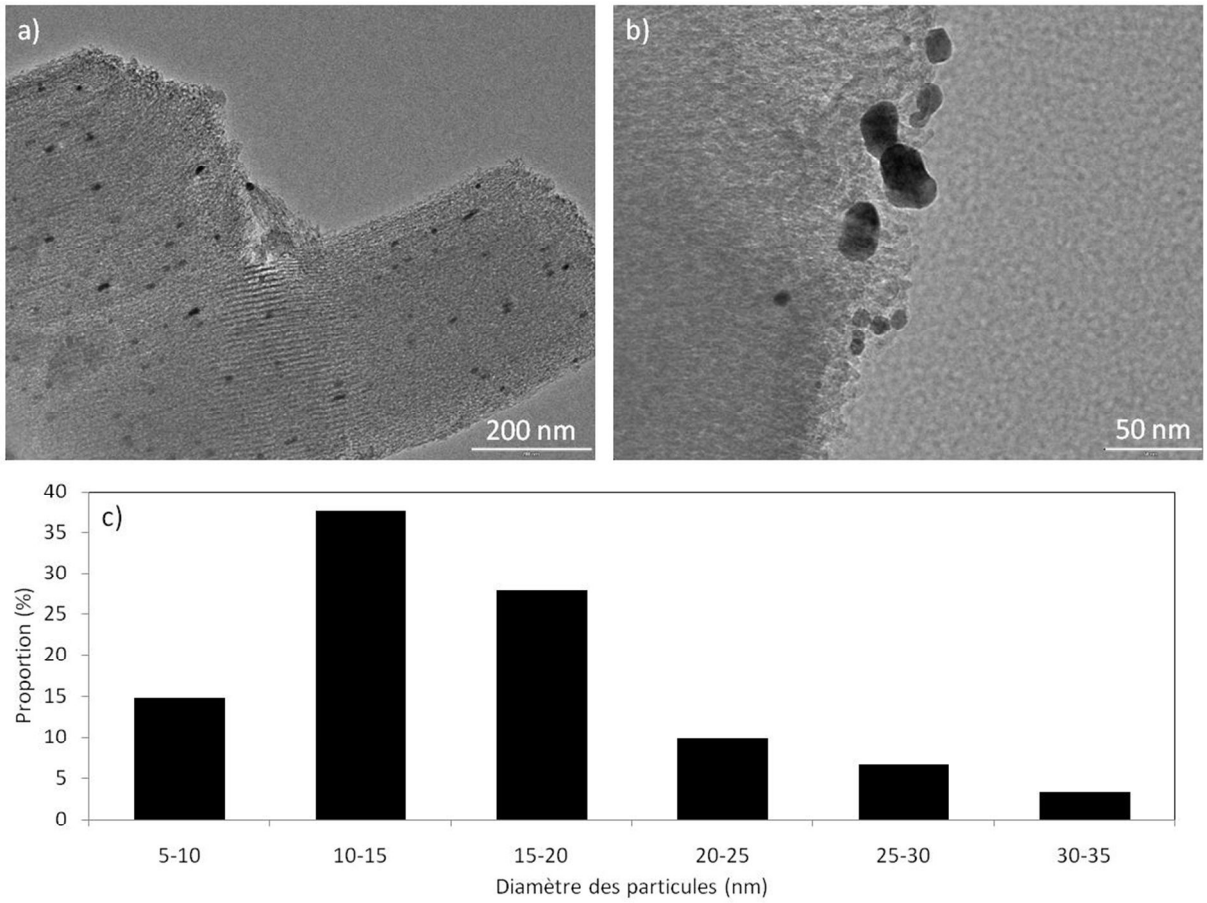


Figure 5.20 : a) et b) Images MET de l'échantillon Pt/SBA-15 avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt%, et c) distribution de taille des particules de platine (61 particules ; lorsque la particule n'est pas sphérique, le diamètre est mesuré selon l'axe de la particule le plus long).

On observe sur la figure 5.20 (a) des fils à l'intérieur des pores de SBA-15, les pores correspondants sont complètement obstrués. De plus, une partie du platine n'a pas réussi à pénétrer les pores (figure 5.20 (b)) et forme des grosses particules à leur entrée. La distribution de taille (figure 5.20 (c)) est large. Elle s'étend de 4,6 à 35,1 nm et est centrée à 15,8 ± 6,6 nm avec 53 % des nanoparticules de taille inférieure à 15 nm.

En conclusion de cette partie, la méthode de préparation de catalyseurs Pt/SBA-15 à partir de $Pt(COD)Cl_2$ a dû être adaptée. La technique des deux solvants a été utilisée, mais avec du méthanol à la place de l'eau. Cela nous a permis d'obtenir des particules de platine à l'intérieur des pores de SBA-15, mais sous forme de fils, ce qui limite leur potentiel catalytique. De plus, tout le platine n'a pas réussi à pénétrer à l'intérieur des pores.

3. Conclusion

L'utilisation de $Pt^{II}(COD)Cl_2$ pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 apporte plusieurs contraintes, liées principalement à sa faible solubilité. Les particules de platine, obtenues sur les différents supports de silice, sont assez grosses (moyenne à 14 nm) et leurs distributions sont très larges (3-35 nm). De plus, elles bouchent les pores de la silice mésoporeuse SBA-15.

Au vue de ces résultats peu encourageants de l'utilisation de ce composé sur la silice Davison et la silice mésoporeuse SBA-15, l'échantillon sur diatomite n'a pas été préparé.

CHAPITRE 5 : Préparation de catalyseurs Pt/SiO_2

PARTIE 3

A partir du tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0), $Pt^0(norb)_3$

Tableau 5.12 : Catalyseurs préparés à partir de $Pt(norb)_3$ (extrait du tableau 5.3).

	$Pt^0(norb)_3$		
	Solvant	Charge en platine (wt%)	
silice Davison calcinée	eau	-	-
	MeOH	-	-
	THF	0,1	1
SBA-15	THF	-	1
diatomite calcinée	THF	-	1

1. Pt sur silice Davison

1.1. Protocole expérimental

Le composé de platine $Pt(norb)_3$ est soluble uniquement dans le THF, et il est très sensible à l'air lorsqu'il est en solution. Le protocole expérimental suivant a été suivi, en prenant soin de travailler sous atmosphère inerte à chaque étape :

*Préparation de **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** (et 0,1 wt%) par imprégnation à la limite humide : la silice (silice Davison ; 1 g) est séchée sous air pendant une nuit à 150°C. Elle est ensuite placée dans un Schlenk et conditionnée sous atmosphère inerte (trois cycles vide/argon successifs). L'imprégnation a lieu sous atmosphère inerte. La solution de tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) ($Pt(norb)_3$/THF ; 0,71 mL ; $n^{0,1wt\%} = 5,1.10^{-3}$ mmol ou $n^{1wt\%} = 5,1.10^{-2}$ mmol), fraîchement préparée sous atmosphère inerte à température ambiante, est ajoutée goutte à goutte à la silice. Le mélange est laissé à stabiliser pendant 24 heures sous flux d'argon à température ambiante. Le Schlenk est ensuite placé dans un bain de sable à 50°C. Il est ouvert après une heure, et la poudre est séchée à 50°C sous air pendant 17 heures. La première partie de la poudre subit un traitement thermique sous air à 300°C (2°C/min) pendant 2 heures, et la seconde un traitement thermique sous flux d'air (50 cc) à 300°C (2°C/min) pendant 20 heures. Dans la suite, l'échantillon calciné sous flux sera différencié par un souligné.*

1.2. Caractérisation des catalyseurs

Le tableau 5.13 présente les résultats de l'analyse élémentaire et de l'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Tableau 5.13 : Résultats de l'analyse élémentaire et des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K, pour la silice Davison calcinée et pour les échantillons **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%** (et 0,1 wt%) et **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**.

Echantillon			Charge réelle en Pt (wt %)	S_{BET} (± 5 $m^2.g^{-1}$)		$S_{micropores}$ (± 5 $m^2.g^{-1}$)		Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)		Diamètre des pores (± 0,1 nm)
				variation par rapport au support (%)						
silice Davinson calcinée			-	436		421		0,30		2,4
$Pt(norb)_3$	THF	0,1	**0,08**	376	*- 14 %*	366	*- 13 %*	0,16	*- 47 %*	2,3
		1	0,88	**374**	*- 14 %*	**365**	*- 13 %*	**0,25**	*- 17 %*	**2,3**
		1		**403**	*- 8 %*	**395**	*- 6 %*	**0,28**	*- 7 %*	**2,4**

L'analyse élémentaire montre que la méthode permet la préparation de catalyseurs Pt/silice Davison avec peu de perte de platine (charges réelles de 0,08 et 0,88 wt% pour des charges théoriques respectives de 0,1 et 1 wt%).

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K n'est pas modifiée par l'imprégnation. On observe une diminution de 14 % pour la surface spécifique pour **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%** et 0,1 wt%, et seulement de 8 % pour l'échantillon **calciné sous flux 20 heures**. Dans tous les cas, ces diminutions correspondent à la diminution de la surface spécifique des micropores (respectivement 13 et 6 %). On peut donc conclure que l'imprégnation de la silice Davison avec le platine affecte uniquement la microporosité par une diminution du volume poreux du même ordre de grandeur pour **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%** (17 %) et **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures** (7 %). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec H_2PtCl_6 et $Pt(COD)Cl_2$. Une valeur surprenante sort encore une fois du lot, avec une perte du volume poreux de 47 % pour l'échantillon à 0,1 wt%, mais ne peut être attribuée au bouchage des pores. Le diamètre des pores est légèrement inférieur (2,3 nm) sauf pour l'échantillon **calciné sous flux 20 heures** qui ne présente pas de modification du diamètre des pores. La calcination sous flux pendant 20 heures permet d'obtenir un échantillon avec une porosité plus accessible par rapport à une calcination statique.

Des images MET ont été réalisées pour **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%** et **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**. Elles sont présentées sur les figures 5.21 et 5.22, avec les distributions de taille des particules.

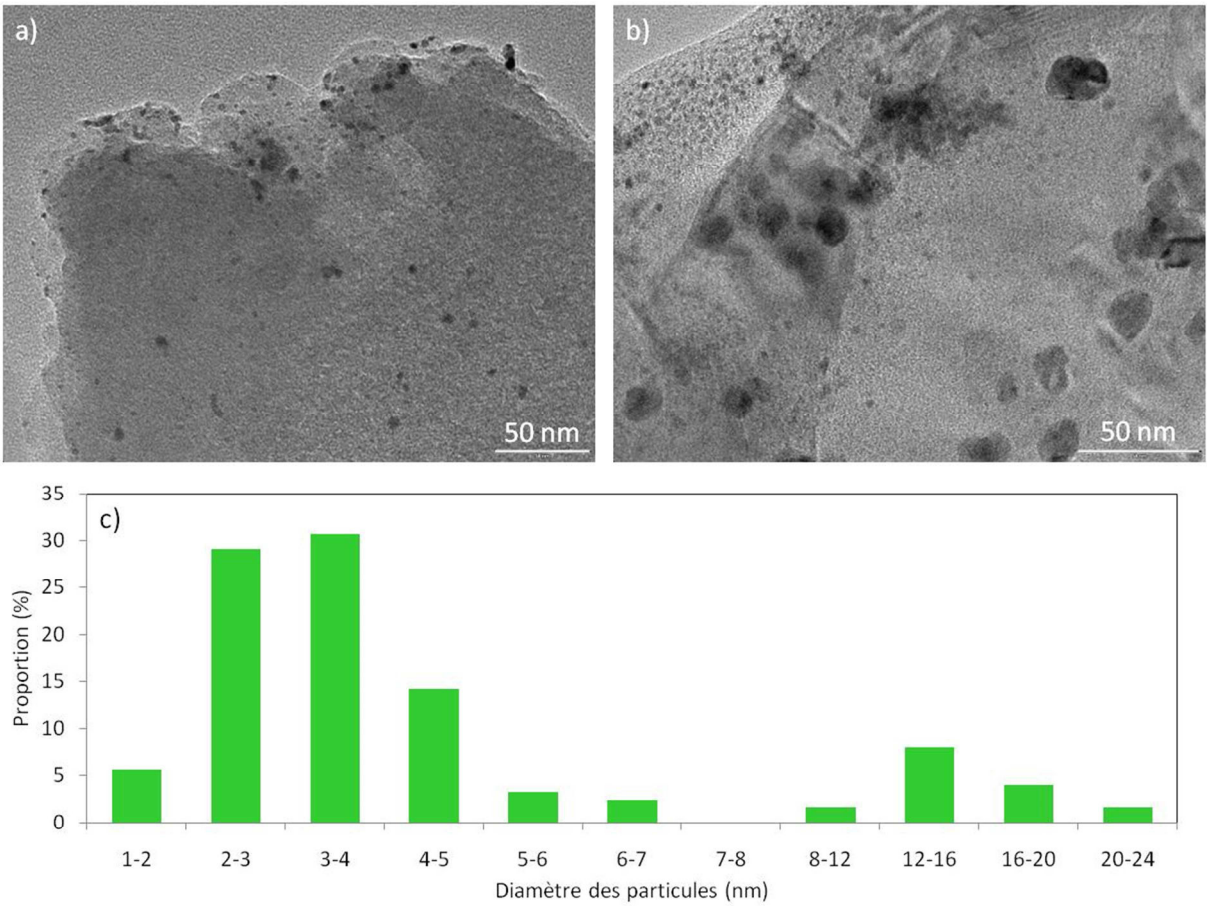


Figure 5.21 : a) et b) Images MET de l'échantillon **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%**, et c) distribution de taille des particules de platine (127 particules).

La figure 5.21 (a) montre une répartition moyennement homogène des particules de platine. Par contre, certaines zones semblent être constituées de particules plus petites (figure 5.21 (b)), ce qui apporte de l'hétérogénéité à l'échantillon. Le support de silice est lisse et ses bords de grains sont peu rugueux. La distribution de taille (figure 5.21 (c)) est bimodale. La première s'étend de 1,4 à 6,7 nm et est centrée à 3,4 ± 1,0 nm avec 66 % des nanoparticules de taille inférieure à 4 nm. La seconde s'étend de 9,7 à 24,5 nm et est centrée à 15,3 ± 3,6 nm.

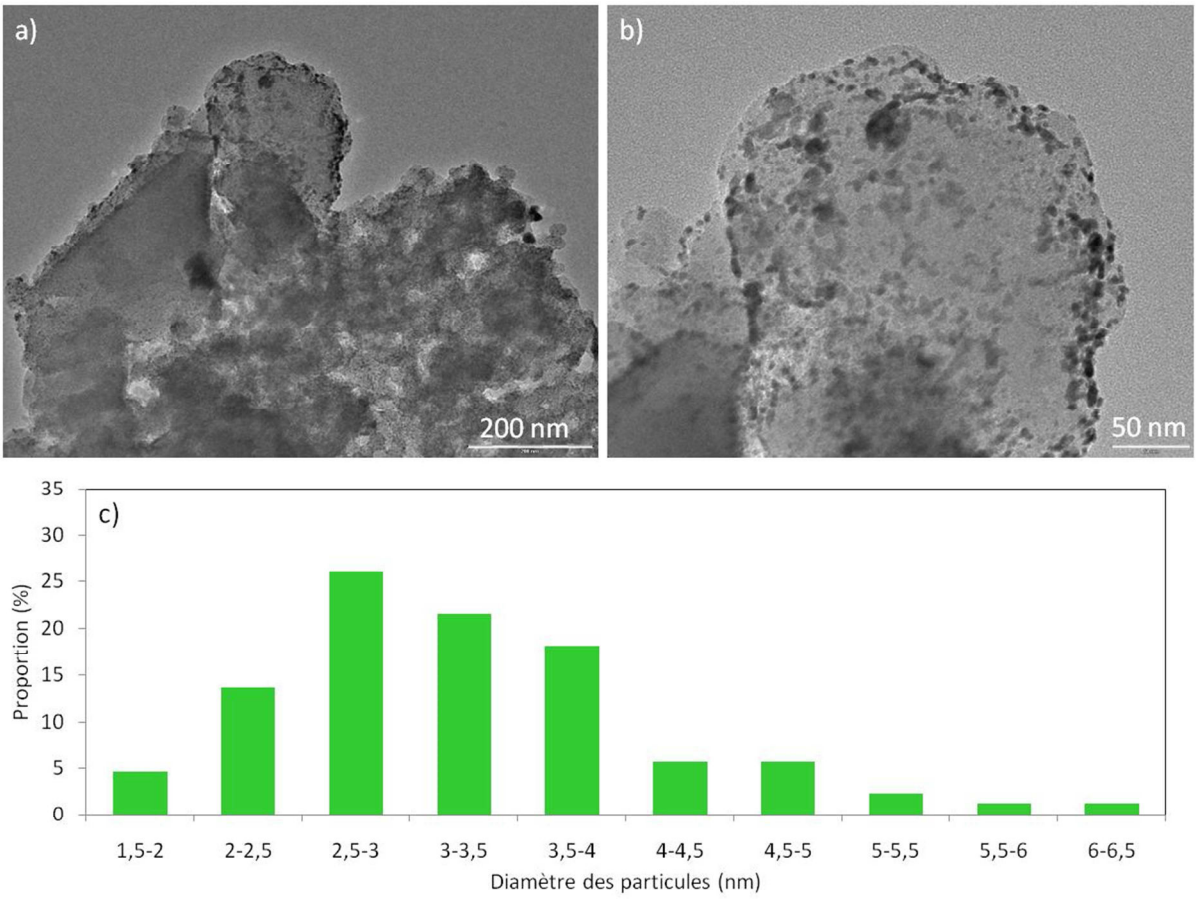


Figure 5.22 : a) et b) Images MET de l'échantillon **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% calciné à 300°C pendant 20 heures**, et c) distribution de taille des particules de platine (88 particules).

Sur les figures 5.22 (a) et (b), la répartition des particules est très homogène. On observe le même effet de la calcination longue sous flux que pour H_2PtCl_6, le support de silice apparaît légèrement moins lisse et les bords de grains plus rugueux. La distribution de taille (figure 5.22 (c)) est unimodale. Elle s'étend de 1,8 à 6,2 nm et est centrée à 3,3 ± 0,9 nm et 67 % des nanoparticules de taille inférieure à 4 nm.

On peut donc conclure qu'une calcination sous flux pendant 20 heures permet d'éviter l'apparition de grosses particules, sans modifier la répartition en taille des plus petites. Nous confirmons cet effet encore une fois ici ainsi qu'une meilleure conservation de la spécificité du support.

1.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique

Le suivi du matériau lors des traitements thermiques est réalisé par ATG et par DRIFTS. Le matériau utilisé est l'échantillon après l'étape de séchage, il est appelé « non calciné ». Les analyses sont effectuées dans des conditions proches de celles de la calcination à 300°C

pendant 2 heures. Les analyses de l'échantillon « blanc THF », déjà présenté dans la partie 1, sont présentées.

La figure 5.23 montre les courbes ATG de **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% non calciné**, du blanc THF et de la silice Davison seule.

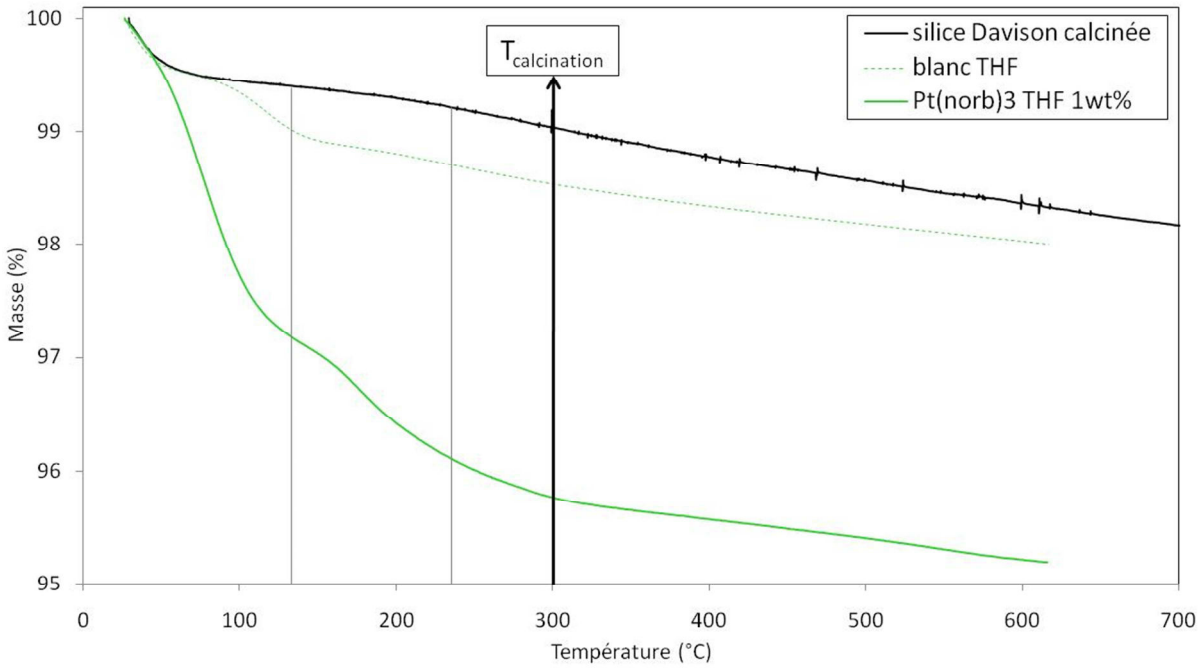


Figure 5.23 : Courbe ATG sous air de la silice Davison calcinée, de l'échantillon **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% non calciné**, et du blanc avec THF non calciné. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur Pt(norb)$_3$ seul (cf. chapitre 2).

Les traits verticaux sur la figure 5.23 rappellent les pertes de masses du composé Pt(norb)$_3$. Ces pertes ne coïncident pas avec celles de **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%**. On peut conclure que le précurseur est différent du composé initial de platine.

On observe deux pertes de masses propres à l'échantillon : vers 60 et 200°C. En comparant avec le blanc THF, il semble que ces deux pertes de masses soient dues à la décomposition des ligands, qui a lieu à plus basse température que dans le composé Pt(norb)$_3$ seul.

A la température de calcination de 300°C, la perte de masse du blanc THF par rapport au support de silice est de 0,4 %, et celle de **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%** par rapport au blanc THF de 2,8 %. Ces pertes de masses sont identiques à 500°C.

En supposant que l'évolution de la silice soit à l'origine de la dérive entre 300 et 500°C, l'analyse ATG permet d'envisager que la décomposition des ligands de **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%** est complète à 300°C.

L'évolution avec la température de cet échantillon et du blanc THF est suivie par DRIFTS. Les spectres sont présentés sur la figure 5.24.

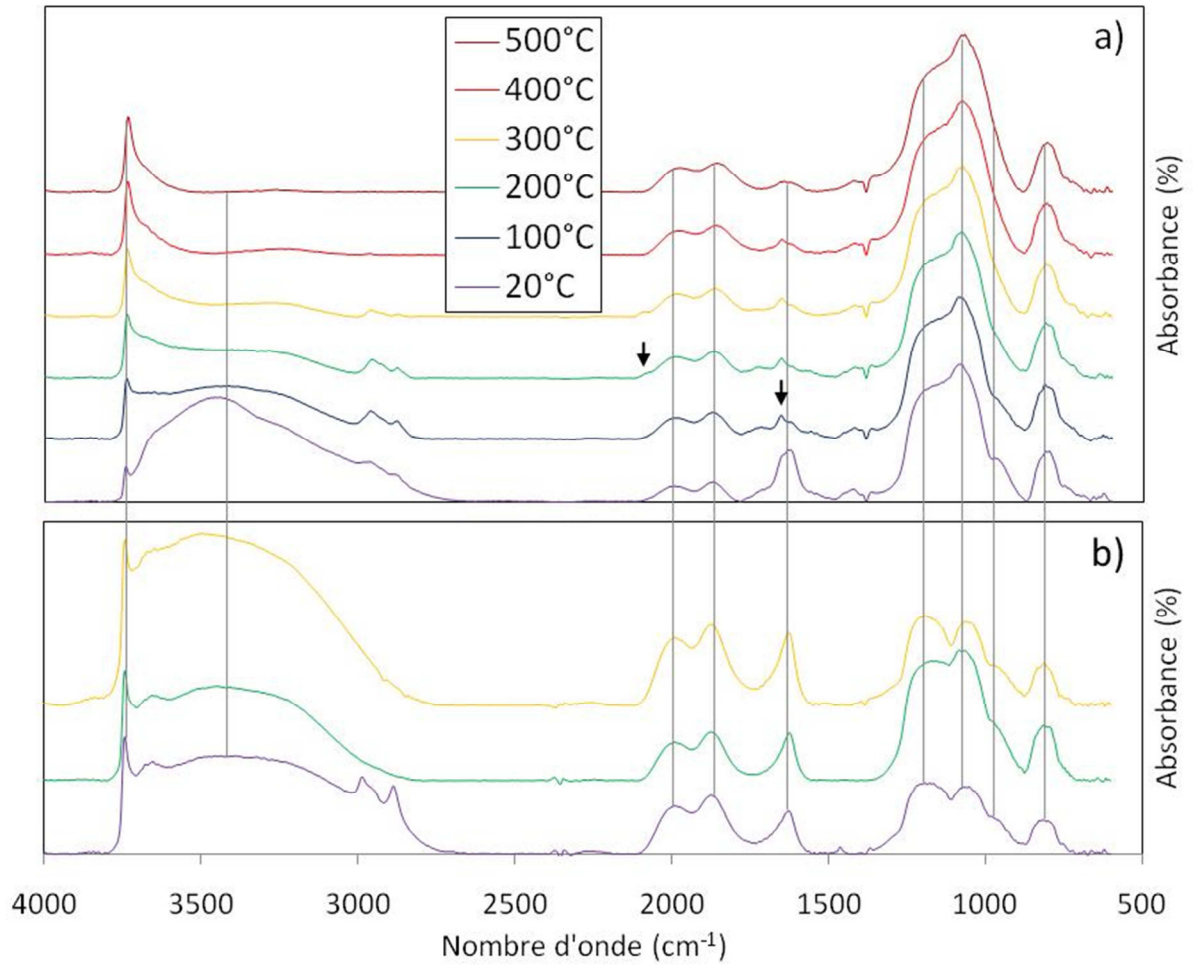


Figure 5.23 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de a) l'échantillon **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% non calciné**, et b) du blanc avec THF non calciné.

Les traits verticaux sur la figure 5.24 représentent les bandes caractéristiques de la silice Davison, décrites dans le chapitre 3. Un groupe de bandes est également visible vers 3000 cm^{-1}. La figure 5.24 (b) montre à 2986 et 2886 cm^{-1} la signature du THF, déjà commentée dans la partie 1.

Sur la figure 5.24 (a), on retrouve des bandes de vibrations ν(C-H) à 2978 et 2858 cm^{-1}. Elles sont décalées vers les bas nombres d'onde par rapport à celles du THF. Deux bandes supplémentaires sont visibles : à 2100 et 1654 cm^{-1}. Elles sont précisées par des flèches.

On observe également sur la figure 5.24 (a) une variation de l'absorbance de la bande d'élongation des silanols libres ν(Si-OH) à 3745 cm^{-1}. En effet, son absorbance (rapportée à la bande de structure de la silice à 1080 cm^{-1}) augmente de 7 % entre 20 et 300°C, et de 40 % entre 20 et 500°C. Une telle variation est absente des spectres du support de silice seul. Cela

suggère que le couple $Pt(norb)_3$/THF interagit avec les silanols de la surface de la silice, et que les sites des silanols libres sont libérés avec l'augmentation de température.

Un band Kofler a été utilisé pour suivre l'évolution de la couleur de **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% non calciné** avec la température. Des tas de poudre ont été déposés à différentes températures sur le banc. L'échantillon initial est marron et il devient gris foncé à partir de 100°C (couleur identique jusqu'à 300°C). La couleur gris foncé est caractéristique du platine métallique [*50,58*]. L'apparition de cette couleur dès 100°C traduit le fait que le platine est déjà au degré d'oxydation 0 dans le précurseur $Pt(norb)_3$, par comparaison avec l'échantillon préparé avec H_2PtCl_6 où cette couleur n'apparaissait qu'à 150°C.

La méthode de préparation de catalyseurs Pt/silice Davison à partir de $Pt(norb)_3$ dans le THF permet de préparer des nanoparticules de platine supportées de petite taille (3,3 nm en moyenne). Nous avons mis en évidence un apport d'homogénéité en réalisant la calcination sous flux d'air pendant 20 heures et non pas en statique.

2. Pt sur la silice mésoporeuse SBA-15

2.1. Protocole expérimental

La préparation de Pt/SBA-15 à partir de $Pt(norb)_3$ apporte une contrainte supplémentaire par rapport au chapitre précédent, car ce précurseur n'est soluble ni dans l'eau, ni dans le méthanol. Il est soluble dans le THF, mais ce solvant est miscible avec l'hexane, le contre-solvant de la méthode d'imprégnation sèche par la technique des deux solvants. Cette méthode n'est donc pas applicable. L'imprégnation sèche est tout de même utilisée, mais sans l'utilisation d'un contre-solvant. La probabilité que les particules de platine soir localisées sur la surface externe de la silice mésoporeuse SBA-15 est plus élevée. Le protocole suivant a été mis en place :

Préparation de Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% par imprégnation sèche : la silice mésoporeuse (SBA-15 ; 0,4 g) est séchée sous air pendant une nuit à 150°C. Elle est ensuite placée dans un Schlenk et conditionnée sous atmosphère inerte (trois cycles vide/argon successifs). L'imprégnation a lieu sous atmosphère inerte. La solution de tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) ($Pt(norb)_3$/THF ; 0,37 mL ; $2{,}0.10^{-2}$ mmol), fraîchement préparée sous atmosphère inerte à température ambiante, est ajoutée goutte à

goutte à la silice. Le mélange est laissé à stabiliser pendant 24 heures sous flux d'argon à température ambiante. Le Schlenk est ensuite placé dans un bain de sable à 50°C. Il est ouvert après une heure, et la poudre est séchée à 50°C sous air pendant 17 heures. Un traitement thermique sous air à 300°C (2°C/min) pendant 2 heures est finalement effectué.

2.2. Caractérisation du catalyseur

Le tableau 5.13 présente les résultats de l'analyse élémentaire et de l'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Tableau 5.13 : Résultats de l'analyse élémentaire et des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K, pour la silice mésoporeuse SBA-15 et pour les échantillons **Pt/SBA-15 avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%**.

Echantillon	Charge réelle en Pt (wt %)	S_{BET} (± 5 $m^2.g^{-1}$) *variation par rapport au support (%)*	Volume poreux (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$) *variation par rapport au support (%)*	Diamètre des pores (± 0,1 nm)
SBA-15	-	556	0,93	6,7
Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%	**0,79**	**548** *-1 %*	**0,96** *+3 %*	**7,0**

L'analyse élémentaire montre que la méthode permet la préparation de catalyseurs Pt/SBA-15 avec peu de perte de platine (charge réelle de 0,79 wt% pour une charge théorique de 1 wt%).

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K n'est pas modifiée par l'imprégnation. On observe une diminution très faible de 1 % de la surface spécifique, ce qui suggère que les particules sont soit sur la surface externe de la silice, soit à l'intérieur des pores mais ne les obstruent pas. Le volume poreux est supérieur de 3 % après l'imprégnation, tout comme le diamètre des pores qui passe de 6,7 à 7,0 nm. Ainsi, l'imprégnation entraîne une déformation de la structure poreuse de SBA-15.

La figure 5.25 présente des images MET de **Pt/SBA-15 avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%**, ainsi que la distribution de taille des particules.

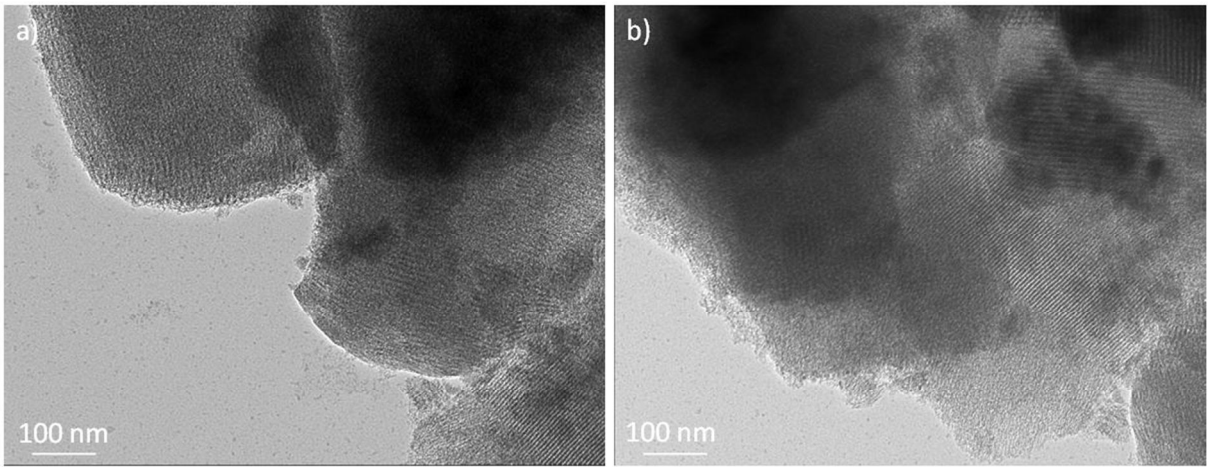


Figure 5.25 : a) et b) Images MET de l'échantillon **Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%**.

Les figures 5.25 (a) et (b) ne permettent pas d'affirmer la présence de nanoparticules de platine. On retrouve cependant la structure poreuse de la SBA-15, amorphisée par endroits, ce qui rejoint les observations faites ci-dessus.

2.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique

Le suivi du matériau lors du traitement thermique est réalisé par ATG et par DRIFTS. Le matériau utilisé est l'échantillon après l'étape de séchage, il est appelé « non calciné ». Les analyses sont effectuées dans des conditions proches de celles de la calcination à 300°C pendant 2 heures.

La figure 5.26 montre les courbes ATG de **Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% non calciné** et de la silice mésoporeuse SBA-15 seule.

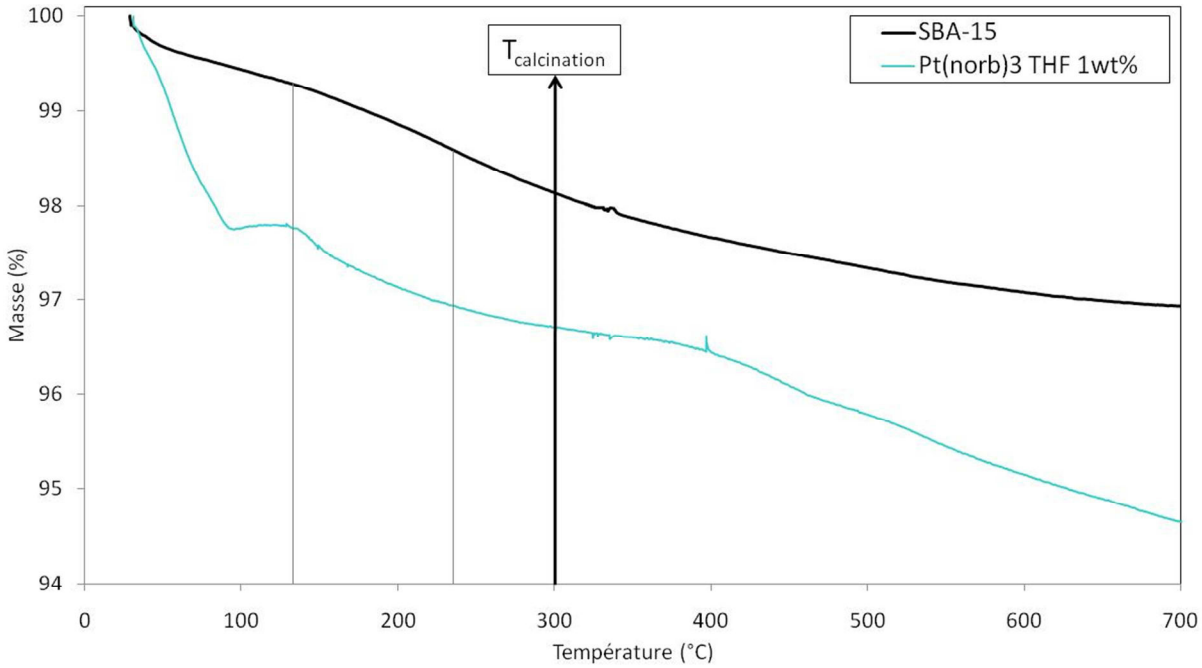


Figure 5.26 : Courbe ATG sous air de la silice mésoporeuse SBA-15, et de l'échantillon **Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% non calciné**. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur $Pt(norb)_3$ seul (cf. chapitre 2).

Les traits verticaux sur la figure 5.26 rappellent les pertes de masses du composé $Pt(norb)_3$ qui étaient progressives avec la température. Cependant, celles de **Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** sont sensibles à la température. On distingue trois pertes de masses sur l'échantillon : vers 60, 200 et 450°C. En se basant sur les observations faites pour l'échantillon sur silice Davison, il est probable que la première soit due à une partie de la décomposition des ligands norbornène, qui a lieu à une température plus basse que dans le composé $Pt(norb)_3$ seul. Les deux autres pertes de masse sont probablement aussi dues à cette décomposition, mais avec un effet de retard, peut-être à cause de la porosité du support.

A la température de calcination de 300°C, la perte de masse de **Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** par rapport au support est de 1,4 %. Cette valeur est légèrement supérieure (1,6 %) à 500°C. Il semble que la décomposition des ligands ne soit pas totale à 300°C.

L'évolution avec la température de cet échantillon est suivie par DRIFTS. Les spectres sont présentés sur la figure 5.27.

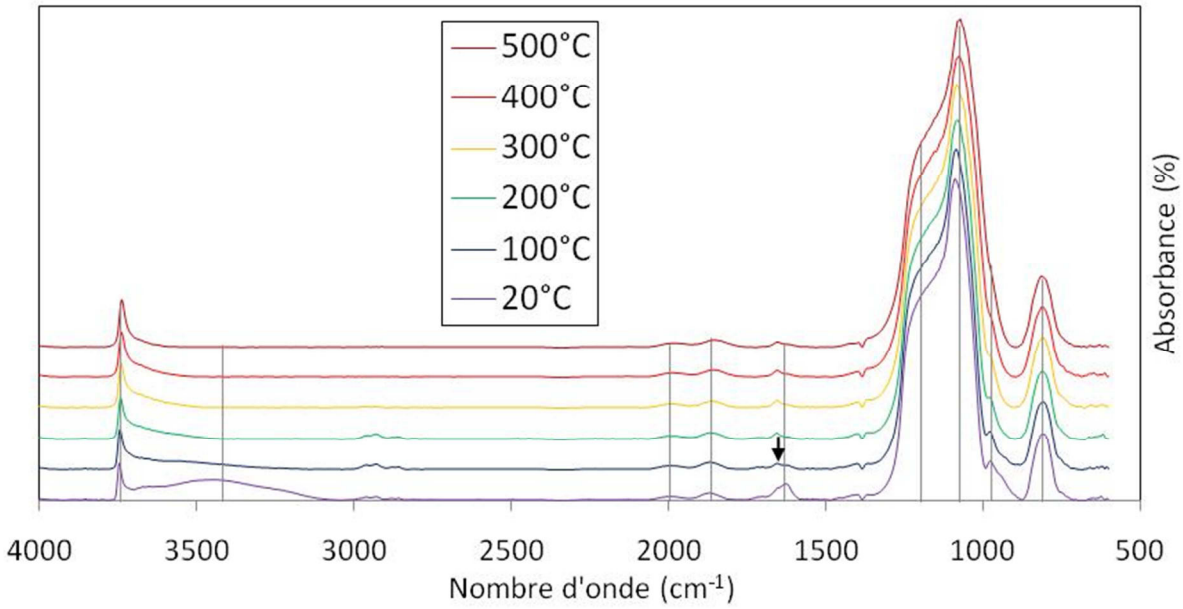


Figure 5.27 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de a) l'échantillon **Pt/SBA-15 avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% non calciné**.

Les traits verticaux sur la figure 5.27 représentent les bandes caractéristiques de la silice mésoporeuse SBA-15, décrites dans le chapitre 3. Un groupe de bandes est visible à 2959, 2930, 2880 et 2858 cm^{-1}, ainsi qu'une bande à 1654 cm^{-1}.

On observe également sur la figure 5.27 une variation de l'absorbance de la bande d'élongation des silanols libres ν(Si-OH) à 3745 cm^{-1}. En effet, son absorbance (rapportée à la bande de structure de la silice à 1080 cm^{-1}) augmente de 18 % entre 20 et 300°C, et de 27 % au moment de la libération des sites. Une telle variation est absente des spectres du support de silice seul. Cela suggère que le couple Pt(norb)$_3$/THF interagit avec les silanols de la surface de la silice, et que les sites des silanols libres sont libérés avec l'augmentation de température.

La méthode de préparation de nanoparticules de platine sur la silice mésoporeuse SBA-15 développée ici permet d'imprégner la silice avec du platine, mais il est difficile de préciser la géométrie de ces dernières car nous n'avons pas pu les observer en microscopie. De plus, on observe une amorphisation de la structure de SBA-15.

3. Pt sur diatomite

3.1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé ici est le même que celui utilisé pour la préparation de Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% :

Préparation de ***Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%*** *par imprégnation à la limite humide : la silice (diatomite ; 1 g) est séchée sous air pendant une nuit à 150°C. Elle est ensuite placée dans un Schlenk et conditionnée sous atmosphère inerte (trois cycles vide/argon successifs). L'imprégnation a lieu sous atmosphère inerte. La solution de tris(η^2-bicyclo[2,2,1]hept-2-ène)platine(0) (Pt(norb)$_3$/THF ; 2,20 mL ; 5,1.10^{-2} mmol), fraîchement préparée sous atmosphère inerte à température ambiante, est ajoutée goutte à goutte à la silice. Le mélange est laissé à stabiliser pendant 24 heures sous flux d'argon à température ambiante. Le Schlenk est ensuite placé dans un bain de sable à 50°C. Il est ouvert après une heure, et la poudre est séchée à 50°C sous air pendant 17 heures. Un traitement thermique sous air à 300°C (2°C/min) pendant 2 heures est finalement effectué.*

3.2. Caractérisation des catalyseurs

Le tableau 5.14 présente les résultats de l'analyse élémentaire et de l'adsorption/désorption d'azote à 77K.

Tableau 5.14 : Résultats de l'analyse élémentaire et des analyses d'adsorption/désorption d'azote à 77K, pour la diatomite calcinée et pour les échantillons **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%**.

Echantillon	Charge réelle en Pt (wt %)	S_{BET} (± 5 m^2.g^{-1})		Volume poreux (± 0,05 cm^3.g^{-1})		Diamètre des pores (± 0,1 nm)
		variation par rapport au support (%)				
diatomite calcinée	-	13		0,04		14,4
Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%	**0,85**	**12**	***- 8 %***	**0,04**	***0 %***	**17,9**

Encore une fois, l'analyse élémentaire montre que la méthode permet la préparation de catalyseurs Pt/diatomite avec peu de perte de platine (charge réelle de 0,85 wt% pour une charge théorique de 1 wt%).

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K n'est pas modifiée par l'imprégnation. On observe la diminution classique de 8 % de la surface spécifique de l'échantillon par rapport au support seul, mais pas du volume poreux. Par contre, le diamètre des pores passe de 14,4 à 17,9 nm. Cela ouvre le questionnement d'une modification du support suite à l'imprégnation avec le platine.

La figure 5.28 présente des images MET de **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%**, ainsi que la distribution de taille des particules.

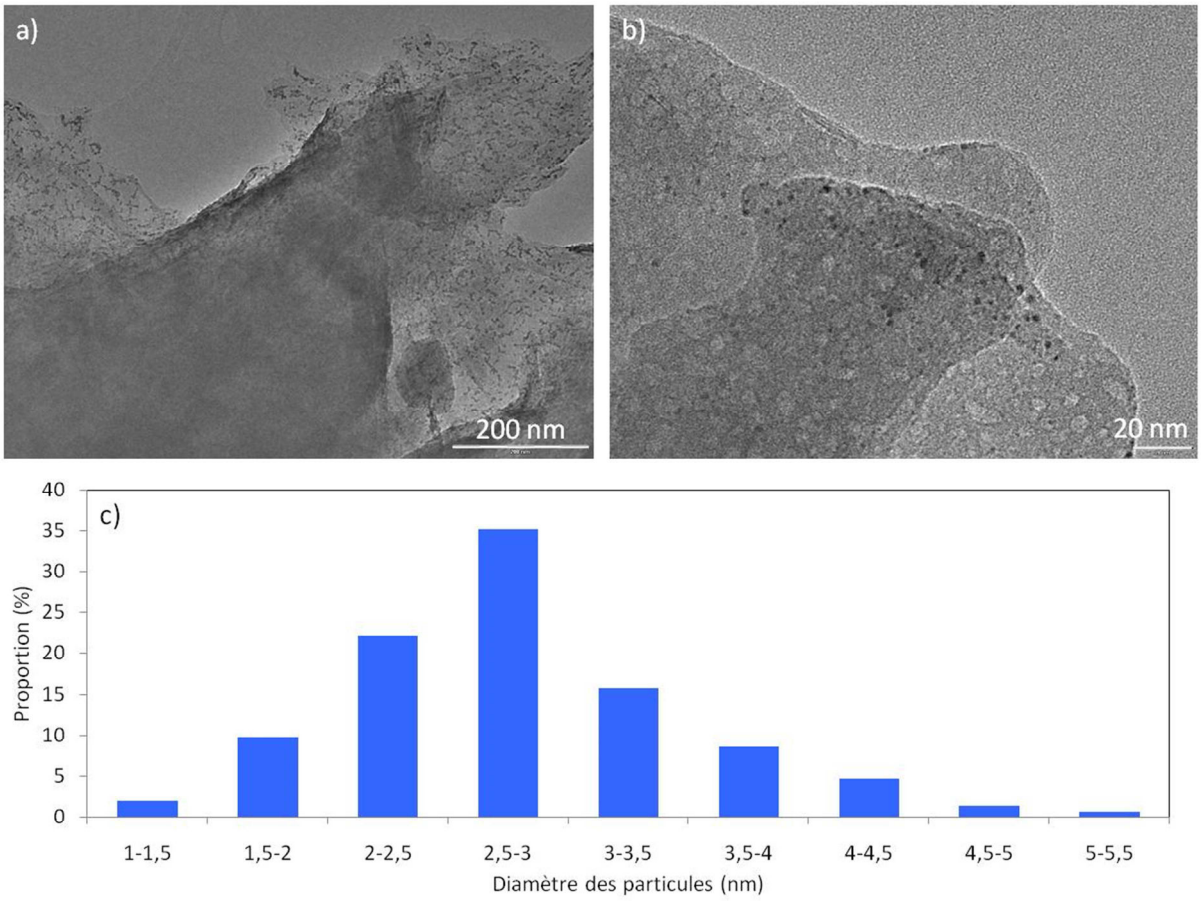


Figure 5.28 : a) et b) Images MET de l'échantillon **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%**, et c) distribution de taille des particules de platine (153 particules).

Les figures 5.28 (a) et (b) montrent une répartition très homogène des particules. La distribution de taille (figure 5.28 (c)) est fine. Elle s'étend de 1,3 à 5,3 nm, est centrée à 2,8 ± 0,7 nm et 70 % des nanoparticules ont une taille inférieure à 3 nm. C'est un échantillon très prometteur.

3.3. Décomposition du matériau avec le traitement thermique

Le suivi du matériau lors du traitement thermique est réalisé par ATG et par DRIFTS. Le matériau utilisé est l'échantillon après l'étape de séchage, il est appelé « non calciné ». Les analyses sont effectuées dans des conditions proches de celles de la calcination à 300°C pendant 2 heures.

La figure 5.29 montre les courbes ATG de **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% non calciné** et de la diatomite seule.

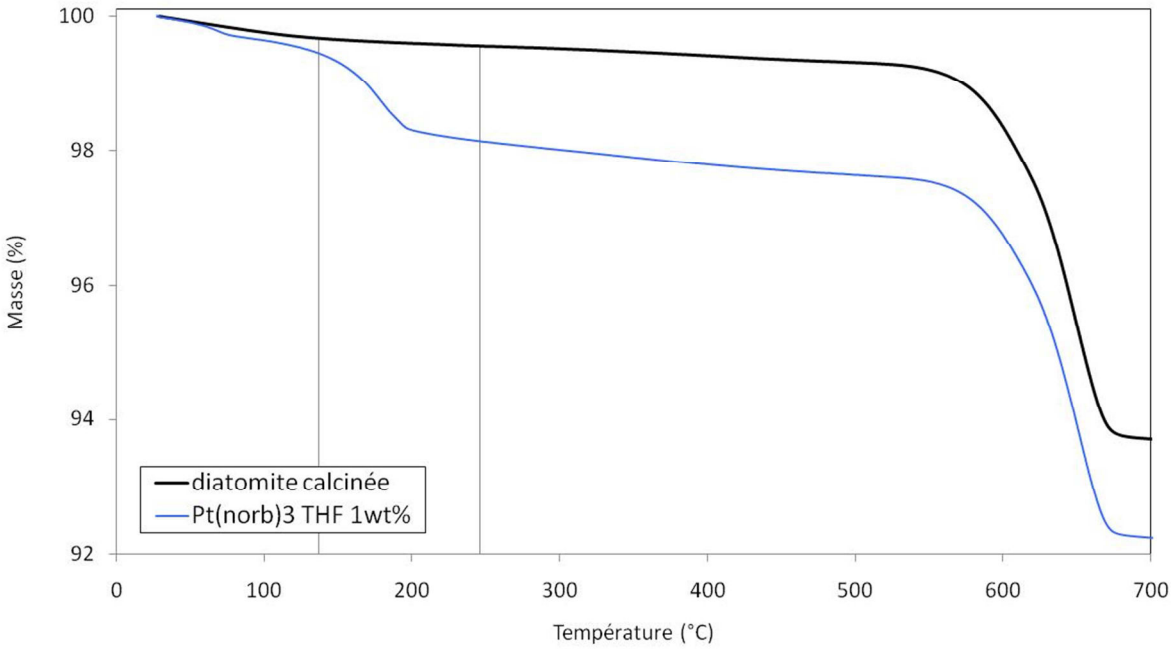


Figure 5.29 : Courbe ATG sous air de la diatomite calcinée et de l'échantillon **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% non calciné**. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur Pt(norb)$_3$ seul (cf. chapitre 2).

Les traits verticaux sur la figure 5.29 rappellent les pertes de masses du composé Pt(norb)$_3$. Ces pertes ne coïncident pas avec celles de **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%**. L'imprégnation sur le support modifie donc la décomposition thermique du précurseur.

On observe deux pertes de masses propres à l'échantillon : une très faible à 60°C, et l'autre plus importante à 180°C. En se basant sur les observations faites pour l'échantillon sur silice Davison, il est probable que ces deux pertes de masses soient dues à la décomposition des ligands norbornène, qui a lieu à une température plus basse que dans le composé Pt(norb)$_3$ seul.

A la température de calcination de 300°C, la perte de masse de **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%** par rapport au support est de 1,5 %. Cette valeur est légèrement supérieure (1,6 %) à 500°C. La décomposition des ligands est pratiquement complète à 300°C.

L'évolution avec la température de cet échantillon est suivie par DRIFTS. Les spectres sont présentés sur la figure 5.30.

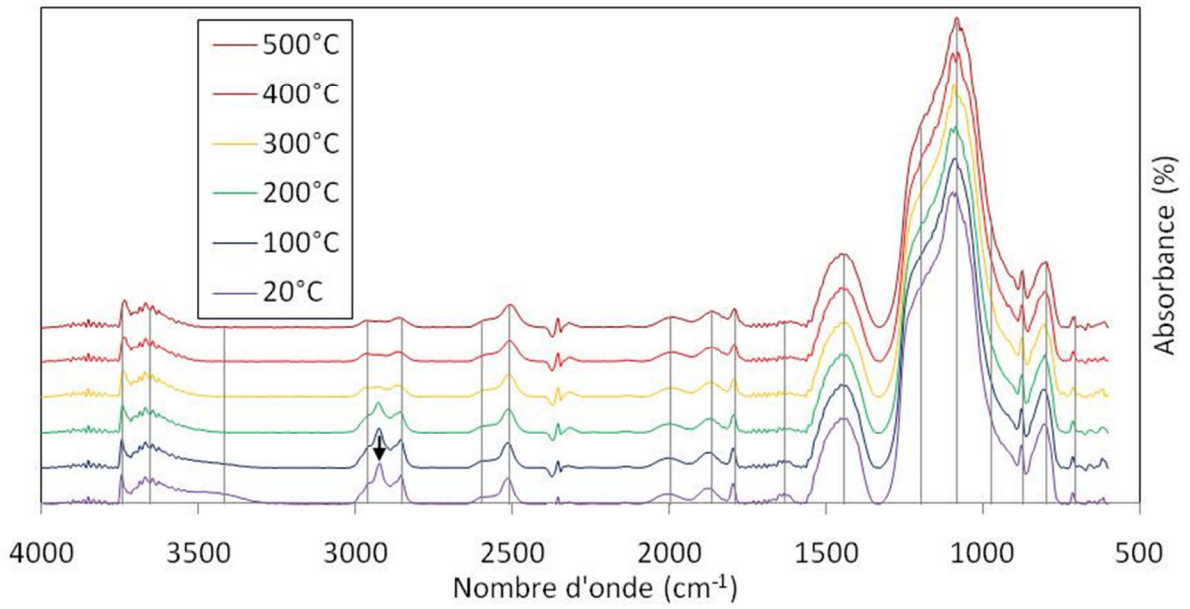


Figure 5.30 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de l'échantillon **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% non calciné**.

Les traits verticaux sur la figure 5.30 représentent les bandes caractéristiques de la diatomite, décrites dans le chapitre 3. Une seule bande supplémentaire est visible à 2926 cm^{-1}. Elle est présente de 20 à 200°C et disparaît à 300°C. Son origine doit être liée à la présence des ligands norbornène, car elle disparaît à une température qui correspond à leur décomposition et elle est dans le domaine de vibration ν(C-H).

On n'observe pas de variation de l'absorbance de la bande d'élongation des silanols libres ν(Si-OH) à 3745 cm^{-1}. Cela suggère que le couple Pt(norb)$_3$/THF n'interagit pas (ou très faiblement) avec les silanols de la surface de la silice.

Le suivi au banc Kofler de **Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% non calciné** avec la température montre que l'échantillon initial est marron clair et il devient gris foncé à partir de 100°C (couleur identique jusqu'à 300°C). Cet effet est le même que celui observé sur la silice Davison.

La méthode de préparation de catalyseurs Pt/diatomite à partir de Pt(norb)$_3$ dans le THF permet de préparer des nanoparticules de platine supportées de petite taille (2,8 nm en moyenne) et réparties de façon homogène sur le support.

4. Conclusion

La préparation de catalyseurs Pt/SiO$_2$ avec Pt(norb)$_3$ permet d'obtenir des nanoparticules de platine de taille moyenne de 3 nm, réparties de façon homogène sur le support.

CHAPITRE 5 : Préparation de catalyseurs Pt/SiO_2

CONCLUSION

1. Bilan comparatif des catalyseurs préparés : fonction du précurseur de platine, du solvant et du support de silice

Une gamme de catalyseurs Pt/SiO_2 a été préparée et caractérisée dans ce chapitre, à partir de trois composés de platine ($H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, $Pt^{II}(COD)Cl_2$ et $Pt^0(norb)_3$, de trois solvants (eau, MeOH et THF), et de trois supports de silice (silice Davison, silice mésoporeuse SBA-15 et diatomite). Cela amène donc à vingt-sept combinaisons potentielles, et cinquante-quatre si l'on tient compte des charges en platine de 0,1 et 1 wt%. La méthode d'imprégnation au volume poreux mise au point a été adaptée en fonction du précurseur de platine et du support utilisé. Les limitations dans la préparation, discutées dans l'introduction de ce chapitre, ramènent le nombre de combinaisons à vingt. Et dans cette étude, nous avons fait le choix de préparer et d'analyser quatorze combinaisons ; et dix d'entre elles, les plus pertinentes pour la discussion, ont été présentées dans ce chapitre.

Le tableau 5.15 résume les caractéristiques des catalyseurs présentés dans ce chapitre, en deux parties :

(i) pour le matériau fini,

(ii) pour la décomposition du matériau avec la température.

Tableau 5.15 : Caractéristiques des catalyseurs Pt/SiO_2, pour (i) le matériau fini et (ii) la décomposition du matériau avec la température.

		$H_2Pt^{IV}Cl_6$					$Pt^{II}(COD)Cl_2$		$Pt^0(norb)_3$		
		silice Davison			SBA-15	diatomite	silice Davison	SBA-15	silice Davison	SBA-15	diatomite
		eau 1 wt%	**MeOH 1 wt%**	**THF 1 wt% [THF 1 wt%]**	**eau 1 wt%**	**THF 1 wt%**	**THF 0,1 wt%**	**MeOH 0,1 wt%**	**THF 1 wt% [THF 1 wt%]**	**THF 1 wt%**	**THF 1 wt%**
(i)	Charge réelle (wt% Pt)	0,84	0,73	**0,88**	0,56	0,69	**0,09**	0,05	**0,88**	0,79	0,85
	Taille des particules (nm)	5,1 ± 2,0	5,0 ± 2,3	4,5 ± 3,7 [3,7 ± 1,3]	3,9 ± 1,7	4,1 ± 0,7	*12,0 ± 5,5*	*15,8 ± 6,6*	3,4 ± 1,0 et 15,3 ± 3,6 [**3,3 ± 0,9**]	-	**2,8 ± 0,7**
	Largeur de la distribution (nm)	8,3 (62 % < 5)	16 (63 % < 5)	9 (76 % < 4) [9 (76 % < 4)]	7,7 (89 % < 6)	**3 (75 % < 5)**	31 (78 % < 15)	31 (53 % < 15)	23,1 (66 % < 4) [**4,4 (67 % < 4)**]	-	**4 (70 % < 3)**
	Localisation des particules	microporosité			dans les pores SANS obstruction (+ zones non organisées)	-	microporosité	dans les pores AVEC obstruction	microporosité	-	-
	Variation du diamètre des pores (par rapport au support seul)	+ 4 %	+ 4 %	**0 %**	**0 %**	+ 34 %	**0 %**	+ 7 %	**0 %**	+ 4 %	+ 24 %
	Texture de la silice	cotonneux / lisse		lisse [moins lisse]	-	-	lisse	-	lisse [moins lisse]	-	-
	Aspect des bords de grains de la silice	rugueux		peu rugueux [plus rugueux]	-	-	rugueux	-	peu rugueux [plus rugueux]	-	-
(ii)	Température d'apparition de Pt^0	220°C	150°C		220°C	150°C	200°C	-	**100°C**	-	**100°C**
	Elimination des ligands à 300°C	Incomplète (≈ 80 %)	Incomplète (≈ 60 %)		Incomplète (≈ 65 %)	Incomplète (≈ 55 %)	Incomplète (≈ 65 %)	Incomplète (≈ 75 %)	**complète**	Incomplète (≈ **90 %**)	Incomplète (≈ **95 %**)
	Résidus carbonés à 300°C	**non**	oui		**non**	oui	oui	oui	oui	oui	oui
	Variation de la bande IR ν(Si-OH) entre 20 et 300°C	+ 14 %	+ 98 %	+ 62 %	**+ 400 %**	**+ 0 %**	+ 40 %	+ 18 %	+ 7 %	+ 28 %	**+ 0 %**

1.1. Matériau fini

1.1.1. Particules de platine : taille, distribution et localisation sur le support

En ce qui concerne la charge réelle de platine, trois échantillons sortent du lot dans le bon sens, avec 90 % de la charge en platine effectivement déposée : **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**, **Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt%** et **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**. Ces trois échantillons sont obtenus à partir des trois composés de platine étudiés, ce n'est donc pas un effet de précurseur. Leurs points communs résident dans le choix du support et du solvant ; l'utilisation de la silice Davison et/ou du THF favoriserait un bon rendement de dépôt de platine. Toutefois, les préparations à partir de $H_2Pt^{IV}Cl_6$ sur silice Davison nous ont permis de comparer l'effet du solvant. On remarque que les rendements sont inférieurs pour l'utilisation d'eau ou de MeOH. Il semblerait donc qu'un bon rendement de dépôt soit un effet complémentaire de la silice Davison et du THF.

A l'opposé, deux échantillons ont seulement 50 % de la charge de platine effectivement déposée : **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%** et **Pt/SBA-15 avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt%**. Leur seul point commun est le support SBA-15. Ce dernier défavorise un bon rendement de dépôt, sans doute à cause de l'utilisation d'un contre-solvant, ce qui rajoute une étape de filtration lors de la préparation. La complexité de la préparation pour faire pénétrer les précurseurs à l'intérieur des pores de la silice entraîne la perte de platine.

Trois groupes ressortent lors de la comparaison de la taille des particules de platine. Le premier, avec **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures** et **Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%**, présente des petites nanoparticules d'environ 3 nm, ce qui est prometteur pour les applications catalytiques. Les particules du second, avec **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%**, **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**, **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%** et **Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**, sont légèrement plus grosses de l'ordre de 4-5 nm. Et le dernier, avec **Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt%** et **Pt/SBA-15 avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt%**, présente des particules bien plus grosses de 12-15 nm.

Trois groupes ressortent également pour la largeur de la distribution de la taille des particules de platine. En effet, les distributions les plus fines de 3-4 nm sont obtenues pour **Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**, **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures** et **Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%**. Dans un second

groupe, avec **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**, **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures** et **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%**, les distributions sont plus larges, à 8-9 nm. Enfin, la largeur des distributions est supérieure à 15 nm pour **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%**, à 20 nm pour **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%**, et à 30 nm pour **Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt%** et **Pt/SBA-15 avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt%**.

La taille des particules de platine et la largeur de la distribution est clairement un effet du composé de platine. $Pt^0(norb)_3$ permet d'obtenir les particules les plus petites et une distribution la plus fine ; alors que l'utilisation de $Pt^{II}(COD)Cl_2$ amène clairement à des grosses particules et une distribution large. Laurent et al. [*58*] soulignent le rôle des ligands chlores dans l'obtention de grosses particules de platine.

On remarque aussi un effet de support, en comparant deux à deux **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** et **Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%**, et **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** et **Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%**. De manière générale, les particules sont plus petites d'environ 0,5 nm sur la diatomite, et elles présentent une distribution plus fine avec $H_2Pt^{IV}Cl_6$.

La taille des particules dépend enfin des conditions de calcination. En effet, une calcination longue sous flux permet d'obtenir des particules plus petites et une distribution plus fine qu'une calcination statique. Cet effet a déjà été évoqué précédemment.

Nous observons dans notre étude un effet du support dans l'obtention des particules de platine, avec par exemple leur localisation dans la microporosité de la silice Davison. Cet effet est évoqué par Dorling et al. [*5*]. Mais la taille des particules ne peut être corrélée uniquement à la surface spécifique du support. Des phénomènes plus complexes entrent en jeu, comme avec l'utilisation de la silice mésoporeuse SBA-15 dont les mésopores compliquent l'obtention de petites particules. Et la diatomite permet d'obtenir une répartition homogène et des particules de petite taille, alors que sa surface spécifique est largement inférieure à celles des autres supports.

Nous pouvons donc conclure que les particules de platine préparées par imprégnation sur la silice dépendent de plusieurs effets étroitement liés : le composé de platine, le solvant pour le solubiliser et le support de silice.

1.1.2. *Support de silice : effet de l'imprégnation avec le platine (volume poreux, texture)*

Certains échantillons ne présentent pas de variation du volume poreux suite à l'imprégnation avec le platine : **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**, **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%**, **Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt%** et **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**. A l'inverse, **Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** et **Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** présentent une augmentation importante (> 20 %) du volume poreux. La diatomite semble être un support propice à un élargissement des pores, indépendamment du choix du composé de platine. Il est possible que le THF soit à l'origine de la formation de liaisons hydrogènes à sa surface, ce qui entraîne une densification de la structure et donc un élargissement des pores. Mais le THF sur silice Davison n'est à l'origine d'aucune augmentation de la taille des pores, ce solvant n'est donc pas la cause de ces observations. Il s'agit encore une fois d'un effet complémentaire entre le support et le solvant.

Nous avons également pointé grâce au MET des différences d'aspect du support de silice selon les échantillons. C'est une appréciation de l'observateur, nous remarquerons donc uniquement que l'utilisation du MeOH sur silice Davison aboutit à un échantillon très hétérogène.

Il est plus difficile de tirer une conclusion générale ici, si ce n'est que le MeOH est systématiquement à l'origine d'un élargissement de la taille des pores. C'est effet peut être dû à sa capacité à former des espèces ≡Si-OCH_3 par chimisorption à la surface de la silice [*53,54*], à l'inverse de l'eau et du THF qui interagissent par liaisons hydrogènes avec les silanols [*57*].

1.2. Décomposition du précurseur de platine avec la température

La température d'apparition du platine métallique lors d'un traitement sous air est de 100°C pour **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** et **Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%**. Elle est plus élevée pour les échantillons préparés à partir de $H_2Pt^{IV}Cl_6$ et $Pt^{II}(COD)Cl_2$. La valeur le plus élevée observée est de 220°C pour **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%** et **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%**.

Les tendances observées pour l'élimination des ligands sont les mêmes. Les ligands organiques norbornène sont totalement éliminés (taux d'élimination entre 90 et 100 %) pour les échantillons préparés à partir de $Pt^0(norb)_3$. Ce n'est pas le cas pour les échantillons préparés à partir de $H_2Pt^{IV}Cl_6$ et $Pt^{II}(COD)Cl_2$, qui présentent les mêmes ordres de grandeur

de taux d'élimination (entre 55 et 80 %). La perte des ligands coïncide avec la réduction du platine d'après le noircissement des échantillons ($Pt^{IV} \rightarrow Pt^0$ pour $H_2Pt^{IV}Cl_6$ et $Pt^{II} \rightarrow Pt^0$ pour $Pt^{II}(COD)Cl_2$).

La première conclusion, déjà précisée dans le chapitre, est que la décomposition des précurseurs est différente de celle des composés de platine correspondants. Le solvant ainsi que le support de silice modifient donc vraisemblablement l'environnement du platine. Les ligands organiques de $Pt^0(norb)_3$ se décomposent dès 100°C, ce n'est pas le cas pour ceux inorganiques de $H_2Pt^{IV}Cl_6$. Ces derniers se décomposent à 150°C si le composé de platine est solubilisé dans un solvant organique (MeOH ou THF), et 220°C s'il est solubilisé dans l'eau. Cela souligne encore une fois l'effet du solvant. Quant au $Pt^{II}(COD)Cl_2$, sa température est intermédiaire, à 200°C, sans doute à cause du fait que ses ligands sont hybrides (inorganiques avec les chlores et organiques avec le COD). Le phénomène d'auto-réduction du platine lors d'un traitement thermique sous air a donc été mis en évidence. Bonati et al. [*64*] et Laurent et al. [*58*] observent cet effet dans leur préparation de catalyseurs de platine sur silice à partir de précurseurs organométalliques de Pt(II). Dans notre étude, la comparaison de la décomposition de trois composés de platine de degré d'oxydation IV, II et 0 permet de conforter l'idée que la décomposition est d'autant plus rapide que le précurseur de platine utilisé a un degré d'oxydation proche de 0.

Toutefois, l'utilisation de composés de platine de degré d'oxydation 0 et à ligands organiques facilite la décomposition des ligands mais apporte en contrepartie des paramètres absents des préparations à partir du composé classique $H_2Pt^{IV}Cl_6$. Par exemple, des résidus organiques sont systématiquement observés avec $Pt^{II}(COD)Cl_2$ et $Pt^0(norb)_3$, et aussi avec $H_2Pt^{IV}Cl_6$ lorsqu'il est solubilisé dans un solvant organique (MeOH ou THF). Le choix d'un solvant organique est donc également à l'origine de résidus organiques à la surface du support.

Bonati et al. [*64*] et Laurent et al. [*58*] soulignent également la différence d'interaction d'un précurseur de platine avec la surface de silice en fonction des ligands qui le composent. Un bon groupe partant favorisera le greffage du précurseur de platine sur la surface par les silanols, et les silanols adjacents sont eux-mêmes susceptibles de stabiliser les autres ligands du composé de platine. Ces interactions sont mises en évidence par la variation de l'absorbance de la bande ν(Si-OH) lors de la décomposition du matériau. Dans notre étude, cette variation ne semble pas suivre de logique, si ce n'est pour le support de diatomite. En effet, on n'observe pas de variation pour les échantillons préparés sur diatomite. Cette absence de variation, et donc à priori cette absence d'interaction entre $H_2Pt^{IV}Cl_6$ ou $Pt^0(norb)_3$ et la

diatomite, coïncide avec une augmentation importante de la taille des pores de la diatomite. Ce support sort donc du lot par rapport aux deux autres, dans doute à cause de son origine naturelle. Notons que l'on observe une variation de la bande ν(Si-OH) pour les échantillons préparés à partir de $H_2Pt^{IV}Cl_6$, alors que ce précurseur de platine est généralement reconnu comme n'ayant pas d'interaction avec un support de silice [*5*]. La valeur particulièrement élevée de **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%** provient sans doute d'un effet de courbure du support avec la surface interne, car l'échantillon correspondant sur silice Davison montre peu de variation (+ 14 %).

Aux vues des paramètres discutés dans cette partie, l'utilisation du $Pt^0(norb)_3$ comme précurseur de platine pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 est la plus prometteuse. Par contre, celle de $Pt^{II}(COD)Cl_2$ pas du tout. Le choix du composé de platine est donc crucial. Mais ce n'est pas tout, il apparaît que le choix du solvant est également très important. Le THF améliore par exemple la préparation des catalyseurs à partir de $H_2Pt^{IV}Cl_6$, à l'inverse du MeOH. Enfin, il s'agit de ne pas négliger le support. La silice Davison permet la préparation de « bons catalyseurs » d'après notre définition. La silice mésoporeuse SBA-15 est prometteuse lorsque la technique des deux solvants peut être appliquée, mais cela apporte de nombreuses limitations dans les choix de composé de platine et de solvant. Et la diatomite a montré des effets sortant du lot, sans doute à cause de son origine naturelle.

2. Conclusion

Nous avons mis en évidence dans ce chapitre une complémentarité d'effet pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2. Les choix du composé de platine (degré d'oxydation, nature des ligands, arrangement autour de l'atome de platine), du solvant dans lequel il est solubilisé (aqueux/organique, polarité) et du support de silice (porosité, texture) sont primordiaux, et les effets observés peuvent s'avérer très différents selon les combinaisons effectuées.

Notre étude s'est limitée à la préparation de catalyseurs à partir de trois composés de platine ($H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$, $Pt^{II}(COD)Cl_2$ et $Pt^0(norb)_3$), de trois solvants (eau, MeOH et THF), et de trois supports de silice (silice Davison, silice mésoporeuse SBA-15 et diatomite). Toutes les hypothèses formulées dans ce chapitre nécessitent des expériences supplémentaires afin d'être validées ou non. Nous espérons que ces quelques briques participent à la compréhension de la préparation de catalyseurs de platine sur silice.

3. Bibliographie

[1] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, Chem. Sus. Chem. 2 (2009) 18-45

[2] J. Haber, J.H. Block, B. Delmon, Pure Appl. Chem. 67 (1995) 1257-1306

[3] P.B. Wells, Platin. Met. Rev. 29 (1985) 168-174

[4] G.C. Bond, P.B. Wells, Appl. Catal. 18 (1985) 225-230

[5] T.A. Dorling, B.W. Lynch, R.L. Moss, J. Catal. 20 (1971) 190-201

[6] A. Goguet, M. Aouine, F.J. Cadete Santos Aires, A. De Mallmann, D. Schweich, J.P. Candy, J. Catal. 209 (2002) 135-144

[7] J.T. Miller, M. Schreier, A.J. Kropf, J.R. Regalbuto, J. Catal. 225 (2004) 203-212

[8] M. Kosmulski, J. Colloid Interf. Sci. 337 (2009) 439-448

[9] K.D. Sattler, "Handbook of nanophysics, nanoparticles and quantum dots", CRC Press, Taylor and Francis Group LLC, 2011

[10] J.-P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde, Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes", Savoirs Actuels, InterEditions / CNRS Editions, 1994

[11] D. Radivojevic, K. Seshan, L. Lefferts, Appl. Catal. A Gen. 301 (2006) 51-58

[12] E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubei, J. Struct. Chem. 50 (2009) 1082-1087

[13] I. Silverwood, G. McDougall, G. Whittaker, J. Mol. Catal. A Chem. 269 (2007) 1-4

[14] S. Monteverdi, A. Amariglio, P. Pareja, H. Amariglio, J. Catal. 172 (1997) 259-262

[15] M.A. Chester, K.J. Packer, H.E. Viner, M.A.P. Wright, J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1997) 2023-2023

[16] M. Belgued, A. Amariglio, P. Pareja, H. Amariglio, J. Catal. 159 (1996) 449-457

[17] M. Muhler, Z. Paal, R. Schlogl, Appl. Surf. Sci. 47 (1991) 281-285

[18] E. Fulop, V. Gnutzmann, Z. Paal, W. Vogel, Appl. Catal. 66 (1990) 319-336

[19] G.C. Bond, F. Garin, G. Maire, Appl. Catal. 41 (1988) 313-335

[20] Z. Hlavathy, Z. Paal, P. Tetenyi, J. Catal. 166 (1997) 118-120

[21] M. Belgued, A. Amariglio, P. Pareja, H. Amariglio, J. Catal. 159 (1996) 441-448

[22] Y. Zhuang, A. Frennet, Appl. Catal. A Gen. 134 (1996) 37-52

[23] Z. Paal, J. Mol. Catal. 94 (1994) 225-232

[24] G.C. Bond, L. Hui, J. Catal. 147 (1994) 346-348

[25] C. Hubert, A. Frennet, Catal. Today 17 (1993) 469-482

[26] Z. Paal, K. Matusek, H. Zimmer, J. Catal. 141 (1993) 648-659

[27] E. Xue, K. Seshan, J.G. Vanommen, J.R.H. Ross, Appl. Catal. B Environ. 2 (1993) 183-197

[28] G.C. Bond, L. Hui, J. Catal. 137 (1992) 462-472

[29] Z. Paal, B. Brose, M. Rath, W. Gombler, J. Mol. Catal. 75 (1992) L13-L18

[30] P.A. Meheux, A. Ibbotson, P.B. Wells, J. Catal. 128 (1991) 387-336

[31] Z. Paal, Z.Q. Zhan, I. Manniger, M. Muhler, Appl. Catal. 66 (1990) 301-317

[32] I.M. Sutherland, A. Ibbotson, R.B. Moyes, P.B. Wells, J. Catal. 125 (1990) 77-88

[33] Z. Paal, H. Groeneweg, J. Paallukacs, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990) 3159-3166

[34] Z. Paal, X.L. Xu, Appl. Catal. 43 (1988) L1-L4

[35] G.C. Bond, M.R. Gelsthorpe, Appl. Catal. 35 (1987) 169-176

[36] J. Charpin, B. Rasneur, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 1 050 (1999) 1-19

[37] J. van der Meer, I. Bardez-Giboire, C. Mercier, B. Revel, A. Davison, R. Denoyel, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 3507-3515

[38] G. Neri, G. Rizzo, A.S. Arico, C. Crisafulli, L. De Luca, A. Donato, M.G. Musolino, R. Pietropaolo, Appl. Catal. A Gen. 325 (2007) 15-24

[39] C. Mihut, B.D. Chandler, M.D. Amiridis, Catal. Commun. 3 (2002) 91-97

[40] C. Mihut, C. Descorme, D. Duprez, M.D. Amiridis, J. Catal. 212 (2002) 125-135

[41] V.I. Kovalchuk, B.N. Kuznetsov, J. Mol. Catal. A Chem. 102 (1995) 103-110

[42] P. Bosch, T. Lopez, V.-H. Lara, R. Gomez, J. Mol. Catal. 80 (1993) 299-306

[43] S. Koutsopoulos, K.M. Eriksen, R. Fehrmann, J. Catal. 238 (2006) 270-276

[44] M.S. Kumar, D. Chen, A. Holmen, J.C. Walmsley, Catal. Today 142 (2009) 17-23

[45] S. Chytil, W.R. Glomm, I. Kvande, T. Zhao, J.C. Walmsley, E.A. Blekkan, Top. Catal. 45 (2007) 93-99

[46] Z. Kónya, E. Molnar, G. Tasi, K. Niesz, G.A. Somorjai, I. Kiricsi, Catal. Lett. 113 (2007) 19-28

[47] D.-J. Kim, J.W. Kim, S.-J. Choung, M. Kang, J. Ind. Eng. Chem. 14 (2008) 308-314

[48] D.R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st edition", CRC Press, Boca Raton FL, 2000

[49] S. Kaneko, M. Izuka, A. Takahashi, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, Appl. Catal. A Gen. 427-428 (2012) 85-91

[50] S. Boudjay, J. Lehman, J.-F. Lambert, M. Che, Catal. Lett. 88 (2003) 23-30

[51] X. Chen, W. Chu, L. Wang, Z. Wu, J. Mol. Struct. 920 (2009) 40-44

[52] M. Falk, E. Whalley, J. Chem. Phys. 34 (1961) 1554-1568

[53] E. Borello, A. Zecchina, C. Morterra, J. Phys. Chem. 71 (1967) 2938-2945

[54] A.G. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba, A. Zecchina, S. Bordiga, E.A. Paukshtis, J. Phys. Chem. 97 (1997) 11979-11986

[55] A. Langner, A. Panarello, S. Rivillon, O. Vassylyev, J.G. Khinast, Y.J. Chabal, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 12798-12799

[56] H.F. Shurvell, M.C. Southby, Vib. Spectrosc. 15 (1997) 137-146

[57] K. Mizuno, Y. Masuda, T. Yamamura, J. Kitamura, H. Ogata, I. Bako, Y. Tamai, T. Yagasaki, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 906-915

[58] P. Laurent, L. Veyre, C. Thieuleux, S. Donet, C. Copéret, Dalton Trans. 42 (2013) 238-248

[59] C.M. Yang, P.H. Liu, Y.F. Ho, C.Y. Chiu, K.J. Chao, Chem. Mater. 15 (2003) 275-280

[60] L.X. Zhang, J.L. Shi, J. Yu, Z.L. Hua, X.G. Zhao, M.L. Ruan, Adv. Mater. 14 (2002) 1510-15013

[61] Z.-J. Wang, Y. Xie, C.-J. Liu, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19818-19824

[62] L. Jiao, J.R. Regalbuto, J. Catal. 260 (2008) 342-350

[63] K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A", Wiley Edition, 2009

[64] M.L.M. Bonati, T.M. Douglas, S. Gaemers, N. Guo, Organometallics 31 (2012) 5243

CHAPITRE 6 : Activité catalytique pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone et modèles pour la préparation des catalyseurs Pt/SiO_2

1. Introduction

La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) est très étudiée en catalyse hétérogène pour mettre en évidence des phénomènes fondamentaux [*1*] et pour caractériser la surface de catalyseur à base de métaux nobles [*2*]. Cela provient de sa simplicité apparente de mise en œuvre. Elle n'implique en effet que des réarrangements moléculaires selon l'équation suivante :

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (6.1)$$

Malgré sa stœchiométrie des plus simples, cette réaction est à l'origine de nombreuses controverses dans la littérature lorsqu'elle est catalysée par le platine. Elles portent notamment sur sa sensibilité à la structure. Kaukonnen et Nieminen [*3*] réalisent une étude de modélisation de la réaction d'oxydation du CO sur une surface de platine, et soulignent que la formation de nanoparticules peut être à l'origine d'une modification du taux de réaction par rapport à une cinétique de surface. En effet, Li et al. [*4*] proposent un modèle dans lequel la réaction a lieu à la périphérie d'îlots de CO et d'oxygène adsorbés sur des particules de platine. Mais ce modèle implique que les particules soient suffisamment grandes pour permettre la formation d'îlots ; il n'est pas applicable dans le cas de nanoparticules de petites tailles. Heiz et al. [*5,6*] observent une sensibilité à la structure sur des clusters de platine composés de moins de vingt atomes. Plus tard, Gracia et al. [*7,8*] montrent que la réaction d'oxydation du CO est sensible à la structure, mais uniquement sous des conditions de réaction riches en oxygène uniquement. Ils observent une insensibilité à la structure sous des conditions riches en CO. Cette observation rejoint celle d'Allian et al. [*1*], qui travaillent dans des conditions de recouvrement initial de la surface totale en CO et qui observent un taux de réaction indépendant des tailles des particules de platine qui s'étendent de 1 à 20 nm. La sensibilité à la structure apparaît donc comme dépendant fortement des conditions de réactions.

Un point semble toutefois faire l'unanimité pour la réaction d'oxydation du CO depuis les années 1970 : le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood [*3,9*]. Dans ce mécanisme, les deux réactifs sont préalablement adsorbés sur la surface du platine, ils se recombinent puis le produit est désorbé. L'autre mécanisme généralement proposé en catalyse hétérogène est celui d'Eley-Rideal, dans lequel la réaction se produit entre un réactif adsorbé sur la surface et l'autre en phase gazeuse [*10*]. Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood se déroule selon les trois étapes suivantes :

$$CO_{gaz} \rightarrow CO_{ads} \tag{6.2}$$

$$(O_2)_{gaz} \rightarrow 2O_{ads} \tag{6.3}$$

$$CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow (CO_2)_{gaz} \tag{6.4}$$

Il a été validé pour des conditions de réaction sous ultravide et à pression atmosphérique [*11*].

L'objectif de ce chapitre n'est pas de détailler ce mécanisme, ou bien la sensibilité à la structure de la réaction selon des conditions opératoire particulières. Nous utilisons la réaction d'oxydation du CO afin de comparer les nanoparticules de platine des catalyseurs Pt/SiO_2 préparés dans le chapitre précédent. Nous avons donc choisi des conditions de réactions oxydantes, afin d'avoir un effet de sensibilité à la structure, comme l'ont montré Gracia et al. [*7,8*].

2. Tests catalytiques : réaction d'oxydation du CO

2.1. Pilote de test

2.1.1. Préparation de l'échantillon et conditions de test

Afin d'être dans des conditions oxydantes, nous avons fait le choix de tester nos catalyseurs dans un réacteur à lit traversé, sous un flux de gaz composé de 1,5 % CO et 5 % O_2 dans l'hélium (He). Du fait de la forte exothermicité de la réaction, le catalyseur est dilué dans une poudre inerte. Cette action empêche l'apparition de gradients de température et de concentration au sein du lit, qui pourraient être à l'origine de perturbations du taux de réaction [*1*]. Ainsi, la masse de catalyseur est pesée puis complétée à 200 mg avec de la cordiérite avant d'être placée dans le réacteur. La figure 6.1 schématise le pilote de test utilisé.

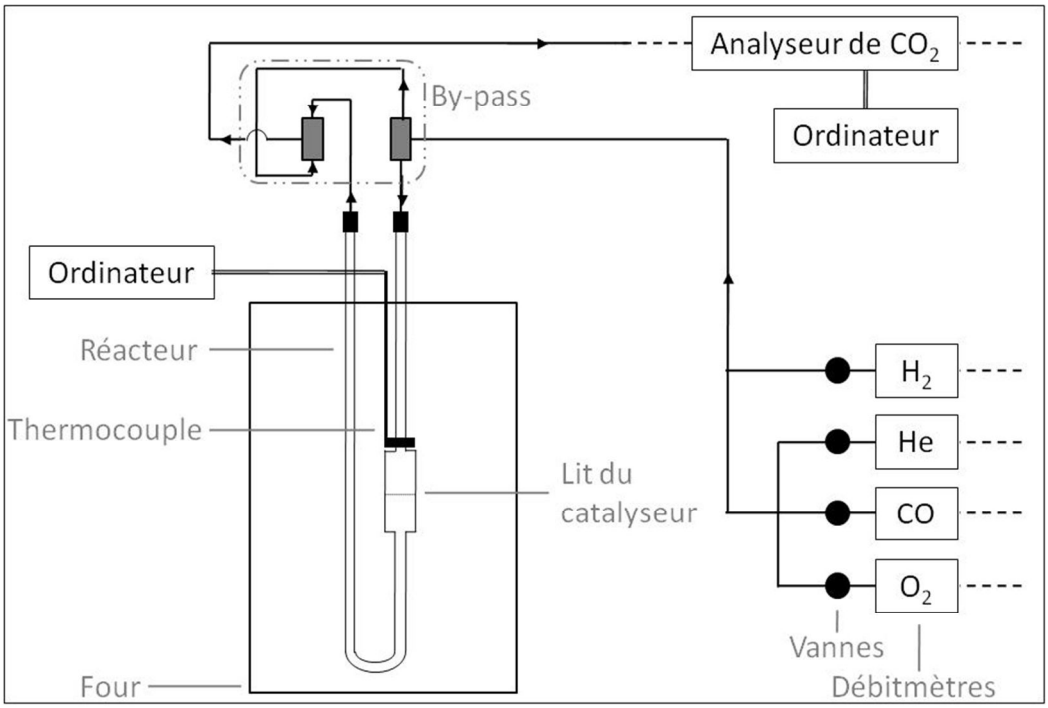


Figure 6.1 : Schéma du pilote de test pour la réaction d'oxydation du CO.

Les débits de gaz ainsi que la température du four sont ajustés à l'aide d'un programme informatique. La réaction est suivie en mesurant la température au niveau du lit du catalyseur, à l'aide d'un thermocouple, et la production de CO_2 en sortie de réacteur, à l'aide d'un analyseur de CO_2 ; tous deux sont connectés à l'ordinateur (figure 6.1). La conversion du CO en fonction de la température est ensuite calculée à partir de la production de CO_2.

Afin de normaliser l'état de surface avant la réaction catalytique, le mélange catalyseur/cordiérite est prétraité in situ sous air à 200°C pendant une heure [*7,12*]. Il est refroidi jusqu'à température ambiante sous hélium. Ensuite, ces catalyseurs appelés « réduits » subissent un second prétraitement sous H_2 à 150°C pendant 90 minutes. Le milieu réactionnel est finalement introduit et le test catalytique est lancé en augmentant la température.

2.1.2. Validation des conditions avec le catalyseur de référence EuroPt-1

Afin de valider nos choix de conditions pour le test catalytique, des essais ont été réalisés avec le catalyseur de référence EuroPt-1, présenté dans le chapitre 4.

La figure 6.2 montre l'évolution de la conversion du CO à 120°C pour des masses d'EuroPt-1 introduites dans le réacteur allant de 0 à 100 mg. Les tests sont réalisés pour EuroPt-1 réduit et EuroPt-1 non réduit.

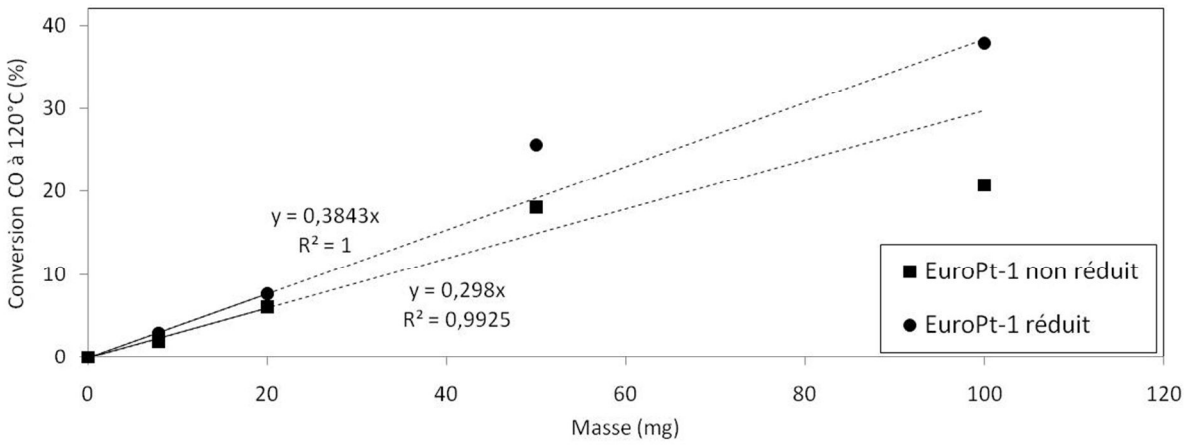


Figure 6.2 : Conversion de CO (sous flux de 1,5 % CO et 5 % O_2 dans He) à 120°C pour EuroPt-1 réduit et EuroPt-1 non réduit, pour des masses de catalyseurs allant de 0 à 100 mg.

On remarque un domaine de linéarité jusqu'à une masse introduite de 20 mg. Ensuite, les valeurs de conversion s'éloignent à cause de la diffusion des gaz au sein de la porosité de l'échantillon. Il convient d'effectuer les tests catalytiques dans ce domaine de linéarité, nous avons donc choisi une masse d'EuroPt-1 de 7,9 mg.

Afin que le catalyseur ait atteint un niveau stationnaire de conversion, des tests successifs sont réalisés. Un refroidissement sous hélium jusqu'à température ambiante est effectué entre chaque test. La figure 6.3 présente les résultats sur EuroPt-1 non réduit (masse de 7,9 mg), mais cette vérification est systématiquement réalisée.

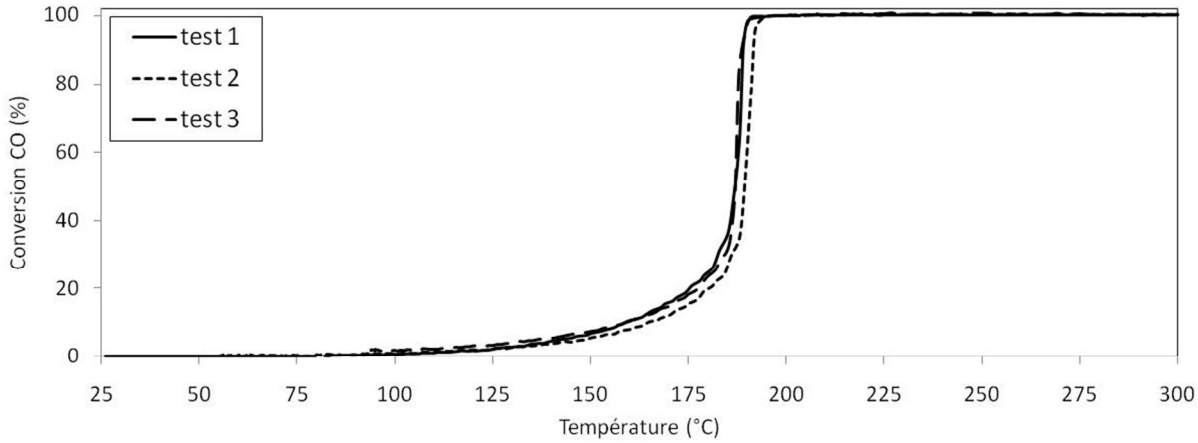


Figure 6.3 : Courbes de conversion du CO (sous flux de 1,5 % CO et 5 % O_2 dans He) avec la température pour EuroPt-1 non réduit (masse de 7,9 mg), pour trois tests catalytiques successifs. Le réacteur est refroidi entre chaque test jusqu'à température ambiante sous hélium.

La figure 6.3 montre deux domaines dans la courbe de conversion du CO. Au début, l'augmentation est très lente, elle gagne 30 % en 80°C (entre 100 et 180°C). Puis elle se fait très rapidement pour des températures supérieures à 180°C, elle gagne 70 % en 20°C. On

remarque qu'EuroPt-1 non réduit est dans un état stabilisé après trois tests. Les courbes de conversion présentées par la suite seront celles du troisième test catalytique.

2.2. Mécanismes de la réaction d'oxydation du CO à l'origine de l'allure des courbes de conversion

La transition visualisée sur la figure 6.3, d'un état de faible conversion à un état de haute conversion, reflète la combustion du système [*13*]. Il s'agit d'une auto-accélération rapide du taux de réaction de surface [*11*].

La surface active dans la réaction d'oxydation du CO est le platine métallique [*7*]. Considérons dans un premier temps un catalyseur réduit dont les nanoparticules sont constituées uniquement de platine métallique. A faible température, le recouvrement en CO de la surface du platine est élevé, et ce malgré les conditions oxydantes du test car l'adsorption du CO est inhibitrice de l'adsorption dissociative de l'oxygène sur le platine [*4,13*]. Avec l'augmentation de température, l'adsorption du CO et celle de l'oxygène deviennent compétitives, les espèces adsorbées CO_{ads} et O_{ads} réagissent pour former une molécule de CO_2, qui se désorbe immédiatement après sa formation sans réadsorption significative [*14*]. On observe alors la combustion du système. Elle est contrôlée par l'adsorption et la désorption compétitive du CO en fonction de la température, qui détermine la quantité de sites libres et accessibles pour l'adsorption dissociative d'O_2, puisque cette dernière requiert deux sites adjacents [*11*].

Dans le cas d'un catalyseur complètement oxydé, le platine métallique n'est pas accessible aux réactifs gazeux et l'adsorption du CO à faible température n'a pas lieu. Gracia et al. [*7*] montrent qu'avec l'augmentation de température, et malgré l'atmosphère oxydante, le CO réduit la surface oxydée du platine (sans doute par le mécanisme d'Eley-Rideal). Celle-ci devient alors capable d'adsorber le CO, et le mécanisme rejoint celui d'un catalyseur réduit décrit ci-dessus. L'état de surface des catalyseurs est donc régi par les conditions de réactions. Ces effets sont schématisés sur la figure 6.4.

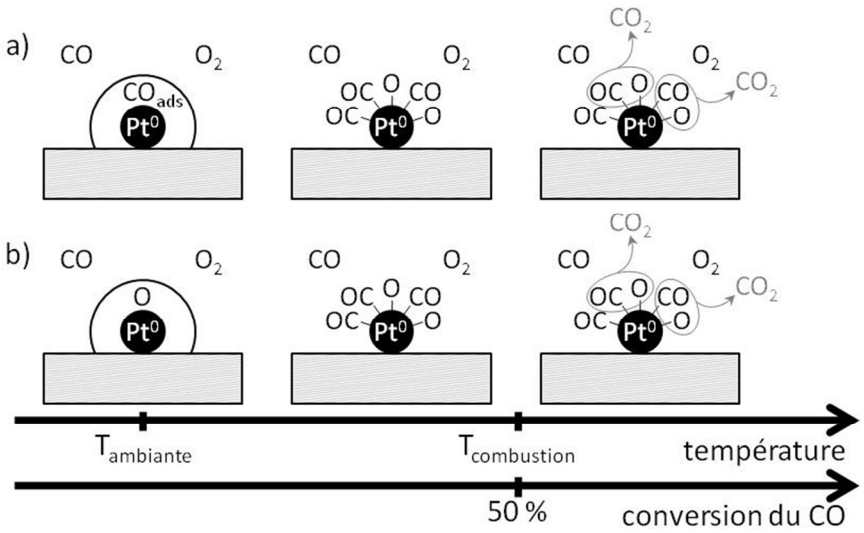


Figure 6.4 : Schématisation des étapes de la réaction d'oxydation du CO pour un catalyseur a) réduit et b) non réduit (surface oxydée).

La transition entre l'état de faible conversion et celui de haute conversion est matérialisée par la température de combustion, généralement mesurée à un taux de conversion de 50 %. Dans la suite, elle sera notée « T_{50} ».

2.3. Activité des catalyseurs préparés par rapport à celle du catalyseur de référence EuroPt-1

Le catalyseur de référence EuroPt-1 possède une charge en platine de 6,3 wt%, alors que celle des catalyseurs préparés dans le chapitre 5 est de 0,1 ou 1 wt%. Afin de comparer des tests catalytiques à charge égale en platine, et de rester au mieux dans le domaine de linéarité d'EuroPt-1 défini sur la figure 6.2, des masses de 7,9 mg pour EuroPt-1 et de 50 mg pour les catalyseurs à 1 wt% Pt sont utilisées. Le ratio de ces masses est égal au ratio des charges en platine. Un problème évident apparaît pour les catalyseurs à 0,1 wt% Pt ; il est impossible de mettre une masse de 500 mg dans le réacteur, et nous sortons largement du domaine de linéarité. Ils ne sont donc pas discutés dans ce chapitre.

De plus, les conversions des catalyseurs préparés sont corrigées en fonction des charges réelles en platine de chaque échantillon, déterminées dans le chapitre 5. La figure 6.5 présente les courbes de conversion de ces catalyseurs réduits ou non réduits, et le tableau 6.1 les températures de combustion (T_{50}) associées. Seules les courbes possédant une T_{50} inférieure à celle d'EuroPt-1 sont présentées.

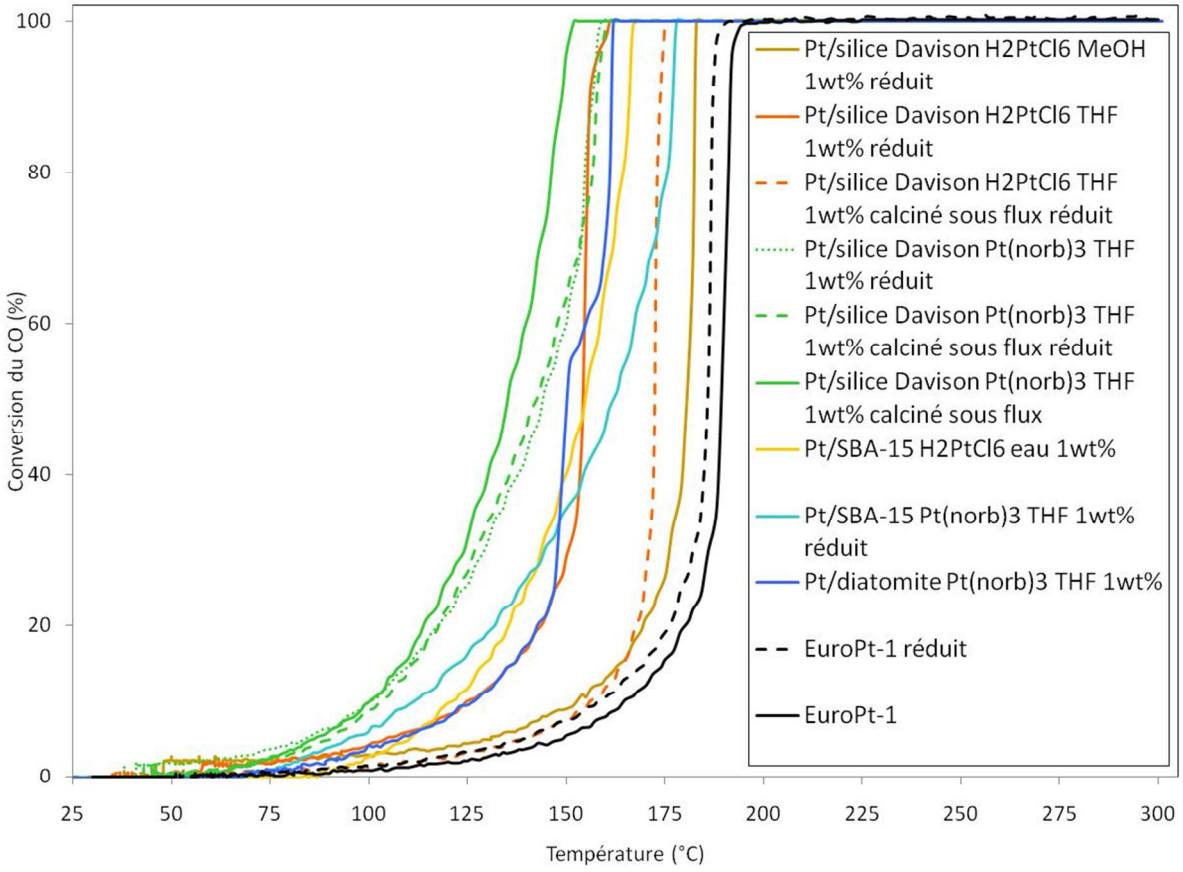


Figure 6.5 : Courbes de conversion du CO (sous flux de 1,5 % CO et 5 % O_2 dans He) en fonction de la température pour les catalyseurs sélectionnés dans le chapitre 5, et pour EuroPt-1 (masse de 7,9 mg).

Tableau 6.1 : Températures de conversion à 50 % (T_{50}) du CO (sous flux de 1,5 % CO et 5 % O_2 dans He) pour les catalyseurs sélectionnés dans le chapitre 5, et pour EuroPt-1 (masse de 7,9 mg).

Catalyseur	T_{50} (°C)
Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures	135
Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures réduit	143
Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% réduit	144
Pt/diatomite avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt%	150
Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% réduit	154
Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%	155
Pt/SBA-15 avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% réduit	161
Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures réduit	172
Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt% réduit	180
EuroPt-1 réduit	186
EuroPt-1	187

Il convient toutefois d'être prudent dans cette comparaison, car elle met en jeu des échantillons différents. Les vitesses de conversion en CO de chaque catalyseur ont donc été calculées, en se plaçant à une température de 125°C. Elles sont présentées dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Vitesse de conversion par mole de CO, par minute et par gramme de platine (sous flux de 1,5 % CO et 5 % O_2 dans He) pour les catalyseurs sélectionnés dans le chapitre 5, et pour EuroPt-1 (masse de 7,9 mg).

Catalyseur	r (molCO. $min^{-1}.g^{-1}Pt$)
Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures	$24,1.10^{-2}$
Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures réduit	$20,6.10^{-2}$
Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% réduit	$19,3.10^{-2}$
Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%	$13,9.10^{-2}$
Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% réduit	$13,7.10^{-2}$
Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% réduit	$7,6.10^{-2}$
Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%	$7,5.10^{-2}$
EuroPt-1 réduit	$4,2.10^{-2}$
Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt% réduit	$4,0.10^{-2}$
Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures réduit	$2,3.10^{-2}$
EuroPt-1	$2,2.10^{-2}$

On remarque que l'ordre d'activité des vitesses est légèrement modifié par rapport au tableau 6.1. Les échantillons Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ sont toujours largement plus actifs, et ce quelles que soient les conditions de test (réduit ou non). Leurs vitesses de conversion se situent autour de 20 molCO.$min^{-1}.g^{-1}$Pt. Ils sont suivis par les échantillons Pt/SBA-15, avec une vitesse toujours élevée de l'ordre de 14 molCO.$min^{-1}.g^{-1}$Pt, ce qui montre que l'effet de confinement joue sans doute un rôle non négligeable dans les tests catalytiques, du moins pour **Pt/SBA-15 avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%**, car nous n'avons pas pu mettre en évidence avec certitude que les nanoparticules de platine de **Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** sont à l'intérieur des pores du support. Les vitesses de **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** réduit et **Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** restent deux fois supérieures à celles du catalyseur de référence EuroPt-1. La vitesse des deux derniers catalyseurs est de l'ordre de grandeur de celle d'EuroPt-1 (réduit et non réduit). Ces résultats soulignent encore une fois la multitude de paramètres entrant en jeu dans la préparation des échantillons, et l'activité catalytique qui en découle.

Nous avons comparé l'ordre des vitesses de conversion du CO avec celui de la taille moyenne des nanoparticules, observées au MET, qui composent les échantillons

correspondants. Une corrélation directe des évolutions n'est pas possible. De plus, les tailles des nanoparticules de platine des catalyseurs préparés sont toutes supérieures à celles du catalyseur de référence EuroPt-1, tout comme leur vitesse de conversion du CO. Cette observation est contraire à nos attentes, à savoir une diminution de la vitesse de conversion avec l'augmentation de la taille des nanoparticules de platine [*8*]. Cette activité catalytique élevée des échantillons dont les particules de platine ont des tailles supérieures à celles d'EuroPt-1 pourrait s'expliquer par la persistance de centres de platine potentiellement actifs sur la surface. Cela nous rappelle la frontière mince qui existe entre catalyse hétérogène (nanoparticules supportées) et catalyse homogène (centres de platine greffés). Toutefois, nous avons montré dans le chapitre 5 que la décomposition des ligands des catalyseurs Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ était totale. Nous pouvons donc exclure la possibilité de persistance de centre de platine à l'origine de l'activité élevée. Il nous semble donc important de souligner à nouveau les difficultés rencontrées pour l'observation des petites nanoparticules de platine (< 2 nm) au MET.

En conclusion, la méthode développée dans le chapitre 5 nous a permis de préparer six catalyseurs Pt/SiO_2 plus actifs que le catalyseur de référence EuroPt-1 pour la réaction d'oxydation du CO. Il nous a été impossible d'établir une corrélation directe entre l'ordre des vitesses de conversion du CO et les tailles des nanoparticules de platine, mesurées au MET. Suite aux difficultés d'observation des très petites nanoparticules au MET (< 2 nm), il apparaît nécessaire d'utiliser une méthode supplémentaire de détermination des tailles des nanoparticules. Nous avons développé une telle méthode à partir du catalyseur de référence EuroPt-1 (chapitre 4), basée sur le suivi par DRIFTS en température de l'adsorption du CO sur le platine.

3. Application de la méthode de détermination de l'ordre de grandeur de la taille des nanoparticules de platine d'un catalyseur Pt/SiO_2 par le suivi en température de l'adsorption du CO par DRIFTS

3.1. Rappel des conclusions de la méthode

Les conclusions suivantes ont été tirées de l'étude de l'adsorption du CO sur les différents sites d'un cuboctaèdre de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) d'EuroPt-1 calciné à différentes températures :

(i) la signature de l'adsorption du CO sur les différents sites est différente selon la taille des nanoparticules de platine,

(ii) la contribution des faces est la plus importante pour des grosses particules (> 10 nm),

(iii) celle des coins simples pour des très petites (≈ 1 nm) et des petites particules (< 2 nm),

(iv) et celle des coins multiples pour des particules supérieures à 1,8 nm.

3.2. Application

Nous avons choisi d'appliquer cette méthode à deux échantillons du tableau 6.2 : celui possédant l'activité catalytique la plus élevée, **Pt/silice Davison avec Pt(norb)3 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures** et celui se rapprochant le plus à la fois du meilleur catalyseur (en terme de tailles de nanoparticules observées au MET) et d'EuroPt-1 (en terme de support) : **Pt/silice Davison avec H2PtCl6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**. Les figures 6.6 et 6.7 présentent les évolutions de l'adsorption du CO sur les différents sites pour ces échantillons.

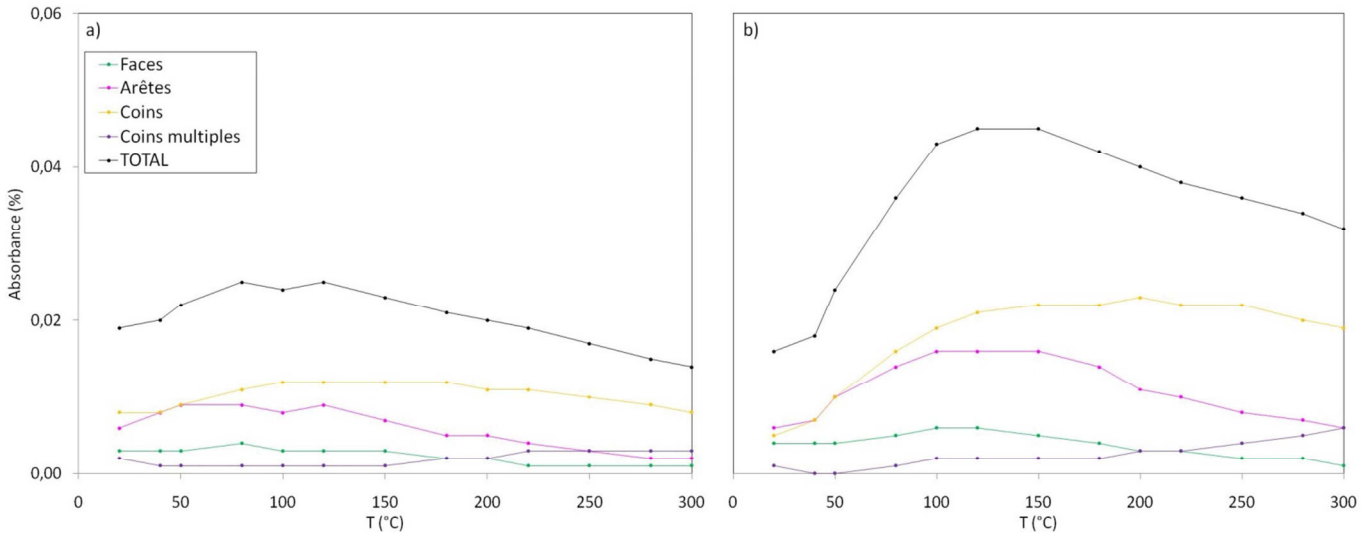


Figure 6.6 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites des cuboctaèdres de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesuré sous 4% CO dans l'hélium, en fonction de la température (5°C/min) avec stabilisation (palier de 5min à chaque point), pour l'échantillon **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**, a) réduit et b) non réduit.

On retrouve l'évolution générale décrite dans le chapitre 4, avec la forme de cloche sur la gamme de température. La contribution majoritaire, pour l'échantillon réduit (figure 6.6 (a)) et non réduit (figure 6.6 (b)), est celle des coins simples. A température ambiante, la contribution des arêtes est très proche de celle des coins simples, puis elle s'en écarte avec la

température pour devenir inférieure de moitié de celle des coins simples à 300°C. La contribution des faces est non négligeable, même si elle est bien inférieure à celle des coins simples sur toute la gamme de température, et elle diminue avec la température. La contribution des coins multiples est très faible à température ambiante, et dépasse celle des faces vers 200°C pour arriver au niveau de celle des arêtes à 300°C. Ces observations rejoignent les conclusions posées dans le chapitre 4, à savoir la migration avec la température des molécules de CO adsorbées sur les faces et les arêtes vers les coins multiples.

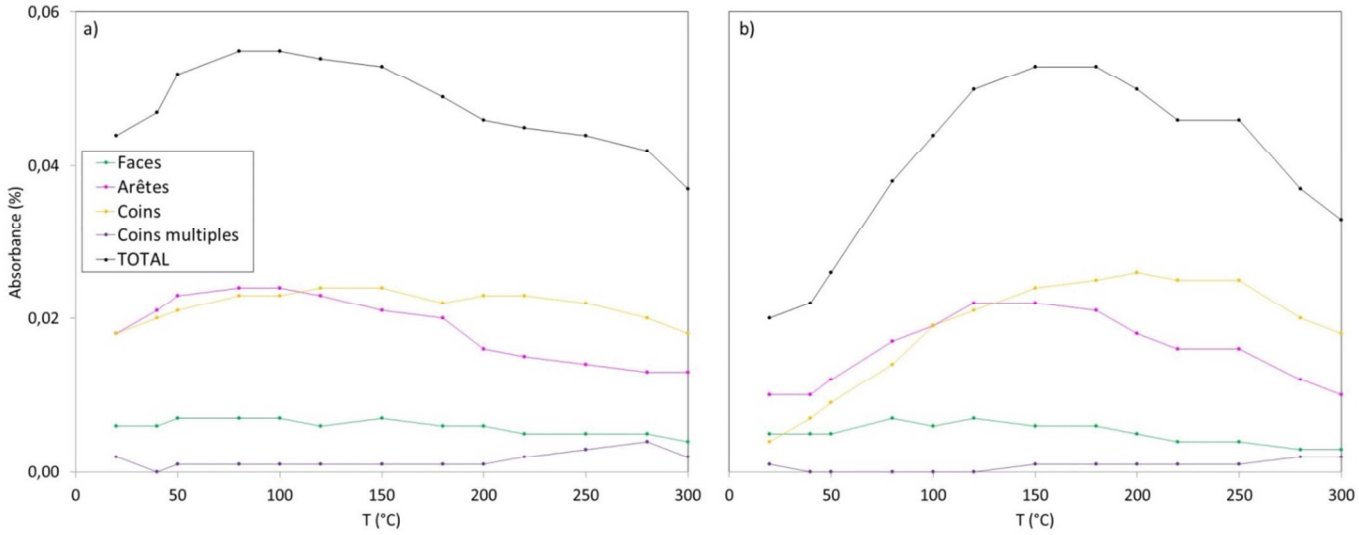


Figure 6.7 : Evolution de l'adsorption du CO sur les différents sites des cuboctaèdres de platine (faces, arêtes, coins et coins multiples) et leur somme, mesuré sous 4% CO dans l'hélium, en fonction de la température (5°C/min) avec stabilisation (palier de 5min à chaque point), pour l'échantillon **Pt/silice Davison avec H2PtCl6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**, a) réduit et b) non réduit.

On remarque que l'évolution de l'adsorption du CO sur cet échantillon est similaire. On note que l'absorbance de l'adsorption totale sur l'échantillon réduit (figure 6.7 (a)) est supérieure d'environ deux fois à celle de **Pt/silice Davison avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures** (figure 6.6 (a)). Une autre différence réside dans la contribution des arêtes, qui dépasse celle des coins simples à température ambiante, et dont la diminution avec la température par rapport à ces derniers est moins marquée que sur l'échantillon précédent. De plus, la contribution des faces est légèrement plus élevée sur cet échantillon.

Les conclusions de la méthode, rappelées dans la partie 3.1 sont appliquées ; elles sont valables pour **Pt/silice Davinson avec Pt(norb)$_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures** et **Pt/silice Davison avec H2PtCl6 THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures** car leur signature IR est similaire. La contribution majoritaire des coins simples suggère qu'ils sont composés de très petites particules (≈ 1 nm). La faible contribution des coins multiples suggère qu'ils

possèdent peu de particules supérieures à 1,8 nm. Mais la contribution non négligeable des faces suggère qu'ils possèdent tout de même une petite quantité de grosses particules.

En conclusion, les tailles des particules de platine évaluées par la méthode de suivi de l'adsorption du CO par DRIFTS donne un résultat différent de celles déterminées par l'observation au MET. Les deux échantillons sélectionnés possèdent majoritairement des nanoparticules de platine de très petites tailles (≈ 1 nm), et quelques particules plus grosses. Les résultats de cette méthode sont cohérents avec l'activité catalytique observée. Les échantillons sont plus actifs car ils possèdent des nanoparticules de platine plus petites que celles du catalyseur de référence EuroPt-1. Le phénomène de diminution de la vitesse de conversion avec l'augmentation de la taille des particules de platine est donc confirmé [*8*].

4. Proposition de modèles pour la préparation des catalyseurs Pt/SiO_2 par la méthode d'imprégnation : effets de solvant, de composé de platine et de support

Dans cette partie, nous proposons des modèles pour les différentes étapes de préparation des catalyseurs, à l'origine de leur activité catalytique. Ainsi, des modèles sont proposés tout d'abord pour l'effet du solvant, puis celui du composé de platine et enfin celui du support de silice. Nous avons conscience que ces modèles restent spéculatifs et nécessitent une étude spécifique. Il nous paraît cependant indispensable de compléter le travail avec des propositions sur ces étapes-clés de la préparation, au regard des différences de propriétés des catalyseurs.

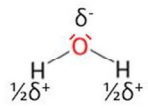
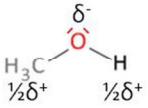
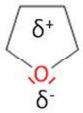
4.1. Effet de solvant

Les trois échantillons Pt/silice Davison à partir de $H_2PtCl_6.xH_2O$ ont été préparés dans les mêmes conditions, et leurs activités sont radicalement différentes. Les vitesses de conversion du CO diminuent dans l'ordre : **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** > **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 1 wt%** > **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 1 wt%** ; inversement corrélé à la taille des nanoparticules de platine.

4.1.1. Caractéristiques des solvants

Le tableau 6.3 rappelle les caractéristiques des trois solvants utilisés pour la préparation des catalyseurs Pt/SiO_2 : eau, MeOH et THF.

Tableau 6.3 : Caractéristiques de trois solvants - eau (H_2O), méthanol (CH_3OH) et tétrahydrofurane (C_4H_8O) - d'après [*15*].

	Eau	Méthanol	Tétrahydrofurane
Température d'ébullition (°C)	100	65	66
Index de polarité	9,0	5,1	4,0
Moment dipolaire μ (D)	**1,80**	**1,70**	**1,75**
Constante diélectrique ε	**78,4**	**32,7**	**7,58**
Charges partielles			

L'index de polarité des solvants est une grandeur arbitraire qui permet de les classer sur une échelle de 0 à 9 selon leur polarité globale (9 = maximum pour l'eau). Cet index est défini à partir de deux notions [*16*] :

- Le moment dipolaire μ : traduit la capacité de la molécule à développer des interactions dipolaires électriques avec un composé. On parle de bon pouvoir solvatant pour un μ élevé.
- La constante diélectrique ε : traduit la capacité du liquide à séparer les charges d'un composé. Cette constante provient de la loi de Coulomb, qui définit la force attractive F entre des charges q et q' à la distance r ($F = \frac{qq'}{\varepsilon r^2}$). On parle de bon pouvoir dissociant pour un ε élevé.

On remarque que le moment dipolaire est élevé et du même ordre de grandeur pour les trois solvants. Ce n'est pas le cas pour la constante diélectrique, qui est élevée pour l'eau et dont la valeur diminue de moitié pour le MeOH et très faible pour le THF.

De plus, ces trois solvants possèdent des doublets d'électrons non liants sur l'atome d'oxygène, ce qui leur confère un caractère de base de Lewis. Une charge partielle négative est localisée sur l'oxygène. L'eau et le méthanol sont des solvants protiques. Le THF est un solvant aprotique, mais rappelons que Mizuno et al. [*17*] ont montré qu'il était susceptible de former des liaisons hydrogènes avec l'eau. On peut donc penser qu'il le peut aussi avec les fonctions silanols de la surface de la silice.

4.1.2. Etape de mise en solution du composé de platine dans le solvant

L'acide hexachloroplatinique hydraté $H_2PtCl_6.xH_2O$ est une poudre hygroscopique. Pour la préparation de la solution du précurseur métallique, la masse appropriée est pesée. Son caractère hygroscopique entraîne une imprécision pour la pesée, il est probable qu'une quantité de platine soit perdue lors de cette étape.

Lors de la mise en solution, les molécules du solvant s'organisent autour de H_2PtCl_6 en créant une sphère de coordination par des interactions dipôle-dipôle. Il s'agit du pouvoir de solvatation des molécules de solvants [*16*]. Le composé H_2PtCl_6 est constitué de l'anion $[PtCl_6]^{2-}$ et de deux protons. Ces charges seront plus ou moins séparées selon le pouvoir de dissociation du solvant. Un modèle de solvatation de H_2PtCl_6 dans l'eau, le MeOH et le THF est proposé sur la figure 6.8.

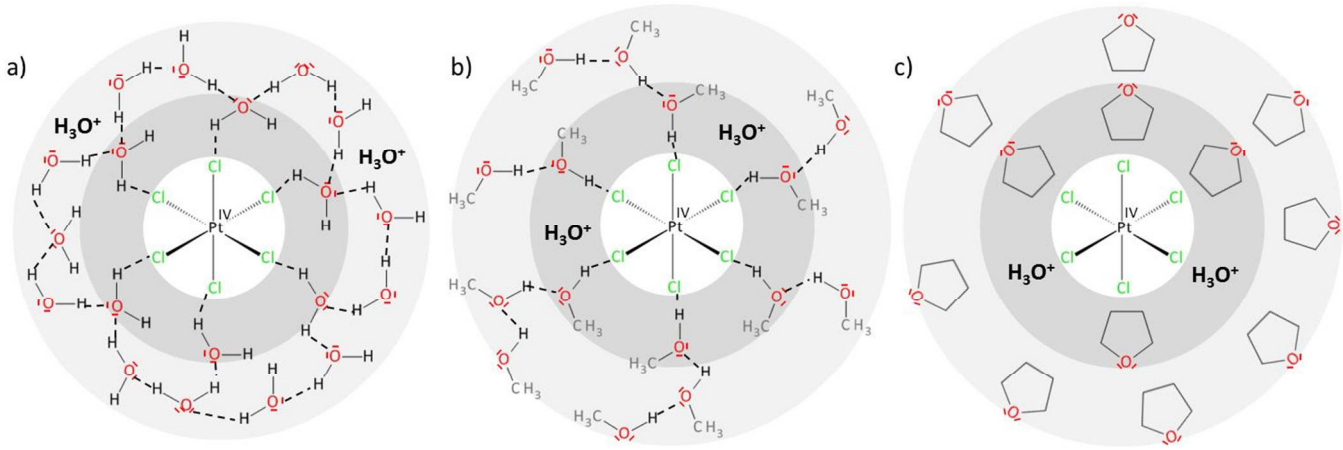


Figure 6.8 : Modèle de solvatation de $H_2PtCl_6.xH_2O$ dans a) l'eau, b) le méthanol et c) le tétrahydrofurane. La première sphère de solvatation est représentée gris foncé et la seconde gris clair. Les liaisons en pointillés représentent les liaisons hydrogène.

Avec ces modèles, nous tentons de rendre compte des effets de solvatation différents avec l'eau, le MeOH et le THF. L'eau (figure 6.8 (a)) possède des pouvoir solvatant et dissociant élevés (μ et ε élevé). L'eau initialement apportée par $H_2PtCl_6.xH_2O$ n'est pas un problème dans ce solvant, les protons sont facilement hydratés [*16*]. Avec le MeOH (figure 6.8 (b)), le pouvoir solvatant est élevé mais le pouvoir dissociant est bien plus faible (μ élevé et ε moyen). Il est possible que l'eau apportée par $H_2PtCl_6.xH_2O$ reste localisée aux alentours du composé, nous l'avons représentée dans la première sphère de coordination. On introduit ici la notion de substitution de cette eau par le solvant. On propose que cette substitution se fasse assez bien dans le méthanol à cause du pouvoir dissociant non négligeable. Avec le THF (figure 6.8 (c)), le pouvoir solvatant est élevé mais le pouvoir dissociant est très faible (μ élevé et ε faible). L'eau apportée par $H_2PtCl_6.xH_2O$ reste a priori localisée sur le composé, nous l'avons représentée dans la première sphère de coordination. A cause du faible pouvoir dissociant du THF, il se peut que la substitution cette eau par le solvant se fasse très mal, elle est donc représentée accolée aux fonctions chlores.

On remarque également une différence dans la capacité de ces solvants à former des liaisons hydrogènes avec H_2PtCl_6, mais également entre les molécules de solvant elles-mêmes

au sein des sphères de coordination. L'eau entraîne la formation de nombreuses liaisons hydrogène, le méthanol moins, et le THF très peu (avec les H_3O^+). L'étape de solvatation aboutit donc à la création de ce que nous appelons des « entités de platine », constituées du composé de platine entouré de ses sphères de coordination, avec plus ou moins de liaisons hydrogène.

4.1.3. *Etape de mise en contact de la solution du précurseur métallique avec le support de silice*

Après l'étape de solvatation des précurseurs de platine vient l'étape de mise en contact de cette solution avec la silice Davison. Malheureusement, les analyses réalisées (^{13}C et ^{29}Si RMN / IR) ne nous permettent pas de définir la nature de l'interaction entre les entités de platine et le support de silice. Les analyses par DRIFTS nous laissent supposer que cette interaction a lieu avec les silanols de la surface de silice. Nous proposons donc sur la figure 6.9 le modèle suivant :

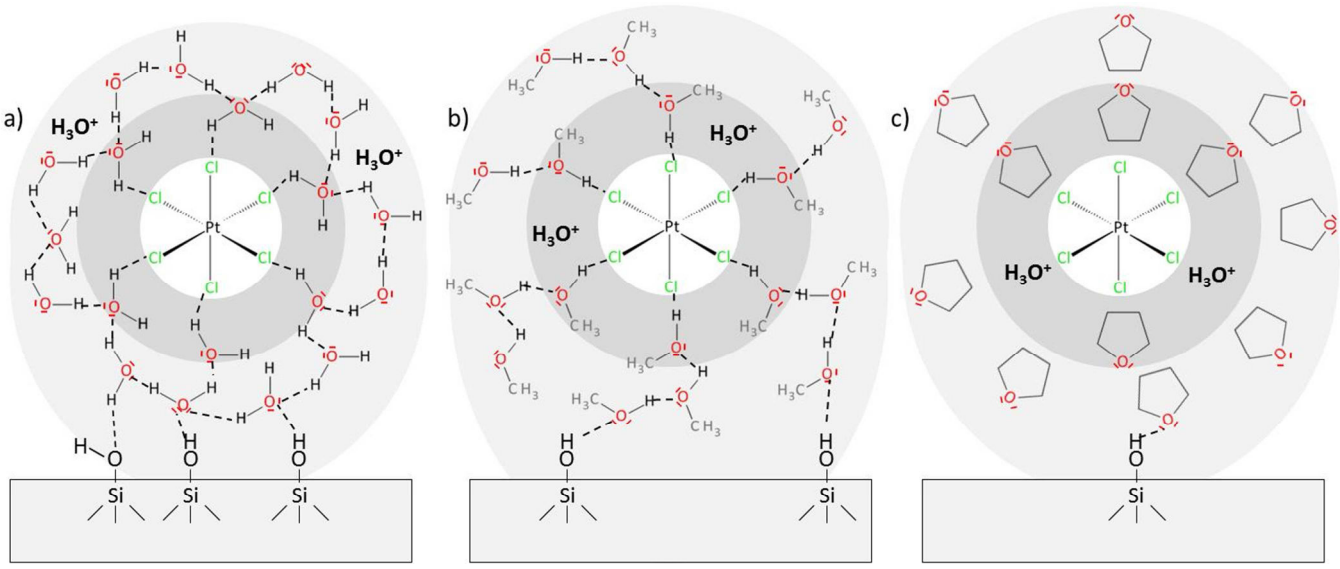


Figure 6.9 : Modèle de l'interaction de la solution de H_2PtCl_6 dans a) l'eau, b) le méthanol et c) le tétrahydrofurane, avec la surface de la silice Davison. La première sphère de solvatation est représentée gris foncé et la seconde gris clair. Les liaisons en pointillés représentent les liaisons hydrogène.

Les trois solvants sont susceptibles de réaliser des liaisons hydrogènes avec les silanols de la surface de la silice, mais leur capacité d'en former est différente. Ainsi, dans le modèle proposé, les entités de platine peuvent former un nombre croissant de liaisons hydrogènes avec la surface en fonction du solvant utilisé, suivant l'ordre : THF < MeOH < eau. Cet effet est schématisé sur la figure 6.9.

Les variations de l'absorbance de la bande IR des silanols libres (ν(Si-OH)), jusqu'à la température limite de 300°C, des échantillons non calcinés (cf. chapitre 5) sont respectivement de 62, 98 et 14 % pour des préparations dans le THF, le MeOH et l'eau. Si les silanols libres de la surface interagissent avec une entité de platine, la signature de la bande ν(Si-OH) est supprimée. Ces valeurs ne correspondent pas avec l'ordre énoncé ci-dessus. Les silanols libres sont plus inhibés dans les échantillons Pt/silice Davison avec THF et MeOH qu'avec l'eau ; la variation de l'absorbance est donc plus importante. Il y a apparemment un second phénomène en jeu dans cette étape de mise en contact de la solution du précurseur métallique avec la silice Davison, à savoir l'adsorption du solvant sur la silice. Le méthanol s'adsorbe sur la silice par chimisorption [*18-20*], ce qui explique la forte variation (98 %) de la bande ν(Si-OH) avec la température ; la bibliographie rapporte l'interaction du THF avec des groupements hydroxyles [*21*] et de l'eau [*17*]. Ces observations suggèrent que l'interaction du solvant avec les silanols libres de la surface de silice augmente dans l'ordre : eau < THF < MeOH. Le solvant a donc un effet propre à ne pas négliger lors de la préparation des catalyseurs.

Nous proposons donc ce modèle d'interaction entre le précurseur métallique et le support de silice, par liaisons hydrogène indirectes grâce au solvant. La force de cette interaction dépend du choix du solvant, et augmente dans l'ordre : THF < MeOH < eau, comme schématisé sur la figure 6.9.

4.1.4. Etape de traitement thermique du mélange (séchage et calcination)

La force de l'interaction entité de platine/silanols est à l'origine de la mobilité des entités de platine sur la surface de silice [*22-24*]. Lors du séchage, les entités de platine vont se mouvoir et l'interaction avec la surface va peu à peu passer d'une interaction avec la sphère externe de coordination en une interaction avec la sphère interne [*25*]. Lors de la calcination, les ligands du composé de platine se décomposent, ce qui aboutit à la formation d'agrégats (selon le processus de germination-croissance) contenant un nombre d'atomes de platine correspondant au nombre d'entités qui étaient dans un voisinage proche après l'étape de séchage. La texture et la rugosité du support sont également responsables de la taille des nanoparticules de platine obtenues [*22*], mais nous négligeons cet effet ici car les trois échantillons sont préparés sur la silice Davison.

Les images MET, présentées dans le chapitre 5, montrent une forte hétérogénéité de la répartition des nanoparticules sur les échantillons préparés avec l'eau et le MeOH, alors qu'elle semble homogène sur celui préparé avec le THF. Des forces d'interaction différentes

des entités de platine avec la surface de silice pourraient expliquer ce phénomène. Dans le cas d'une interaction faible, comme c'est le cas avec le THF, les entités sont susceptibles de se mouvoir sur la surface et de se répartir de façon homogène, et ce d'autant mieux que le traitement thermique est lent. Dans le cas du MeOH et de l'eau, le solvant en excès sur le support entraîne les entités de platine au cours de son évaporation.

Nous avons souligné dans la partie 3.2.2 la capacité du solvant de former des liaisons hydrogène avec H_2PtCl_6, qui augmente suivant l'ordre : THF < MeOH < eau. On peut proposer un modèle d'interaction entre les entités de platine basé sur ces interactions. Il est schématisé sur la figure 6.10, pour le cas de l'eau.

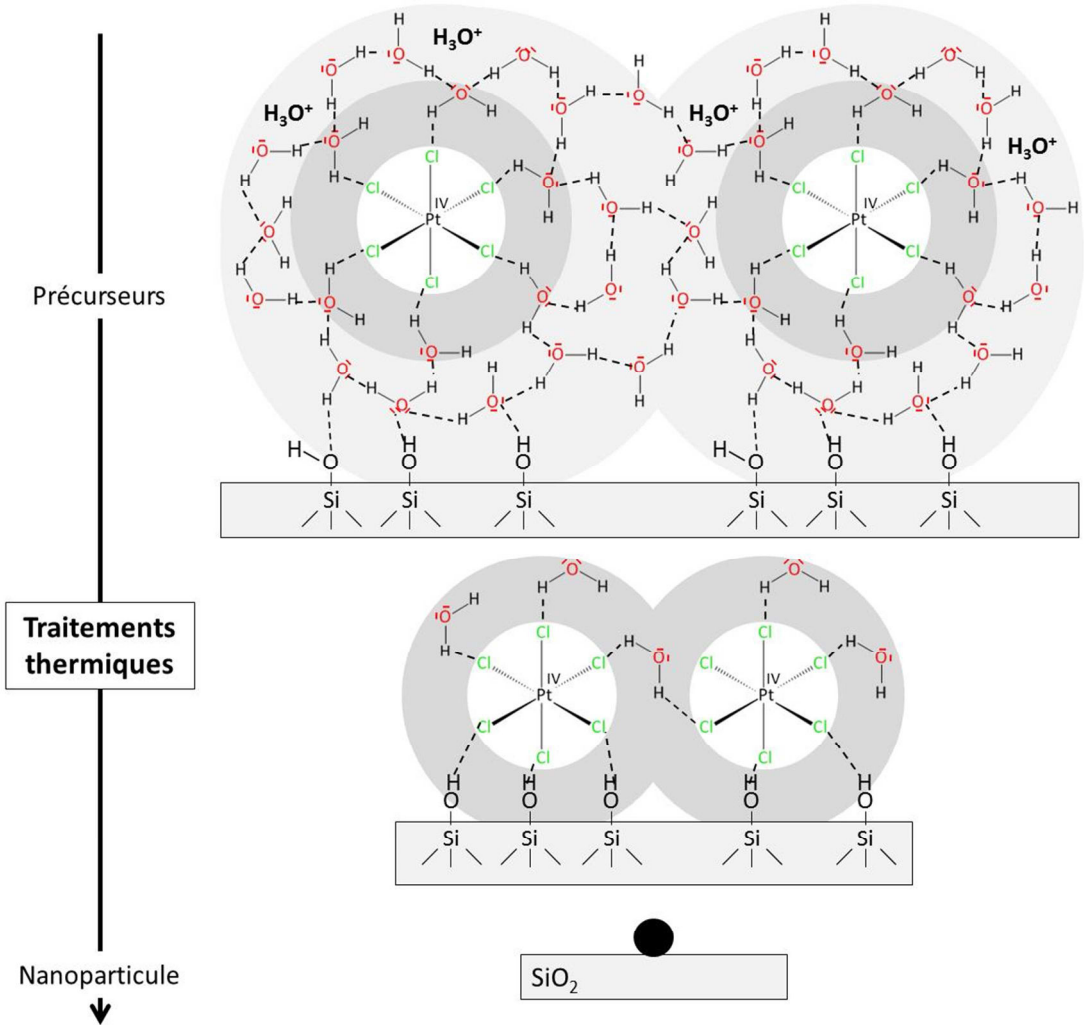


Figure 6.10 : Modèle (représentation pour dans le cas de l'eau comme solvant) de la formation d'une nanoparticule de platine à partir de $H_2PtCl_6.xH_2O$ sur silice Davison, lors des traitements thermiques. La première sphère de solvatation est représentée gris foncé et la seconde gris clair. Les liaisons en pointillés représentent les liaisons hydrogène.

Si le solvant peut réaliser de nombreuses liaisons hydrogène à la fois avec le composé de platine et avec une autre molécule de solvant, comme c'est le cas pour l'eau, alors plusieurs

entités de platine seront susceptibles d'interagir entre elles (à travers les sphères de coordination - figure 6.10). Cela aboutira, après la calcination, à la formation d'agrégats contenant plus d'atomes de platine que dans le cas d'un solvant qui ne forme de liaisons hydrogène ni avec le composé de platine ni avec une autre molécule de solvant. Ainsi, les tailles des nanoparticules de platine augmentent selon le solvant utilisé, suivant l'ordre : THF < MeOH < eau. Nous retrouvons dans ce cas l'ordre d'activité des trois catalyseurs, en cohérence avec ce modèle.

En conclusion, suite à la comparaison de l'activité des trois catalyseurs, nous proposons un modèle dans lequel les caractéristiques du solvant (moment dipolaire, constante diélectrique, capacité à former des liaisons hydrogène) jouent un rôle majeur dans la préparation de nanoparticules de platine supportées. Afin de préparer un « bon catalyseur », ce modèle propose d'utiliser un solvant susceptible de former peu de liaisons hydrogène avec les silanols de la surface de silice d'une part, et avec le composé de platine et une molécule de solvant d'autre part.

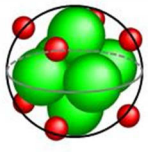
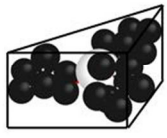
4.2. Effet de composé de platine

Les deux échantillons Pt/silice Davison à partir de $H_2PtCl_6.xH_2O$ THF et $Pt(norb)_3$ THF ont été préparés dans les mêmes conditions, et leurs activités sont radicalement différentes. Les vitesses de conversion du CO diminuent dans l'ordre : **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** > **Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 1 wt%** ; inversement corrélé à la taille des nanoparticules de platine.

4.2.1. Caractéristiques des composés de platine

Le tableau 6.4 rappelle quelques caractéristiques de $H_2PtCl_6.xH_2O$ et $Pt(norb)_3$.

Tableau 6.4 : Caractéristiques des composés de platine $H_2PtCl_6.xH_2O$ et $Pt(norb)_3$.

	$H_2PtCl_6.xH_2O$	**$Pt(norb)_3$**
Ligands	inorganiques (chlores)	organiques (norbornène)
Degré d'oxydation	IV	0
Structure		

Ces deux composés de platine sont très différents, par la nature inorganique ou organique de leurs ligands et leurs degrés d'oxydation. Une différence est pointée ici au niveau de leur structure en solution : celle de $H_2PtCl_6.xH_2O$ a été approximée (dans le chapitre 2) par une sphère de rayon de 3 Å environ, et celle de $Pt(norb)_3$ par un prisme uniforme de dimensions 8 x 3 Å environ. Ces approximations seront utilisées par la suite.

4.2.2. *Etape de mise en solution du composé de platine dans le solvant*

Nous avons vu dans la partie précédente que le THF est peu susceptible de réaliser des liaisons hydrogène avec les composés de platine. Nous simplifierons donc les modèles en ne représentant pas les sphères de coordination, qui s'organisent autour du précurseur de platine sans réaliser d'interactions avec lui, et par la suite très peu avec la surface de silice.

4.2.3. *Etape de mise en contact de la solution du précurseur métallique avec le support de silice*

La figure 6.11 propose un modèle de la mise en contact du précurseur de platine avec la silice Davison.

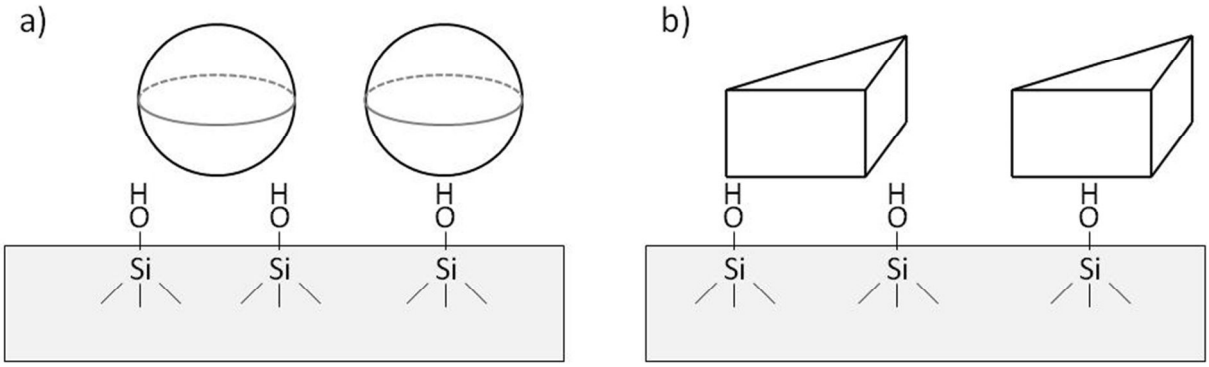


Figure 6.11 : Modèle de la mise en contact de a) $H_2PtCl_6.xH_2O$ et b) $Pt(norb)_3$ (en solution dans le THF) avec la silice Davison. Les composés de platine sont représentés par des formes géométriques représentant leur structure en solution.

Cette figure des plus simples met en évidence une différence notable dans la mise en contact des précurseurs de platine avec la surface de silice. La structure de $H_2PtCl_6.xH_2O$ est isotrope, ce qui n'est pas le cas de $Pt(norb)_3$. Ce composé se met-il en contact avec la surface à la fois avec l'atome de platine et ses ligands (prisme couché sur la surface sur sa base triangulaire, figure 6.11 (b)), ou bien avec uniquement ses ligands (prisme couché sur la surface sur sa base rectangulaire, non représenté). Les études de Bonati et al. [*23*] et Laurent et al. [*26*] répondent à cette question dans le cas d'un composé de platine(II) possédant un

ligand COD et au moins un bon groupe partant : la protonolyse du centre de platine par les silanols de la surface de silice entraîne l'élimination du groupe partant, et le ligand COD se retrouve à l'opposé de la surface par rapport à l'atome de platine. Nous proposons que le $Pt(norb)_3$ s'organise sur la surface de platine comme schématisé sur la figure 6.11 (b).

Comme les molécules de THF ne sont pas susceptibles de réaliser des liaisons hydrogène entre elles (partie 4.1), les composés de platine sont à priori répartis de façon homogène sur le support.

4.2.4. Etape de traitement thermique du mélange (séchage et calcination)

Lors des étapes de traitements thermiques, la décomposition des ligands a lieu et entraîne la formation par germination-croissance d'agrégats contenant un nombre d'atomes de platine correspondant au nombre de précurseurs qui étaient dans un voisinage proche. Nous négligeons la porosité du support car les deux échantillons sont préparés sur la silice Davison.

La figure 6.12 présente une vue par le dessus du modèle de la surface silice avec les composés de platine $H_2PtCl_6.xH_2O$ et $Pt(norb)_3$.

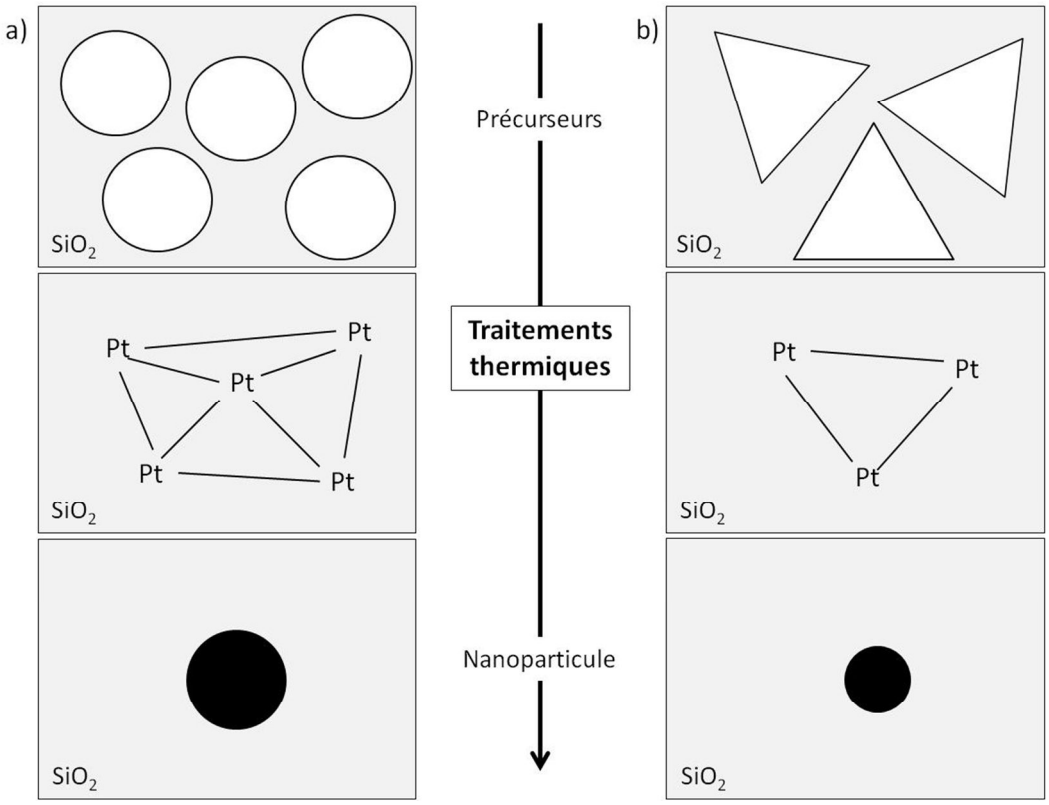


Figure 6.12 : Modèle de la formation d'une nanoparticule de platine sur silice Davison lors des traitements thermiques, avec la décomposition des ligands de a) $H_2PtCl_6.xH_2O$ et b) $Pt(norb)_3$ (en solution dans le THF). Les composés de platine sont représentés par des formes géométriques représentant leur structure en solution.

On s'intéresse à présent au nombre de précurseurs de platine susceptibles de se retrouver dans un voisinage proche. On peut faire l'analogie avec un problème mathématique de pavage d'une surface avec des cercles et des triangles. Cet effet est représenté sur la figure 6.12. Les aires d'occupation des précurseurs sur la surface de silice, représentées par un cercle pour $H_2PtCl_6.xH_2O$ et un triangle pour $Pt(norb)_3$, sont similaires à environ 3 nm^2. Le pavage d'une surface est meilleur avec des triangles qu'avec des cercles, à conditions que les triangles s'organisent de façon optimale sans laisser d'interstices entre eux. Il est peu probable que cette condition soit réalisée avec $Pt(norb)_3$. Dans ce cas, le pavage sera plus délicat avec les triangles. Cet effet est schématisé sur la figure 6.12. Pour une même surface de silice, un nombre plus petit de précurseurs $Pt(norb)_3$ pourront être proches voisins par rapport à $H_2PtCl_6.xH_2O$. Ainsi, les étapes de séchage puis de calcination entraînent la formation de nanoparticules de platine plus petites avec $Pt(norb)_3$.

Nous avons vu dans le chapitre 5 que les ligands étaient décomposés à une température plus faible sur les échantillons préparés à partir de $Pt(norb)_3$ (100°C contre 150°C avec $H_2PtCl_6.xH_2O$). Une température de calcination élevée entraîne la formation de plus grosses nanoparticules [*22*], il est donc préférable d'utiliser un composé de Pt(0) qui se décompose à une température plus basse qu'un composé de Pt(IV). Miller et al. [*24*] montrent que l'augmentation de la taille des nanoparticules est due en partie à la modification du degré d'oxydation du précurseur (pour devenir du Pt^0). Et Laurent et al. [*26*] mettent en évidence le rôle des ligands chlores dans l'obtention de grosses nanoparticules de platine dans la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 à partir de précurseurs de Pt(II).

En conclusion, nous proposons un modèle dans lequel les caractéristiques du précurseur de platine (nature inorganique ou organique des ligands, degré d'oxydation, structure) jouent un rôle majeur dans la préparation de nanoparticules de platine supportées. Afin de préparer un « bon catalyseur », ce modèle propose d'utiliser un composé de platine avec des ligands organiques, de degré d'oxydation zéro, et présentant une structure anisotrope rendant le pavage de la surface de silice difficile.

4.3. Effet de support

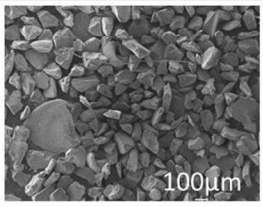
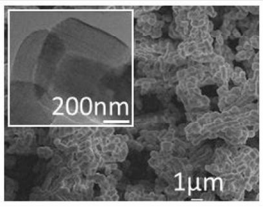
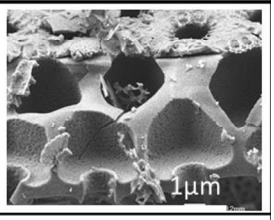
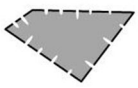
Les trois échantillons Pt/silice Davison, Pt/SBA-15 et Pt/diatomite à partir de et $Pt(norb)_3$ THF ont été préparés dans les mêmes conditions, et leurs activités sont radicalement différentes. Les vitesses de conversion du CO diminuent dans l'ordre : **Pt/silice Davison avec**

$Pt(norb)_3$ THF 1 wt% > **Pt/SBA-15 avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** > **Pt/diatomite avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt%** ; inversement corrélé à la taille des nanoparticules de platine.

4.3.1. Caractéristiques des supports de silice

Le tableau 6.5 rappelle les caractéristiques des supports de silice amorphe, présentés dans le chapitre 3.

Tableau 6.5 : Caractéristiques des supports de silice amorphe : silice Davison, silice mésoporeuse SBA-15 et diatomite.

	silice Davison calcinée	SBA-15	diatomite calcinée
			
Surface spécifique (± 5 $m^2.g^{-1}$)	436	556	13
Volume poreux utilisé pour la préparation (± 0,05 $cm^3.g^{-1}$)	0,71	0,93	2,20
Porosité	 *micropores*	*mésopores*	*macro + mésopores imbriqués*

Ces trois supports de silice amorphe sont très différents les uns des autres, à travers leur surface spécifique, leur volume poreux et le type et l'arrangement de leur porosité.

4.3.2. Etape de mise en solution du composé de platine dans le solvant

L'étape de mise en solution du précurseur de platine dans le solvant a déjà été présentée. Nous ne la détaillons pas ici car les trois échantillons sont préparés dans le THF.

4.3.3. Etape de mise en contact de la solution du précurseur métallique avec le support de silice

La figure 6.13 propose une représentation de l'étape de mise en contact de la solution de $Pt(norb)_3$ dans le THF avec le support de silice.

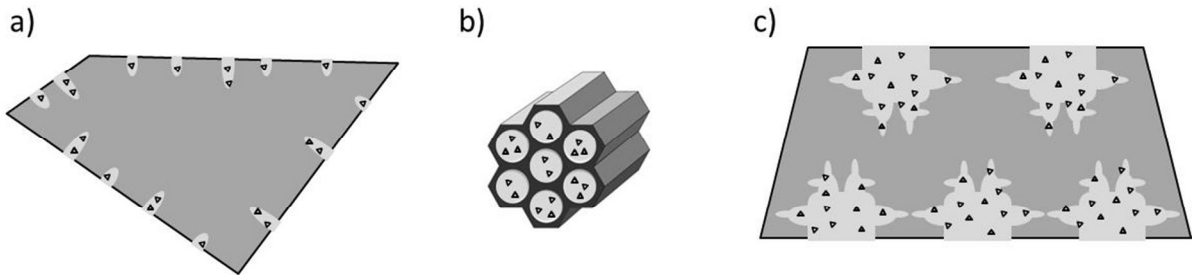


Figure 6.13 : Modèle de la mise en contact de $Pt(norb)_3$ (en solution dans le THF) avec a) la silice Davison, b) la silice mésoporeuse SBA-15 et c) la diatomite. Le $Pt(norb)_3$ est représenté par un triangle et le THF par un grisé.

La méthode d'imprégnation utilisée est celle au volume poreux, ainsi la solution du précurseur métallique remplit uniquement la porosité. La taille des pores augmente de la silice Davison (figure 6.13 (a)), à la SBA-15 (figure 6.13 (b)), à la diatomite (figure 6.13 (c)), mais la concentration de la solution de $Pt(norb)_3$ diminue (7,2, 5,4 et 2,3 $.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ respectivement pour la silice Davison, la SBA-15 et la diatomite). On propose dans ce modèle que la quantité de composé de platine par pore augmente suivant l'ordre : silice Davison < SBA-15 < diatomite.

4.3.4. Etape de traitement thermique du mélange (séchage et calcination)

Lors des étapes de traitements thermiques, la décomposition des ligands a lieu et entraîne la formation (par germination-croissance) d'agrégats contenant un nombre d'atomes de platine correspondant au nombre de précurseurs qui étaient dans un voisinage proche. Cette fois, nous tenons compte uniquement de la porosité du support.

La figure 6.14 propose un modèle de formation des nanoparticules de platine lors des traitements thermiques sur les trois supports de silice.

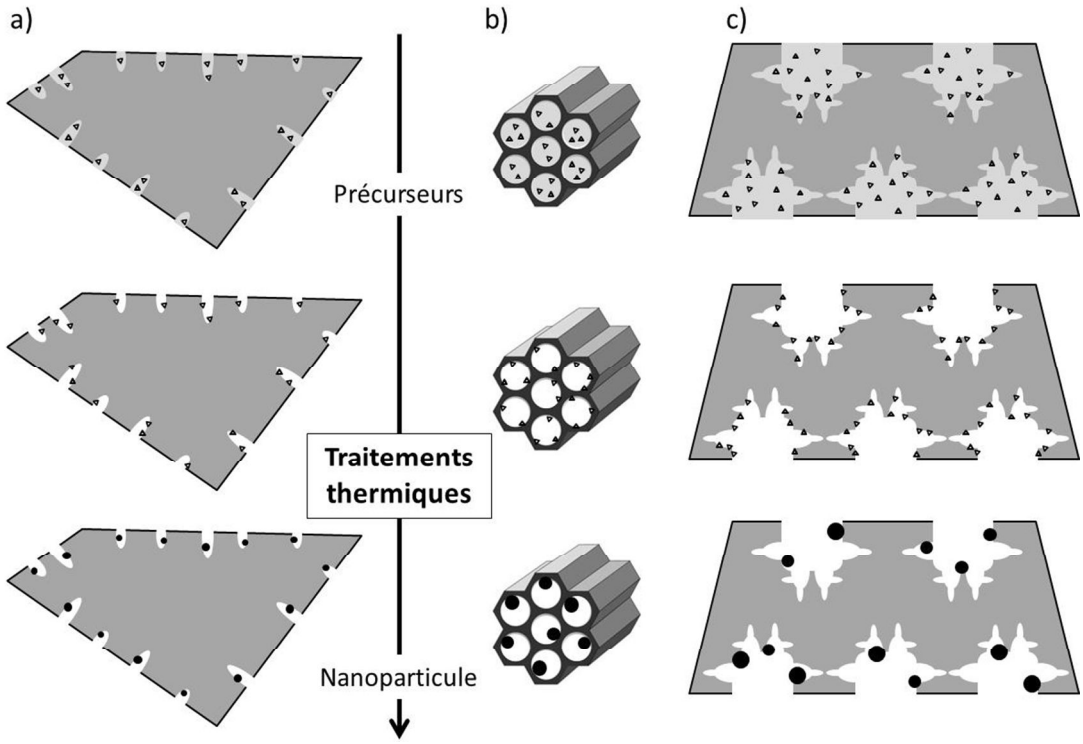


Figure 6.14 : Modèle de la formation des nanoparticules de platine lors des traitements thermiques sur a) silice Davison, b) silice mésoporeuse SBA-15 et c) diatomite. Le $Pt(norb)_3$ est représenté par un triangle et le THF par un grisé.

Dorling et al. [*22*] proposent un modèle qui met en avant les caractéristiques du support de silice dans la préparation par imprégnation de nanoparticules de platine. Durant le séchage, la concentration de la solution du précurseur de platine augmente jusqu'à ce qu'il cristallise. Il y a alors formation de germes dans les derniers pores à contenir la solution. Le séchage continue et la croissance des cristallites de platine se fait suivant la taille du pore. Dorling et al. concluent alors que la taille des particules reflète la distribution de la taille des pores du support, et dépend de sa surface spécifique (taille minimum pour une surface spécifique de 400 $m^2.g^{-1}$). Ils formulent toutefois une mise en garde pour ce modèle, sur le fait que les correspondances ne sont pas forcément directes et peuvent dépendre d'autres paramètres.

Nous observons dans notre étude un effet qui va dans le sens du modèle de Dorling et al. [*22*], avec d'une part des tailles de nanoparticules qui augmentent avec la taille des pores du support. Il apparaît que les nanoparticules les plus petites sont obtenues avec un support microporeux (figure 6.14 (a)), et leur localisation dans les micropores suggère que les germes ont bien été formés dans ces derniers. Le volume de solution contenu dans des mésopores (figure 6.14 (b)) et des macropores (figure 6.14 (c)) est supérieur à celui contenu dans un micropore, il y a alors plus de quantité de $Pt(norb)_3$ par pore pour des micropores. Ainsi, le nombre de précurseur de platine dans un voisinage proche augmente suivant l'ordre : silice

Davison < SBA-15 < diatomite, ce qui conduit à la formation de nanoparticules dont la taille augmente selon le même ordre. D'autre part, on retrouve la valeur optimale de surface spécifique proposée par Dorling et al. [*22*]. En effet, les tailles de nanoparticules obtenues sont les plus petites pour la silice Davison, à 436 $m^2.g^{-1}$, par rapport à la SBA-15 à 556 $m^2.g^{-1}$ et à la diatomite à 13 $m^2.g^{-1}$.

En conclusion, nous proposons un modèle dans lequel les caractéristiques du support de silice (surface spécifique, porosité) jouent un rôle majeur dans la préparation de nanoparticules de platine supportées. Afin de préparer un « bon catalyseur », ce modèle propose d'utiliser un support de silice microporeux, de surface spécifique d'environ 400 $m^2.g^{-1}$.

5. Conclusion

Les activités des catalyseurs préparés dans cette étude pour la réaction d'oxydation du CO sont très différentes. Sur les dix préparés et présentés dans le chapitre 5, six possèdent une activité supérieure au catalyseur de référence EuroPt-1. Les petites tailles des nanoparticules atteintes pour ces échantillons ont amené des difficultés d'observation au MET, mais l'application de la méthode de détermination de l'ordre de grandeur de la taille des nanoparticules de platine d'un catalyseur Pt/SiO_2 par le suivi en température de l'adsorption du CO par DRIFTS, développé dans le chapitre 4, a permis de corréler l'activité catalytique à la taille des nanoparticules.

Nous proposons dans ce chapitre des modèles des effets de solvant, de composé de platine et de support de silice, afin d'expliquer ces différences d'activité catalytique et donc de taille des nanoparticules de platine. D'après les modèles développés dans ce chapitre, la préparation d'un « bon catalyseur » - possédant une charge en métal adaptée/choisie et une activité catalytique élevée - requiert plusieurs conditions ; à savoir, utiliser :

- un solvant susceptible de former peu de liaisons hydrogène avec les silanols de la surface de silice, le composé de platine et une autre molécule de solvant,
- un composé de platine avec des ligands organiques, de degré d'oxydation zéro, et présentant une structure anisotrope,
- un support de silice microporeux, de surface spécifique d'environ 400 $m^2.g^{-1}$.

Un catalyseur est dit « réussi » s'il possède en plus une durée de vie importante. Nous avons effectué un test de vieillissement à 120°C du meilleur catalyseur de la série, **Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 1 wt% calciné sous flux 20 heures**. Il présente la

désactivation classique en début de test, mais son activité reste supérieure de plus de 30 % à celle du catalyseur de référence EuroPt-1, et il est toujours stable après 18 jours. Cela démontre le potentiel d'utilisation de certains précurseurs organométalliques pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 « réussis ».

6. Bibliographie

[1] A.D. Allian, K. Takanabe, K.L. Fujdala, X. Hao, T.J. Truex, J. Cai, C. Buda, M. Neurock, A. Iglesia, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 4498-4517

[2] S. Royer, D. Duprez, Chem. Cat. Chem. 3 (2011) 24-65

[3] H.-P. Kaukonen, R.M. Nieminen, J. Phys. Chem. 91 (1989) 4380-4386

[4] Y.-E. Li, D. Boecker, R.D. Gonzalez, J. Catal. 110 (1988) 319-329

[5] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 3214-3217

[6] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, Eur. Phys. J. D 9 (1999) 35-39

[7] F.J. Gracia, L. Bollmann, E.E. Wolf, J.T. Miller, A.J. Kropf, J. Catal. 220 (2003) 382-391

[8] F.J. Gracia, S. Guerrero, E.E. Wolf, J.T. Miller, A.J. Kropf, J. Catal. 233 (2005) 372-387

[9] R.C. Shisu, L.S. Kowalczyk, Platin. Met. Rev. 18 (1974) 58-64

[10] R.J. Baxter, P. Hu, J. Chem. Phys. 116 (2002) 4379-4381

[11] M. Rinnemo, D. Kulginov, S. Johansson, K.L. Wong, V.P. Zhdanov, B. Kasemo, Surf. Sci. 376 (1997) 297-309

[12] I. Silverwood, G. McDougall, G. Whittaker, J. Mol. Catal. A Chem. 269 (2007) 1-4

[13] R. Sant, E.E. Wolf, Surf. Sci. 187 (1987) 511-525

[14] D.J. Kaul, R. Sant, E.E. Wolf, Chem. Eng. Sci. 42 (1987) 1399-1411

[15] Solvent miscibility table, Phenomenex Appendice page 366

[16] J.-P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde, Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes", Savoirs Actuels, InterEditions / CNRS Editions, 1994

[17] K. Mizuno, Y. Masuda, T. Yamamura, J. Kitamura, H. Ogata, I. Bako, Y. Tamai, T. Yagasaki, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 906-915

[18] A.G. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba, A. Zecchina, S. Bordiga, E.A. Paukshtis, J. Phys. Chem. 97 (1997) 11979-11986

[19] E. Borello, A. Zecchina, C. Morterra, J. Phys. Chem. 71 (1967) 2938-2945

[20] R.G. Greenler, J. Phys. Chem. 37 (1962) 2094-2100

[21] C.S.Y. Kim, A.L. Dodge, S.-F. Lau, A. Kawasaki, Anal. Chme. 54 (1982) 232-238

[22] T.A. Dorling, B.W. Lynch, R.L. Moss, J. Catal. 20 (1971) 190-201

[23] M.L.M. Bonati, T.M. Douglas, S. Gaemers, N. Guo, Organometallics 31 (2012) 5243

[24] J.T. Miller, M. Schreier, A.J. Kropf, J.R. Regalbuto, J. Catal. 225 (2004) 203-212

[25] S. Boudjay, J. Lehman, J.-F. Lambert, M. Che, Catal. Lett. 88 (2003) 23-30

[26] P. Laurent, L. Veyre, C. Thieuleux, S. Donet, C. Copéret, Dalton Trans. 42 (2013) 238-248

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a permis d'ouvrir de nouvelles perspectives pour la synthèse de catalyseurs Pt/SiO_2 à l'aide de la chimie organométallique. En effet, nous avons montré que les paramètres clés de la synthèse des catalyseurs résident à la fois dans le choix :

- du précurseur de platine (nature inorganique ou organique des ligands, degré d'oxydation, structure),
- du solvant (moment dipolaire, constante diélectrique, capacité à former des liaisons hydrogène),
- du support de silice (surface spécifique, porosité).

Une méthodologie d'étude a été développée sur l'appareillage DRIFTS operando pour le suivi en pression partielle, en température et en temps de l'adsorption du CO sur les différents sites des nanoparticules de platine, avec le catalyseur « modèle » EuroPt-1. Cette méthodologie a été appliquée à l'ensemble des autres catalyseurs. Une évaluation de l'activité des catalyseurs a également été réalisée pour la réaction d'oxydation du CO, réaction très utile pour la dépollution de l'air ; il a été démontré l'utilisation favorable à la fois de précurseurs à ligands organiques et/ou de solvants organiques.

La silice Davison (avec laquelle toutes les conditions de synthèse ont pu être testées) nous a été utile pour la compréhension du rôle du solvant sur les étapes de germination-croissance. La silice mésoporeuse SBA-15 nous a permis de mettre en évidence un effet de confinement lié à une porosité hautement organisée. Une ouverture sur un support silicique peu utilisé mais hautement texturé: la diatomite, a également été présentée dans ce travail. Ce système, applicable quasi-gratuitement pour le coût du support, ouvre une possibilité d'amélioration de la catalyse au platine. Deux transpositions industrielles sont ainsi envisageables pour la synthèse de catalyseurs Pt/SiO_2 : via le précurseur organométallique $Pt(norb)_3$, sur silice Davison et sur la diatomite.

Ce travail s'est construit à l'interface de plusieurs domaines de la chimie : la chimie organométallique, la chimie des matériaux et la catalyse hétérogène. Ces interfaces ont permis de « revisiter » la synthèse et la catalyse de Pt/SiO_2 et d'envisager d'autres champs d'étude pour la construction d'une nanoparticule métallique.

En perspective de ce travail de thèse, on peut proposer plusieurs voies s'inscrivant dans les attendus des applications industrielles actuelles :

- **Economie de métal et d'énergie**, ce qui revient à préparer un catalyseur fortement chargé en métal et présentant une dispersion élevée (des petites nanoparticules). Il faudrait pour cela se focaliser sur les meilleurs catalyseurs de cette étude, et approfondir la compréhension de l'effet des différents paramètres de la préparation, notamment sur les étapes de traitements thermiques (nombre, nature et ordre), mais aussi sur le choix du précurseur de platine (tester d'autres composés organométalliques possédant des ligands organiques et une anisotropie de structure).
- **Activité catalytique et sélectivité élevées**. Il s'agirait de choisir une réaction catalytique sélective supplémentaire, en conservant toutefois la réaction d'oxydation du CO comme « preuve » de la morphologie des nanoparticules de platine. A cette fin, l'utilisation du couplage sur l'appareillage DRIFTS / µGC-MS serait déterminante. La plus proche est l'étude PROX : oxydation sélective du CO en présence de H_2.
- **Durée de vieillissement**, ce qui requiert de tester l'activité et la sélectivité du catalyseur sur une longue durée. Ce point demande également de caractériser les catalyseurs après la réaction, afin de mettre en évidence et de comprendre les causes de leur désactivation. Par la suite, l'adaptation de la méthode de préparation pourrait supprimer les facteurs désactivants.

On peut également citer une perspective plus lointaine, mais non moins intéressante et innovante :

- **Enjeu environnemental**, à travers l'utilisation de la diatomite. En effet, cette silice naturelle est utilisée dans le monde industriel, par exemple pour la filtration de la bière. Sa récupération et sa conversion comme support de catalyseurs représenterait une économie de matière et d'énergie importante (par rapport aux supports synthétisés et commerciaux). La thèse a montré son potentiel. Cette étude nécessiterait un travail énorme, si l'on considère le nombre élevé de familles de diatomées et d'autant de diatomites avec leurs équivalents siliciques.

Valorisation des compétences des docteurs « Un nouveau chapitre de la thèse »®

Ce « Nouveau chapitre de la thèse »®, proposé par l'Association Bernard-Grégory, a pour objectif de développer les compétences des futurs docteurs acquises au cours de la thèse. Ce chapitre est rédigé de façon vulgarisée et comprend :

- une introduction générale,
- la présentation du laboratoire,
- le développement du projet au cours des trois années,
- l'estimation du coût du projet,
- les compétences acquises,
- l'identification des pistes professionnelles.

Valorisation des compétences des docteurs
« Un nouveau chapitre de la thèse »®

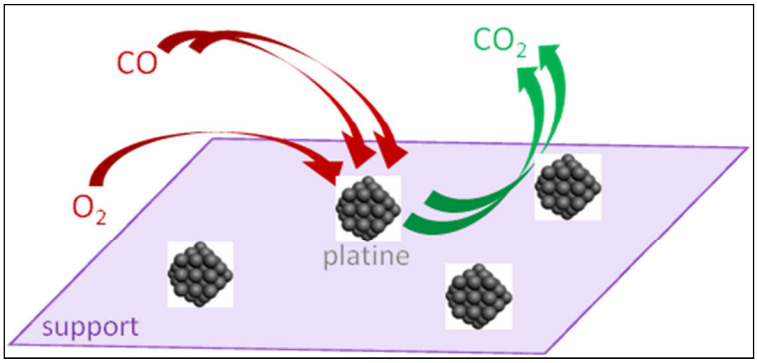
Anaïs GARNIER

Ecole doctorale : Ecole Doctorale de Sciences Chimiques (ED222)

Université de rattachement : Université de Strasbourg (UDS)

Nom du « mentor » : Bernard CHAPUS

Catalyseurs pour l'automobile



Date de la présentation orale du « NCT » : Mercredi 6 juin 2012

1. Cadre général et enjeux de ma thèse

1.1. Présentation succincte

Le platine est un métal rare, cher et précieux. Son abondance dans la nature est faible, avec de petites quantités contenues dans la croûte terrestre (0,01 partie par million). Son extraction est réalisée majoritairement en Afrique du Sud (80%) ainsi qu'en Russie. De fait, son prix est élevé, et atteint aujourd'hui près de 40 000 €/kg. Mais malgré tout, la demande en platine reste élevée du fait de ses caractéristiques chimiques : c'est un métal précieux. Il est chimiquement inerte, on peut le mettre en œuvre facilement car il est malléable et ductile (il se déforme plastiquement sans se rompre). Il résiste aux températures élevées du fait de sa température de fusion de 1769°C, et est donc très utilisé pour ses propriétés catalytiques (il augmente la vitesse de réaction de nombreuses réactions chimiques sans être consommé). Le platine était utilisé à plus de 50% dans les pots catalytiques en 2006 (figure 1).

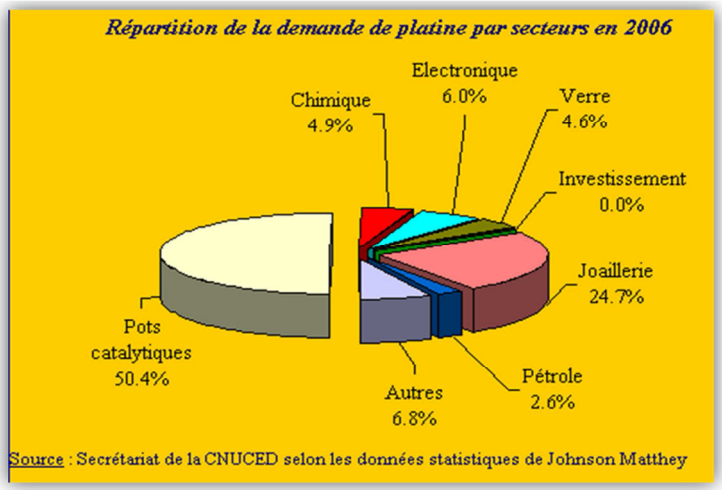


Figure 1 : Répartition de la demande en platine par secteurs en 2006.

Ce n'est qu'en 1990 que toutes les voitures neuves furent équipées d'un pot catalytique en aval du moteur, destiné à réduire par catalyse les gaz polluants imbrûlés à l'échappement : monoxyde de carbone, hydrocarbures et oxydes d'azote. Avant cette date, les émissions de composés toxiques dans l'atmosphère étaient principalement dues au parc automobile mondial, dont l'accroissement est continuel. Le tableau 1 résume la part importante du parc automobile dans l'émission de composés toxiques en 1988.

Composé toxique	Emission (en mégatonne)	Contribution du secteur automobile (%)
monoxyde de carbone	11	80
oxydes d'azote	2	75
composés organiques	4	40
oxydes de souffre	1,3	10

Tableau 1 : Emissions de composés toxiques en 1988, et contribution du secteur automobile.

Il existe deux types de pots catalytiques : pour les moteurs essence et diesel. Pour le pot essence, trois métaux nobles - le platine, le rhodium et le palladium - réduisent les émissions de polluants de plus de 90%. Ce type de pot catalytique utilise la catalyse trois voies. Son nom vient du fait que trois réactions catalytiques ont lieu simultanément : deux réactions d'oxydation (perte d'électrons - un électron est une particule élémentaire chargée négativement constitutive d'un atome) et une réaction de réduction (gain d'électrons). Dans le langage courant, l'oxydation est une réaction chimique dans laquelle un composé se combine avec un ou plusieurs atomes d'oxygène (définition de Lavoisier, 1772). La réduction est la réaction inverse, dans laquelle un composé perd un ou plusieurs atomes d'oxygène. La difficulté du pot catalytique essence réside dans le fait de catalyser simultanément deux réactions opposées : oxydation et réduction. Le platine catalyse la réaction d'oxydation du monoxyde carbone, le rhodium celle d'oxydation des hydrocarbures, et le palladium catalyse la réaction de réduction des oxydes d'azote. Cependant, des contraintes sont associées à l'utilisation de ce type de pot catalytique. La première est qu'il est nécessaire d'avoir un dosage air/essence précis afin d'obtenir les meilleures performances catalytiques pour les trois réactions. Le moyen trouvé pour pallier à ce problème a été l'introduction d'une « sonde lambda » à la sortie du moteur qui mesure le ratio oxygène/essence. Grâce à un calculateur électronique, ce ratio est en permanence ajusté en entrée de moteur afin d'optimiser les performances catalytiques du pot. Une deuxième contrainte concerne la température du pot catalytique. Les trois réactions atteignent leur fonctionnement optimal pour une température supérieure à 250°C. Or cette température des gaz d'échappement en sortie de moteur n'est atteinte que deux ou trois minutes après le démarrage de la voiture, lapse de temps durant lequel le pot est inefficace. Il s'agit de la principale limitation des pots catalytiques, et peut être illustrée avec la phrase suivante : « prendre sa voiture pour un petit trajet en ville équivaut à la prendre pour faire Paris-Marseille » (en terme de pollution).

Le pot catalytique diesel présente une problématique différente. Les gaz d'échappement d'un moteur diesel sont très oxydants. De ce fait, l'élimination du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrûlés ne pose pas de problème ; leur oxydation est très facile. Par contre, la réduction des oxydes d'azote (NOx) est délicate à cause du milieu oxydant (les deux réactions d'oxydation et de réduction étant opposées). C'est pourquoi plusieurs stratégies ont été mises au point, dont celle appelée le « piégeage des NOx ». Les NOx sont piégés durant une première phase oxydante, puis dans une seconde phase le régime du moteur est modifié afin de les réduire. Ces deux phases sont répétées alternativement. De plus, les gaz d'échappement d'un moteur diesel contiennent des particules appelées suies, qui constituent

une classe de polluants réglementés. Des filtres à particules sont actuellement utilisés afin de réduire leur émission.

Des normes européennes ne cessent d'évoluer afin de limiter la pollution automobile. Elles sont appelées « Euro », et fixent les limites maximales des rejets de polluants pour les véhicules à moteur. La première norme pour les automobiles, Euro1, date de 1992. Aujourd'hui, Euro5 est en vigueur, et sera remplacée par Euro6 en 2015.

La durée de vie du pot catalytique est limitée dans le temps. Elle est comprise entre 80 000 et 120 000 km. Il y a à peu près 1 à 2 grammes de métaux nobles par pot, ce qui n'est pas négligeable. Une partie des pots catalytiques est recyclée, et ce chiffre est en constante évolution du fait du prix des métaux nobles dont il est constitué. Actuellement, seulement 20% du platine des pots catalytiques est recyclé. Il apparaît ainsi important de réussir à diminuer la charge en métaux nobles des pots catalytiques et d'augmenter leur durée de vie. Ces enjeux économiques, techniques et sociétaux sont complètement liés. Ils reposent sur la meilleure compréhension du fonctionnement des catalyseurs à base de métaux nobles. L'enjeu scientifique de ma thèse est ainsi justifié, bien qu'indirectement, car une compréhension fine des processus catalytiques permettrait d'optimiser les applications industrielles.

Mon travail de thèse consiste à optimiser la compréhension de la catalyse du platine. Dans le pot catalytique, et dans d'autres applications catalytiques, le platine se trouve sous forme d'agrégats métalliques (plusieurs atomes de platine sont agencés entre eux selon une géométrie précise). Mon projet de thèse combine trois disciplines : la catalyse hétérogène (le catalyseur se trouve à l'état solide, et la phase active à l'état gazeux), la chimie organométallique et la chimie des matériaux, afin de permettre une compréhension fine du rôle de ces agrégats métalliques de platine. Différents catalyseurs, constitués d'agrégats de platine dispersés sur différents supports de silice amorphe (non cristallisée), sont étudiés et comparés pour comprendre les paramètres intervenant dans le processus catalytique. A cette fin, des précurseurs de platine (édifice chimique contenant un ou plusieurs atomes de platine) sont synthétisés grâce à l'apport de la chimie organométallique (synthèse et caractérisation). Ils sont dissouts dans un solvant approprié, afin de permettre la mise en contact du précurseur de platine avec le support de silice amorphe (qui ne se dissout pas dans le solvant choisi). Une étape de séchage puis de calcination à haute température permet d'évaporer le solvant et d'obtenir les agrégats de platine métallique dispersés sur le support de silice. La synthèse de nouveaux catalyseurs représente l'aspect chimie des matériaux de mon projet de thèse. Le troisième volet de mon projet réside dans l'étude catalytique de ces nouveaux matériaux.

1.2. Ma thèse dans son contexte

Le Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, ICPEES depuis janvier 2013) est historiquement un acteur dans la recherche sur les pots catalytiques. En 1990, alors que l'installation d'un pot catalytique sur les voitures neuves devient obligatoire, un Groupe de Recherche sur les Pots Catalytiques est créé sous l'aval de l'Institut Français du Pétrole (IFP). Le groupe développe une thématique de travail continue sur plus de quinze ans afin d'améliorer la dépollution en sortie de moteur. Le premier contrat passé avec le LMSPC concerne le pot catalytique essence, avec la catalyse trois voies (décrite dans la partie 1.1). Il est crucial d'augmenter la durée de vie de ces pots, tant sur le point économique qu'environnemental (problèmes de recyclage des métaux nobles des pots catalytiques). En 1992, la norme Euro1 est adoptée par l'Europe, et entraîne un durcissement des normes d'émission de polluants notamment pour le moteur diesel. Ainsi, un deuxième contrat européen est signé avec le LMSPC sur la réduction des oxydes d'azote (NOx) en milieu oxydant pour le pot catalytique diesel. Tout est à faire dans ce domaine, et Toyota est le premier en 1995 à déposer un brevet sur la nouvelle technologie de « piégeage des NOx ». Suite à ce brevet, le LMSPC obtient deux contrats européens supplémentaires pour travailler sur cette problématique. Dans un deuxième temps, il apparaît que la formulation des carburants diesel conduit à l'empoisonnement rapide des catalyseurs avec du souffre. Un lobbying assez fort des constructeurs automobiles pousse alors les pétroliers (fournisseurs de carburant) à modifier leurs procédés afin de réduire la quantité de souffre présente dans les carburants diesel. C'est d'ailleurs un lobbying similaire qui a poussé les pétroliers à diminuer la quantité de plomb présente dans les carburants essence, qui empoisonnait les catalyseurs. Une collaboration est née vers la fin des années 90 entre le LMSPC et Daimler-Chrysler dans le but de créer de nouveaux matériaux pour les pots catalytiques. Ainsi, plusieurs brevets sont déposés sur des nouveaux matériaux: les hétéropolyanions (des oxydes de tungstène ou de molybdène coordinés par des ions hydrogène). Ces derniers ont une très bonne capacité de piégeage des NOx, mais ne résistent pas aux hautes températures atteintes dans les pots catalytiques. Une thèse au laboratoire soutenue en 2003 clôture le travail sur la réduction des NOx dans les pots catalytiques diesel. Parallèlement, trois contrats sont établis avec Renault (début des années 2000) sur le piégeage des particules issues du moteur diesel, et plusieurs brevets sont déposés. Dans cette période une nouvelle problématique émerge avec le pot catalytique essence, sur la pollution des premières minutes après l'allumage du moteur. Et des contrats avec Renault sont passés sur l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures à basse température sur un catalyseur à base d'or. Ils s'achèvent en 2009, et les

constructeurs automobiles ne les renouvellent pas car la crise financière conduit à une diminution des ventes automobiles.

Ma thèse s'inscrit donc indirectement dans la thématique historique du laboratoire de recherche sur les pots catalytiques. La différence majeure est qu'il s'agit d'un projet de recherche fondamentale ciblé sur le platine. L'« histoire du laboratoire » me permet d'avoir une vision, certes lointaine, mais tout de même applicative de mon projet. Les personnes travaillant autour de moi m'apportent une idée globale de la recherche sur la catalyse par les métaux de ces vingt-cinq dernières années, grâce aux nombreuses collaborations européennes et industrielles ayant eu lieu. C'est un atout indéniable pour la mise au point de stratégies de recherche et d'innovation dans ce domaine.

1.3. Moi dans ce contexte

Le cursus que j'ai suivi à l'Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM) m'a permis de mieux connaître les enjeux du métier d'ingénieur. A travers les diverses présentations d'entreprises, les rencontres avec des ingénieurs et les cours (management, innovation, cahier des charges…), j'ai pu me faire une idée plus précise de ce métier. Il est très varié (en fonction des postes et des domaines dans l'industrie) mais l'idée qui est ressortie est la notion de profit et d'applicabilité à court terme. C'était l'idée générale que je me faisais déjà du métier d'ingénieur, la formation que j'ai suivie à l'ECPM m'a confortée dans mon opinion. Or, cette idée de profit et d'applicabilité à court terme ne m'a jamais passionnée ni motivée. J'ai toujours aimé comprendre le monde qui m'entoure et de ce fait avoir du temps pour approfondir mon sujet de thèse dans les détails.

Au cours de cette formation en trois ans, les étudiants ont l'opportunité de réaliser des stages. Le stage de première année est un stage technicien, le stage de deuxième année est un stage ingénieur, et le stage de troisième année est un stage recherche et développement. Mon premier stage s'est déroulé dans l'entreprise SIEGWERK (région parisienne), et m'a permis de découvrir le métier de technicien dans une entreprise d'encre industrielle. J'ai mis en pratique ma capacité à m'intégrer dans une équipe et à interagir avec les membres selon les besoins de mon projet. J'ai effectué mon deuxième stage à l'Université de Patras en Grèce, où j'ai découvert le monde de la recherche. C'était un stage assez court (3 mois), et cela m'a donné envie de faire mon troisième stage également en laboratoire, afin d'avoir plus de temps pour mener à bien un projet de recherche. C'est pour cette raison que j'ai effectué mon stage recherche et développement au LMSPC à Strasbourg. J'ai pu mener mon projet sur une durée de 6 mois. Cela m'a permis de découvrir l'aspect organisation et conduction de projet de

recherche, ayant plus de temps pour réfléchir et me positionner par rapport au sujet initial du stage.

La compréhension fine de la chimie des matériaux, ainsi que leur activité en catalyse m'a tout de suite passionnée. J'étais libre de faire des recherches bibliographiques puis de proposer une méthode de travail à ma directrice de stage, le Pr Corinne PETIT. Nous avons rapidement évoqué la thèse (elle m'avait déjà écoutée et conseillée dans la construction de mon projet professionnel durant ma troisième année à l'ECPM). J'étais à ce moment certaine de vouloir poursuivre mon projet en thèse avec elle. Elle a déposé plusieurs propositions de bourse dans la continuité du sujet de mon stage, et finalement j'ai pu obtenir un contrat doctoral. Le projet de thèse a été retenu en codirection avec deux laboratoires : le Laboratoire de Chimie Organométallique Appliquée (LCOA) et le LMSPC, sous la direction du Pr Michael CHETCUTI et du Pr Corinne PETIT. Mon projet de thèse me permet ainsi d'approfondir mes connaissances dans le domaine de la chimie des matériaux, et m'ouvre à la chimie organométallique. Cela aboutit à une combinaison innovante de deux domaines de la chimie qui peuvent apporter beaucoup dans la compréhension d'agrégats de platine en catalyse.

2. Déroulement, gestion et coût estimé de mon projet

2.1. Préparation et cadrage du projet

Mon travail de stage master, qui portait sur l'étude d'agrégats de platine, obtenus à partir d'un seul précurseur de platine et dispersés sur un seul type de silice amorphe, a été l'amorce de mon sujet de thèse. Le Pr Corinne PETIT a eu l'idée d'élargir ce champ de recherche pour proposer mon sujet de thèse, qui porte sur la comparaison de différents catalyseurs de platine obtenus à partir de quatre précurseurs de platine organométalliques et de trois types de silice amorphe. Tous ces choix se sont faits de façon réfléchie. Le Pr Michael CHETCUTI a été le pilote dans le choix des précurseurs de platine organométalliques (afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres chimiques). Le Pr Corinne PETIT avait quant à elle l'expérience des supports de silice à tester. Mon rôle est donc de faire le lien entre ces deux laboratoires à travers mes deux directeurs spécialistes dans leur propre domaine. Tous ces choix se sont opérés lors de réunions que nous avons eues tous les trois vers la fin de mon stage master. Nous avons volontairement proposé à l'Ecole Doctorale un sujet de recherche large afin d'avoir une certaine liberté de choix par la suite dans le projet de trois ans. A la fin du travail de thèse, le sujet a été retravaillé.

Le sujet académique large s'intitule « Etude catalytique de petits agrégats métalliques ». Mon travail consiste à comprendre la morphologie d'agrégats de platine métallique. Ils sont pour cela dispersés sur trois types de supports de silice amorphe de différentes structures : une silice commerciale (structure désordonnée), une silice que je synthétise au laboratoire (structure organisée sous forme de tubes agencés entre eux) et une silice issue du milieu naturel (diatomite, structure organisée à partir d'enveloppes d'algues unicellulaires planctoniques). La figure 2 présente des familles de diatomite. Quatre précurseurs de platine différents sont utilisés pour cela : un premier d'origine commerciale, je synthétise les trois autres grâce à la chimie organométallique. Une fois les nouveaux matériaux obtenus, leur activité catalytique est testée. Il sera alors possible de mettre en évidence l'apport de la chimie organométallique pour la préparation de nouveaux catalyseurs au platine.

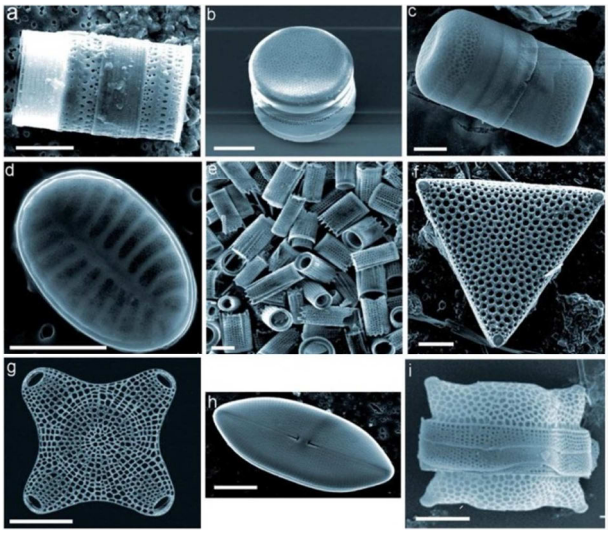


Figure 2 : Exemples de familles de diatomite que l'on peut trouver dans l'environnement.

Mon stage master représente une partie de mon sujet de thèse, et les résultats ont été très encourageants. Ils nous ont assuré que la synthèse de nouveaux catalyseurs de platine sur support de silice amorphe était réalisable, et nous ont laissé supposer que la comparaison de différents précurseurs sur différents supports de silice serait possible. La dernière partie de mon sujet sur la diatomite est ainsi ouverte, puisque j'ai obtenu des résultats avec les supports précédents. Cette dernière partie comporte un enjeu environnemental important. En effet, il s'agit d'utiliser un support de silice amorphe issu de la nature et non plus des silices obtenus industriellement ou en laboratoire : la diatomite. Une silice synthétisée en laboratoire ou commerciale demande des besoins énergétiques (traitements thermiques) et chimiques importants (produits de départ). Ces besoins seraient largement diminués en utilisant la diatomite déjà présente sous forme de silice amorphe dans la nature. Mais cette partie comporte un risque en terme de résultats, puisqu'elle est complètement innovante, et donc la

mise au point de cette stratégie devrait prendre un certain temps. Au travers de cette dernière, l'idée est de créer des collaborations entre monde industriel et recherche. Par exemple, la diatomite est utilisée dans les brasseries pour la filtration de la bière. Si notre projet fonctionne à grande échelle, leurs déchets de diatomite seraient recyclés comme supports de catalyseurs. Mon projet de thèse est donc purement académique, mais présente tout de même un enjeu environnemental important, avec la possibilité de créer de nouvelles collaborations avec des entreprises.

J'ai eu l'opportunité au début de ma thèse d'effectuer une « mission enseignement » à l'IUT de Schiltigheim. La première année, j'ai été formée aux côtés d'un enseignant-chercheur à mener des séances de travaux pratiques (TP) de chimie. La seconde année, l'IUT m'a confié la gestion des séances des TP pour lesquels j'avais été formée (conduite des séances, correction des rapports de TP, notation des étudiants…). Cette expérience m'a assuré de consacrer une part importante de mon projet professionnel à l'enseignement. J'ai découvert le plaisir d'enseigner et de transmettre ses savoirs aux autres.

2.2. Conduite du projet

J'ai acquis durant mon stage master une méthode de travail ainsi que des résultats préliminaires très encourageants pour ma thèse. Suite aux choix réalisés avec mes deux directeurs, la conduite de mon projet m'a donc semblé évidente. Il se découpait en plusieurs étapes chronologiques :

- synthèse et caractérisation des précurseurs de platine,
- recherche bibliographique afin de mettre au point une méthode d'imprégnation des précurseurs de platine avec les supports de silice,
- caractérisation des nouveaux catalyseurs obtenus,
- tests catalytiques.

Mon plan de travail était ainsi bien défini quand j'ai commencé à travailler. La figure 3 présente la ligne directrice de mon travail.

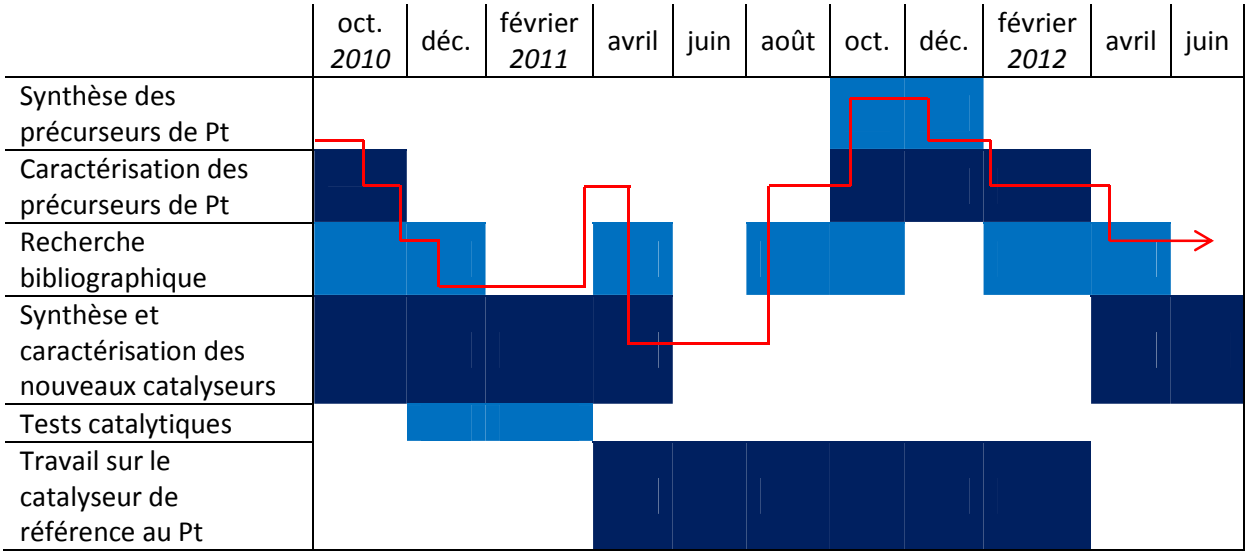


Figure 3 : Chemin critique de mon projet de thèse.

Certains évènements m'ont poussé à le modifier. Par exemple, j'ai rencontré une première difficulté lorsqu'il a fallu que je synthétise un nouveau lot d'un des supports de silice amorphe. Je voulais obtenir un lot très proche du premier pour continuer mes expériences. Mais j'ai eu quelques difficultés à en réobtenir un qui me convienne. Cette difficulté m'a poussé à aborder un nouvel aspect de mon projet que je n'avais pas envisagé au début, au sujet de la compréhension plus poussée de ce support. Cet aspect m'apporte une compréhension encore plus poussée des catalyseurs platine sur silice amorphe. Les difficultés ne sont pas les seules à avoir modifié mon plan de travail. Une étude sur un catalyseur de référence (synthétisé industriellement par Johnson Matthey) devait être assez courte afin d'apporter uniquement un point de comparaison avec un matériau connu de la littérature. Mais les résultats obtenus se sont avérés très intéressants, et j'ai ainsi passé plus de temps que prévu sur ce catalyseur afin d'en approfondir l'étude. Finalement, cela m'a permis de mettre au point une méthode fine de traitement de données transférable à tous mes catalyseurs.

Toutes ces décisions de modification de mon plan de travail sont prises avec mes deux directeurs de thèse, lors de réunions mensuelles. Je leur présente alors mon avancement dans le projet, mes résultats, les difficultés éventuelles rencontrées ainsi que mes réflexions pour les résoudre sous forme d'un rapport assez court. Nous sommes ainsi préparés pour une discussion efficace sur le sujet. Je résume ensuite les décisions prises dans un bilan de réunion, afin que tous les deux restent en permanence impliqués et avertis des différentes étapes de mon projet. Je programme également des réunions plus régulièrement avec l'un ou l'autre de mes directeurs lorsque j'ai besoin d'une discussion et de leur vision expérimentée sur un sujet précis. La possibilité d'avoir une discussion scientifique avec deux professeurs

dans des domaines de la chimie assez éloignés est très enrichissante, tant pour moi-même (développement de mon expérience dans la chimie) que pour la conduite de mon projet.

2.3. Estimation et prise en charge du coût de votre projet

Le coût de ma thèse est estimé à un peu moins de 300 k€. La figure 4 présente la répartition de ce coût ainsi que l'origine du financement de mon projet.

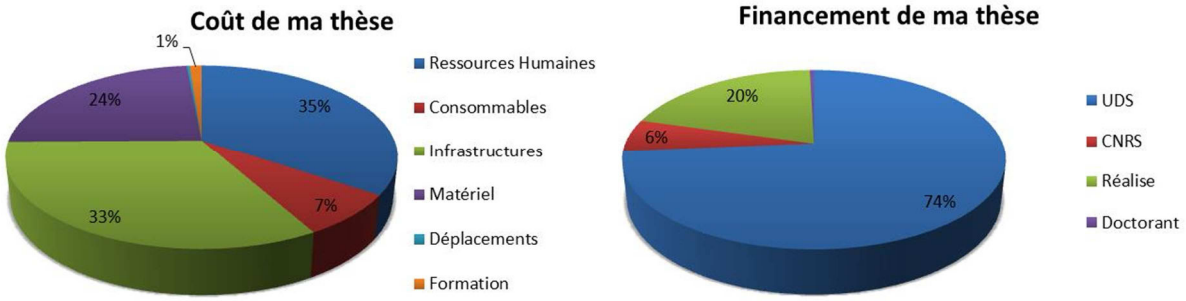


Figure 4 : Coût et origine du financement de mon projet de thèse.

Il apparaît sans surprise que la plus grande part du coût de mon projet est due aux ressources humaines. Ceci s'explique car cette catégorie regroupe mon salaire, ceux de mes deux directeurs de thèse, ainsi que ceux de toutes les personnes qui ont participé à mon projet (avec des quotes-parts). Plus étonnant, le matériel représente un quart du coût total. Ceci s'explique par l'utilisation que je fais d'un nouvel appareillage au laboratoire. Il couple trois analyses scientifiques et est récent (mars 2009). C'est une des principales méthodes d'analyse de mon projet, d'où le coût important qui lui est attribué. Les formations professionnelles que j'ai suivies au cours de ma thèse représentent tout de même 1% du coût total. Je perçois effectivement cette première expérience professionnelle comme une occasion de me perfectionner et d'acquérir de nouvelles compétences pour mon projet professionnel.

La majeure partie du financement de mon projet provient de l'Université de Strasbourg (UDS). Mon contrat de thèse est un contrat doctoral, je suis payée par l'UDS. C'est également le cas de mes deux directeurs qui sont Professeur des universités. Mon projet étant de la recherche fondamentale, il n'est pas surprenant de voir que l'UDS est le financeur majoritaire. De ce fait, je n'ai pas de financement provenant d'un contrat avec une entreprise. Réalise (Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement) est une structure qui a pour vocation d'organiser la recherche régionale en environnement. Elle finance pour pratiquement un quart mon projet de thèse, à travers l'achat du nouvel appareillage du laboratoire décrit ci-dessus. Les sources de financement traduisent les enjeux de mon projet de thèse : l'UDS pour l'aspect recherche fondamentale, et Réalise pour l'enjeu environnemental.

3. Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles

Mon travail de thèse m'a permis d'acquérir des compétences scientifiques propres aux deux domaines de la chimie liés à mon projet. Mais cette expérience professionnelle m'a également apporté des compétences plus générales liées à mon environnement de travail. Et c'est grâce à mes aptitudes personnelles que j'ai pu être réceptive à l'acquisition de ces compétences.

3.1. Compétences scientifiques

La formation que j'ai suivie à l'ECPM m'a apporté une large fenêtre de savoirs dans le domaine de la chimie des matériaux. Les compétences scientifiques acquises lors de mon travail de thèse appartiennent majoritairement au domaine de la chimie des matériaux en catalyse hétérogène. J'ai développé plus particulièrement un savoir-faire en synthèse de catalyseurs de platine sur silice. J'ai effectivement mis au point durant ma thèse des méthodes efficaces de dépôt d'agrégats de platine sur différents supports de silice amorphe à partir de recherche bibliographique (voir partie 1.1). Cela me confère une compétence en étude bibliographique. Les agrégats de platine sont obtenus à partir de différents précurseurs organométalliques, leurs synthèses et leur étude m'a apporté un certain savoir-faire en chimie organométallique (synthèse sous atmosphère confinée de précurseurs de platine). De plus, les études catalytiques que je mène m'apportent des compétences pour la compréhension du comportement des agrégats de platine en catalyse hétérogène, à travers leur modélisation (différents comportements catalytiques en fonction de la géométrie des agrégats de platine). La caractérisation des catalyseurs synthétisés ainsi que les tests catalytiques sont menés en grande partie sur le nouvel appareillage du LMSPC (voir 2.3). Il s'agit d'un spectromètre Infrarouge couplé à une Chromatographie Gazeuse et à un Spectromètre de Masse (IR couplé à µGC-MS). J'ai développé une compétence scientifique liée à cette technique d'analyse, grâce au nombre d'heures important passé sur cet appareillage et sur l'exploitation des spectres. Bien évidemment, je possède également des compétences pour d'autres méthodes d'analyse, mais celle-ci reste la principale, et il s'agit d'une technique peu banale. En conclusion, je peux résumer mes compétences scientifiques par les points suivants :

- synthèse d'agrégats de platine déposés sur silice amorphe,
- précurseurs organométalliques de platine,
- recherche et analyse bibliographique,
- comportement catalytique d'agrégats de platine en catalyse hétérogène,

- analyse par IR couplé µGC-MS, mesures et exploitation des résultats.

Ces compétences scientifiques sont directement liées au travail quotidien de mon projet de thèse. Elles sont transférables et représentent des savoir-faire pour ma future vie professionnelle.

On peut également citer les compétences en pédagogie que j'ai acquises lors de ma mission enseignement et des formations professionnelles que j'ai suivies. Dans la définition de mon projet professionnel, il s'agit d'une compétence importante à mes yeux.

3.2. Compétences transversales

Le travail de mon projet de thèse m'a également procuré des compétences transversales. Je gère personnellement mon temps de travail, d'où une compétence de planification. Je décide
moi-même de l'organisation de mes semaines de travail : partage de mon temps entre l'expérimentation, la recherche bibliographique, les interprétations des analyses… Je suis autonome dans mon travail vis-à-vis de mes directeurs de thèse. Je leur rends évidemment compte de l'avancée de mon projet lors de réunions régulières (partie 2.2), tout en restant un acteur non négligeable dans la structuration du projet. Le fait de rendre compte de l'avancée de mon travail lors de réunions m'a conféré des compétences en communication au sein de mon équipe de travail (discussion avec argumentation, écoute des points de vue parfois différents…). De plus, je m'améliore dans la compétence en communication pour la valorisation des résultats. J'ai découvert cet aspect de la recherche lors de congrès, où j'ai présenté mes résultats sous la forme de posters (discussion ouverte devant un support papier) et lors d'une présentation orale. Les travaux pratiques que j'ai menés lors de ma mission enseignement m'ont conféré une compétence en communication pédagogique (explications scientifiques devant un groupe d'étudiants, gestion de séances de travaux pratiques…). Enfin, le dernier point porte sur mon comportement face à l'échec. Je suis capable de rencontrer et de surmonter un échec, en le considérant comme un évènement constructif. Ceci est valable dans la vie de tous les jours, je pense qu'on ne peut apprendre de ses expériences qu'en surmontant un échec. Il en est de même en chimie, les échecs sont nécessaire pour valoriser les réussites. Mes compétences transversales se résument en cinq points :

- planification,
- autonomie et organisation,
- structuration de projet,

- communication : au sein de l'équipe de travail, pour la valorisation des résultats et la pédagogie,
- comportement constructif face à l'échec.

Enfin, ma directrice de thèse m'a largement accompagnée et guidée dans mon travail d'écoute et de réflexion sur moi-même, sur mon avenir et ma place dans la société. Je lui suis très reconnaissante. Cela m'a permis de mieux me connaître et de pouvoir m'auto-évaluer. Je pense que cela est une compétence importante dans le monde actuel, pour la construction et la réalisation de mon projet professionnel.

3.3. Aptitudes personnelles

Un individu se définit à travers ses compétences scientifiques et transversales, qui sont pour moi indissociables des aptitudes personnelles. Elles représentent sa capacité de réaction face à toutes les situations de la vie professionnelle.

Pour ma part, ces aptitudes m'ont permis d'acquérir les diverses compétences citées ci-dessus. Ma curiosité me fait apprendre de nombreuses choses, grâce au simple fait de m'intéresser et de vouloir comprendre le monde qui m'entoure. Durant ma thèse, je suis en permanence en recherche du questionnement, afin de comprendre le comportement des agrégats de platine en catalyse. Je suis également rigoureuse dans mon travail, et cette qualité me permet d'aller au fond de ce que j'entreprends. Cela explique en partie mon goût prononcé pour la recherche fondamentale (et non pour le métier d'ingénieur, voir 1.3) et pour l'enseignement (transmission des connaissances). Je suis également d'une nature joyeuse et optimiste, ce qui me procure une volonté et une détermination dans mon travail. Je ne me décourage pas au premier obstacle rencontré. Cela explique sans doute ma compétence de présenter un comportement constructif face à l'échec.

Mes aptitudes personnelles me permettent d'être réceptive et d'agir au quotidien : comprendre les autres, savoir se positionner au sein d'une institution ou d'un groupe, apprendre de la vie… J'espère que ces aptitudes me permettront d'évoluer tout au long de ma vie professionnelle et personnelle, afin de me construire personnellement et d'interagir avec le monde qui nous entoure.

4. Résultats, impact de la thèse

4.1. Pour le laboratoire

Etant donné l'ambition de mon projet de thèse, je n'aurai certainement pas le temps d'approfondir l'aspect environnemental avec le travail sur la diatomite (voir 2.1). Mais malgré cela, mon travail aura posé les bases préliminaires nécessaires au travail totalement novateur sur ces supports issus de l'environnement. Les entreprises se positionnent depuis un certain temps pour le respect de l'environnement. Cela passe également par le recyclage des produits. Mon projet de thèse est donc une ouverture sur un travail futur qui pourrait créer des nouvelles collaborations entre le laboratoire et l'industrie. Il s'inscrit également directement dans l'histoire du laboratoire sur la catalyse par les métaux nobles, et servira donc pour les projets futurs du LMSPC.

De plus, si les résultats de la collaboration entre le LMSPC et le LCOA sont prometteurs, il se pourrait que celle-ci perdure et de nouveaux projets seraient amenés à voir le jour.

4.2. Pour moi-même

Cette première expérience professionnelle au sein du monde de la recherche m'a permis d'acquérir des compétences scientifiques et transversales utiles pour ma future vie professionnelle (voir 3.). Elle m'a également confortée sur l'idée que je me faisais de mon projet professionnel, et j'ai commencé à me créer un réseau au sein du monde de la recherche et de l'enseignement (surtout à Strasbourg pour le moment).

Mais à mes yeux, le plus important est que la réalisation de mon projet de thèse avec tout ce qui l'entoure (mission enseignement, formations professionnelles…) m'a amenée une confiance en moi que je n'avais pas avant. Je suis décidée à tout faire pour atteindre mes objectifs et surtout, je pense maintenant que j'en suis capable.

5. Identification des pistes professionnelles

Après réflexion, deux pistes professionnelles se dessinent à moi : professeur agrégé en université et enseignant-chercheur. Je ne me ferme cependant pas complètement à l'industrie, il s'agit de ma troisième piste professionnelle : chercheur en R&D dans l'industrie.

5.1. Enseignant-chercheur

Mon rêve serait de devenir enseignant-chercheur. Ce métier partage le temps entre la recherche scientifique et l'enseignement. Un poste d'enseignant-chercheur s'obtient par concours. En fonction du domaine, très peu de postes sont ouverts chaque année. Il s'agit de bien réfléchir à sa stratégie afin d'en obtenir un (domaine dans lequel on postule, lieu géographique…).

Les recruteurs sont les établissements d'enseignement supérieur. Un enseignant-chercheur relève du ministère de l'enseignement supérieur. Ses missions sont ainsi partagées entre la recherche scientifique (valorisation des résultats, diffusion de la culture et de l'information scientifique, coopération internationale…) et l'enseignement (formation initiale et continue, participation à la gouvernance des institutions universitaires, orientation et insertion professionnelle…). Cela demande des compétences propres à l'enseignement et d'autres au monde de la recherche (maîtrise de l'anglais, participation à l'élaboration de programmes de recherche…). Cette double compétence demande une rigueur et une motivation intellectuelle. En effet, les retours que j'ai eus m'ont tous décrits la même chose : une certaine difficulté à exceller à la fois dans sa recherche et son enseignement. Un enseignant-chercheur peut ressentir une certaine pression du monde de la recherche avec la publication de ses résultats, et ce encore plus depuis que le système de l'indice h a été instauré en 2005 (il s'agit d'un indice essayant de quantifier la productivité scientifique et l'impact d'un scientifique en fonction du niveau de citation de ses publications). Les enseignants-chercheurs méticuleux consacrent un temps énorme à leur travail (au laboratoire, chez eux pour préparer les enseignements). Ce métier demande aussi un sens de la communication (valorisation des résultats scientifiques, pédagogie) et de bons contacts humains (étudiants, partenaires scientifiques, entreprises publiques et privées...). Cette piste professionnelle me correspondrait parfaitement.

5.2. Professeur agrégé en université

Une autre piste professionnelle qui m'attire est celle de professeur agrégé en université. Il faut pour cela que j'obtienne le concours de l'Agrégation, réputé très difficile. En cas de réussite au concours, je pourrais postuler à des postes d'enseignant en lycée (ou collège), en instituts universitaires de formation des maîtres (IUFM) ou classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE). Je pourrais également devenir Professeur agrégé dans l'enseignement supérieur (PRAG).

Un professeur agrégé est un fonctionnaire (catégorie « A supérieure »), sa mission est donc d'agir en fonctionnaire de l'Etat de façon éthique et responsable. Il est de son devoir d'enseigner et de communiquer, et cela demande des compétences particulières : maîtrise de la langue française, bonne culture générale… Il conçoit et met en œuvre son enseignement, et organise ainsi lui-même le travail de la classe. La difficulté du métier de professeur est de prendre en compte la diversité des élèves, de les évaluer de façon égale et juste. J'ai découvert cet aspect du métier lors des séances de travaux pratiques que j'ai menées à l'IUT lors de ma mission enseignement. Certaines compétences du métier de professeur agrégé sont transversales, comme la maîtrise des technologies de l'information et de la communication, le travail en équipe et la coopération avec les parents et les partenaires d'école. Tout comme le souhait que j'évoquais (partie 3.3) d'apprendre tout au long de ma vie, un professeur se doit de se former et d'innover au cours de sa carrière.

Globalement, mon bilan de compétences cadre très bien avec le métier d'enseignant-chercheur, tout comme la piste professionnelle de professeur agrégé. Ces deux pistes professionnelles me définissent complètement.

5.3. R&D dans l'industrie

Je n'exclue cependant pas totalement la piste professionnelle de R&D dans l'industrie. Je préfère me montrer prudente avec les changements à venir dans la société (diminution des postes de fonctionnaires et dans la recherche publique). Ma troisième piste professionnelle serait donc dans l'industrie, en tant qu'ingénieur chimiste ou bien ingénieur en matériaux. Je pourrais postuler dans un bureau d'études et d'ingénierie, une entreprise industrielle ou publique, un établissement ou organisme de recherche, une société de services. Le choix des recruteurs est très varié, mais le domaine de l'automobile s'approcherait le plus de mes compétences. Là encore le choix de l'entreprise est multiple : Renault, Peugeot… Je pourrais également travailler dans la pétrochimie (Total, Elf…) ou bien sur les métaux nobles (Johnson Matthey).

Les compétences associées sont la conduite de projet, les techniques de management et commerciales, la gestion budgétaire, le sens de la communication et la capacité de convaincre. Des compétences scientifiques particulières sont généralement attendues, comme la maîtrise de certains logiciels industriels, la connaissance des normes qualités et des techniques de laboratoire… Les compétences nécessaires à ce type de postes s'éloignent un peu plus de mon bilan de compétences, mais je suis persuadée que ma volonté permanente d'apprendre me

permettrait de m'adapter rapidement à un tel poste. Ma formation d'ingénieur serait d'ailleurs d'une grande utilité.

6. Conclusion

En conclusion, ce travail au cours du « Nouveau Chapitre de la Thèse » m'aura été très bénéfique. J'ai appris bon nombre de choses utiles pour la recherche d'emploi. Je suis maintenant capable de décrire de façon vulgarisée ma thèse, chose très difficile lorsqu'on travaille pendant plusieurs années sur un seul sujet. J'ai également appris à faire mon bilan de compétences, et à le confronter à la réalité des offres d'emploi. Ceci m'a permis de mettre en évidence deux pistes professionnelles : enseignant-chercheur et professeur agrégé. Cette prise de recul sur moi-même me fait tout de même considérer le métier d'ingénieur en R&D dans l'industrie. Je n'aime pas être absolue, et donc oublier définitivement cette piste serait pour moi une erreur. De plus, ma volonté permanente d'apprendre m'interdit de me fermer complètement au métier d'ingénieur dans l'industrie, où je pourrais découvrir beaucoup de choses, même si pour l'instant elles me semblent éloignées de mon idéal de carrière. Je souhaite avant tout comprendre le monde qui m'entoure et le communiquer à mon prochain grâce à l'enseignement.

ANNEXES

1. Liste des travaux

1.1. Publication parue

- A. Garnier, S. Sall, F. Garin, M.J. Chetcuti, C. Petit, "*Site effects in the adsorption of carbon monoxide on real 1.8 nm Pt nanoparticles: an Infrared investigation in time and temperature*", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 373 (2013) 127-134.

Abstract: A study using in situ Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy has targeted carbon monoxide (CO) adsorption on the standard platinum (Pt) reference catalyst EuroPt-1. Reduced and non-reduced EuroPt-1 were analyzed in an infrared (IR) chamber which allowed the control of the CO atmosphere from temperatures ranging from -30 to 300 °C. The complex spectra of CO linearly adsorbed on highly dispersed Pt have been analyzed by using a combination of Fourier self-deconvolution and curve fitting. The linear-CO spectrum is composed of three main bands at 2096, 2083 and 2072 cm^{-1}. These were attributed to the three different adsorption sites – faces, edges and corners – of the 55-atom cuboctahedron Pt particles. The adsorption site competition was followed as a function of the temperature and it was demonstrated that these sites were never completely covered with CO. Furthermore, non-reduced EuroPt-1 presented reversible oxygen binding at low temperature in competition with CO. At 300 °C, CO mainly occupied corner sites and a comparable state was approached for both catalysts by the removal of the oxygen from these corner sites.

1.2. Gratification : prix affiche

- A. Garnier, M. Denize, S. Sall, W. Baaziz, T. Dintzer, M. J. Chetcuti, C. Petit, *"A new way to prepare Pt/SiO_2 catalysts: combined organometallic chemistry and diatomite",* Symposium "Progress in the kinetics and mechanisms of chemical reactions at the atomic and molecular levels", Strasbourg (France) 19-20 mars 2013.

1.3. Invitation : communication orale

- C. Petit, A. Garnier, "*Les diatomites, un matériau multi-poreux comme précurseur de support catalytique"*, Rencontres PME-Recherche sur l'Eau, Strasbourg (France) 13 juin 2013.

1.4. Communications orales

- A. Garnier, "*Catalyseurs pour l'automobile*", Vulgarisation scientifique : Valorisation des compétences des docteurs « Un nouveau chapitre de la thèse »®, Strasbourg (France) 6 juin 2012.
- A. Garnier, M.J. Chetcuti, C. Petit, "*Stratégie de dépôt de nanoparticules de Pt sur SiO_2, l'apport de la chimie organométallique*", Séminaire Jeunes Chercheurs, Strasbourg (France) 2 avril 2012.
- A. Garnier, S. Sall, T. Dintzer, M.J. Chetcuti, C. Petit, "*Following of the oxidation of carbon monoxide on the standard platinum reference catalyst (EuroPt-1) by a new coupled operando apparatus*", TAILOR, Conférence internationale, Autrans (France) 19-21 mars 2012.

1.5. Affiches

- A. Garnier, M. Denize, S. Sall, W. Baaziz, T. Dintzer, M. J. Chetcuti, C. Petit, "*A new way to prepare Pt/SiO_2 catalysts: combined organometallic chemistry and diatomite*", Symposium "Progress in the kinetics and mechanisms of chemical reactions at the atomic and molecular levels", Strasbourg (France) 19-20 mars 2013.
- A. Garnier, S. Sall, T. Dintzer, M.J. Chetcuti, C. Petit, "*Role of the different sites of Pt nanoparticle in CO adsorption: first understanding before reactivity*", 2nd International Symposium on Chemistry for Energy Conversion and Storage, Berlin (Allemagne) 27-30 janvier 2013.
- A. Garnier, S. Sall, T. Dintzer, M.J. Chetcuti, C. Petit, "*Cuboctaèdres Pt55 – Sites d'adsorption du CO: modèle et expérimentations*", PMNA, Strasbourg (France) 16 octobre 2012.
- A. Garnier, S. Sall, F. Garin, M.J. Chetcuti, C. Petit, "*Infrared characterization of the standard platinum reference catalyst: EuroPt-1*", 6th European conference « Paul Sabatier » on Catalysis, Klingenthal (France) 26-29 septembre 2011.

- A. Garnier, H. Guerba, S. Sall, F. Garin, C. Petit, "*Caractérisation Infrarouge de nanoparticules de platine dispersées dans une silice mésoporeuse: SBA-15*", Forum Réalise, Strasbourg (France) 29 mars 2011.
- A. Garnier, H. Guerba, T. Dintzer, F. Garin, C. Petit, "*Distribution de nanoparticules de platine dans des silices mésoporeuses: cas du SBA-15*", PMNA, Strasbourg (France) 18 février 2011.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique (ATG) est définie comme une « mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température » [*1,2*]. Comme son nom l'indique, le principal paramètre d'une mesure thermogravimétrique est la température ; mais l'environnement physico-chimique de l'échantillon est également contrôlé. La mesure peut également être suivie en fonction du temps. Les constituants de l'appareillage ATG sont : une balance, un four et des dispositifs de conditionnement gazeux. Le principe est schématisé sur la figure A.1.

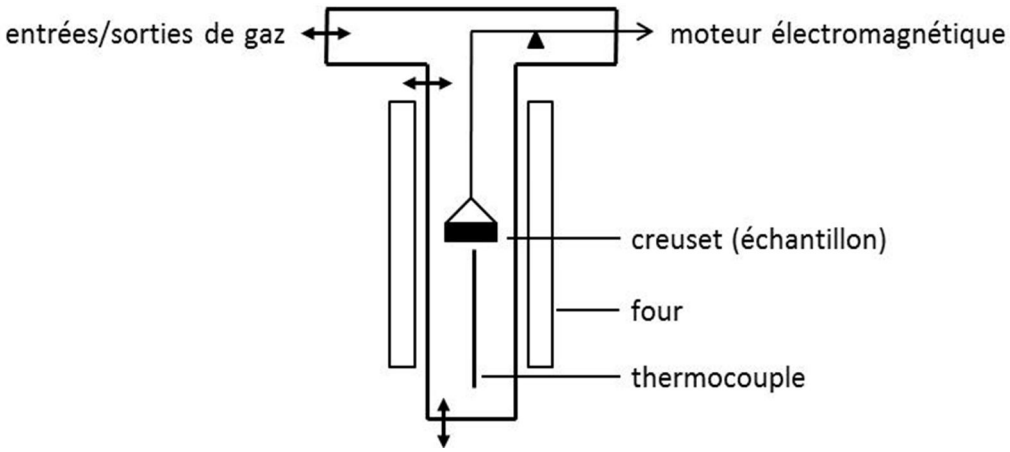


Figure A.1 : Principe de fonctionnement de l'ATG.

La balance permet le suivi en continu de la masse de l'échantillon. Elle est généralement basée sur un mécanisme à fléau ou à parallélogrammes. L'échantillon est placé dans un creuset en platine qui accroché à l'une des extrémités du fléau ; à l'autre est placé un système de rééquilibrage automatique, qui mesure la force nécessaire à rééquilibrer la position de la balance avec le courant électrique circulant dans la bobine d'un « moteur électromagnétique » (aimant + bobine).

Le four et les dispositifs de conditionnement gazeux constituent le système de chauffage de l'échantillon. Un rayonnement infrarouge est généralement utilisé pour chauffer l'échantillon. Ce dernier est placé au foyer commun d'un ensemble de réflecteurs elliptiques qui contiennent chacun une lampe à halogène. La mesure de la température est réalisée par des thermocouples. Ces éléments sont représentés sur la figure A.1.

Les résultats sont présentés sous forme de deux thermogrammes : celui de la masse de l'échantillon, et celui de sa dérivée par rapport à la température. La figure A.2 montre les thermogrammes généralement observés.

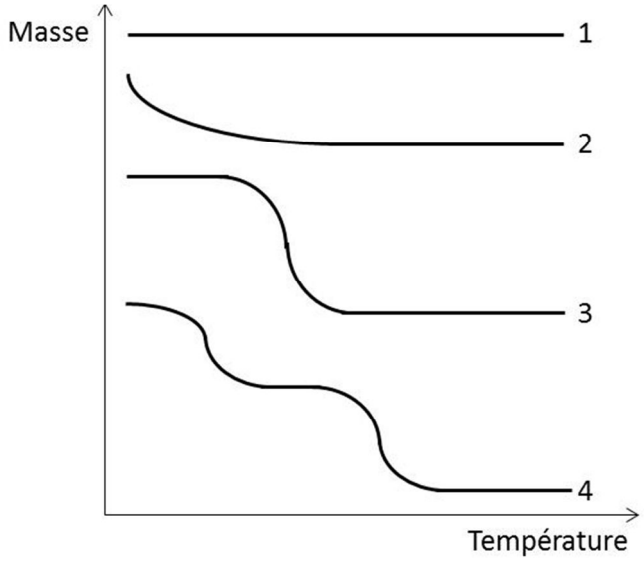


Figure A.2 : Allure des thermogrammes de masse généralement observés lors d'une analyse ATG.

Les différentes allures (figure A.2) sont :

- courbe 1 : pas de perte de masse sur la gamme de température,
- courbe 2 : perte de masse rapide, caractéristique d'une évaporation / déshydratation,
- courbe 3 : décomposition de l'échantillon en une seule étape,
- courbe 4 : décomposition de l'échantillon en plusieurs étapes.

L'analyse des thermogrammes permet d'étudier le comportement de l'échantillon en fonction de la température et dans un environnement donné.

- **Appareillage :** ATG Q5000 de TA Instruments.
- **Protocole de mesure :**

  (i) stabilisation isothermale pendant 10 minutes,

  (ii) montée sous air jusqu'à 900°C à 5°C/min.

2.2. Adsorption/désorption d'azote à 77K

La technique d'adsorption/désorption d'azote permet de mesurer la surface spécifique (c'est-à-dire la surface accessible par des molécules en phase gaz ou liquide) et d'autres grandeurs liées à la texture poreuse d'un matériau [*3-6*]. Elle repose sur l'adsorption physique de diazote, à sa température normale de liquéfaction (77K), dans les pores du matériau. La quantité adsorbée dépend de trois paramètres :

- l'étendue de l'interface solide/gaz,
- la pression du gaz,
- la température.

Une masse connue du matériau est mise en équilibre avec une pression de diazote à 77K. Lors de l'augmentation progressive de la pression relative d'équilibre (rapport de la pression p sur la pression de vapeur saturante du diazote p_0) jusqu'à la pression de vapeur saturante du diazote p_0, il y a d'abord adsorption sur la surface du matériau puis condensation capillaire dans ses pores dans l'ordre croissant de leur taille. La mesure de la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport p/p_0 à température constante donne l'isotherme d'adsorption. L'isotherme de désorption est obtenue lors du phénomène inverse, lors d'une diminution de la pression relative d'équilibre, où la désorption a lieu dans les pores dans l'ordre décroissant de leur taille. La figure A.3 présente le classement par l'IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption physique.

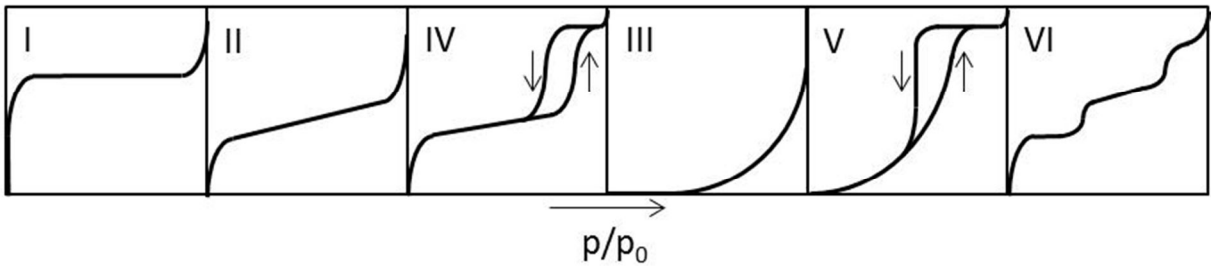


Figure A.3 : Classement par l'IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption physique.

Chaque isotherme, par son allure, est caractéristique de la porosité du matériau. Six modèles d'isothermes ont été définis par l'IUPAC :

- Type I : existence d'un palier horizontal qui traduit la saturation de l'adsorbant ; cette isotherme est caractéristique d'un matériau possédant uniquement des micropores qui se remplissent à une pression d'autant plus faible qu'ils sont petits.
- Type II : augmentation très progressive de la quantité adsorbée avec la pression relative d'équilibre ; cette isotherme est caractéristique d'un matériau non poreux

ou macroporeux, sur lequel une adsorption multimoléculaire entraîne l'épaississement progressif de la couche adsorbée.

- Type IV : allure similaire à l'isotherme de type II pour $p/p_0 < 0,42$, et palier de saturation de longueur variable (parfois réduit à un point d'inflexion) pour des pressions plus élevées ; cette isotherme est caractéristique d'un matériau mésoporeux dans lequel a lieu une condensation capillaire. On observe généralement une hystérésis avec la désorption (car la désorption de l'azote condensé dans les mésopores n'est pas réversible).
- Type III et V : beaucoup plus rares, elles diffèrent des isothermes de type II et IV pour des pressions faibles ; ce changement de courbure du début de l'isotherme, interprété par des interactions adsorbat/adsorbant faibles, est observé lors de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.
- Type VI : adsorption à marches (formation successive des couches adsorbées).

Les isothermes expérimentales peuvent être composées d'une combinaison de plusieurs types d'isothermes.

La description qui suit est une liste non exhaustive des méthodes développées pour la technique d'adsorption/désorption d'azote à 77K. Seules celles utilisées dans cette étude sont décrites.

2.2.1. Détermination de la surface spécifique : méthode BET

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller, 1938) est une extension de la théorie de Langmuir, qui concerne l'adsorption d'une monocouche moléculaire. Elle peut s'appliquer à l'adoption de multicouches avec les hypothèses suivantes :

- les molécules de gaz s'adsorbent physiquement sur un solide en couches successives,
- il n'y a pas d'interaction entre les différentes couches d'adsorption,
- la théorie de Langmuir peut s'appliquer à chaque couche.

L'équation résultante est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{V\left(\frac{p}{p_0}-1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C}\frac{p}{p_0} \qquad \text{(A.1)}$$

où V est le volume mesuré de gaz adsorbé et V_m celui d'une monocouche de gaz adsorbé (par gramme de solide). C est la constante BET, exprimée par :

$$C = exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (A.2)$$

avec E_1 la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L - la chaleur de liquéfaction - celle de la seconde (les chaleurs d'adsorption des couches suivantes sont égales à E_L).

L'équation (A.1) est caractéristique d'une isotherme d'adsorption. On obtient un graphique linéaire, appelé « BET plot », en portant $\frac{p}{p_0}$ en abscisse et $\frac{1}{V\left(\frac{p}{p_0}-1\right)}$ en ordonnée. La relation linéaire de cette équation est maintenue dans le domaine de pressions $0,05 < p/p_0 < 0,35$. La pente A et l'intersection à l'ordonnée I de cette droite sont utilisées pour calculer la quantité de gaz adsorbée en monocouche V_m et la constante BET C. La surface spécifique est finalement donnée par l'équation (A.3) :

$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N_A}{V_{N_2}} \quad (A.3)$$

où V_{N2} est le volume molaire d'azote, N_A la constante d'Avogadro et A_m la surface recouverte par une molécule d'azote ($A_m = 16,27.10^{-20}$ m^2 pour N_2 à 77K).

2.2.2. *Détermination de la surface spécifique externe : méthode « t »*

La méthode « t » de De Boer permet de calculer la surface spécifique externe (étendue de la surface d'un solide non poreux).

L'épaisseur t de la couche multimoléculaire adsorbée est calculée, pour chaque valeur de p/p_0, à partir du nombre de couches adsorbées N et de l'épaisseur e d'une couche monomoléculaire :

$$t = Ne \quad (A.4)$$

Plusieurs hypothèses sont posées par De Boer :

- la couche adsorbée pour un gramme d'adsorbant est liquide,
- chaque couche monomoléculaire a la même épaisseur e (t = 0,354 nm pour N_2 liquide à 77K),
- le nombre N de couches monomoléculaires peut être calculé pour un solide non poreux par la relation :

$$N = \frac{V}{V_m} \quad (A.5)$$

Le volume V de gaz adsorbé est mesuré pour chaque pression relative d'équilibre et V_m le volume d'une monocouche de gaz adsorbé est déterminé par la méthode BET. On obtient finalement, pour le diazote adsorbé à 77K, à partir des équations (A.4) et (A.5) :

$$t(nm) = 0{,}354\ \frac{V}{V_m} \tag{A.6}$$

De Boer propose alors de retracer les isothermes d'adsorption dans les coordonnées $\frac{V}{V_m} = g(t)$, où les valeurs de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire adsorbée sont obtenues à partir d'une « courbe universelle ». Plusieurs auteurs ont proposé une équation permettant de représenter l'évolution de l'épaisseur t avec p/p_0, citons celle de Harkins et Jura :

$$t(nm) = \left(\frac{0{,}1399}{0{,}034 - log\left(\frac{p}{p_0}\right)}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{A.7}$$

Cette équation est valable pour $p/p_0 < 0{,}8$.

La comparaison de la valeur de la surface spécifique externe avec S_{BET} permet d'accéder à la valeur de microporosité.

2.2.3. Détermination de la mésoporosité : méthode BJH

La méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda, 1951) permet de calculer, dans le cas d'isothermes de type IV : la surface spécifique, le volume mésoporeux, le diamètre mésoporeux moyen et la distribution de taille des mésopores. Il est fréquent pour ce type d'isothermes d'observer une boucle d''hystérésis. La figure A.4 présente le classement de l'IUPAC de ces boucles.

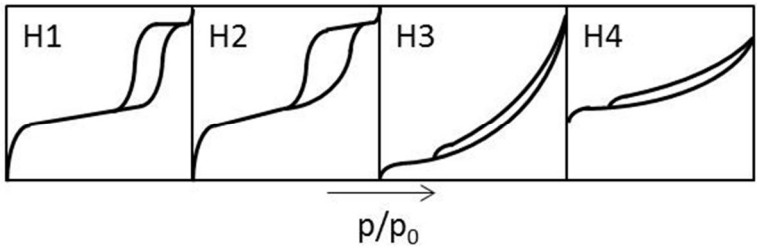


Figure A.4 : Classement par l'IUPAC des boucles d'hystérésis.

Quatre modèles d'hystérésis ont été définis par l'IUPAC :

- Boucle d'hystérésis H1 : branches d'adsorption et de désorption étroites et presque verticales ; cette boucle est caractéristique d'adsorbants possédant une distribution très étroite de mésopores.
- Boucle d'hystérésis H2 : branche d'adsorption non verticale à l'opposé de celle de désorption qui l'est ; cette boucle est caractéristique d'adsorbants possédant des mésopores en intercommunication.

- Boucles d'hystérésis H3 et H4 : elles apparaissent pour des isothermes de type II, qui ne présentent pas de palier de saturation. La boucle H3 est observée lorsque l'adsorbant forme des agrégats, avec une condensation capillaire dans une structure non rigide, cette boucle n'est pas caractéristique d'une porosité définie. La boucle H4 est observée pour des adsorbants microporeux possédant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

La méthode BJH est appliquée pour des isothermes de type IV présentant une boucle d'hystérésis H1 ou H2. Elle est basée sur la relation de Kelvin (équation (A.8)) qui exprime la pression de vapeur p en équilibre avec une surface liquide contenue dans un pore cylindrique de rayon r_K :

$$ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_M}{r_K RT}\cos\theta \tag{A.8}$$

où V_M est le volume molaire de l'adsorbant sous forme liquide, γ la tension de surface du liquide, θ l'angle de contact liquide/surface.

En posant les hypothèses suivantes :

- les pores sont cylindriques,
- ils sont tapissés d'une couche multimoléculaire de gaz adsorbé d'épaisseur t qui est fonction de la pression relative d'équilibre.

Cette relation devient, pour l'azote à 77K :

$$r_K(nm) = -\frac{0{,}415}{log_{10}\left(\frac{p}{p_0}\right)} \tag{A.9}$$

Les pores sont le siège d'une condensation capillaire à partir d'une certaine pression. On détermine ainsi le rayon réel du pore p avec l'équation :

$$r_K\cos\theta = r_P - t \tag{A.10}$$

La validité de la Loi de Kelvin est cependant limitée à des pores avec $r_P > 5$ nm. De plus, l'hypothèse selon laquelle la tension interfaciale d'un fluide dans un pore reste inchangée par rapport à sa valeur en-dehors est remise en question.

Le volume poreux total est mesuré lorsque p/p_0 tend vers 1. On a alors W_S, masse adsorbée à saturation qui tend vers le volume correspondant adsorbé V_l.

La méthode BJH permet de déterminer la distribution de la taille des mésopores en posant plusieurs hypothèses :

- l'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux,

- θ=0 et r_C du ménisque est contrôlé par la taille et la forme du pore uniquement,
- les pores sont rigides et de forme bien définie
- on ne détermine que des mésopores,
- le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux,
- l'adsorption dans le pore se produit de la même façon qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

La méthode se base sur un calcul par récurrence de l'aire de la paroi et du volume de chaque catégorie de pores à l'aide de la branche de désorption. La somme de toutes ces valeurs donne accès à la surface spécifique cumulée et au volume poreux cumulé.

Un point important à vérifier est que $S_{BJH} < S_{BET}$; sans cela la méthode BJH sous-estime la taille des pores pour des pores dans le cas de pores de taille inférieure à 4-5 nm, et surestime la surface spécifique associée.

- **Appareillage :** Micromeritics Tristar.
- **Protocole de mesure :**
  (i) pesée des échantillons (≈ 150 mg)
  (ii) dégazage sous vide une nuit à 150°C avant l'analyse,
  (iii) analyse d'adsorption/désorption d'azote à 77K.

2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Diffuse

L'exploitation des interactions entre la matière et la lumière infrarouge permet de caractériser les propriétés physiques et chimiques d'échantillons [*2,7,8*].

2.3.1. Principe de la spectroscopie IR

L'onde électromagnétique émise dans l'infrarouge correspond à une description ondulatoire et corpusculaire. L'irradiance (énergie lumineuse par unité de temps et de surface) représente ainsi un flux de particules : les photons. L'énergie E d'un photon associée à l'onde électromagnétique de fréquence ν est donnée par l'équation (A.11) :

$$E = h\nu \qquad \text{(A.11)}$$

avec h la constante de Planck ($h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s).

Le domaine spectral est découpé en trois parties selon la longueur d'onde ν d'émission :

- le proche infrarouge (PIR) : $12500 > \nu > 4000$ cm^{-1},
- le moyen infrarouge (MIR) : $4000 > \nu > 400$ cm^{-1},
- le lointain infrarouge (LIR) : $400 > \nu > 30$ cm^{-1}.

Nous nous intéressons ici au domaine MIR, où les radiations sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Les niveaux moléculaires sont caractérisés par des spectres discrets (non continus). L'absorption d'un photon par une molécule induit une transition vibrationnelle au sein de cette molécule, en appliquant le principe de conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_{final} - E_{nitial} \tag{A.12}$$

Seules certaines fréquences précises correspondent donc à des phénomènes d'absorption, pour lesquelles les domaines du spectre électromagnétique sont corrélés aux niveaux d'énergie des molécules. Cet effet est représenté sur la figure A.5, qui décrit le comportement énergétique d'une molécule composée de deux atomes en fonction de la distance interatomique.

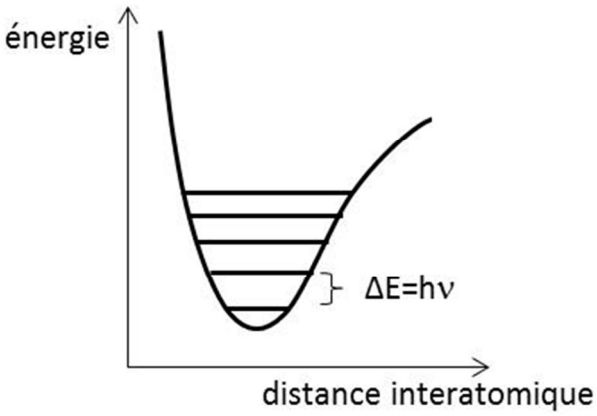


Figure A.5 : Energie de liaison interatomique d'une molécule diatomique. Les niveaux d'énergie sont représentés par des traits horizontaux.

Les adsorptions sont donc quantifiées, et elles sont à l'origine d'oscillations de l'énergie potentielle de la molécule. Cet oscillateur possède, dans l'approximation harmonique, une fréquence propre et un nombre d'onde d'oscillation donnés par :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{A.13}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{A.14}$$

où μ est la masse réduite de la molécule diatomique, m_1 et m_2 les masses de ses atomes et k la constante de raideur de l'oscillateur harmonique. Ce modèle a été amélioré, notamment en y ajoutant une force de frottement, mais la mesure de ν_0 renseigne sur la constante de raideur de la liaison chimique et donc sur la force de liaison et sur les masses des atomes impliqués dans la vibration.

Le nombre quantique n des niveaux d'énergie est ajouté à cette expression, on obtient alors :

$$h\nu_{photon} = h(n' - n)\,\nu_0 = h(n' - n)\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\ avec\ n \in N \qquad (A.15)$$

avec n' et n les nombres quantiques respectivement final et initial de la molécule en interaction avec le photon. On retrouve la fréquence du photon impliqué dans une adsorption (équation (A.13)) en posant :

$$n' = n \pm 1 \qquad (A.16)$$

Cette relation est appelée « règle de sélection » en absorption infrarouge et dans l'approximation harmonique, et elle gouverne les transitions électroniques possibles. Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. En conséquence, la vibration de liaisons polarisées donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liaisons non-polarisées seront peu ou pas visibles.

2.3.2. Modes de vibration

Une molécule à N atomes (N > 2) possède 3N - 6 (3N - 5 si la molécule est linéaire) modes de vibration interne (qui déforment la molécule sans qu'elle ne subisse un mouvement de translation ou de rotation). Ces modes de vibration, schématisés sur la figure A.6, sont décrits par :

- des déformations d'élongation : variations de la distance interatomique, qui peuvent être symétrique (notée $\nu_)$ ou antisymétrique (notée $\nu_{as)}$,
- des déformations angulaires : variations de l'angle entre deux liens adjacents, qui peuvent être de cisaillement (notées γ hors du plan et δ dans le plan), de balancement (notées ρ_w), de rotation pure (notées ρ_r) ou de torsion (notées ρ_t).

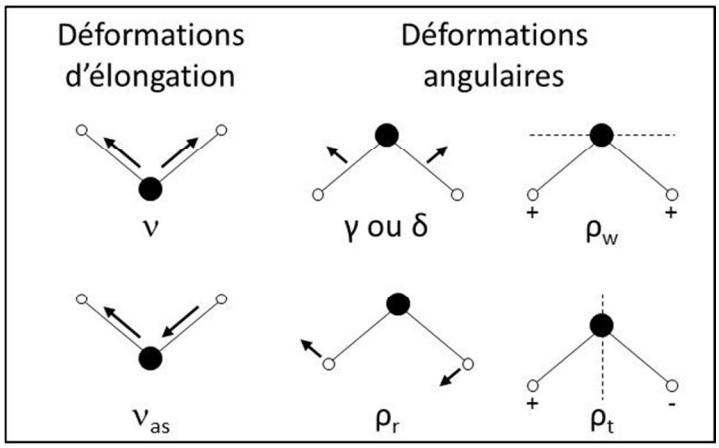


Figure A.6 : Schématisation des modes de vibrations internes.

La fréquence dépend des masses des atomes en jeu et de leur force de liaisons, la présence dans un spectre de certaines fréquences est donc caractéristique de la présence d'un groupement chimique donné, qui se comporte comme un oscillateur indépendant.

On peut trouver les principaux modes de vibration visualisés dans cette étude dans les ouvrages suivants :

- D.J. Kiemle, R.M. Silverstein, F.X. Webster, "Identification spectrométrique de composés organiques", 2ème édition, Edition De Boeck, 2007
- K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A", Wiley Edition, 2009

2.3.3. DRIFTS

L'appareillage utilisé est un spectromètre IR à transformée de Fourier en réflexion diffuse. L'utilisation d'un appareillage avec transformée de Fourier présente principalement deux avantages : le rapport signal sur bruit des interférogrammes est amélioré (de trois ordres de grandeurs), et l'éclairement du détecteur est optimal. En effet, cette méthode d'obtention des spectres repose sur un seul détecteur, qui enregistre simultanément tous les éléments spectraux issus de la source.

Dans la méthode de réflexion diffuse, l'échantillon solide n'est pas pastillé. Il est dilué dans une poudre non absorbante (cf. description dans le chapitre 4, partie 2.1). Le faisceau pénètre alors dans la poudre qui diffuse après de nombreuses réflexions, absorptions, réfractions et diffusions par les grains de poudre.

L'appareillage utilisé dans cette étude est une chambre de réaction (cf. chapitre 4, partie 2.1). Elle est placée dans un interféromètre de Michelson, comme schématisé sur la figure A.7.

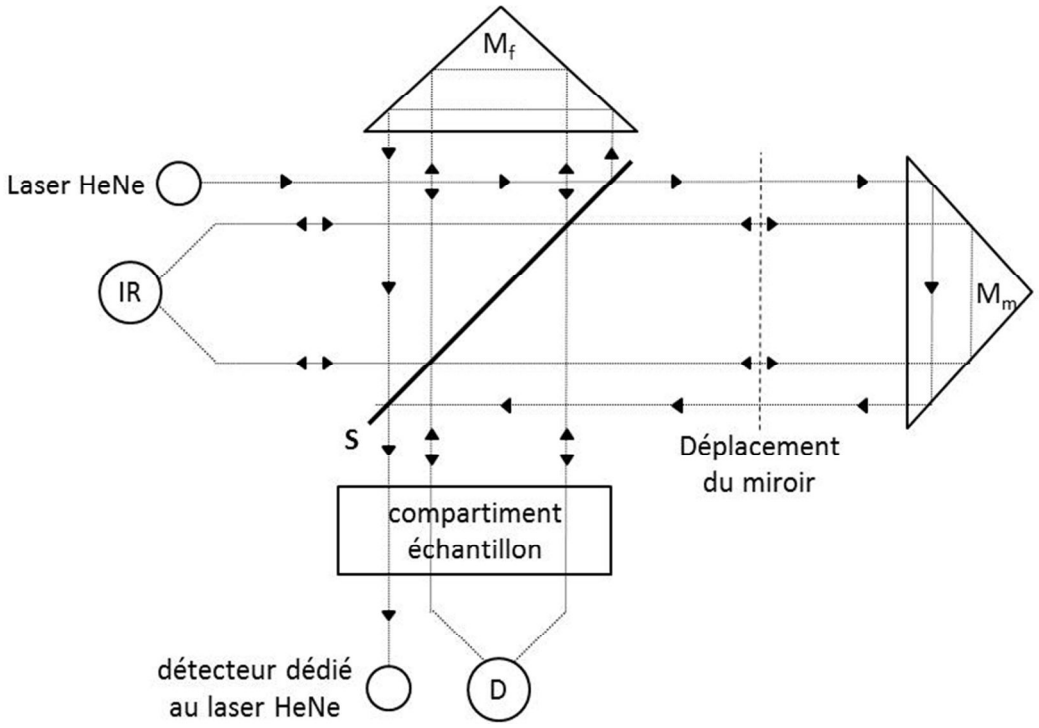


Figure A.7 : Schéma d'un interféromètre de Michelson.

L'interféromètre de Michelson (figure A.7) est composé : d'une source de lumière (IR), de deux miroirs plans réfléchissants (l'un fixe M_f et l'autre mobile M_m), d'une séparatrice (S) et d'un détecteur (D).

Deux miroirs ellipsoïdaux sont ajustés au-dessus de la chambre afin de focaliser le faisceau IR sur l'échantillon et de recueillir la diffusion de la lumière tout en éliminant la composante spéculaire des spectres (si des particules de grande taille sont présentent).

- **Appareillage :** spectromètre Bruker Optics, VERTEX 70 FT-IR ; accessoire de réflexion diffuse Harrick, Praying Mantis.
- **Protocole de mesure :** cf. chapitre 4 partie 2.1.

2.4. Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) des poudres [*9*] est une méthode non destructive, qui n'exige que très peu de matière. On parle de « méthode des poudres sèches ». Elle est très souvent employée pour la caractérisation de matériaux cristallisés, ou le suivi de leur évolution par suite d'un traitement (thermique ou autre).

Cette méthode est basée sur la diffraction des rayons X suite à l'interaction d'un faisceau de rayons X avec l'échantillon. Un faisceau étroit de rayons X parallèles et monochromatique, de longueur d'onde λ (λ_{cuivre} = 1,5403 Å), irradie l'échantillon perpendiculairement à l'axe de rotation. L'échantillon est mis en rotation sur lui-même dans un domaine angulaire déterminé

(qui peut atteindre la rotation complète), ce qui permet d'explorer toutes les orientations favorables à une diffraction. Le faisceau est diffracté chaque fois qu'une famille de plans réticulaires (hkl) d'équidistance d_{hkl} se présente sous l'incidence de Bragg, c'est-à-dire telle que :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{A.17}$$

avec n l'ordre de diffraction (nombre entier) et θ l'angle d'incidence. La figure A.8 montre la diffraction des rayons X selon les plans réticulaires.

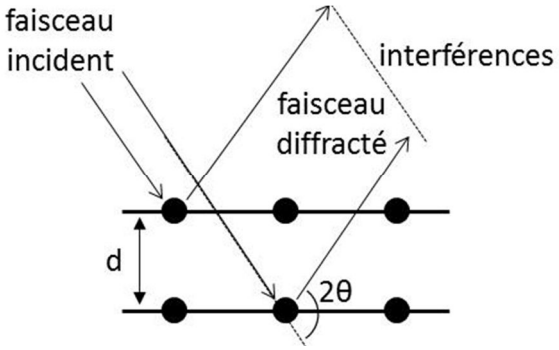


Figure A.8 : Schéma de la diffraction des rayons X selon les plans réticulaires.

Pour un système cubique de paramètre de maille a, l'équation de Bragg (A.18) s'écrit :

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin\theta \tag{A.18}$$

L'appareil de diffraction des rayons X est composé : de la source (un tube à rayons X), d'un goniomètre, d'un système de fentes, de l'échantillon et du détecteur. Ces éléments sont représentés sur la figure A.9.

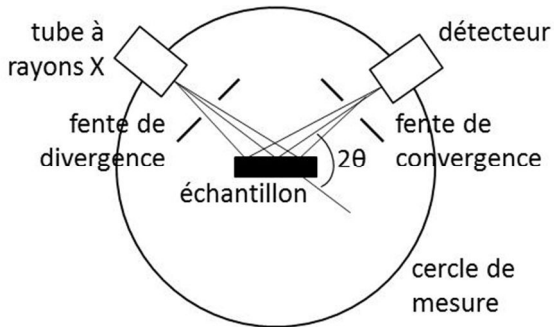


Figure A.9 : Schéma d'un diffractomètre. Figure adaptée de [*9*].

Le balayage par rayons X peut être effectué selon deux méthodes :

- aux petits angles : 0,5 - 5° en 2θ (qui nécessite des réglages particuliers),
- aux grands angles : 5 - 90° en 2θ.

Les diffractogrammes obtenus présentent l'intensité des pics de réflexion en fonction de l'angle 2θ de déviation, c'est-à-dire des différents plans rencontrés. L'identification des

phases de l'échantillon se fait en comparant le diffractogramme avec ceux de référence répertoriés par le « Joint Comittee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS).

La formule de Scherrer peut être appliquée afin de déterminer la taille des cristallites D de l'échantillon :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{(A.19)}$$

avec k la constante de Scherrer (k = 0,9), λ la longueur d'onde du rayon incident (en Å), β la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (en radians), et θ l'angle d'incidence.

- **Appareillage :** Bruker AXS, D8 Advance.
- **Protocole de mesure :** placement de la poudre broyée sur le porte-échantillon, et aplanissement manuel.

2.5. Microscopie électronique à transmission

La technique de microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée pour la caractérisation de micro- et nano-structures d'une grande variété d'échantillons. Cette technique est basée sur le principe de la dualité onde-corpuscule [*10,11*] : un faisceau d'électron accéléré sous 100 kV acquiert une longueur d'onde de l'ordre de 4.10^{-3} nm, valeur inférieure à la distance interatomique (≈ 0,2 nm) ce qui permet d'obtenir une image par réfraction des atomes de l'objet. La figure A.10 présente un schéma d'un microscope électronique à transmission.

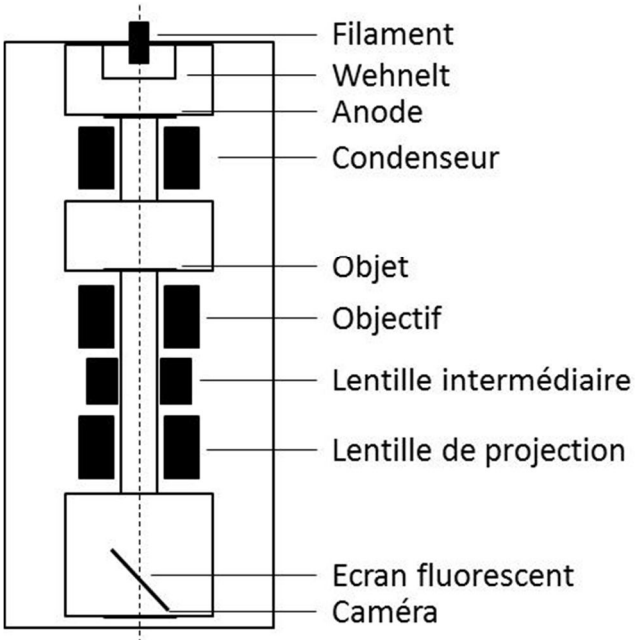


Figure A.10 : Schéma d'un microscope électronique à transmission.

Les électrons sont émis par un filament (de tungstène ou de d'hexabromure de lanthane) chauffé à environ 2000°C dans un canon à électrons. Le filament est entouré d'une enceinte percée d'un trou, appelée le wehnelt. Une anode située à la sortie du wehnelt est portée entre -200 et -100 kV. Cette électrode permet de régler l'intensité du faisceau d'électrons. Une première lentille magnétique (électroaimants permettant de régler les trajectoires des électrons), appelée le condenseur, constitue la source ponctuelle d'électrons. En sortie du condenseur, le faisceau éclaire l'objet placé dans la chambre objet sur une grille conductrice. Ce dernier est placé sur un porte-objet qui permet son déplacement dans son plan et son orientation. L'objectif (qui est une lentille magnétique) donne une première image de l'objet ; l'image finale est obtenue par l'action de la lentille intermédiaire et celle de projection, qui permettent d'agrandir encore l'image jusqu'à un grossissement de l'ordre de 10000. Elle se forme dans la chambre d'observation sur un écran fluorescent pour l'observation directe. Une caméra est placée sous cet écran et permet de récupérer l'image sur l'ordinateur. Tous ces composants sont enfermés dans une enceinte sous vide (pression < 10^{-5} hPa).

- **Protocole de mesure développé spécifiquement pour les échantillons de cette étude :** mise en suspension de la poudre broyée dans l'eau (par agitation manuelle), dépôt d'une goutte sur la grille, et évaporation de l'eau sous une lampe pendant
  10 minutes.

2.6. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le même principe [*10,11*] mais, à la différence du MET qui forme une image simultanément de tous les points d'un objet, celle-ci forme une image point par point. Pour cela, l'objet est balayé par un pinceau d'électrons très fin et on peut observer sa surface. La figure A.11 présente le schéma d'un microscope à balayage par réflexion.

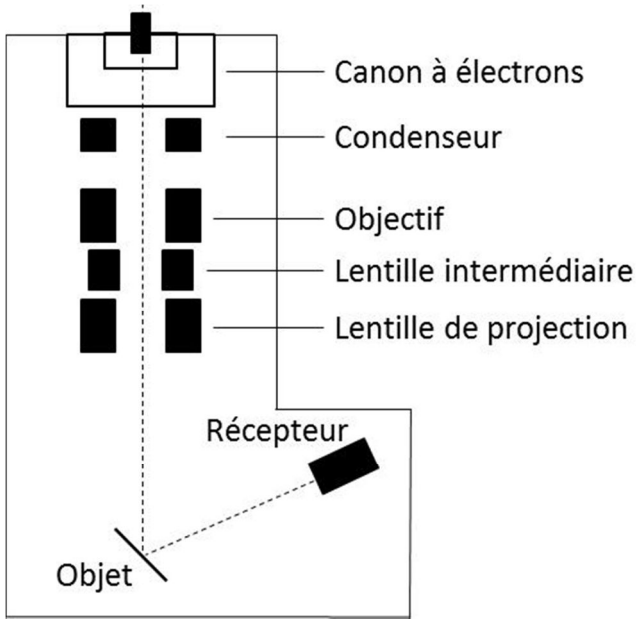


Figure A.11 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

L'énergie apportée par le faisceau incident d'électrons entraîne l'émission de deux types d'électrons : les électrons rétrodiffusés (diffusion élastique) qui sont sensible au nombre atomique, ainsi les zones claires correspondent aux éléments lourds et les sombres aux éléments légers ; et les électrons secondaires qui proviennent de l'ionisation de certains atomes ayant reçu de l'énergie cinétique des électrons, et qui donnent des informations sur la topographie de l'échantillon.

2.7. Résonnance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse structurale basée sur le magnétisme nucléaire, qui provient du fait que les informations correspondant à des noyaux différents (comme ^{1}H, ^{13}C ou ^{29}Si) sont bien distinctes [*12*].

La résonance magnétique nucléaire résulte d'une interaction entre un noyau de spin non nul et un champ magnétique extérieur statique intense. Le noyau possède un moment angulaire de spin nucléaire : le noyau est représenté par une sphère en rotation autour d'un axe, et le vecteur associé ne peut adopter qu'un nombre restreint d'orientations par rapport au champ magnétique externe, déterminées par le nombre quantique magnétique. Un moment magnétique nucléaire lui est associé car le noyau est une particule chargée. Ce moment magnétique est animé d'un mouvement de précession autours du champ magnétique extérieur.

La détection se fait grâce au principe de résonance entre l'ensemble des noyaux et une onde radiofréquence. Cette onde transporte des quanta d'énergie $h\nu$; des transitions entre les

états d'énergie quantifiée ont ainsi lieu selon la règle de sélection portée sur le nombre quantique magnétique :

$$\Delta m = \pm 1 \qquad \text{(A.20)}$$

L'absorption d'énergie doit être accompagnée d'un basculement du vecteur du moment magnétique nucléaire à partir d'une orientation permise vers celle correspondant à l'énergie immédiatement supérieure. Après ce phénomène d'excitation, on observe un phénomène de relaxation.

Cette technique aboutit à la création d'un spectre présentant des raies de résonance, qui dépendent de trois paramètres :

- La constante d'écran σ (sans dimension) résulte de l'interaction entre un noyau et son environnement électronique. La création de champs magnétiques locaux au niveau des noyaux étudiés modifie leur fréquence de détection. Ce phénomène est appelé déplacement chimique δ, il s'agit de l'abscisse des spectres obtenus.
- La constante de couplage scalaire J (Hz) résulte de l'interaction indirecte, relayée par les électrons de liaison, entre des noyaux séparés par un faible nombre de liaisons. Ce couplage entraîne la subdivision de certaines raies de résonance en multiplets, dont la nature dépend des voisins du noyau étudié.
- La constante de couplage dipolaire D (Hz) résulte de l'interaction directe entre des noyaux proches dans l'espace.

- **Appareillage :** RMN 300, Bruker.

2.8. Spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie photoélectronique X (XPS), également appelée ESCA (« Electron Spectroscopy for Chemical Analysis »), est une technique d'analyse de surface. La profondeur moyenne de l'analyse est de 5 nm, et dépend fortement des éléments [*13*].

Un faisceau incident de rayons X est envoyé sur l'échantillon, ce qui entraîne l'éjection de photoélectrons. La mesure de l'énergie cinétique de ces derniers aboutit à la création d'un spectre en énergie, avec des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique de l'échantillon. Cette technique est basée sur l'effet photoélectronique, qui est l'un des processus de l'interaction des photons avec les électrons atomiques.

Le domaine d'énergie en XPS est de l'ordre du keV. Les photons incidents interagissent avec le cortège électronique des atomes et on assiste à :

- une diffusion inélastique avec les électrons de valence (dite de Compton),

– une absorption par effet photoélectronique, avec un transfert de l'énergie du photon incident à l'électron éjecté de ce fait de son orbitale ; il est ionisé.

La différence d'énergie totale entre l'état initial d'un électron et son état final correspond à l'énergie d'une raie observée sur le spectre. L'énergie d'une raie est appelée énergie de liaison (abscisse du spectre en eV), définie comme l'énergie à fournir pour éjecter un électron d'une orbitale atomique. La raie est ainsi notée du nom de cette orbitale.

L'utilisation des tables d'énergie de liaison permet d'identifier directement la nature et l'origine des raies.

- **Appareillage :** Multilab 2000, Thermo Electron.

3. Figures non présentées dans le texte

3.1. Chapitre 4 : Le catalyseur de référence EuroPt-1

Nous avons souhaité comparer les résultats obtenus avec la méthode de désommation développée dans le chapitre 4, qui intègre dans son programme les deux bandes du CO gazeux (2177 et 2111 cm^{-1}), avec une méthode de soustraction de ces deux bandes avant d'effectuer l'étape de désommation. Pour cela, un échantillon « blanc », constitué uniquement de KBr sec, a été analysé dans la chambre de réaction dans les mêmes conditions qu'EuroPt-1. La figure A.12 présente les résultats obtenus, en montée puis en descente en température.

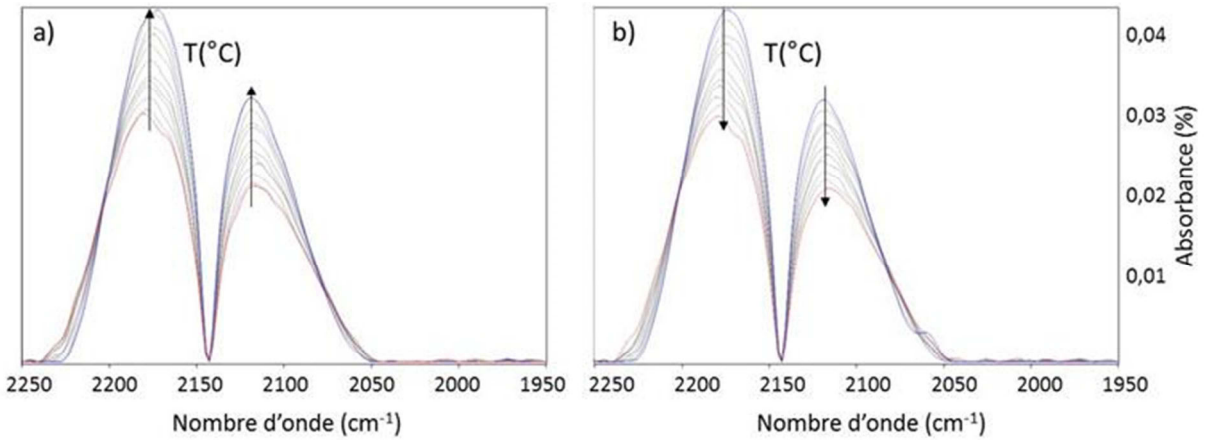


Figure A.12 : Spectres IR superposés de l'échantillon « blanc » (composé de KBr sec uniquement), mesuré sous une atmosphère de CO à 4 % dans l'hélium, a) de 20 à 300°C puis b) en redescente en température.

On remarque que la position (2177 et 2111 cm^{-1}) et la largeur à mi-hauteur (44 et 39 cm^{-1}) des deux bandes du CO gazeux ne sont modifiées ni en montée ni en descente en température, sous atmosphère de CO.

Nous avons donc utilisé ces spectres IR du « blanc » pour soustraire la contribution du CO gazeux sur les spectres IR d'EuroPt-1 réduit (figure 4.8 (a)). La figure A.13 présente ces soustractions, pour une température de 20°C.

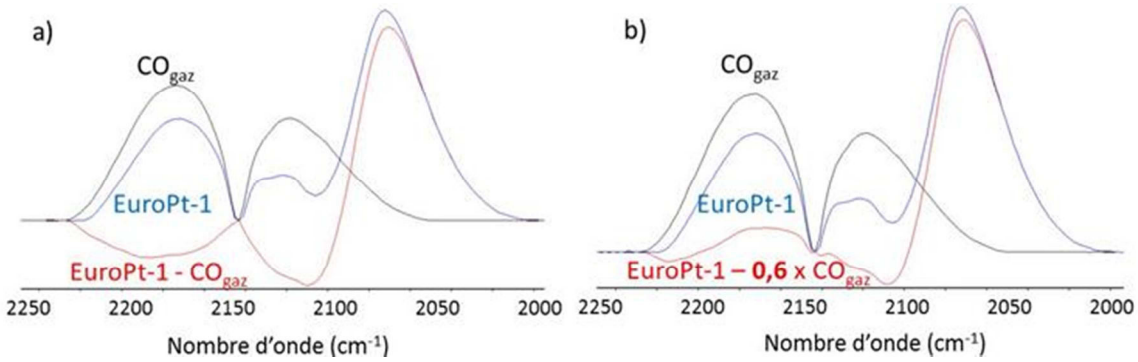


Figure A.13 : Soustraction (entre 2250 et 1950 cm^{-1}) a) directe et b) avec un coefficient multiplicatif de 0,6, du spectre IR d'EuroPt-1 réduit mesuré sous CO 4 % dans l'hélium à 20°C par la contribution du CO gazeux obtenue sur le spectre IR du « blanc » à la même température.

On remarque sur la figure A.13 (a) qu'une soustraction directe des deux spectres IR ne permet pas d'obtenir une ligne droite dans le domaine des deux bandes du CO gazeux (2177 et 2111 cm^{-1}). C'est pourquoi un coefficient multiplicatif est proposé sur la figure A.13 (b). Il a été choisi de façon à se rapprocher au maximum d'une absorbance nulle dans ce domaine. Ce dernier spectre IR (figure A.13 (b)), issu de la soustraction avec le coefficient multiplicatif, a été utilisé pour la désommation. Le programme du tableau 4.1 a été appliqué en supprimant les deux dernières bandes à 2177 et 2111 cm^{-1}, correspondant au CO gazeux. Le résultat de désommation est présenté sur la figure A.14, où il est comparé avec le résultat de la désommation obtenue précédemment (figure 4.8 (a) à 20°C). La fenêtre de travail a été recadrée sur la bande d'adsorption du CO sur le platine, c'est-à-dire entre 2100 et 1950 cm^{-1}.

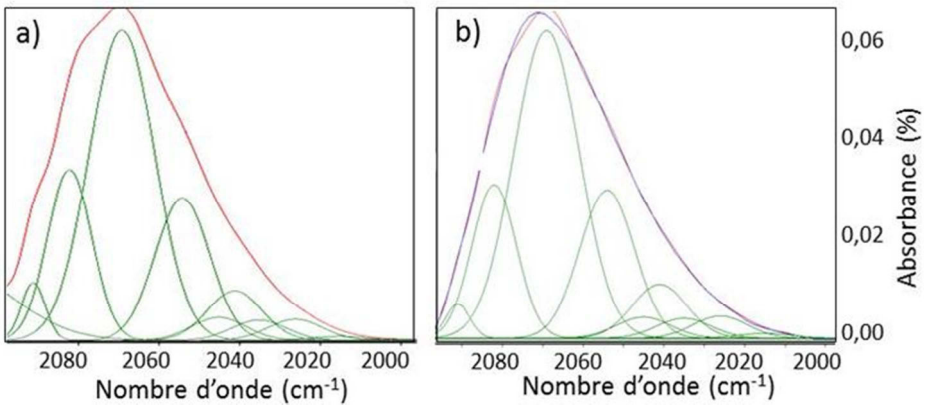


Figure A.14 : Désommation des spectres IR d'EuroPt-1 réduit, mesuré à 20°C sous une atmosphère de CO à 4 % dans l'hélium, obtenus a) par la méthode désommation incluant le CO gazeux (tableau 4.1), et b) par une soustraction préalable des deux bandes du CO gazeux (figure 4.10 (b)).

On remarque que l'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes pour tenir compte des deux bandes du CO gazeux (désommation incluant ces deux bandes ou désommation suite à une soustraction préalable de ces deux bandes) ne modifie ni la position, ni l'absorbance des bandes issues de la désommation. Cette observation conforte la méthode de désommation développée dans ce travail. Par la suite, la méthode (décrite dans le tableau 4.1) incluant les deux bandes du CO gazeux dans le programme de désommation est utilisée.

La figure A.15 présente les spectres XPS d'EuroPt-1 non calciné, calciné à 500, 700 et 900°C.

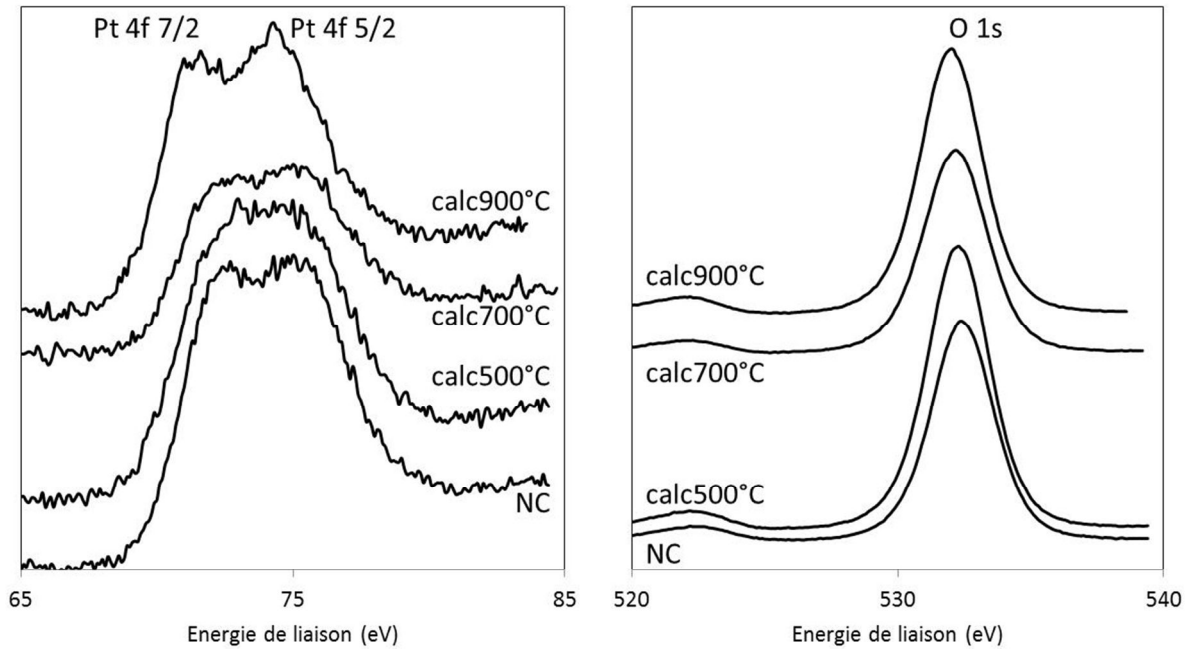


Figure A.15 : Spectre XPS d'EuroPt-1 NC, calc500°C, calc700°C et calc900°C, pour les domaines du platine et de l'oxygène.

3.2. Chapitre 5 : Préparation de catalyseurs Pt/SiO_2

3.2.1. DRX

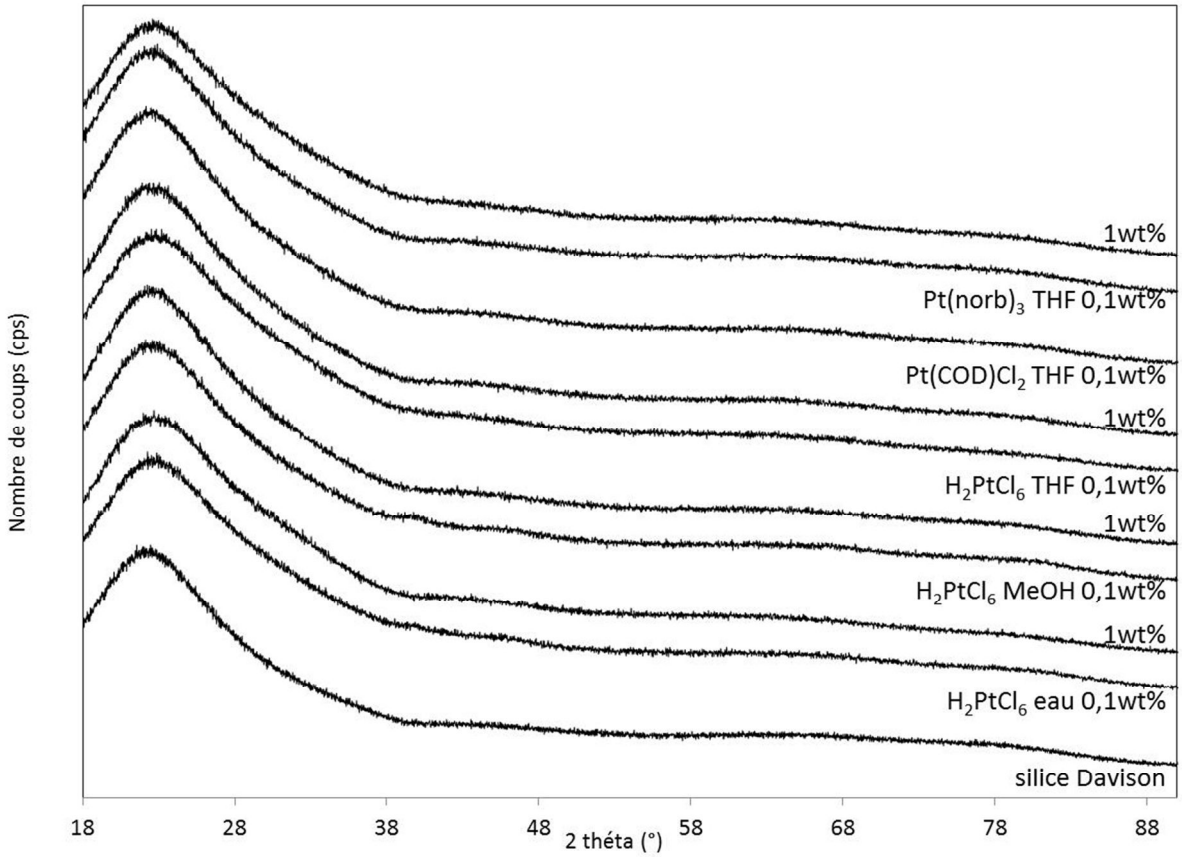


Figure A.16 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs Pt/silice Davison, et de la silice Davison calcinée à 600°C pendant 6 heures.

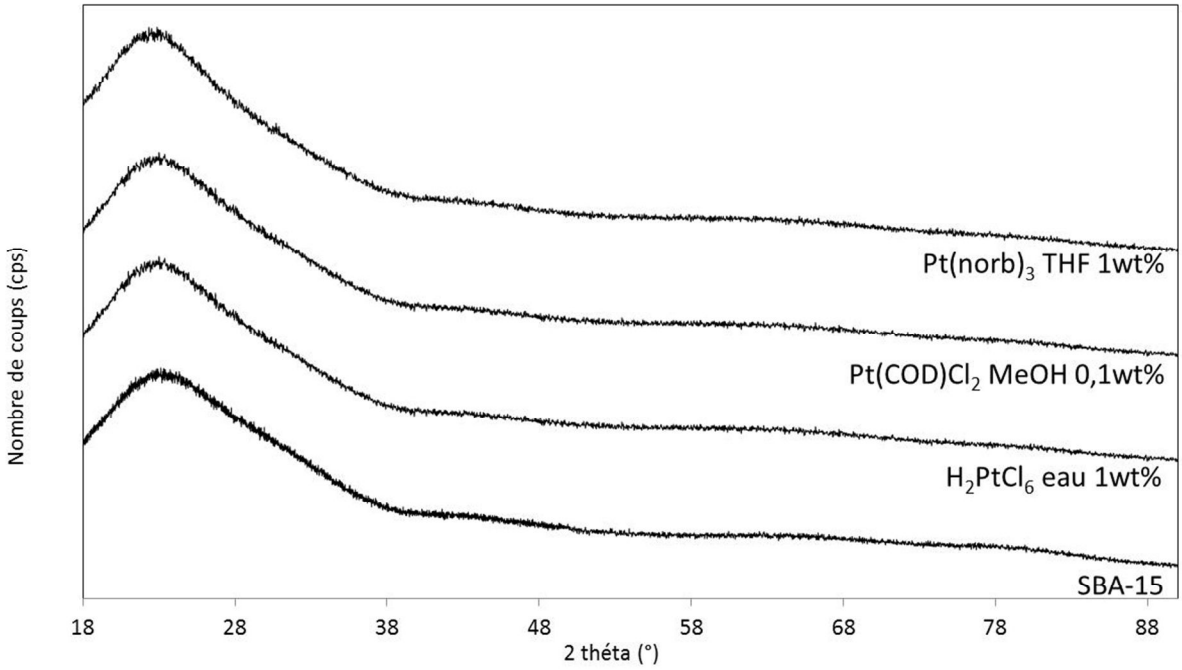


Figure A.17 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs Pt/SBA-15, et de la silice mésoporeuse SBA-15.

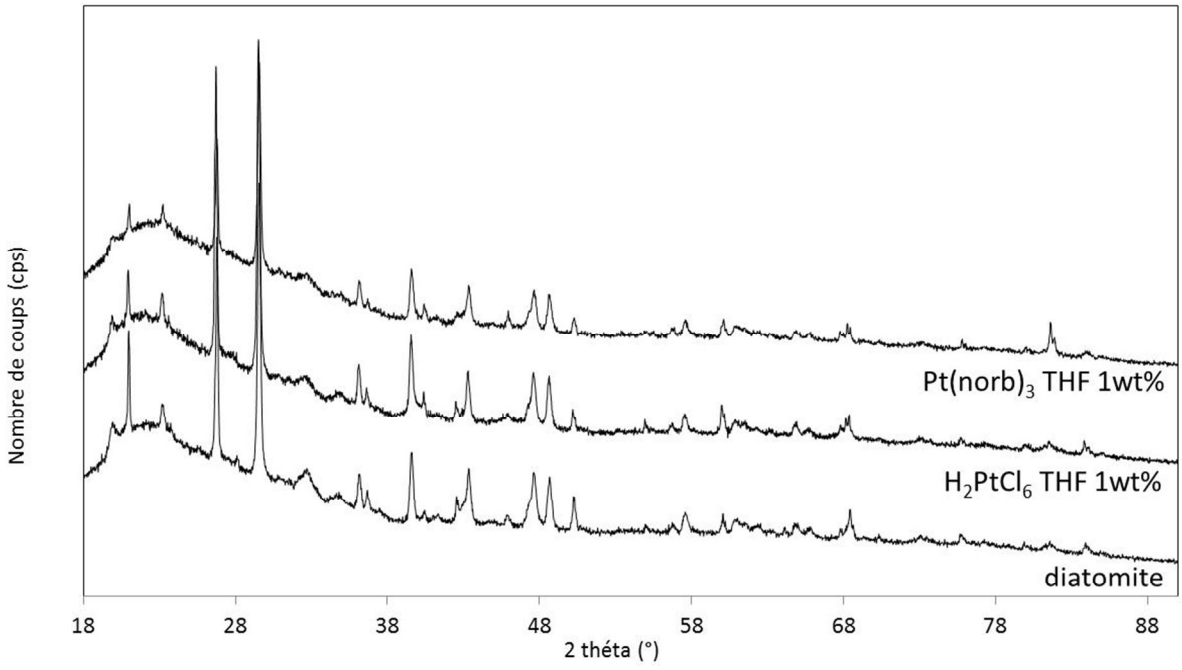


Figure A.18 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs Pt/diatomite, et de la diatomite calcinée à 600°C pendant 6 heures.

3.2.2. ATG

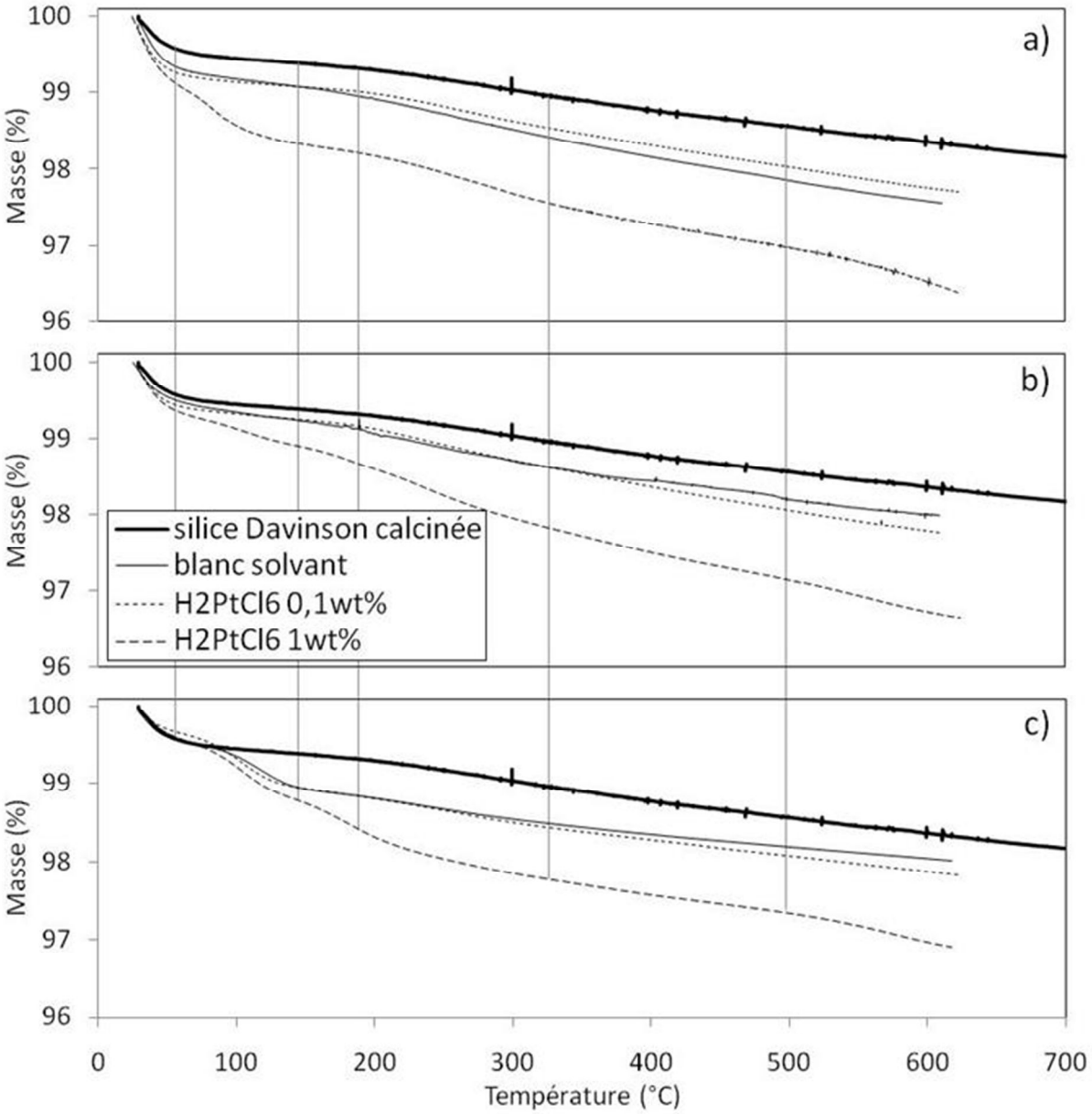


Figure A.19 : Courbe ATG sous air de la silice Davison calcinée, des catalyseurs Pt/silice Davison préparés dans a) l'eau, b) le MeOH et c) le THF, à partir de H_2PtCl_6. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur H_2PtCl_6 seul (cf. chapitre 2).

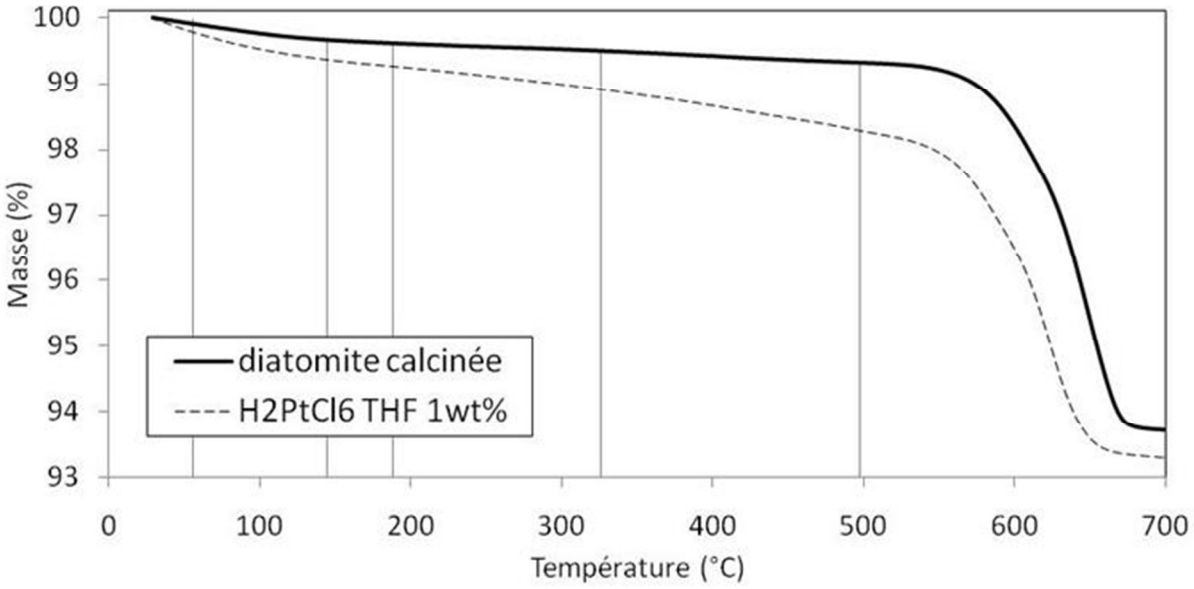


Figure A.20 : Courbe ATG sous air de la diatomite et du catalyseur Pt/diatomite préparé à partir de H_2PtCl_6. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur H_2PtCl_6 seul (cf. chapitre 2).

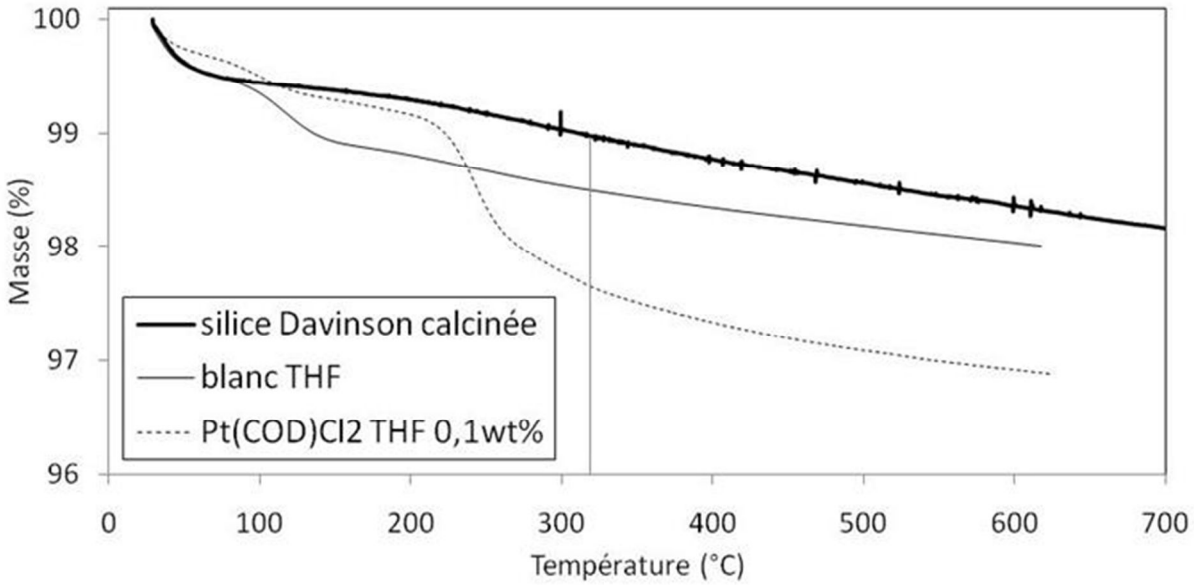


Figure A.21 : Courbe ATG sous air de la silice Davison calcinée et du catalyseur Pt/silice Davison préparé à partir de $Pt(COD)Cl_2$. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur $Pt(COD)Cl_2$ seul (cf. chapitre 2).

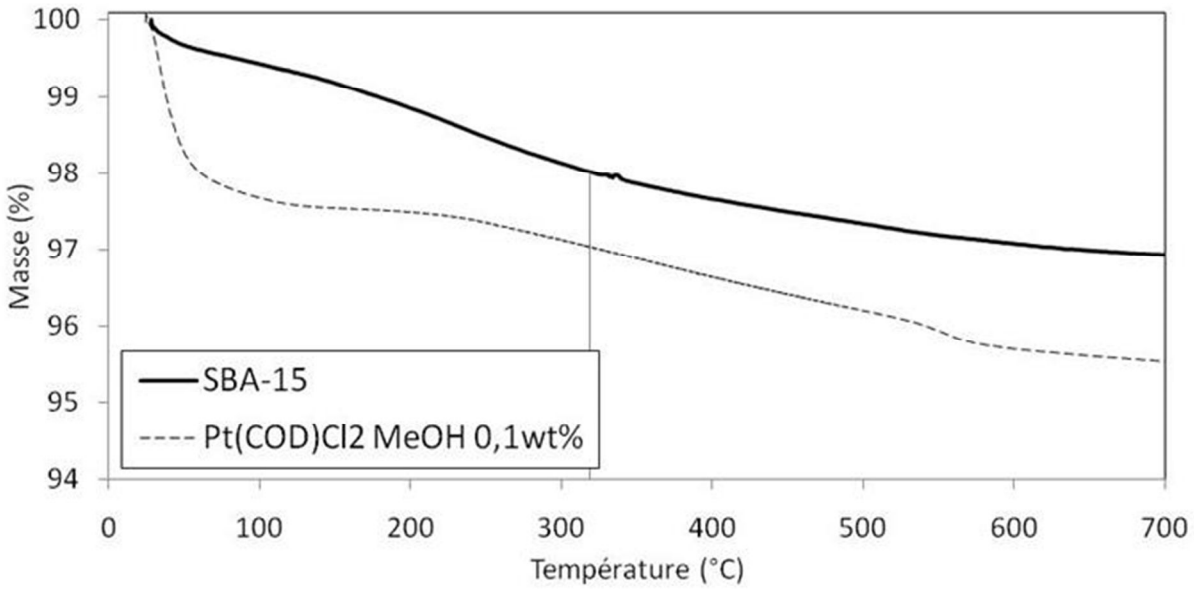


Figure A.22 : Courbe ATG sous air de la silice mésoporeuse SBA-15 et du catalyseur Pt/SBA-15 préparé à partir de $Pt(COD)Cl_2$. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur $Pt(COD)Cl_2$ seul (cf. chapitre 2).

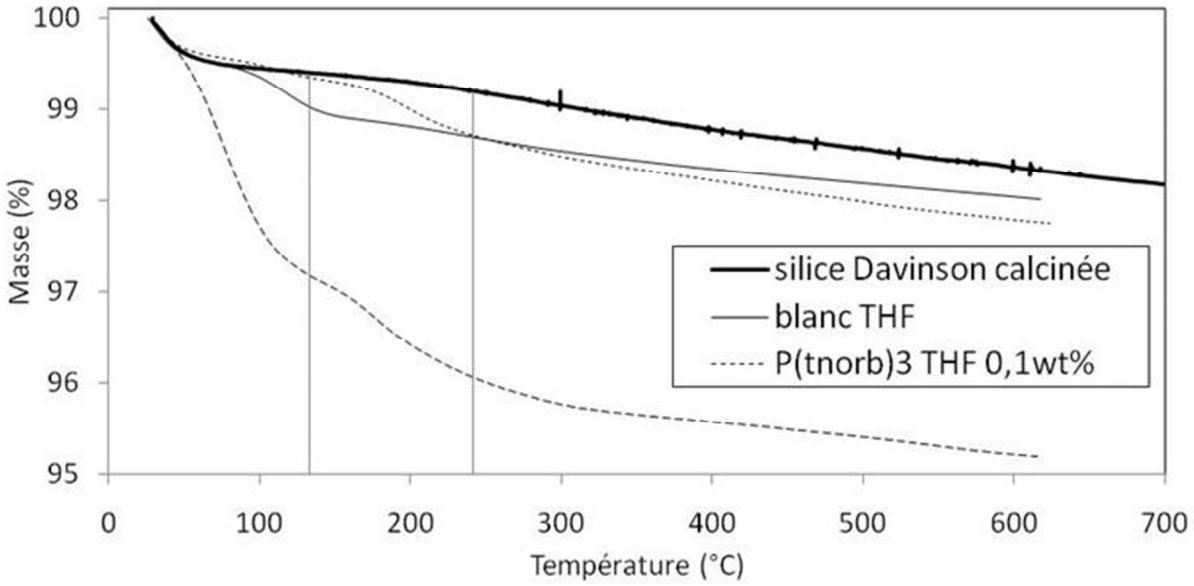


Figure A.23 : Courbe ATG sous air de la silice Davison calcinée et des catalyseurs Pt/silice Davison préparés à partir de $Pt(norb)_3$. Les traits verticaux représentent les pertes de masses du précurseur $Pt(norb)_3$ seul (cf. chapitre 2).

3.2.3. *Spectres IR sous air en montée en température*

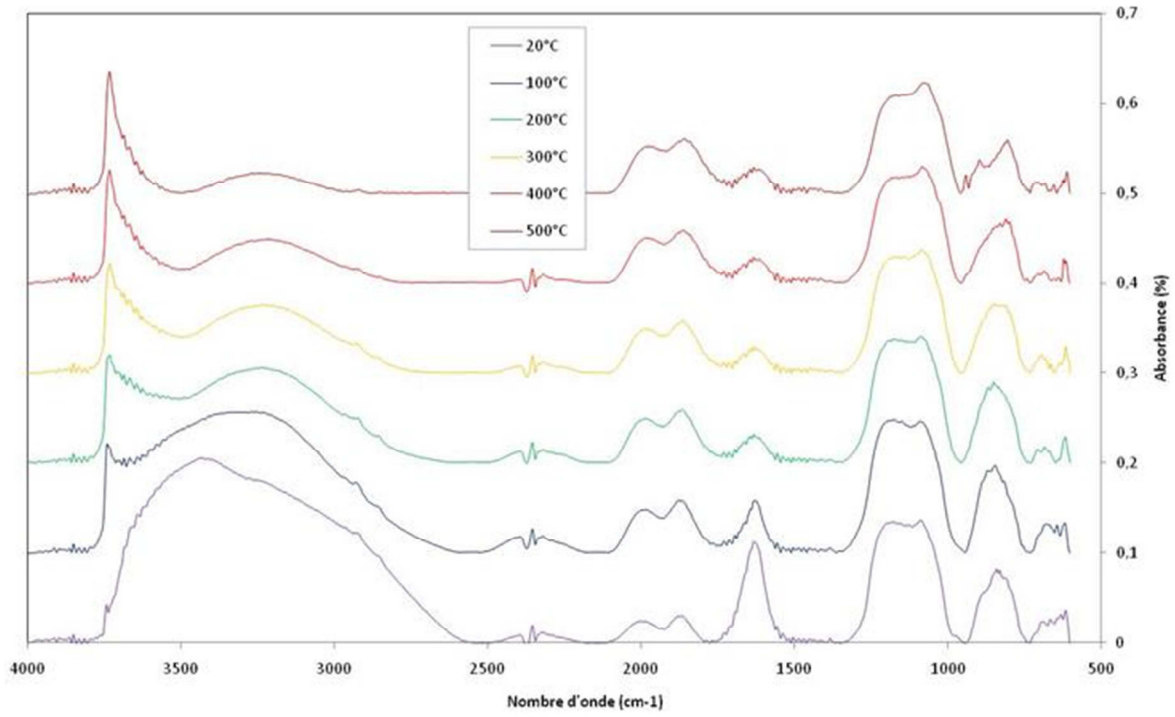


Figure A. 24 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 0,1 wt% non calciné.

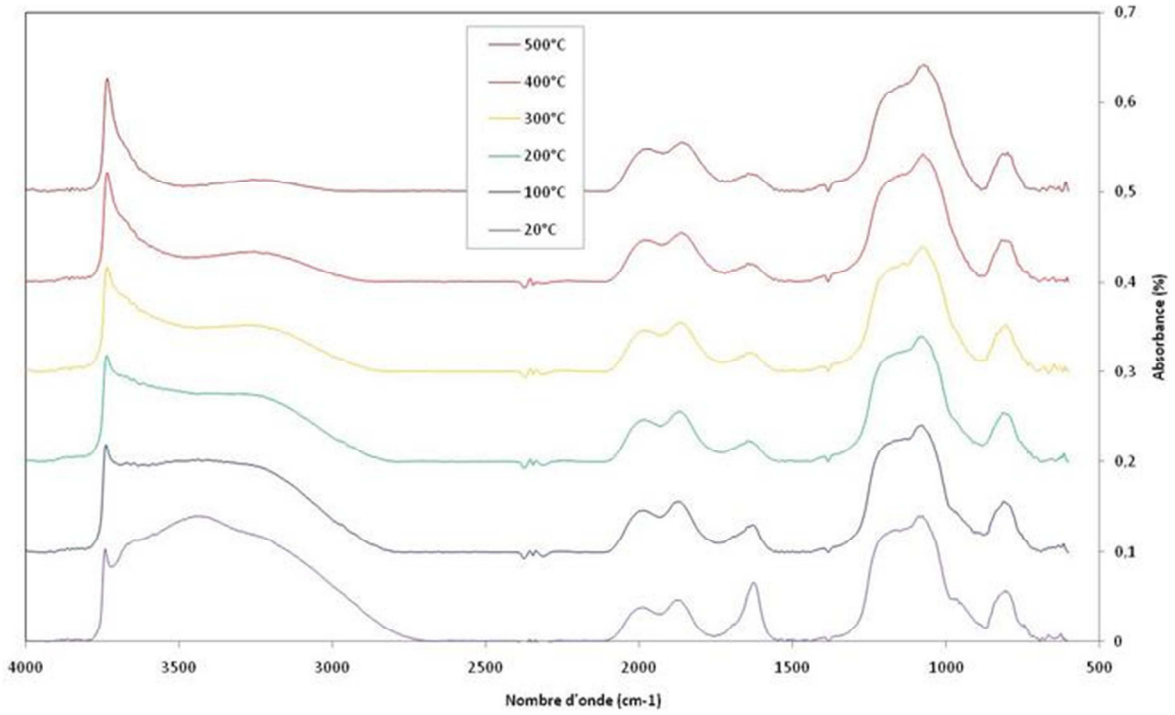


Figure A.25 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 eau 1 wt% non calciné.

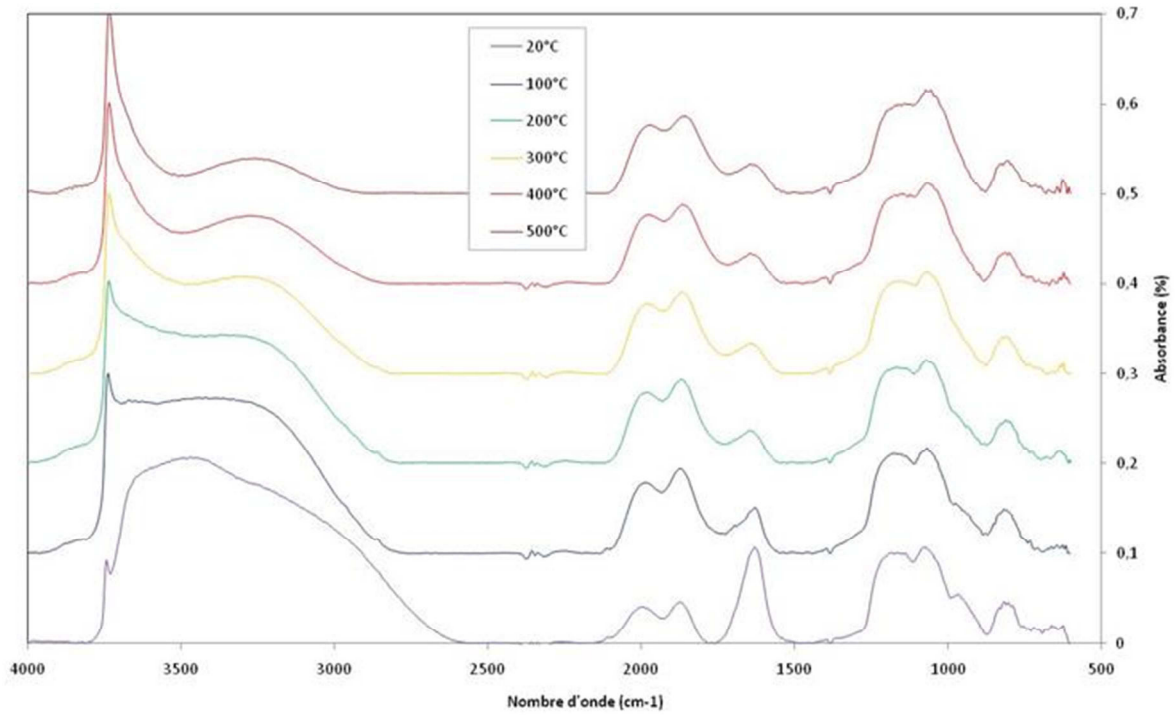


Figure A.26 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 MeOH 0,1 wt% non calciné.

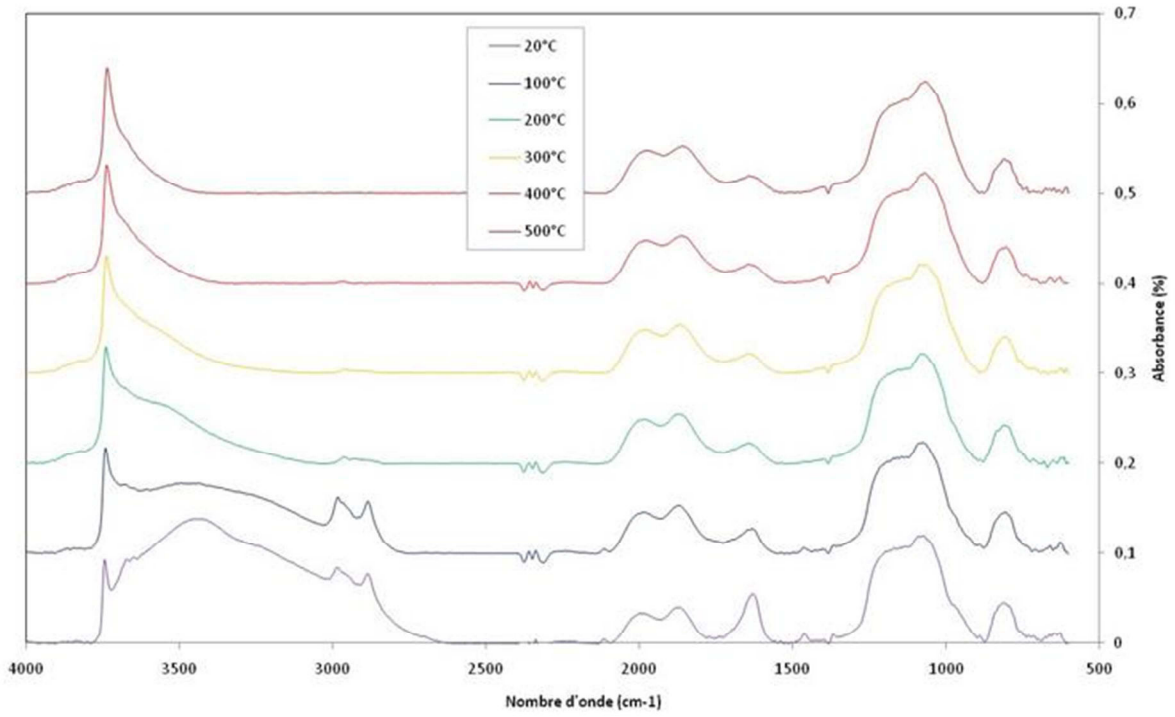


Figure A.27 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de Pt/silice Davison avec H_2PtCl_6 THF 0,1 wt% non calciné.

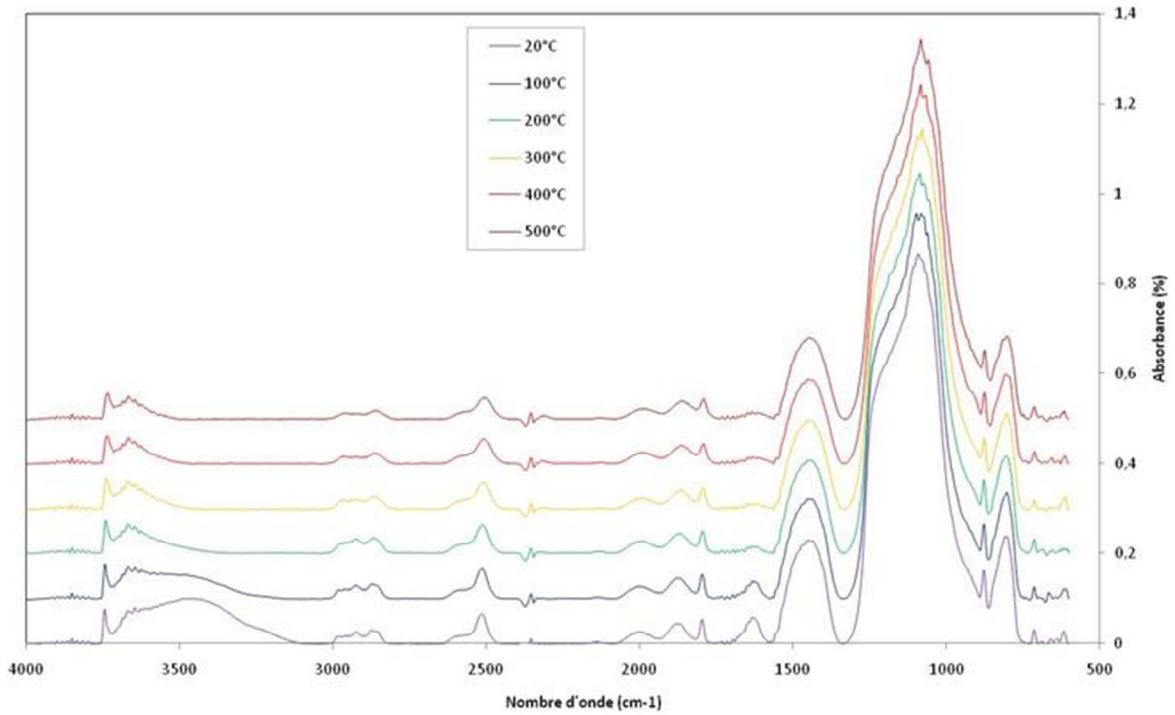


Figure A.28 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de Pt/diatomite avec H_2PtCl_6 THF 1 wt% non calciné.

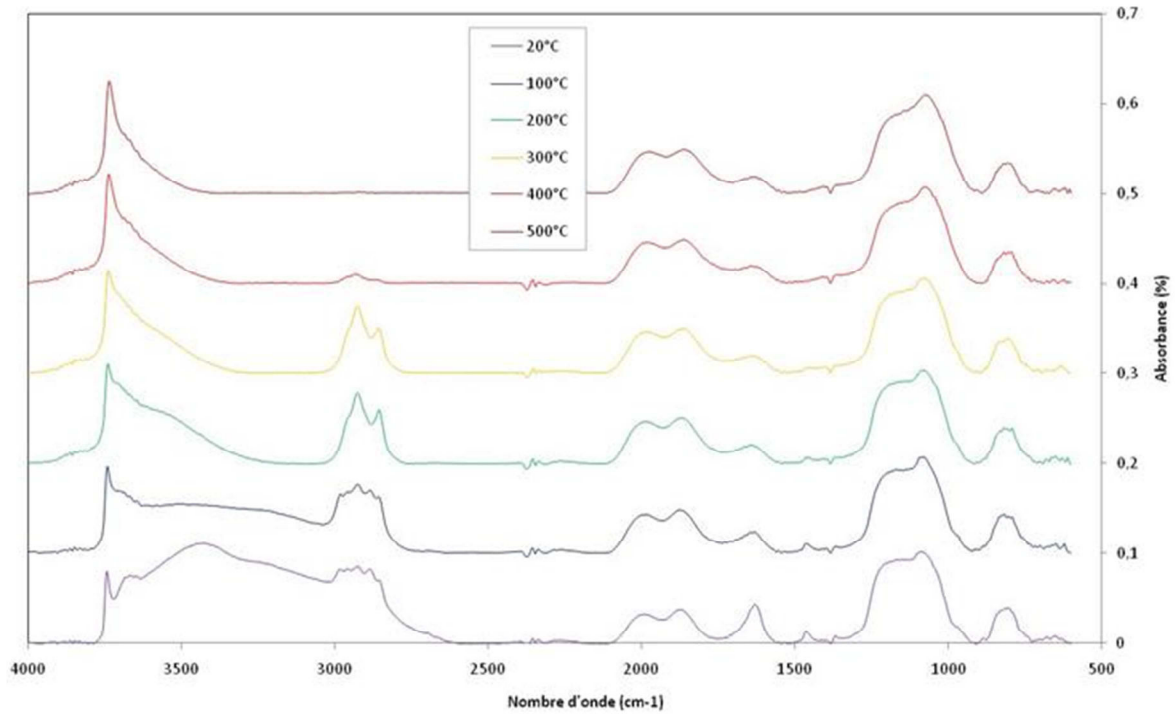


Figure A.29 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de Pt/silice Davison avec $Pt(COD)Cl_2$ THF 0,1 wt% non calciné.

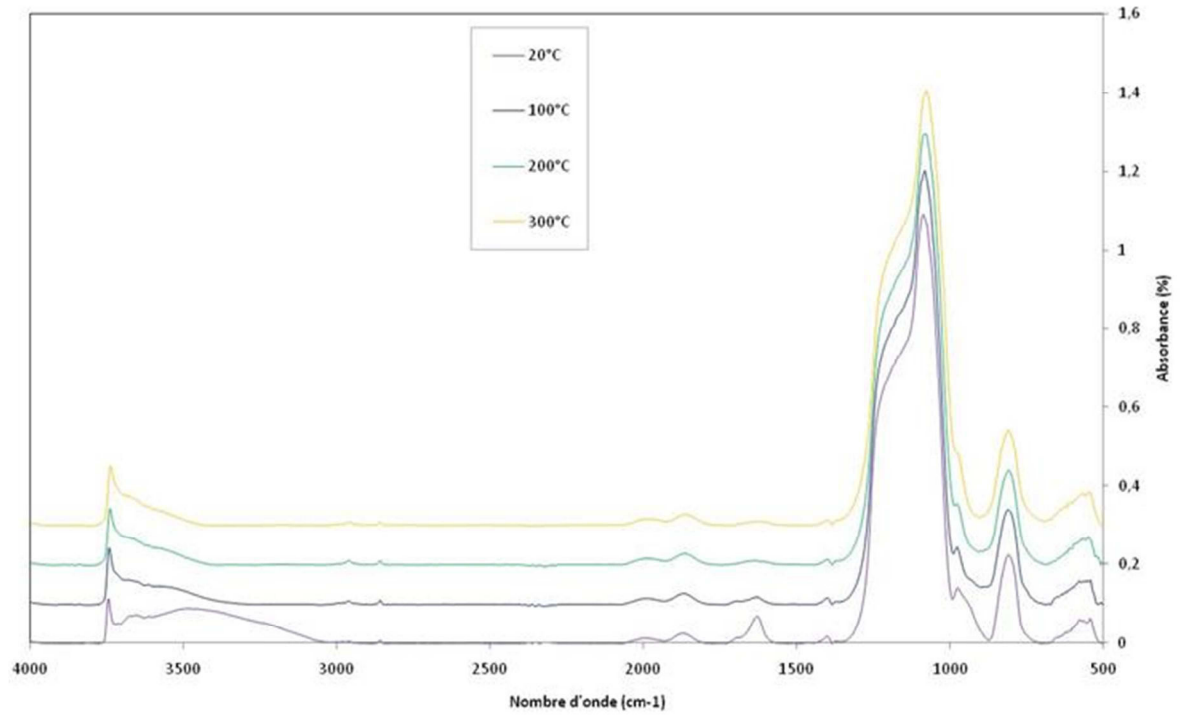


Figure A.30 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de Pt/SBA-15 avec $Pt(COD)Cl_2$ MeOH 0,1 wt% non calciné.

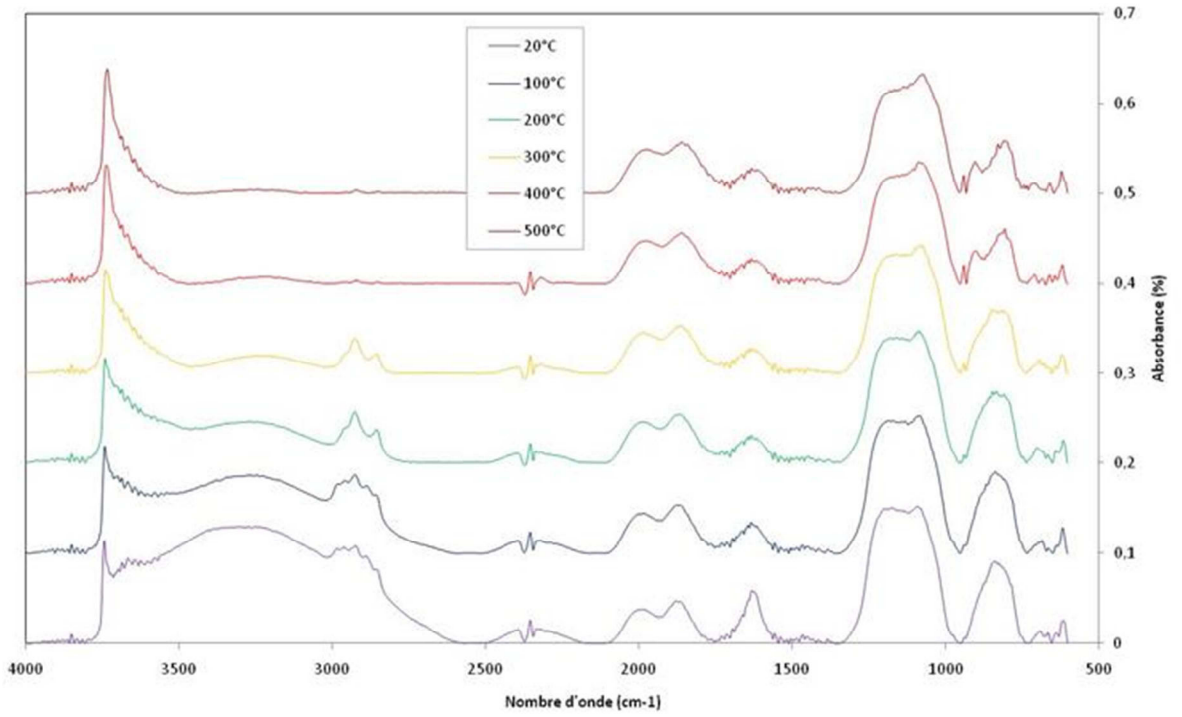


Figure A.31 : Spectres IR mesurés sous air jusqu'à 500°C (5°C/min) de Pt/silice Davison avec $Pt(norb)_3$ THF 0,1 wt% non calciné.

4. Bibliographie

[1] J.-L. Daudon, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 1 260 (2001) 1-21

[2] B. Imelik, J.C. Védrine, « Les techniques physiques d'étude des catalyseurs », Editions Technip, 1988

[3] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 1 050 (2003) 1-24

[4] J. Charpin, B. Rasneur, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 1 045 (***) 1-20

[5] J. Charpin, B. Rasneur, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 1 050 (1999) 1-19

[6] L.-M. Sun, F. Meunier, Dossier Techniques de l'Ingénieur J 2 730 (2003) 1-16

[7] B. Humbert, J.-Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot, C. Carteret, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 2 850 (2012) 1-28

[8] M. Dalibart, L. Servant, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 2 845 (2000) 1-26

[9] N. Broll, Dossier Techniques de l'Ingénieur PE 1 080 (1996) 1-17

[10] G. Roblin, Dossier Techniques de l'Ingénieur R 6 710 (1998) 1-13

[11] F. Louchet, J.-L. Verger-Gaugry, J. Thibault-Desseaux, P. Guyot, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 875 (1988) 1-19

[12] N. Platzer, L. Dallery, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 2 880 (2006) 1-24

[13] T.M. Duc, Dossier Techniques de l'Ingénieur P 2 625 (1998) 1-31

Anaïs GARNIER

Platine sur silice – Exemples réussis de synthèse par voie organométallique pour la catalyse hétérogène. Validation par l'adsorption et la réactivité du CO.

Résumé

Chimie organométallique résonne avec catalyse homogène, et chimie des surfaces avec catalyse hétérogène. Mais la frontière établie entre ces deux domaines est en réalité très mince. Leur rapprochement aboutit dans les années 1990 au développement d'une nouvelle science : la chimie organométallique de surface, qui souligne leur complémentarité. L'objectif de cette science, dans laquelle s'inscrit ce travail de thèse, est de créer des catalyseurs hétérogènes à partir de composés organométalliques. Notre objectif est d'apporter une contribution à la compréhension de la formation de nanoparticules de platine - métal incontournable en catalyse hétérogène - sur des supports de silice amorphe, et ce grâce à la chimie organométallique. Au cours de ce travail, une palette de catalyseurs Pt/SiO_2 a été préparée à partir de trois précurseurs de platine : le composé classique $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ et deux composés organométalliques $Pt^{II}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})Cl_2$ et $Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3$, et de trois supports : une silice commerciale (Davison), une silice mésoporeuse SBA-15 synthétisée au laboratoire et une silice naturelle, la diatomite. De plus, l'étude du catalyseur de référence au platine « EuroPt-1 » a permis de développer une méthodologie de suivi operando par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier par Réflexion Diffuse (DRIFTS) de l'adsorption du monoxyde de carbone (CO) sur les différents sites d'une nanoparticule de platine. En conclusion, les catalyseurs préparés à partir de $Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3$ s'avèrent être plus actifs qu'EuroPt-1 pour la réaction d'oxydation du CO, ce qui démontre le potentiel d'utilisation des composés organométalliques dans le domaine de la catalyse hétérogène.

Mots-clés : précurseurs organométalliques de platine, nanoparticules de platine, supports siliciques, EuroPt-1, spectroscopie IR operando, déconvolution IR, désommation IR, modes d'adsorption du CO, modélisation de nanoparticules et d'adsorption du CO, oxydation du CO.

Abstract

Organometallic chemistry resonates with homogeneous catalysis, and surface chemistry with heterogeneous catalysis. But the frontier between these two fields is very thin. In the 90's, these fields approached each other and led to the development of a new science: organometallic surface chemistry, which underlines their complementarity. The goal of this science, with which this work is associated, is to create heterogeneous catalysts from organometallic compounds. Our goal is to contribute to the understanding of platinum nanoparticle formation - platinum being an important metal in heterogeneous catalysis - onto amorphous silica supports, thanks to organometallic chemistry. During this work, various Pt/SiO_2 catalysts were prepared from three platinum precursors: the classical one, $H_2Pt^{IV}Cl_6.xH_2O$ and two organometallic compounds $Pt^{II}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})Cl_2$ et $Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3$, and involved three supports: a commercial silica (Davison), a mesoporous silica SBA-15 synthesized in the laboratory, and a natural silica, the diatomite. Moreover, the study of the standard platinum reference catalyst "EuroPt-1" lead to the development of a methodology of operando Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) of carbon monoxide (CO) adsorption on the different sites of a platinum nanoparticle. Catalysts prepared from $Pt^0(\eta^2\text{-}C_7H_{10})_3$ are more active than EuroPt-1 for the CO oxidation reaction, and this work shows the potential of organometallic precursors in the domain of heterogeneous catalysis.

Key-words: organometallic platinum precursors, platinum nanoparticles, silica supports, EuroPt-1, operando IR spectroscopy, IR de-convolution, IR fitting, CO adsorption modes, modelization of nanoparticles and CO adsorption, CO oxidation.