



HAL
open science

Influence de l'atmosphère réactive sur la stabilité structurale de catalyseurs Pt1 supporté et performances associées en oxydation de CO et photogénération d'hydrogène

Caroline Dessal

► **To cite this version:**

Caroline Dessal. Influence de l'atmosphère réactive sur la stabilité structurale de catalyseurs Pt1 supporté et performances associées en oxydation de CO et photogénération d'hydrogène. Catalyse. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1305 . tel-02314261

HAL Id: tel-02314261

<https://theses.hal.science/tel-02314261v1>

Submitted on 12 Oct 2019

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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSE1305

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

**Ecole Doctorale n°206
(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon)**

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : Catalyse

Soutenue publiquement le 14/12/2018, par :
Caroline DESSAL

Influence de l'atmosphère réactive sur la stabilité structurale de catalyseurs Pt₁ supporté et performances associées en oxydation de CO et photogénération d'hydrogène

Devant le jury composé de :

BRIOUDE, Arnaud	Professeur / LMI (Lyon)	Président
EPRON, Florence CARRIER, Xavier	Directrice de Recherche CNRS / IC2MP (Poitiers) Professeur / LRS (Paris)	Rapporteuse Rapporteur
GIORGIO, Suzanne	Professeure / CINaM (Marseille)	Examinatrice
PICCOLO, Laurent ROUSSET, Jean-Luc	Chargé de Recherche CNRS / IRCELYON Directeur de Recherche CNRS / IRCELYON	Directeur de thèse Co-directeur de thèse
CHIZALLET, Céline	Ingénieure de Recherche / IFPEN (Solaize)	Invitée

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I. État de l'art

1. Généralités	3
1.1. Qu'est-ce-que la catalyse ?.....	3
1.2. Adsorption des espèces gazeuses	4
2. Les single-atom catalysts (SACs).....	4
2.1. Généralités	5
2.1.1. Définition des SACs.....	5
2.1.2. Quelques exemples de SACs performants en catalyse	9
2.1.3. Intérêts des SACs.....	12
2.1.4. Interactions métal-support	13
2.1.5. Stratégies pour augmenter la stabilité des métaux ultradispersés.....	16
2.2. Méthodes de préparation des SACs	17
2.2.1. Méthodes physico-chimiques.....	17
2.2.2. Méthodes chimiques.....	18
2.2.2.1. Précipitation	18
a. Coprécipitation	18
b. Dépôt-précipitation.....	19
c. Sol-gel	19
2.2.2.2. Imprégnation/Adsorption	20
a. Imprégnations.....	20
b. Strong Electrostatique Adsorption (SEA).....	21
2.2.2.3. Autres	21
a. Lixiviation.....	21
b. Photodépôt.....	22
2.3. Caractérisation des SACs	24
2.3.1. Microscopie électronique en transmission	24
2.3.2. Spectroscopies de photons	25
2.3.3. Calculs DFT.....	26

2.4.	Stabilité des SACs sous atmosphères réactives.....	27
3.	Le platine : de l'agrégat à l'atome isolé.....	28
3.1.	Le platine en catalyse	28
3.2.	Le platine nanométrique.....	30
3.3.	Le platine atomique.....	33
3.3.1.	Dans la littérature.....	33
3.3.2.	Exemples d'utilisations bénéfiques du Pt ₁ en catalyse	34
3.3.3.	Cas particulier du système Pt ₁ /Al ₂ O ₃	35
4.	L'oxydation du monoxyde de carbone.....	37
4.1.	Généralités	37
4.1.1.	La réaction et ses applications	37
4.1.2.	Les catalyseurs usuels en oxydation du CO.....	37
4.1.3.	Cinétique de la réaction	39
4.2.	Le platine en oxydation de CO : mécanismes réactionnels.....	40
5.	Photogénération catalytique d'hydrogène	43
5.1.	Généralités	43
5.2.	Les mécanismes photocatalytiques de production d'hydrogène	44
5.3.	Le photocatalyseur	45
5.3.1.	Les polymorphes du TiO ₂	45
5.3.2.	Influence du TiO ₂ sur l'activité photocatalytique	47
5.3.3.	Le platine comme co-catalyseur.....	47
5.4.	Photocatalyseurs à base d'atomes de platine isolés.....	48
6.	Motivations de la thèse	49
6.1.	Contexte et objectifs	49
6.2.	Stratégie	51
6.3.	Plan de thèse	51

Chapitre II. Techniques expérimentales

1.	Produits commerciaux utilisés	53
2.	Préparation des catalyseurs	53
2.1.	Synthèse des supports TiO ₂ à morphologies contrôlées.....	54
2.2.	Dépôt du platine.....	55

Table des matières

2.2.1.	Imprégnation humide (WI).....	55
2.2.2.	Imprégnation à humidité naissante (IWI).....	55
2.2.3.	Adsorption à fortes interactions électrostatiques (SEA).....	56
2.3.	Traitements thermiques.....	58
3.	Techniques de caractérisation	58
3.1.	Analyse élémentaire.....	58
3.2.	Mesures de la surface spécifique et de la porosité.....	59
3.3.	Analyse thermique suivie par spectrométrie de masse (ATG-ATD-SM).....	59
3.4.	Microscopie électronique en transmission	60
3.4.1.	Préparation des grilles.....	60
3.4.2.	En mode balayage (STEM, E-STEM).....	62
3.5.	Spectroscopie Raman	63
3.6.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse (DRIFTS).....	64
3.6.1.	Généralités	64
3.6.2.	Appareillage et mise en œuvre	66
3.7.	Spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS)	67
3.7.1.	Principe.....	67
3.7.2.	Appareillage et mise en œuvre.....	68
3.7.3.	Traitement des données.....	70
3.8.	Calculs DFT.....	71
4.	Tests catalytiques	72
4.1.	Oxydation du CO.....	72
4.1.1.	Bâti de test catalytique.....	72
4.1.2.	Protocole d'un test catalytique	75
4.1.3.	Analyse des données et exploitation des résultats	76
4.2.	Déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase gaz pour la production d'hydrogène	77
4.2.1.	Montage et conditions expérimentales	77
4.2.2.	Protocole d'un test catalytique	78
4.3.	Déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase liquide pour la production d'hydrogène	79
4.3.1.	Montage et conditions expérimentales	79
4.3.2.	Protocole d'un test catalytique	80
4.4.	Analyse des données	80

Chapitre III. Préparation des catalyseurs Pt₁/γ-Al₂O₃ et performances en oxydation de CO associées

1. Introduction.....	82
2. Méthodes de préparation	83
2.1. Comparaison des méthodes et précurseurs utilisés	83
2.1.1. Influence de la méthode de préparation et de la charge sur la dispersion	84
2.1.2. Influence de la nature du précurseur utilisé en IWI.....	87
2.2. Influence de la nature du traitement thermique	89
2.2.1. Influence de la température de calcination	89
2.2.2. Traitement thermique réducteur.....	94
2.2.3. Impact du CO sur la dispersion du platine	96
2.3. Stabilité dans le temps des SACs stockés	97
3. L'oxydation du CO	99
3.1. Conditions opératoires.....	99
3.2. Systèmes étudiés.....	102
3.3. Performances en oxydation de CO.....	103
3.3.1. Validations cinétiques des conditions opératoires	103
3.3.2. Influence de la dispersion.....	105
3.3.3. Cinétique	112
3.4. Le phénomène d'hystérésis.....	116
4. Conclusions.....	118

Chapitre IV. Formation et stabilité des catalyseurs Pt₁/γ-Al₂O₃ sous environnements réactifs

1. Introduction.....	119
2. Formation du SAC et stabilité sous gaz purs	119
2.1. Formation du SAC sous O ₂ et évolution sous H ₂ et CO : suivi par XAS <i>in situ</i>	119
2.1.1. Sous oxygène	119
2.1.2. Sous hydrogène	123
2.1.3. Sous CO.....	126
2.2. Évolution du SAC sous oxygène et hydrogène : suivi par E-STEM.....	128
2.2.1. Sous oxygène.....	128

Table des matières

2.2.2.	Sous hydrogène	130
2.3.	Evolution du SAC sous oxygène et hydrogène : modélisation DFT	132
2.3.1.	Sous oxygène	132
2.3.2.	Sous hydrogène	133
2.3.3.	Stabilisation vs. agrégation.....	135
3.	Stabilité du SAC en oxydation de CO.....	136
3.1.	Conditions et techniques de caractérisation utilisées	137
3.2.	Evolution du SAC suivie par XAS et DRIFTS <i>operando</i>	138
4.	Conclusions.....	154

Chapitre V. Catalyseurs Pt/TiO₂ pour la photogénération d'hydrogène

1.	Introduction.....	156
2.	Préparation et caractérisation structurale des catalyseurs	157
2.1.	Imprégnation du platine sur TiO ₂	157
2.2.	Influence du traitement thermique sur la dispersion du platine.....	160
3.	Photogénération d'hydrogène	167
3.1.	Déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz	167
3.1.1.	Détermination des conditions de la réaction.....	167
3.1.2.	Influence de la morphologie de TiO ₂ sur les propriétés photocatalytiques.....	169
3.1.3.	Influence du traitement thermique sur les propriétés photocatalytiques	174
3.2.	Déshydrogénation de l'éthanol en phase liquide	177
3.3.	Discussion : gaz vs liquide.....	179
4.	Conclusions.....	181

Conclusions et perspectives

Références

Annexes

Introduction

L'importance de la catalyse hétérogène dans l'industrie chimique n'est plus à démontrer. D'abord très liée aux applications pétrochimiques, elle a ensuite été employée dans l'élaboration de grands intermédiaires avant que son utilisation soit élargie à la chimie fine et à la chimie de dépollution. La catalyse hétérogène fait souvent intervenir un catalyseur composé d'un support (oxyde, carbone, etc.) sur lequel est déposée une phase métallique catalytiquement active dans une réaction donnée.

Les enjeux environnementaux (économie d'atomes, préservation des réserves naturelles, « chimie verte ») et financiers poussent la recherche vers l'utilisation de quantités de métal minimales, et donc de particules métalliques de plus en plus petites. Cette division de la matière, en adéquation avec les enjeux cités ci-dessus, a notamment permis la découverte de nouvelles propriétés catalytiques. Les catalyseurs que nous appelons *ultradispersés* représentent un type de catalyseurs où la dispersion du métal est maximale, c'est-à-dire que la majorité des atomes sont accessibles et disponibles aux réactifs gazeux ou liquides pour effectuer la réaction. Dans ces catalyseurs, le métal peut se présenter sous la forme de clusters (particules de taille caractéristique < 2 nm) tridimensionnels ou bidimensionnels (appelés aussi *rafts*), de multimères (clusters contenant uniquement quelques atomes) ou encore, dans le cas où la dispersion maximale est atteinte, sous la forme d'atomes isolés.

Le développement de la microscopie électronique durant ces vingt dernières années a entraîné un intérêt croissant pour les *single-atoms catalysts* (SACs), ou « catalyseurs à base d'atomes isolés », une nouvelle classe de catalyseurs faisant actuellement l'objet d'un engouement mondial. Par définition, les SACs sont composés uniquement d'atomes métalliques isolés dispersés à la surface d'un support. Descendre à une échelle subnanométrique induit un changement dans les propriétés électroniques des métaux, ce qui laisse présager des performances catalytiques différentes. Cependant, la synthèse et la caractérisation de ce genre de catalyseurs représentent un véritable défi. Les métaux ultradispersés, pour augmenter leur stabilité, auront tendance à s'agglomérer, et leur petite taille, souvent obtenue grâce à l'utilisation de faibles charges métalliques, nécessite l'utilisation de techniques de caractérisation sensibles et adaptées.

C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente étude. Notre premier objectif était de déterminer l'influence de l'ultradispersion métallique sur l'activité catalytique pour deux systèmes-prototypes. Nous avons ainsi considéré deux types de catalyseurs, Pt/ γ -Al₂O₃ et Pt/TiO₂, dans deux réactions respectives, l'oxydation du CO (COOX) et la déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol. Le premier système a été le plus étudié. Après avoir comparé plusieurs méthodes de préparation de Pt/ γ -Al₂O₃, caractérisé les catalyseurs au moyen de microscopie électronique à balayage en transmission (STEM), et étudié les performances catalytiques en COOX des atomes isolés Pt₁ et des

clusters Pt_n , l'évolution du platine supporté au cours de différents traitements thermiques et COOX a été examinée. Des suivis par spectroscopie d'absorption X (XAS) *operando* en rayonnement synchrotron, spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse (DRIFTS) *operando* et STEM environnementale (E-STEM) ont été réalisés afin de déterminer les influences mutuelles de la structure du catalyseur et de la réaction. Enfin, par l'étude d'un second système, nous avons souhaité étendre la portée des résultats obtenus sur le premier, notamment en termes de préparation et de stabilité.

Le premier chapitre de ce manuscrit dresse l'état des connaissances actuelles concernant les SACs, leur préparation et leur stabilité, avant de se concentrer sur le platine atomique et sa réactivité en COOX et photogénération d'hydrogène.

Le deuxième chapitre fait état des protocoles de préparation mis en œuvre pour la préparation des catalyseurs ainsi que pour l'évaluation de leurs performances catalytiques. Les diverses techniques d'analyse utilisées sont également exposées.

Le troisième chapitre traite de la préparation des SACs $Pt_1/\gamma-Al_2O_3$ et de leurs performances en oxydation du CO. L'influence de différentes méthodes de préparation et de différents traitements thermiques sur la dispersion du platine sera étudiée. Les performances catalytiques des atomes isolés et des clusters en COOX seront également présentées et comparées. Enfin, la cause du phénomène d'hystérésis inhérent à la réaction sera déterminée.

Le quatrième chapitre concerne également le système $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Dans un premier temps, la stabilité des atomes et des clusters est étudiée sous différents gaz purs (O_2 , H_2 et CO), au moyen de XAS *in situ* et d'E-STEM. Des calculs théoriques (DFT) rationalisent les résultats expérimentaux obtenus et permet de préciser la nature du SAC. Dans un second temps, le suivi des catalyseurs par XAS et DRIFTS *operando* au cours de plusieurs cycles COOX est présenté. La mise en parallèle des données collectées, en plus de mettre en évidence une certaine instabilité du platine atomique dans les conditions de réaction, nous permet de décrire précisément son évolution au cours des différentes étapes.

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats obtenus dans l'étude de SACs Pt/TiO_2 en déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol. Les performances catalytiques des systèmes Pt/TiO_2 (avec différentes morphologies de TiO_2 et tailles des entités de platine) ont été évaluées dans la réaction, aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide. Ce travail fait apparaître des tendances communes (gaz vs liquide, Pt/TiO_2 vs Pt/Al_2O_3) concernant le lien entre ultradispersion métallique et performances catalytiques.

Chapitre I

État de l'art

Ce chapitre a pour objectif de situer les différents aspects de notre étude dans un contexte général et de présenter les éléments qui ont accompagnés et guidés le travail exposé dans les chapitres suivants. À la fin, une description des objectifs de la thèse, de la démarche suivie ainsi que de la structure du manuscrit sera proposée.

1. Généralités

1.1. Qu'est-ce-que la catalyse ?

Un catalyseur est un composé permettant d'abaisser la barrière d'activation d'une réaction chimique, ce qui augmente ainsi notablement sa vitesse, sans être lui-même transformé de manière définitive (Figure 1).^{1,2} De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à sa faculté de former avec au moins un des réactifs un intermédiaire réactionnel correspondant à un chemin réactionnel différent mais surtout plus rapide que la réaction non catalysée. La catalyse peut être homogène ou hétérogène. Dans le cas d'une catalyse homogène, le catalyseur et le milieu réactionnel ne forment qu'une seule phase et le catalyseur réagit avec une autre espèce avant d'être reformé (ainsi il n'est pas consommé). En catalyse hétérogène, les constituants se présentent sous plusieurs phases et le plus souvent le catalyseur est sous forme solide alors que les réactifs sont sous forme liquide ou gazeuse. L'étape d'adsorption chimique, ou chimisorption, de réactifs à la surface du catalyseur est donc une étape indispensable.

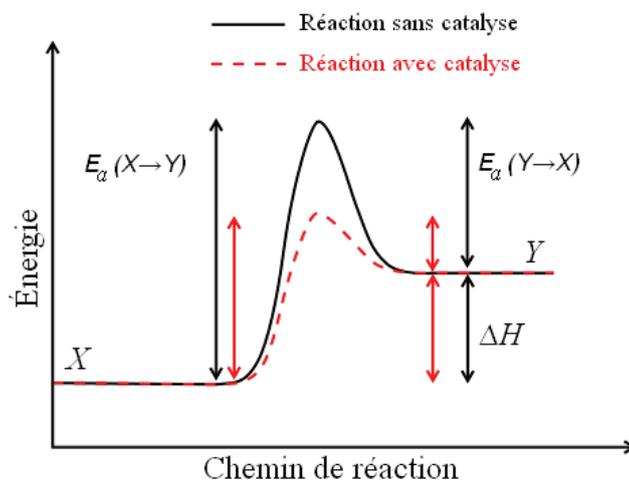


Figure 1. Illustration de la diminution de l'énergie d'activation (E_a) d'une réaction en présence d'un catalyseur (enthalpie ΔH).^{1,2}

Le développement de l'industrie chimique est étroitement lié à celui de la catalyse industrielle, avec à ce jour plus de 90 % des composés chimiques produits par voie catalytique. Dans un article de 2011, Armor¹ présente les forces motrices à l'origine des avancées en catalyse industrielle :

- La volonté de disposer de sources inépuisables et facilement accessibles de réactifs, de carburants ;
- L'intérêt économique que présente le développement de nouveaux produits ;

- La mise en place de normes environnementales de plus en plus sévères ;
- La substitution des sources carbonées fossiles par des ressources renouvelables (biomasse) ;
- Les nouvelles approches : électrocatalyse, photocatalyse, etc.

1.2. Adsorption des espèces gazeuses

La compréhension des mécanismes survenant lors de réactions catalytiques hétérogènes passe par l'étude du comportement des espèces réactives à la surface du catalyseur. En effet, le mode d'adsorption des espèces (moléculaire, dissociative), le type de sites d'adsorption (marche, terrasse, coin, décrochement, arête, site interstitiel, cf. Figure 2) et les conditions opératoires (température, pressions partielles) sont autant de facteurs fondamentaux en catalyse. Leur connaissance permet d'établir des mécanismes réactionnels. Un réactif gazeux va-t-il s'adsorber avant de réagir avec un autre réactif ou bien va-t-il réagir sous forme gazeuse ? Existe-il des réactions parallèles non désirables ? Des réactions consécutives ? Le mécanisme est-il cyclique ? Ce sont là autant de questions qu'il faut se poser afin de comprendre le fonctionnement d'un mécanisme réactionnel catalytique.

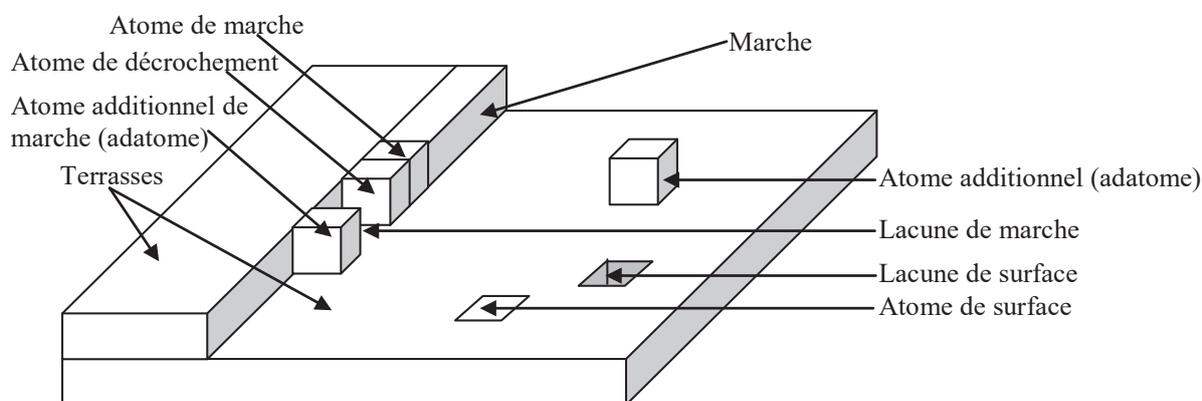


Figure 2. Schématisation des différents sites d'adsorption sur une surface.

2. Les single-atom catalysts (SACs)

Les *single-atom catalysts*, encore appelés catalyseurs à base d'atomes isolés ou SACs, désignent les catalyseurs dont la phase métallique active est uniquement composée d'atomes isolés supportés. Le caractère atomique du métal est déterminé systématiquement par microscopie en mode STEM

(entités < 0,3 nm). Quand un catalyseur n'est pas un SAC, celui-ci est composé de multimères, de clusters et/ou de nanoparticules. Les multimères sont de petits clusters composés de seulement quelques atomes. Les clusters sont de petits agrégats d'atomes métalliques inférieurs à 2 nm. Au-delà de cette taille, les agrégats sont appelés nanoparticules.

2.1. Généralités

2.1.1. Définition des SACs

En catalyse hétérogène, la première problématique a toujours été de diviser la matière afin d'augmenter la surface disponible. Ainsi, dans l'objectif d'augmenter le rapport *surface/volume*, les nanoparticules ont été très largement étudiées depuis les années 1960.² De nombreuses recherches ont permis de découvrir qu'à l'échelle nanométrique, les métaux présentaient des propriétés (électroniques, d'adsorption, catalytiques) différentes par rapport au métal massif (*bulk*). Par extrapolation, et grâce aux progrès réalisés en préparation et techniques de caractérisation, le rapport *surface/volume* a été augmenté jusqu'à atteindre la morphologie 0D : les *single-atom catalysts* (Figure 3).³ Comme pour les nanoparticules quelques dizaines d'années auparavant, les atomes isolés laissent présager la découverte de nouvelles propriétés et applications en catalyse.

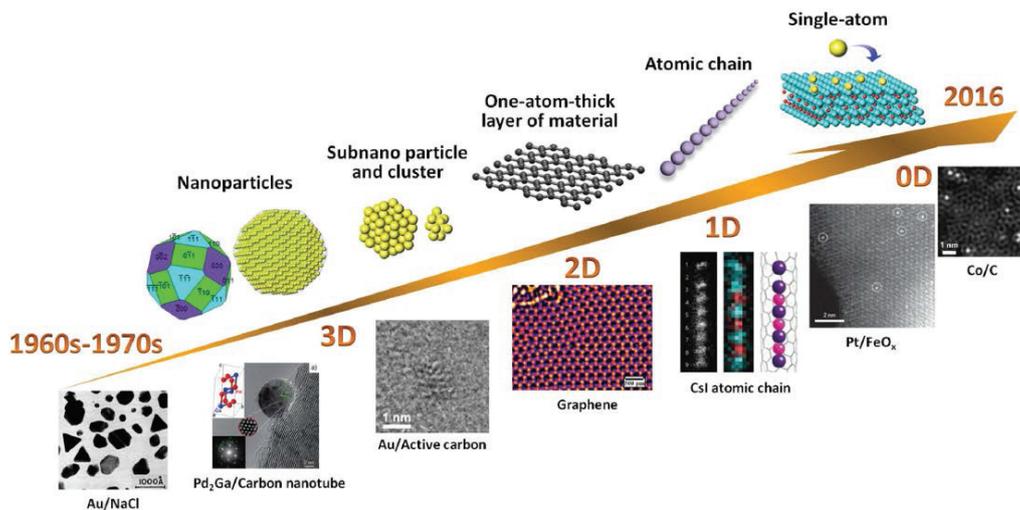


Figure 3. Schéma des progrès dans la division de la matière.³

L'étude des catalyseurs à base d'atomes isolés a pris de l'ampleur dans les années 90, avec les progrès et l'accessibilité de la microscopie électronique, et notamment du mode *High-Angle Annular Dark-*

Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM) et des corrections d'aberration sphérique, permettant une meilleure visualisation de ces atomes. Cependant, avant cela, il est très probable que de nombreuses équipes de recherche aient travaillé sur des catalyseurs composés en partie d'atomes isolés sans le savoir.

Le terme de *single-atom catalysts*, et plus généralement de *single-atom catalysis*, a été pour la première fois cité par Bennett *et al.* en 2007 via l'étude modèle de complexes organométalliques de rhodium adsorbés sur un support.⁴ Cependant, ces complexes organométalliques étaient déjà à la base de la *single-site catalysis* (SSC),⁵⁻⁷ une cousine de la *single-atom catalysis* (SAC). Bien que les atomes métalliques soient isolés dans les deux cas, la SSC est caractérisée par la présence de ligands autour de ces atomes. Ces ligands sont généralement essentiels à la stabilité et la réactivité du catalyseur : le métal fait donc partie d'un site actif isolé composé d'un atome entouré de ligands.

C'est en 2011 que l'équipe de Zhang publie l'article qui deviendra la référence de cette « nouvelle » catalyse, au croisement entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.⁸ Ces travaux portent sur le système Pt_1/FeO_x utilisé en oxydation de CO. Avec de très faibles charges (0,17 %m de platine), ils arrivent à préparer un catalyseur composé uniquement d'atomes isolés, qu'ils caractérisent par HAADF-STEM (Figure 4), spectroscopie d'adsorption des rayons X (XAS) et par adsorption de CO suivie par infrarouge (CO-FTIR). Le catalyseur Pt_1/FeO_x testé en oxydation de CO et en oxydation préférentielle de CO en présence de H_2 (PROX) présente une activité spécifique 2 à 3 fois supérieure à celle de catalyseurs dits « nanométriques » 2,5 %m Pt/FeO_x et 4,4 %m Au/Fe_2O_3 (Tableau 1).⁹

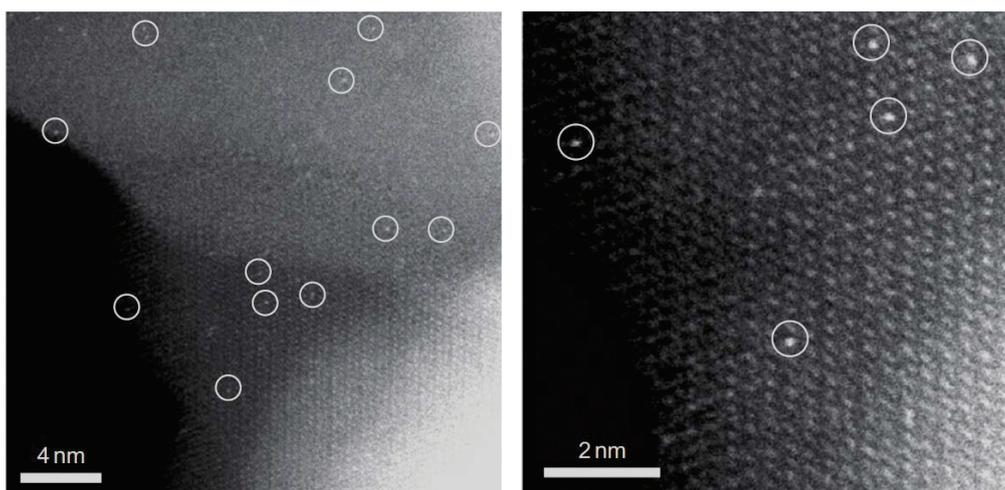


Figure 4. Images HAADF-STEM représentatives du catalyseur 0,17 %m Pt_1/FeO_x . Les cercles indiquent la présence d'un atome de Pt.⁹

Tableau 1. Comparaison des vitesses de réaction et des TOFs pour les catalyseurs 0,17 %m Pt₁/FeO_x (Sample A), 2,5 %m Pt/FeO_x (Sample B) et 4,4 %m Au/Fe₂O₃ testés en oxydation de CO et en PROX.⁹

	Metal loadings (wt%)	Reaction type	Temperature (°C)	Specific rate × 10 ² (mol _{CO} h ⁻¹ g _{metal} ⁻¹)	TOF × 10 ² (s ⁻¹) [†]
Sample A	0.17	CO oxidation	27	43.5	13.6
Sample B	2.5	CO oxidation	27	17.7	8.01
Au/Fe ₂ O ₃ *	4.4	CO oxidation	27	21.7	4.76
Sample A	0.17	PROX	27	67.6	21.2
Sample B	2.5	PROX	27	20.3	9.15
Au/Fe ₂ O ₃ *	4.4	PROX	27	39.3	8.60
Sample A	0.17	PROX	80	99.2	31.1
Sample B	2.5	PROX	80	35.8	16.2
Au/Fe ₂ O ₃ *	4.4	PROX	80	80.3	17.6

*Provided by World Gold Council. †TOFs were calculated based on the metal dispersion. For samples A and B, the metal dispersion was measured by CO chemisorption conducted on a BT215 heat-flux calorimeter and on an Auto Chem II 2920, respectively; for Au/Fe₂O₃, the dispersion was estimated by the metal particle size according to $D = 1/d_{Au}$.

Depuis cette publication de Zhang *et al.*, on observe une augmentation significative du nombre de publications, avec notamment 6 fois plus de publications en 2017 qu'en 2014 (Figure 5).

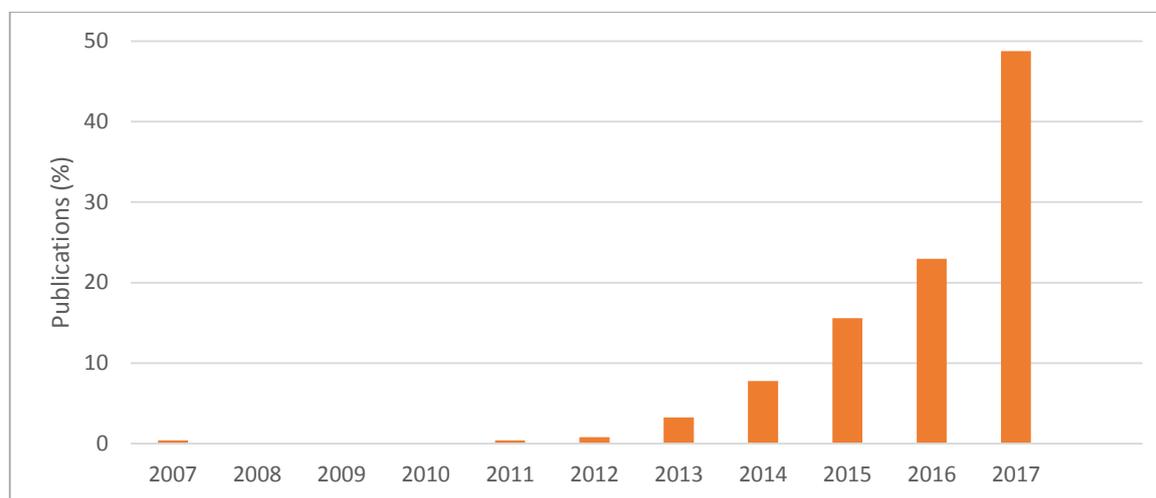


Figure 5. Evolution du nombre de publications en 10 ans. Graphe obtenu dans Web of Science avec les mots clés (Topic) « single-atom catalys* » (nombre total de publications : 244).

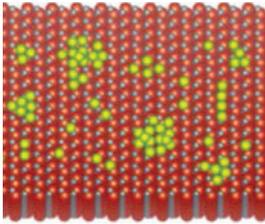
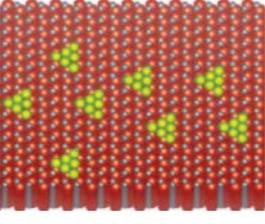
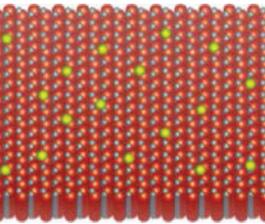
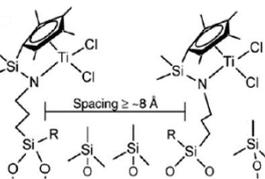
Un *single-atom catalyst* contient, par définition, uniquement des atomes individuels isolés dispersés sur, et/ou coordonnés aux, atomes de surface d'un support approprié. Les SACs, au-delà de maximiser l'efficacité par atome, représentent une nouvelle approche en termes d'activité et/ou de sélectivité dans de nombreuses réactions catalytiques. De par leur structure électronique particulière, les atomes isolés supportés ouvrent de nouvelles perspectives et devraient fournir de précieuses informations favorisant la compréhension de la catalyse.¹⁰

Dans les SACs, tous les atomes de la phase active sont accessibles pour la réaction (dispersion maximale de 100 %). De plus, l'interface métal-support est, par nature, à son maximum.

$$Dispersion (D) = \frac{\text{Nombre d'atomes de surface}}{\text{Nombre total d'atomes}} \times 100$$

Les catalyseurs dont la dispersion approche les 100 % (catalyseurs ultradispersés) peuvent être classés en quatre catégories présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Résumé des différentes classes de catalyseurs avec une dispersion métallique voisine de 100 %. Schémas extraits de la publication de Liu.¹⁰

<p>Mélange de particules subnanométriques</p> <p>Dispersion >80%</p>		<p>La plupart des atomes sont accessibles mais ils ne sont pas forcément isolés. Ils peuvent être présents sous la forme de petits agrégats 3D (clusters) ou 2D (rafts), d'oligomères (quelques atomes) ou d'atomes isolés.</p> <p>Plusieurs types de sites actifs coexistent ici.</p>
<p>Clusters 2D</p> <p>Dispersion 100%</p>		<p>La dispersion est maximale et il existe un seul type de particule (ici raft), mais les atomes ne sont pas isolés.</p> <p>Chaque particule contient le (ou les) même(s) site(s) actif(s).</p>
<p>Single-atom catalysts</p> <p>Dispersion 100%</p>		<p>Les atomes (souvent des ions) sont ancrés sur le support et isolés les uns des autres.</p> <p>Le site actif consiste généralement en l'atome combiné aux atomes voisins du support. Il existe un seul type de site actif, ou en tout cas le nombre des sites actifs est restreint.</p>
<p>Single-site catalysts</p> <p>Dispersion 100%</p>		<p>Les atomes (ions) sont isolés sous la forme de complexes organométalliques ancrés sur le support. La formation de liaisons M-M est impossible du fait de la présence des ligands.</p> <p>Un seul type de site actif est présent pour ces catalyseurs.</p>

En catalyse, le calcul du *Turnover Frequency*, TOF, permet d'appréhender les performances d'un catalyseur dans une réaction donnée. Avec les hypothèses que les conditions expérimentales sont comparables et que les particules considérées sont sphériques, le TOF permet d'accéder à une

évaluation de la performance du métal actif disponible pour la réaction, en considérant sa dispersion. Le TOF se calcul selon l'équation suivante :

$$\frac{N_{\text{converti ou formé}}}{N_{\text{métal}} \times D_{\text{métal}} \times t} = TOF \text{ (en } t^{-1}\text{)}$$

Avec $N_{\text{converti ou formé}}$ le nombre de moles de réactif converti ou de produit formé

$N_{\text{métal}}$ le nombre total de moles de métal (phase active)

$D_{\text{métal}}$ la dispersion du métal (obtenue par méthodes de sorption)

t l'unité de temps

2.1.2. Quelques exemples de SACs performants en catalyse

Dans la littérature, plusieurs catalyseurs à base d'atomes isolés présentant d'excellentes propriétés catalytiques ont été rapportés. Parmi eux, le catalyseur 0,05 %m Au₁/CeO₂ utilisé en oxydation préférentielle du CO en présence de H₂ (CO-PROX) de l'équipe de J. Liu.¹¹ Dans cette étude, il est montré que les atomes d'or isolés sont beaucoup plus actifs que les nanoparticules, avec un TOF jusqu'à 4 fois supérieur par rapport au catalyseur de référence (Tableau 3).

Tableau 3. Résultats de catalyseurs Au/CeO₂ en CO-PROX issus des travaux de l'équipe de J. Liu.¹

Catalyseurs	Activité spécifique à 80 °C (mol _{CO} .h ⁻¹ .g _{métal} ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)
0,05 %m Au ₁ /CeO ₂	45,9	2,5 ^a
2,0 %m Au/CeO ₂	10,2	1,9 ^b
1,0 %m Au/CeO ₂ ^c	2,6	0,6 ^b

^a Calculé avec 100% de dispersion, composé d'atomes isolés. ^b Dispersion = 1/d_{Au}, composé de nanoparticules.

^c Catalyseur du Haruta Gold Inc. (catalyseur de référence).

De plus, dans le cas du SAC, la quasi incapacité des atomes Au₁ à dissocier l'hydrogène (conduisant à la formation d'eau) permettrait d'obtenir une sélectivité en CO₂ plus élevée.

En 2013, un SAC Ir₁/FeO_x est testé en *water-gas shift* (WGS) et comparé à d'autres catalyseurs Ir/FeO_x composés de nanoparticules. Le SAC présente un TOF plus de deux fois supérieur (Tableau 4).¹²

Tableau 4. Comparaison de différents catalyseurs Ir/FeO_x pour la réaction de WGS.¹²

catalyst	metal loading (wt%)	temperature (°C)	specific rate ^a (mol _{co} g _{NM} ⁻¹ h ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)	E _a (kJ mol ⁻¹)	note
Ir ₁ /FeO _x	0.01	300	43.4	2.31 ^b	50	this work
Ir/FeO _x	0.22	300	5.8	0.89 ^b	53	this work
Ir/FeO _x	0.32	300	5.7	0.84 ^b	54	this work
Ir/FeO _x	2.40	300	2.3	0.81 ^b	52	this work

^aReaction rates for all catalysts were collected at atmospheric pressure. ^bThe Ir or Pt single atoms were completely dispersed on FeO_x for SAC, while for the loadings higher than 0.22 wt %, the Ir dispersions were determined by CO adsorption microcalorimetry and assumed that the stoichiometric ratio of adsorbed CO/Ir was 1.

L'étude du palladium atomique en hydrogénation intéresse beaucoup d'équipes de recherche.¹³⁻¹⁵ En 2015, Yan *et al.* publient un article sur Pd₁/Graphène utilisé en hydrogénation sélective du 1,3-butadiène. Ce SAC conduit à 100% de sélectivité en butènes à 95 % de conversion, et cela dans des conditions douces (50 °C). Cette sélectivité maximale est expliquée par la Figure 6c : les butènes ne s'adsorbent pas sur le SAC ils ne sont donc pas hydrogénés en butane, produit indésirable de la réaction. Comparé aux autres catalyseurs à base de nanoparticules, Pd₁/Graphène est plus performant (Figure 6). De plus, il présente une excellente stabilité, aussi bien vis-à-vis de l'aggrégation des atomes que du dépôt de coke, pendant 100 heures de réaction.¹⁶

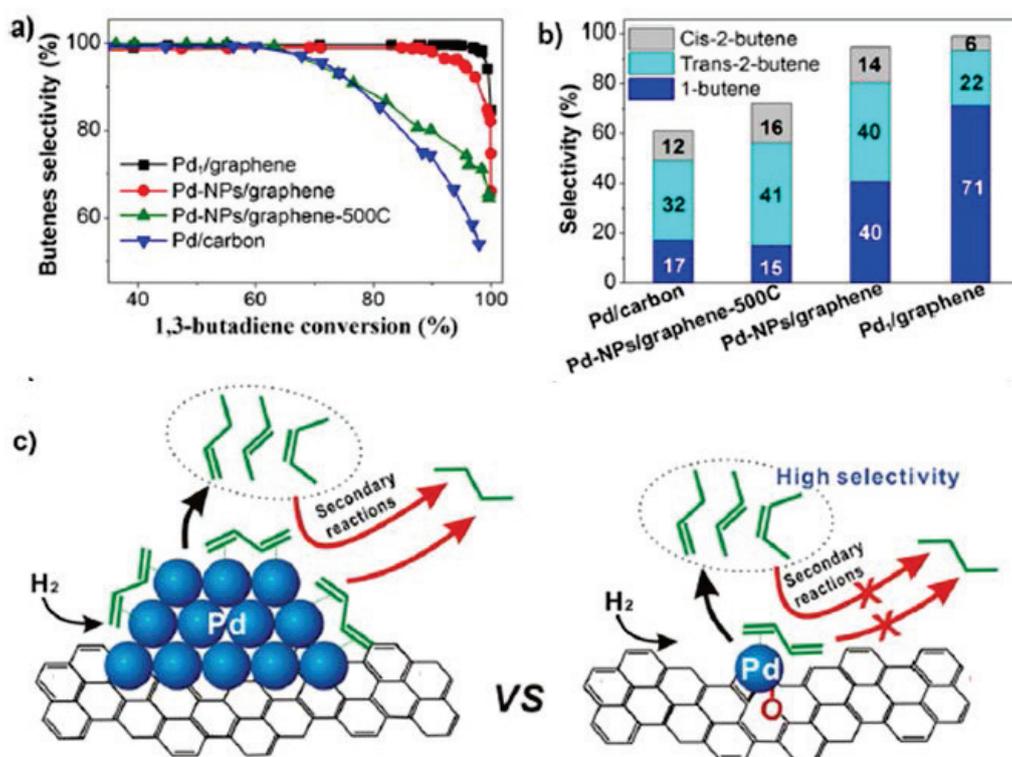


Figure 6. Performances catalytiques de Pd₁/graphène, Pd-NPs/graphène, Pd-NPs/graphène-500C (traité à 500 °C) et Pd/C en hydrogénation sélective du 1,3-butadiène. (a) Sélectivités en butènes en fonction de la conversion ; (b) distribution des différentes butènes à 95 % de conversion ; (c) Schéma explicatif de l'augmentation de la sélectivité en butènes sur le catalyseur Pd₁/graphène.¹⁶

Le rhodium est un métal souvent rencontré dans le domaine des SACs. L'hydroformylation des oléfines fait partie des procédés industriels les plus importants utilisant le rhodium en catalyse homogène.¹⁷ Cette réaction permet la production de plus de 10 millions de tonnes d'aldéhyde par an. Le catalyseur de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, est aujourd'hui utilisé du fait de son activité catalytique supérieure. Le principal problème de la catalyse homogène est la récupération du catalyseur. Les tentatives d'hétérogénéisation ont eu pour le moment un succès limité.^{18,19} Les SACs, précédemment décrits comme un pont entre catalyse homogène et catalyse hétérogène, représentent une alternative intéressante, alliant sites isolés avec stabilité et réutilisation. C'est dans cette approche que Lang *et al.* ont testé des catalyseurs à base d'atomes de rhodium supportés sur des nanofils de ZnO.²⁰ Les résultats obtenus dans l'hydroformylation du styrène dépassent ceux du catalyseur de référence (TON 19000, le *turnover number* correspondant au nombre de moles de substrat converti par moles de catalyseur utilisé), avec un TON de 40000 (Figure 7). Le catalyseur a été recyclé et réutilisé quatre fois sans perte significative de l'activité et de la sélectivité.

Entry	Catalyst	l:b	Selectivity [%]	TON
1	RhCl_3	1	83	3 324
2	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	1	92	19000
3	0.006 % $\text{Rh}_1/\text{ZnO-nw}$	1	99	40000
4	0.03 % $\text{Rh}_1/\text{ZnO-nw}$	1	99	38000
5	0.3 % $\text{Rh}/\text{ZnO-nw}$	1	99	7000

Figure 7. Activité catalytique des catalyseurs Rh_1/ZnO -nanofils en hydroformylation du styrène.²⁰

Le cas du platine, élément central de cette thèse, sera plus précisément traité partie 3.3.2.

2.1.3. Intérêts des SACs

L'apparition des SACs dans la littérature n'est pas seulement liée au développement des méthodes de caractérisation. Outre l'aspect financier (Figure 8), l'utilisation de catalyseurs à base d'atomes isolés s'intègre encore plus dans les problématiques environnementales actuelles. L'économie d'atomes, directement liée à la sauvegarde des ressources naturelles (notamment en métaux nobles), est un des piliers de la chimie verte.

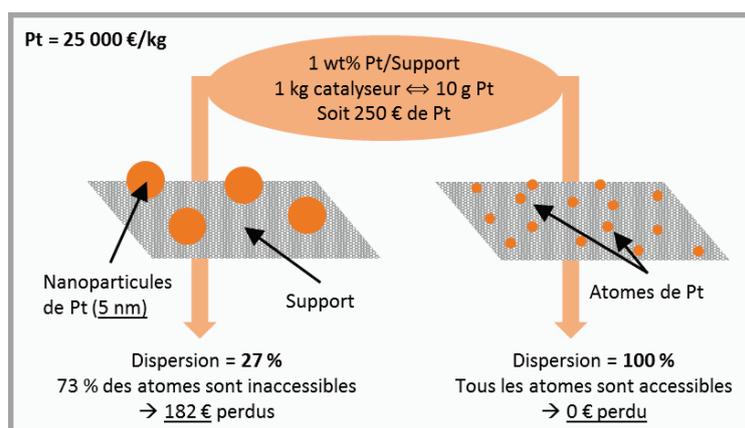


Figure 8. Illustration de l'intérêt financier dans l'utilisation de SACs (à performances catalytiques égales entre Pt₁ et Pt-nano).

L'exemple de la Figure 8 montre l'intérêt qu'il y a à maximiser la dispersion du métal. À performances catalytiques équivalentes, il est plus intéressant d'avoir des atomes isolés, tous accessibles et utilisés, plutôt que des nanoparticules dans lesquelles seuls les atomes de surface pourront participer à la réaction.

Au-delà de ces aspects sociétaux (environnement, coût), les principales caractéristiques des *single atoms* sont très différentes de celles des clusters ou nanoparticules, rendant les SACs potentiellement intéressants en catalyse, du point de vue de l'activité et de la sélectivité : (i) le caractère insaturé et la faible coordination de l'atome de métal engendrent des sites actifs et faciles d'accès, (ii) l'effet quantique de taille conduit à des niveaux d'énergie discrets (Figure 9), (iii) la forte interaction entre le métal et le support (nécessaire pour stabiliser l'atome) se manifeste par transferts de charges, (iv) les atomes voisins (support) influencent les propriétés électroniques du métal.²¹

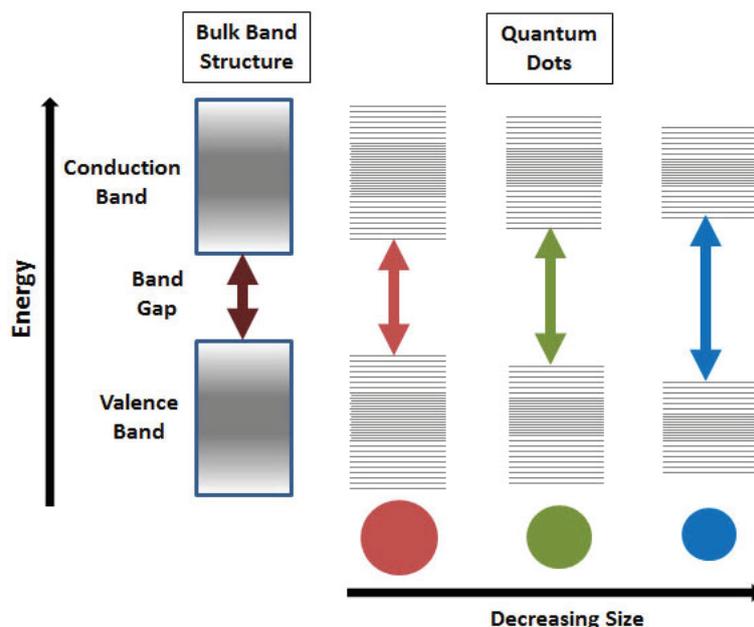


Figure 9. Illustration de l'effet quantique de taille (document technique disponible sur <https://www.sigmaaldrich.com>).

2.1.4. Interactions métal-support

Bien que de nombreux exemples mettent en avant les performances catalytiques exceptionnelles de catalyseurs à base d'atomes isolés (partie 2.1.2), des chercheurs mettent en doute ces résultats. W. Zhang et W. Zheng justifient leur doute avec l'argument que, pour un atome isolé fortement lié au support (stabilité), sa capacité à former des liaisons avec les réactifs, et donc son pouvoir catalytique, seront modifiés.³ De ce fait, ils en viennent à se questionner sur la réelle nature du site actif dans les SACs.

Localement, l'intimité entre un *single-atom* et les atomes de surface du support suggère que, du fait de leur influence sur la structure électronique, ces derniers fassent partie intégrante du site actif. Le support, même s'il est considéré comme inerte/inactif, a un impact sur les atomes de métal isolés. Par exemple, plusieurs effets liés à un dopage (sur un oxyde par exemple), une propriété structurale (dans les zéolithes par exemple), une propriété chimique, peuvent être cités : un effet d'alliage,²² de confinement,²³ un impact sur l'état d'oxydation de l'atome, etc.

Le choix du support est un point essentiel pour (i) la stabilisation des atomes isolés et (ii) leurs performances catalytiques. En effet, la diminution de la taille du métal conduit notamment à une augmentation de son énergie libre de surface et donc à une moindre stabilité. Pour diminuer cette énergie, les atomes ont tendance à s'agréger sous la forme de particules. Le rôle du support dans le cas des SACs (mais également, dans une moindre mesure, pour les subnano- ou nano-particules) est

d'interagir fortement avec le métal afin de réduire son énergie surfacique et ainsi de le stabiliser (Figure 10).

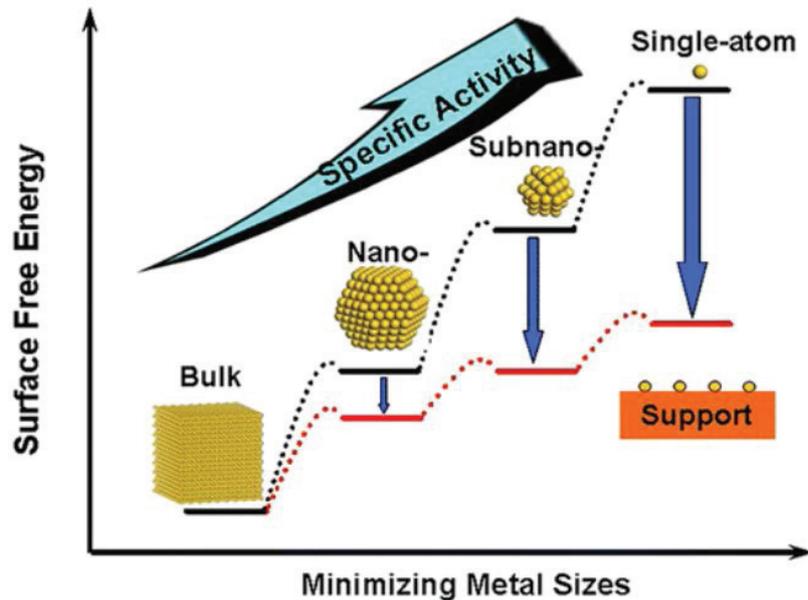


Figure 10. Schéma illustrant les changements de l'énergie libre de surface et de l'activité spécifique par atome en fonction de la taille de la particule métallique, ainsi que l'effet du support sur la stabilisation des atomes isolés.²⁴

Les concepts d'*Electronic metal-support interactions* (EMSI)²⁵ et *Covalent metal-support interaction* (CMSI)²⁶, et plus généralement *Strong metal-support interactions* (SMSI), ont été proposés pour les SACs. Qiao *et al.* ont récemment montré que les atomes d'or Au₁ supportés sur FeO_x étaient stables et actifs en oxydation de CO.²⁶ Sur la Figure 11, extraite de la publication correspondante, le catalyseur chargé à 0,03 %m en or reste stable et conserve la même activité en oxydation de CO à 200 °C pendant plus de 4 jours. Au contraire, pour le catalyseur 10 fois plus chargé (à 0,3 %m), composé d'atomes et de nanoparticules avant réaction, une diminution de l'activité au cours du temps, causée par l'augmentation de la densité de nanoparticules d'or > 5 nm au cours de la réaction (images acquises après 63 h de réaction), est observée. Cette stabilité exceptionnelle des atomes Au₁ est expliquée par la présence de sites vacants (lacunes) à la surface du support (Au₁ lié à 2 ou 3 atomes d'oxygène et toujours en substitution d'un atome de Fe). Dans ces sites vacants, l'énergie de liaison calculée est supérieure à la force de liaison entre deux atomes d'or (~2,3 eV dans un dimère, contre 3,2 et 2,7 eV pour les atomes d'or liés à 3 et 2 atomes d'oxygène du support, respectivement). Cette très forte interaction entre Au₁ et le support (CMSI) permet de stabiliser les atomes et ainsi d'éviter leur agrégation.

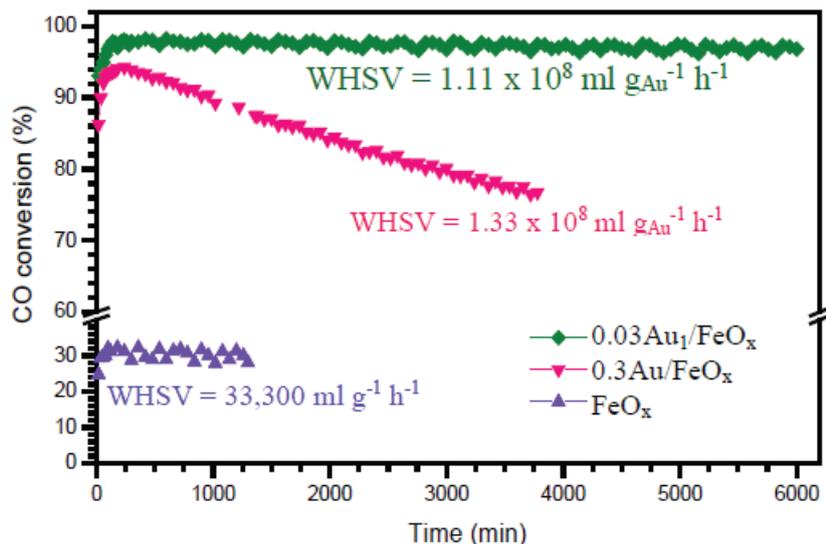


Figure 11. Tests de stabilité des catalyseurs 0,03 %m Au₁/FeO_x et 0,3 %m Au/FeO_x en oxydation de CO à 200 °C. FeO_x est utilisé comme référence. Conditions de réaction : 1 vol% CO + 1 vol% O₂ + 98 vol% He. ²⁶

Dans un travail de Hu *et al.*, des atomes d'argent Ag₁ sont ancrés dans les pores d'un oxyde de manganèse, dit hollandite, microporeux (HMO).²⁵ Selon la méthode de préparation utilisée (*anti-Ostwald ripening*, AOR, ou imprégnation classique), de légères modifications structurales et électroniques des catalyseurs ont été détectées par spectroscopie et diffraction des rayons X. Les auteurs ont alors trouvé que l'interaction Ag/O était plus forte pour le catalyseur préparé par AOR, conduisant à une stabilité accrue, mais aussi à une activité catalytique en oxydation du formaldéhyde supérieure (Figure 12).

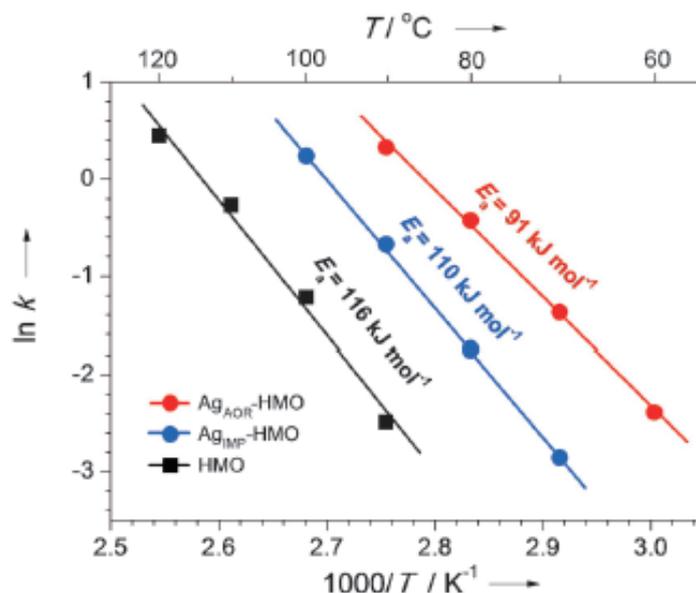


Figure 12. Tracés Arrhénius des constantes de vitesse de réaction (k) et énergies d'activation (E_a) correspondantes pour des catalyseurs Ag/HMO en oxydation du HCHO.²⁵

2.1.5. Stratégies pour augmenter la stabilité des métaux ultradispersés

Avec leur haute énergie de surface, il est difficile d'empêcher les atomes isolés de s'agréger entre eux. La stabilisation des atomes supportés est aujourd'hui un des premiers objectifs dans la préparation des SACs. Il existe plusieurs solutions/stratégies pour augmenter les interactions métal-support des SACs, résumées dans la revue de Qin *et al.*,²⁷ et brièvement décrites ci-dessous.

Une restriction de la migration par confinement est une approche souvent rencontrée dans la littérature. Deux classes de supports sont alors à privilégier : les zéolites et les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs). Dans les zéolites, un confinement purement physique (stratégie « *ship-in-bottle* », pas d'interaction chimique entre le complexe métallique et le support) ou un confinement physique suivi d'un greffage dans les micropores (interactions métal-support dans ce cas) sont les cas les plus rencontrés.^{28,29} Dans les MOFs, les approches sont semblables à celles développées pour les zéolites : la stratégie « *ship-in-bottle* », conduit à la formation (i) de sites catalytiques isolés via l'ancrage d'atomes métalliques catalytiques dans les composants organiques (liens) ou inorganiques (nœuds) du matériau pendant la synthèse ou l'application de post-traitements^{18,30-34} ou (ii) d'atomes métalliques isolés obtenus par échange ionique suivi d'un traitement thermique oxydant.^{23,35}

Pour les supports oxydes, la diminution de la charge métallique^{9,11,12,36-39} ou l'augmentation de la surface spécifique du support⁴⁰ sont les stratégies les plus communes pour empêcher l'agrégation des atomes isolés. L'utilisation des défauts du support, qu'ils soient « physiques » ou électroniques, est aussi une approche assez classique. Les lacunes en oxygène dans les supports oxydes réductibles représentent des sites d'ancrage préférentiels pour les atomes (SMSI, CMSI, EMSI – partie 2.1.4). Dans le cas des oxydes non-réductibles, Kwak *et al.* ont trouvé une corrélation entre le nombre de Pt₁ formés et le nombre de sites Al³⁺ pentacoordinnés présents sur le support γ -Al₂O₃.⁴¹

L'utilisation de dopants/additifs est aussi un moyen de créer des sites d'ancrage préférentiels (en jouant sur les interactions électroniques entre l'oxyde et le métal, ou en modifiant la structure du support) et ainsi de stabiliser les atomes isolés. Peuvent notamment être cités les exemples de Flytzani-Stephanopoulos *et al.* avec l'utilisation d'ions alcalins (Na⁺ par exemple)⁴²⁻⁴⁵ ou les travaux de Peterson *et al.* sur l'addition de lanthane pour la stabilisation d'atomes isolés Pd₁.⁴⁶ Les « *Single-Atoms Alloys* » (SAAs), où un atome métallique est isolé de ses semblables en formant un alliage avec un autre métal présent en plus grande quantité, peuvent aussi être classés dans cette catégorie.

Une variante est aussi possible avec l'emploi de supports exempts de métaux où des fonctions chimiques (sites de coordination) peuvent être facilement introduites. Dans cette catégorie, le principal support employé est à base de carbone, et peut être dopé avec N,⁴⁷⁻⁵⁰ S⁵¹⁻⁵⁴ ou O.¹⁶

Enfin, selon la nature du précurseur utilisé, la stabilité du métal peut être influencée. Dans le cas du platine ou de l'or par exemple, il est connu que les ions chlorures favorisent le phénomène de frittage.⁵⁵⁻⁵⁸ Les précurseurs H₂PtCl₆ et HAuCl₄ peuvent donc être avantageusement remplacés par des précurseurs non chlorés.

2.2. Méthodes de préparation des SACs

Ce paragraphe présente les principales méthodes de préparation des catalyseurs à base d'atomes isolés décrites dans la littérature. Elles peuvent être classées en deux grandes catégories : les méthodes physiques (le dépôt du précurseur est réalisé en jouant sur ses propriétés physiques, telle que la température d'ébullition par exemple) et les méthodes chimiques (le dépôt du précurseur est réalisé en jouant sur les propriétés chimiques du composé ou du support : interactions chimiques favorisées en modifiant le pH par exemple).

2.2.1. Méthodes physico-chimiques

L'utilisation de méthodes physiques pour la préparation des SACs conduit le plus souvent à des catalyseurs très homogènes (du point de vue des sites actifs). La connaissance et la maîtrise des différents paramètres permettent l'obtention de catalyseurs dits « modèles ». Cependant, les désavantages liés à ces techniques ne sont pas négligeables : quantité de catalyseur faible, processus lent, installations et composés coûteux, matériel difficile d'accès.

Les méthodes généralement utilisées pour la préparation de SACs sont :

- (i) Le dépôt de couches minces atomiques (*Atomic Layer Deposition*) où le support est exposé à des cycles de composés vaporisés ou gazeux, qui vont réagir entre eux. Sun *et al.* ont utilisé de l'oxygène et du triméthyle (méthylcyclopentadiényl)-platine (MeCpPtMe₃) comme précurseurs déposés sur du graphène pour former Pt₁/C.⁵⁹

- (ii) Le dépôt d'atomes ou de clusters de faible énergie sélectionnés en masse (*mass-selected soft landing*), normalement destiné à la synthèse de clusters avec un nombre d'atomes précis et contrôlé, peut aussi être utilisé pour la préparation de SACs.^{60,61}
- (iii) La pulvérisation cathodique (*cathodic sputtering*) est une méthode de dépôt de couche mince où une vapeur métallique, issue d'une source solide bombardée d'ions Ar⁺ provenant d'un plasma, est condensée sur un substrat.⁶²

2.2.2. Méthodes chimiques

Beaucoup de méthodes chimiques utilisées dans la synthèse de catalyseurs supportés⁶³ peuvent être utilisées pour la préparation de SACs. Les précurseurs étant déjà composés d'un atome métallique isolé lié à des ligands, l'objectif est d'ancrer ce complexe sur le support (via une réaction/interaction chimique) assez fortement afin d'éviter son agrégation durant la synthèse ou les traitements post-préparation. À l'inverse de la plupart des méthodes physiques, les méthodes de préparation chimiques sont plus faciles à mettre en œuvre et moins coûteuses. De plus, il est facile d'utiliser des supports pulvérulents (poudres) lors des préparations chimiques, contrairement aux méthodes physiques qui seront utilisées sur des supports modèles, généralement plans. Dans le contexte industriel, seuls les supports sous forme de poudre sont utilisés.

2.2.2.1. *Précipitation*

Le phénomène de précipitation suit le principe de nucléation-croissance et peut être induit par un changement dans les conditions opératoires telles qu'une variation du pH, un changement de température ou l'évaporation du solvant. Dans cette catégorie, les deux méthodes les plus courantes sont la coprécipitation et le dépôt-précipitation. Un troisième type de préparation peut s'inscrire dans cette partie : la méthode sol-gel.

a. Coprécipitation

La coprécipitation consiste à faire précipiter simultanément un précurseur du métal et un précurseur du support en ajustant le pH de la solution par l'ajout d'une base. Lors de la mise en solution

des deux précurseurs, leur interaction chimique engendre la formation d'un précurseur du solide final. Lorsque la concentration de ce précurseur intermédiaire dépasse un certain seuil, les phénomènes de nucléation puis de croissance ont lieu. Le précipité est lavé, séché, et un traitement thermique adapté est ensuite nécessaire afin de décomposer les précurseurs, de former l'oxyde et de stabiliser l'atome métallique. Le catalyseur (métal + support) est ainsi formé en une étape. Cette technique est limitée aux supports hydroxydes, nitrates ou carbonates métalliques. Beaucoup de paramètres influencent les caractéristiques finales du catalyseur, tels que l'ordre et la vitesse d'addition des précurseurs, l'agitation, la température, la base utilisée, le pH, le temps de vieillissement, etc. Elle présente aussi l'inconvénient d'enfermer une certaine quantité du métal actif à l'intérieur du support. Parmi les exemples de SACs synthétisés par co-précipitation, les systèmes Pt₁/FeO_x⁹ et Ir₁/FeO_x¹² de l'équipe de T. Zhang peuvent être cités.

b. Dépôt-précipitation

La méthode de dépôt-précipitation a été développée par Geus *et al.* en 1985.^{64,65} Elle consiste à déposer le précurseur métallique par précipitation exclusive à la surface du support oxyde en faisant varier le pH de la solution.⁶⁶ La phase active est obtenue après lavage et traitement thermique. Le contrôle de la précipitation se fait par ajout progressif et homogène d'une base libérant des ions hydroxydes dans la solution du sel métallique.

Bien que quelques difficultés existent pour la préparation de SACs à fortes charges métalliques (formation de clusters ou nanoparticules dans la phase liquide, avant même que le complexe ait eu le temps de s'adsorber sur le support), cette méthode est très performante pour les catalyseurs faiblement chargés. Dans la littérature, des systèmes tels que Pt₁ ou Au₁/ZnO,⁶⁷ Au₁/CeO₂,¹¹ et Au₁/Co₃O₄³⁸ ont été préparés par dépôt-précipitation.

c. Sol-gel

Cette méthode de préparation, encore peu utilisée dans la préparation de SACs, est basée sur l'hydrolyse d'un alcoolate monométallique M(OR)_n conduisant à sa polymérisation (formation de liaisons M-O-M) et à la formation d'un gel. Les *single atoms* sont incorporés via l'addition d'un précurseur soluble avant l'étape d'hydrolyse. Après des étapes de maturation, séchage et un traitement thermique adapté, le métal isolé incorporé dans la structure de l'oxyde métallique M_xO_y

est obtenu. Un exemple a été publié par Zhang *et al.* en 2017, où un catalyseur Pt₁/m-Al₂O₃ est obtenu par la méthode sol-gel.⁶⁸ Les atomes isolés de Pt sont ancrés sur et dans l'alumine mésoporeuse. La présence de centres Al³⁺ (population enrichie par l'utilisation de l'agent structurant P123) permet de les stabiliser⁴¹ et de les conserver même dans des conditions réactionnelles généralement défavorables (haute température, milieu réducteur). Les analyses XAS montrent que le catalyseur 0,2 %m Pt/m-Al₂O₃, exposé à O₂ ou H₂, présente une coordinance et une intensité de la raie blanche identiques (environ 4 et 1,65 respectivement), indiquant la présence largement majoritaire d'atomes isolés. Le catalyseur Pt₁/m-Al₂O₃ est notamment performant dans l'hydrogénation sélective de 1,3-butadiène après un traitement sous hydrogène à 200 °C pendant 24 h. De plus, la dispersion atomique du Pt est conservée en oxydation de CO après 60 cycles entre 100 et 400 °C sur une période d'un mois.

2.2.2.2. Imprégnation/Adsorption

Les trois principales méthodes de préparation reposant sur le principe de l'imprégnation sont : (i) l'imprégnation à humidité naissante (*incipient wetness impregnation*, IWI), (ii) l'imprégnation humide (*wet impregnation*, WI) et (iii) l'adsorption à interactions électrostatiques fortes (*strong electrostatic adsorption*, SEA).

a. Imprégnations

La méthode d'imprégnation^{66,69} consiste à introduire dans les pores du support une solution de précurseur métallique. Il existe deux types d'imprégnation :

- (i) l'imprégnation à humidité naissante (ou imprégnation « à sec ») pour laquelle le volume de la solution de précurseur correspond au volume poreux du support imprégné. Le complexe recouvre la surface du support et entre dans les pores par capillarité. Une étape de maturation, une étape de séchage et un traitement thermique de décomposition/réduction permettent ensuite d'obtenir le catalyseur. Cette méthode est limitée par la solubilité du précurseur dans le solvant choisi.⁷⁰⁻⁷²
- (ii) l'imprégnation humide pour laquelle la quantité de solvant utilisée est beaucoup plus importante. Dans ce cas, le remplissage des pores du support par le précurseur se fait par diffusion. Le solvant est évaporé et les espèces actives sont obtenues après traitement thermique.⁷³

Lors de l'imprégnation, les interactions précurseur-support sont faibles et le phénomène de frittage difficile à éviter. C'est pour cela que, dans le cas des SACs, les charges métalliques imprégnées sont faibles, voire très faibles.

b. Strong Electrostatic Adsorption (SEA)

La SEA est une méthode de préparation développée par J-P. Brunelle à la fin des années 70⁷⁴ et très étudiée par J. Regalbuto depuis le début des années 2000.^{75a,b} Elle repose sur l'optimisation des interactions électrostatiques entre le précurseur et le support dans le but d'adsorber fortement l'ion métallique sur le support (Figure 13). Deux étapes sont essentielles pour cette préparation : (i) la détermination du point de charge nulle (PZC : *Point of Zero Charge*) du support (qui permet de déterminer quel précurseur utiliser et dans quelle gamme de pH se placer) et (ii) la détermination du pH optimal pour lequel l'interaction précurseur/support est la plus forte.

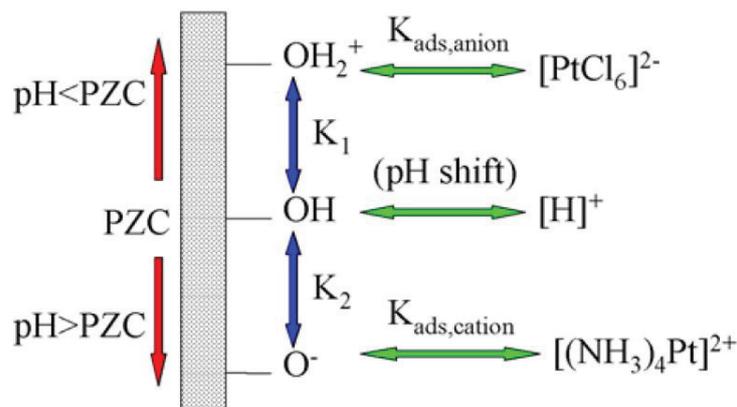


Figure 13. Mécanisme de l'adsorption électrostatique.⁷⁶

La SEA est encore peu utilisée pour la préparation de SACs, mais le cas d'un catalyseur Pt₁/TiO₂⁷⁷ a été décrit dans la littérature.

2.2.2.3. *Autres*

a. Lixiviation

Dans la préparation de catalyseurs hétérogènes, la lixiviation est une technique assez peu utilisée reposant sur la perte volontaire/l'élimination d'une grande partie du métal supporté (le sacrifice d'une quantité conséquente de métal est éloigné des considérations environnementales et

des principes de la chimie verte). Dans un premier temps, un catalyseur conventionnel à base de métal supporté (avec deux populations distinctes dans le cas des exemples donnés par Flytzani-Stephanopoulos : nanoparticules/clusters et atomes isolés) est préparé. Ensuite, le catalyseur est plongé dans un mélange adapté (selon le métal et le support, souvent à base de NaCN et NaOH) afin que le processus de lixiviation ait lieu. Ce processus est rapide et sélectif, permettant l'élimination des nanoparticules métalliques et la conservation du métal cationique (atomes isolés). Flytzani-Stephanopoulos *et al.* ont utilisé cette technique pour éliminer les clusters et nanoparticules d'or (plus faiblement liés au support que les atomes isolés) dans des systèmes Au/CeO₂.⁷⁸ De même pour Chen *et al.* avec des catalyseurs S,N-Fe/N/CNT⁷⁹ ou encore Zheng *et al.* avec Co-C₃N₄/CNT.⁸⁰

b. Photodépôt

Le photodépôt est une méthode basée sur de l'électrochimie induite par la lumière.⁸¹ Elle fait intervenir une photo-réduction (ou photo-oxydation) d'un précurseur métallique Mⁿ⁺ en métal M⁰ (ou oxyde métallique MO_n) sur un support semi-conducteur. Pour que le photodépôt soit possible, les bandes d'énergie du support doivent se trouver dans une position favorable par rapport au potentiel d'oxydo-réduction du métal (couple Mⁿ⁺/M⁰) à déposer (Figure 14). Dans le diagramme d'énergie, la bande de conduction du support doit se trouver « au-dessus » du potentiel Mⁿ⁺/M⁰ pour que les électrons contenus dans la bande de conduction puissent migrer.

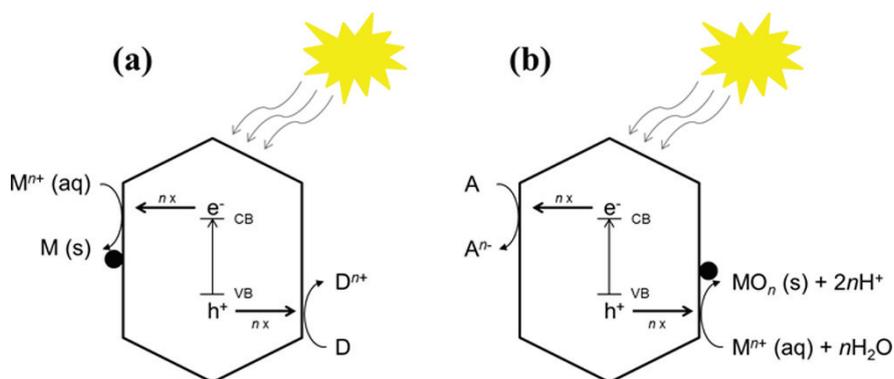


Figure 14. Schéma d'un (a) photodépôt réducteur et d'un (b) photodépôt oxydant. VB, bande de valence ; CB, bande de conduction ; M, métal ; D, donneur d'électrons (sacrificiel) ; A, accepteur d'électrons (sacrificiel) ; n, le nombre d'électrons (ou de trous) impliqués.

Peu d'exemples de SACs préparés par photodépôt sont décrits dans la littérature. Récemment, Sui *et al.* ont synthétisé un catalyseur à base d'atomes isolés de platine sélectivement dispersés sur les faces (101) de monocristaux nanométriques de TiO₂.⁸² L'augmentation du nombre de sites actifs

photocatalytiques via la dispersion atomique du platine permet de générer plus de radicaux H^\bullet et donc d'augmenter la production de H_2 (Figure 15).

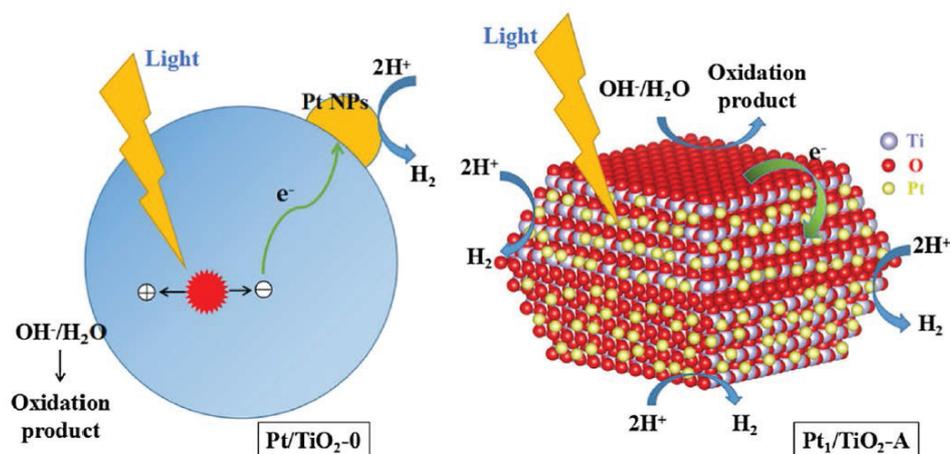


Figure 15. Illustration du transfert de charge et de la production de H_2 dans les catalyseurs Pt/TiO_2-0 (nanoparticules d'environ 3 nm supportées sur un TiO_2 anatase commercial) et Pt_1/TiO_2-A (atomes isolés supportés sur un TiO_2 anatase « maison » orienté avec faces (001) et (101)) préparés par photodépôt de H_2PtCl_6 .⁸²

Liu *et al.* ont également utilisé une méthode basée sur le photodépôt pour préparer un catalyseur Pd_1/TiO_2 stable plus actif en hydrogénation de liaisons $C=C$ qu'un catalyseur à base de nanoparticules. L'activation hétérolytique de l'hydrogène (en $H^{\delta-}$ et $H^{\delta+}$) se produisant à l'interface $Pd-O$, le SAC Pd_1/TiO_2 représente une alternative très intéressante au catalyseur commercial Pd/C (Figure 16).

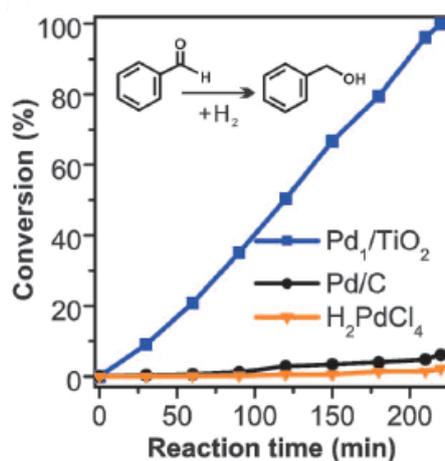


Figure 16. Performances des catalyseurs supportés Pd_1/TiO_2 et Pd/C (commercial) et du précurseur seul H_2PdCl_4 en hydrogénation du benzaldéhyde (premier cycle).

Parmi toutes ces méthodes de préparation chimiques, les méthodes d'imprégnation ont principalement été testées durant la thèse. Ces méthodes, et plus particulièrement l'IWI, ont l'avantage de combiner facilité de mise en œuvre et rapidité.

2.3. Caractérisation des SACs

La faible teneur en métal, souvent indispensable pour obtenir une dispersion atomique, et la dispersion atomique elle-même, restreignent les méthodes de caractérisation adaptées aux SACs.

2.3.1. Microscopie électronique en transmission

Au début des années 1970, le développement d'un canon à électrons à émission de champ froid (*cold-field emission electron gun*) adapté à un microscope électronique à balayage par transmission (STEM) permet à ses inventeurs, Crewe *et al.*, d'obtenir pour la première fois l'image d'un atome isolé d'uranium par une méthode basée sur le contraste en Z.⁸³ À partir de ce moment, de nouveaux modes d'imagerie vont être développés et vont permettre d'améliorer/de faciliter la visualisation d'atomes isolés supportés. La correction d'aberrations en microscopie électronique représente une évolution majeure dans l'amélioration de la résolution en corrigeant les différents défauts d'ordre géométrique et chromatique.⁸⁴⁻⁸⁷ Une autre avancée majeure est apportée avec l'utilisation de la *High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy* (HAADF-STEM). Dès 1989, des publications utilisant cette technique et montrant des images d'atomes, isolés ou non, apparaissent.⁸⁸⁻⁹³ Aujourd'hui, la microscopie électronique est devenue une technique accessible et indispensable pour évaluer un catalyseur à base de métal supporté. Même à de très faibles charges, limitantes pour la plupart des techniques, la microscopie électronique permet de confirmer l'existence (exclusive ou non) d'atomes isolés, leur position ainsi que leur distribution sur le support.^{9,11-13,22,38,39,43,45,46,59,93-102} Le mode environnemental, mentionné au travers d'essais préliminaires par M. von Ardenne en 1940¹⁰³ puis utilisé pour la première fois en SEM en 1970 par Lane,¹⁰⁴ permet d'étudier les échantillons dans différents milieux, plus proches de la réalité.¹⁰⁵ Ce mode est aujourd'hui utilisé dans de nombreux domaines (biologie, études *in-situ* et *operando*, archéologie, médecine, science des matériaux, ...).¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ Dans l'étude des SACS, le mode environnemental est principalement utilisé pour visualiser le comportement des atomes en conditions contrôlées.¹¹⁰⁻¹¹²

La Figure 17 montre une image HAADF-STEM d'un catalyseur Pt₁/Fe₂O₃ où les atomes isolés de Pt sont parfaitement visibles grâce à la différence de contraste chimique entre le métal et le support.¹¹³

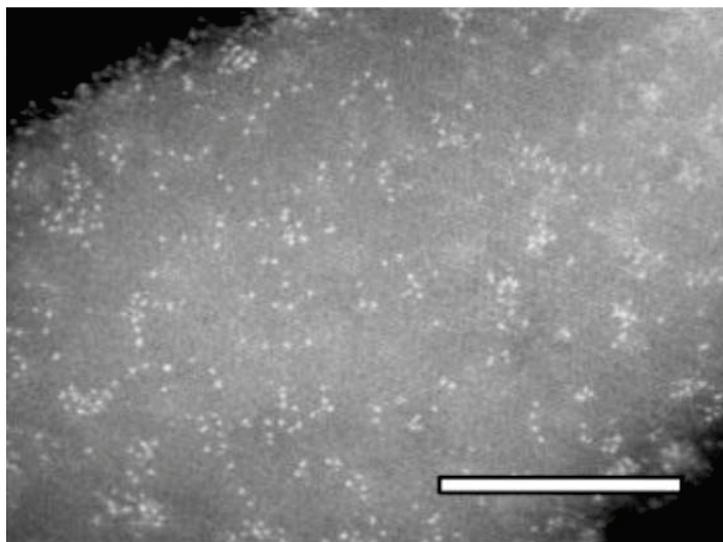


Figure 17. Image HAADF-STEM représentative d'un catalyseur 1,66 %m Pt₁/Fe₂O₃. Barre d'échelle : 5 nm.¹¹³

Bien que la microscopie électronique permette d'obtenir de précieuses informations sur la distribution du métal et/ou sur la morphologie du catalyseur, cette technique locale ne permet pas d'effectuer une caractérisation globale et statistique. Dans le cadre de cette thèse, d'autres moyens ont été utilisés afin de caractériser au mieux les SACs préparés, et notamment en conditions de réactions. Ces techniques appartiennent au domaine de la spectroscopie photonique.

2.3.2. Spectroscopies de photons

La spectroscopie est l'étude expérimentale des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Lorsqu'un atome est chauffé ou qu'il subit une décharge électrique, un des électrons de sa couche périphérique (ou plus rarement des couches internes) passe du niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur appelé *état excité*. Ce phénomène s'appelle l'absorption. Lorsque l'atome se désexcite, il émet en retour de l'énergie sous forme lumineuse (photon) : c'est l'émission. Ces excitations électroniques dans la matière et les phénomènes d'absorption et d'émission associés sont spécifiques au matériau et/ou à l'élément étudié. La spectroscopie regroupe beaucoup de techniques de caractérisation, toutes spécifiques à un

rayonnement ou une transition électronique, qui permettent de connaître le catalyseur et son environnement.

Les techniques spectroscopiques permettent d'avoir une vue d'ensemble du catalyseur. Dans le cadre de l'étude de SACs, plusieurs informations sont recherchées : les voisins des atomes isolés, les molécules de réactif adsorbées et leur mode d'adsorption, la stabilité au cours d'une réaction ou d'un traitement post-synthèse, etc.

Les deux principales méthodes d'analyse utilisées lors de cette thèse pour la caractérisation des SACs sont :

- (i) La spectroscopie d'adsorption des rayons X (XAS). Les spectres EXAFS et XANES, acquis à l'aide d'un synchrotron, donnent diverses informations telles que : nombre de coordination local, distances interatomiques, défauts structurels, nature des atomes voisins. Tous ces éléments renseignent principalement sur la taille, la forme et l'environnement du métal M. Dans le cas des SACs, l'absence de la liaison M-M normalement visible en EXAFS permet de prouver le caractère isolé des atomes. La XAS peut être utilisée en conditions *operando*, c'est-à-dire en présence de réactifs gazeux ou liquides.
- (ii) La spectroscopie infrarouge (IR). Le suivi de l'absorption IR d'une molécule sonde adsorbée sur le métal va permettre, selon ses modes de vibration, de déterminer la configuration spatiale et électronique du métal. Le CO est souvent utilisé comme molécule sonde. Cette technique spectroscopique vibrationnelle peut également être mise en œuvre *operando*, comme il a été fait dans cette thèse. Certains auteurs montrent l'existence d'une signature infrarouge de CO-SAC.^{114,115}

2.3.3. Calculs DFT

Pour mieux comprendre le fonctionnement des catalyseurs, des études théoriques sont aussi menées. À l'échelle moléculaire ou atomique, la théorie quantique doit être utilisée. Ces calculs utilisant la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) renseignent sur l'interaction métal-support, la structure atomique et électronique, et les interactions avec les adsorbants. Les calculs DFT permettent donc de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les réactions catalytiques sur les atomes isolés supportés. Ces calculs permettent aussi, comme on le verra, de mieux prévoir ou

comprendre la stabilité des atomes isolés en fonction de la température ou de l'atmosphère environnante. Comparé aux nanoparticules ou clusters, le fait qu'un seul atome soit impliqué simplifie les calculs. Combinés aux techniques présentées précédemment, ils permettent de rationaliser les données expérimentales. De nombreuses équipes de recherche utilisent la DFT pour prédire ou expliquer l'évolution, la réactivité ou le(s) mécanisme(s) réactionnel(s) associés aux atomes isolés dans une réaction ou des conditions opératoires spécifiques.^{14,97,116–118}

2.4. Stabilité des SACs sous atmosphères réactives

Le caractère isolé des atomes métalliques dans les SACs est difficile à obtenir mais il est surtout difficile à conserver lors des réactions ou traitements subis. En effet, du fait de leur forte énergie de cohésion et de surface, les atomes isolés finissent, dans un délai plus ou moins long selon les conditions expérimentales, par retrouver leur état thermodynamiquement favorable : clusters ou nanoparticules.^{41,54} Dans certaines publications, le SAC est caractérisé avant réaction mais ne l'est pas systématiquement et/ou rigoureusement après réaction.^{37,38,119} L'agglomération des atomes peut entraîner une perte en activité (diminution du nombre d'atomes disponibles pour la réaction) ou sélectivité (apparition de différents sites pour la réaction) et conduit à des changements de propriétés électroniques du métal. Sans caractérisation post-réaction ou *operando*, il est donc impossible de savoir si l'activité est due uniquement aux atomes isolés ou si les propriétés catalytiques sont en fait celles de clusters ou nanoparticules issus de l'agglomération des atomes isolés.

La stabilité des SACs, et plus généralement des catalyseurs à base de métaux supportés, dépend principalement des interactions métal-support, lesquelles sont modifiées par des facteurs internes (nature et structure du métal et du support) et externes (température, environnement chimique) au catalyseur.¹²⁰ Aydin *et al.* ont travaillé sur des catalyseurs à base de clusters de Ir, Pt et Au supportés sur MgO. Après avoir subi le même traitement sous H₂, la dispersion du métal est différente : l'iridium est présent sous la forme de clusters d'environ 1 nm, alors que le platine et l'or sont sous la forme de nanoparticules de 2 à 5 nm.¹²¹ Le groupe de Campbell a quant à lui travaillé sur l'influence du support et des interactions métal-support. Ils ont notamment mesuré les énergies d'atomes et de nanoparticules d'argent supportés sur différentes surfaces d'oxydes de cérium et de magnésium, et ont trouvé que les nanoparticules d'argent (< 1000 atomes) étaient plus stables sur CeO₂(111) que sur MgO(111), grâce aux défauts et aux terrasses présents sur CeO₂(111).¹²²

Dans le cas particulier des SACs, la stabilisation des atomes isolés en surface reste un véritable challenge. En effet, les traitements et réactions en milieu oxydant ou réducteur (avec des molécules telles que CO, H₂, NO, O₂, etc.), ainsi que les hautes températures, déjà connus pour affecter les agrégats métalliques supportés, mettent à rude épreuve les atomes isolés. L'équipe de Parkinson a montré que les atomes de Pd supportés sur Fe₂O₃(001) coalesçaient sous la forme de clusters de plus en plus gros en présence de CO à température ambiante.¹²³ En revanche, sur le même support et toujours en présence de CO, les atomes de Pt s'agglomèrent en clusters dont la taille ne dépasse pas 1 nm.¹²⁴ Dans ce cas, en plus d'induire la formation de ces petits clusters, le CO va permettre de les stabiliser.

Il existe quelques exemples de SACs pour lesquels les atomes isolés présentent une grande stabilité thermique et/ou chimique. Dans ces cas, la forte adsorption représente un point essentiel. Le groupe de Zhang a préparé une série de catalyseurs Co-N-C avec des atomes de Co isolés fortement liés à quatre atomes pyridiniques -N, qui sont stables pour l'hydrogénation sélective des nitroarènes.¹²⁵ Kyriakou *et al.* ont préparé un catalyseur à base d'atomes de Pd ancrés sur Cu(111), très stable grâce aux liaisons fortes Pd-Cu.¹²⁶ Cependant, peu de publications sont consacrées à l'étude de l'évolution du métal au cours de traitements ou de réactions. Il manque notamment des études *operando* pour suivre pas à pas l'évolution des atomes. Ces résultats permettraient de comprendre et d'anticiper les modifications du catalyseur sous différents milieux.^{127,128}

3. Le platine : de l'agrégat à l'atome isolé

3.1. Le platine en catalyse

Le platine fait partie d'un groupe d'éléments du tableau périodique portant son nom : les *métaux du groupe du platine*. Ce groupe est composé des 6 éléments suivants : ruthénium (Ru), rhodium (Rh), palladium (Pd), osmium (Os), iridium (Ir) et platine (Pt) (Figure 18). Ces platinoïdes sont des métaux de transition rares utilisés dans de nombreuses applications.^{129,130} Parmi ces métaux, le platine est l'élément central de cette thèse. Le platine est un métal qui remplit parfaitement le principe fondamental de la catalyse : le principe de Sabatier. Selon Sabatier, dans le cas d'une réaction catalytique donnée, l'interaction entre le métal et le substrat ne doit être ni trop forte, ni trop faible.

Si l'interaction est trop faible, le substrat ne se liera pas au métal. Si l'interaction est trop forte, le substrat empoisonnera le métal. Dans les deux cas, la réaction ne pourra pas avoir lieu.¹³¹

Group→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓Period	1																	2
	H																	He
	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	55	56	* 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	87	88	* 103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
		* 57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70			
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
		* 89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Masse atomique (g/mol)	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
	→ Éléments légers			→ Éléments lourds		
Point de fusion (°C)	2310	1966	1552	3045	2410	1772
Etats d'oxydation (les plus courants en gras)	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 18. Les six métaux du groupe platine et leurs principales caractéristiques.

Dans le monde, la majorité du platine extrait est utilisé dans le domaine de la catalyse. C'est au cours du 19^{ème} siècle que son utilisation en tant que catalyseur est apparue, suite aux travaux de Grove sur la première pile électrique (pile Grove) utilisant notamment une cathode de platine.^{132,133} Sa réactivité est due à ses orbitales *d* incomplètes (configuration électronique du platine : [Xe] 4f¹⁴5d⁹6s¹). Le domaine principal dans lequel est employé le platine est celui de l'automobile (Figure 19) pour l'oxydation du CO et la combustion complète des hydrocarbures imbrûlés à la sortie du pot d'échappement (en CO₂ et vapeur d'eau).¹³⁴ Toujours en catalyse, une autre grande partie du platine est utilisée en raffinage et pétrochimie, principalement dans le reformage catalytique des naphthas en essences à indice d'octane élevé.¹³⁵

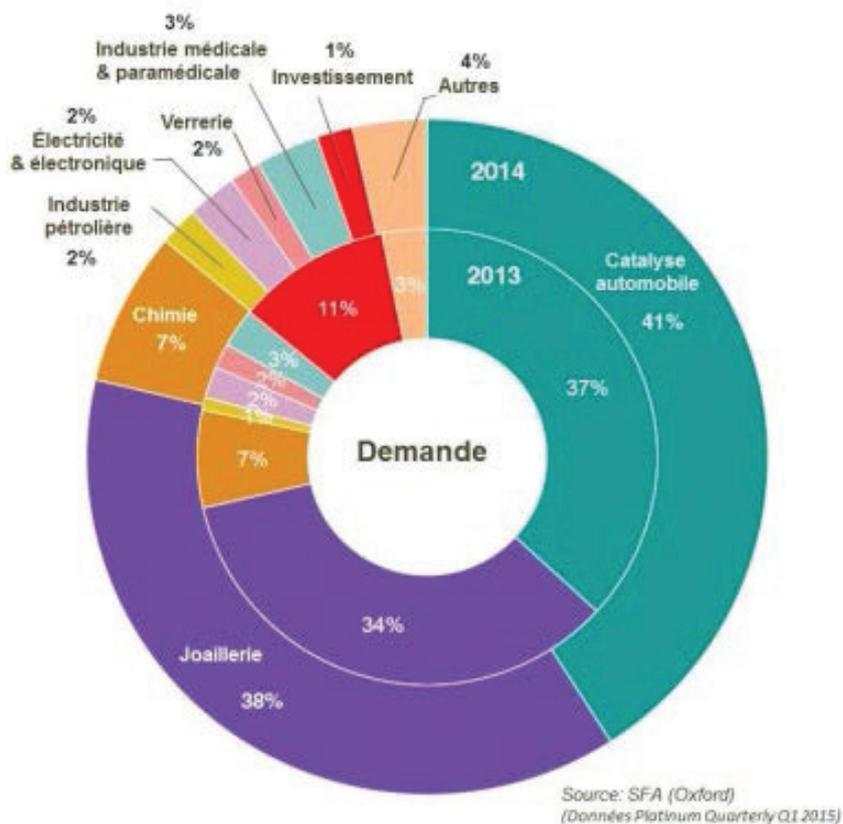


Figure 19. Demande mondiale en platine par secteur de consommation en 2013 et 2014.¹³⁶

Le platine est un des métaux les plus utilisés en catalyse, de par ses performances dans de nombreuses réactions et ses propriétés physiques intéressantes : haute résistance chimique (corrosion, oxydation, même à haute température), point de fusion élevé, état d'oxydation IV très stable, durabilité mécanique, etc.

3.2. Le platine nanométrique

Les nanoparticules (taille < 100 nm et dimensionnalité 3 par définition) présentent des propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau massif, notamment optiques, magnétiques, électroniques ou catalytiques, permettant ainsi de diversifier les applications.^{137,138} En catalyse hétérogène, les principaux intérêts à travailler à l'échelle nanométriques sont (i) la réduction du coût grâce à une plus grande surface disponible de métal (dispersion) et (ii) un comportement catalytique différent selon la taille et la forme (morphologie) des nanoparticules.

Le platine est d'ailleurs principalement utilisé en catalyse sous la forme de nanoparticules supportées (quelques nanomètres). Contrairement à d'autres métaux, le platine se disperse bien, et l'obtention de ces nano-éléments est assez simple. La morphologie et la taille sont dépendantes des conditions de préparation (synthèse et surtout traitement thermique). Un contrôle de la cinétique de croissance des différentes faces cristallographiques du platine à l'aide d'un agent de surface (surfactant) adéquat permet par exemple d'obtenir différentes formes (Figure 20).^{139,140} Les conditions de traitement thermique influencent quant à elles surtout la taille des nanoparticules. Un traitement sous milieu réducteur et à haute température favorisera par exemple la formation de grosses nanoparticules.¹⁴¹

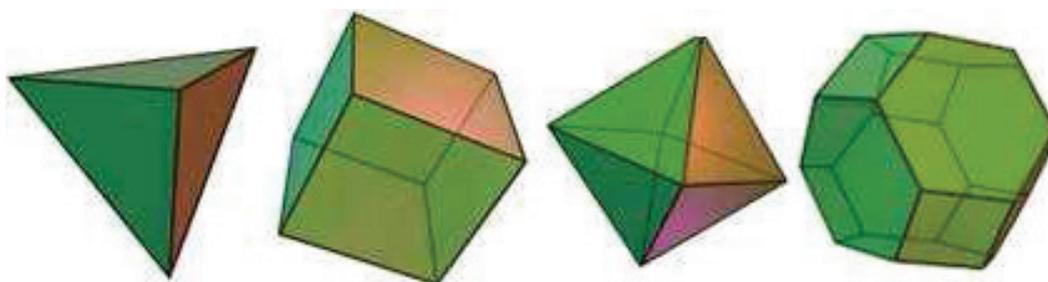


Figure 20. Représentation de quelques formes classiques de nanoparticules de platine (de gauche à droite : tétraèdre, cube, octaèdre, octaèdre tronqué).

Il existe une grande diversité d'applications en catalyse mettant en jeu des nanoparticules de platine supportées. Par exemple, les pots catalytiques sont en partie composés de nanoparticules de platine supportées participant à la dégradation du CO, des NO_x et des hydrocarbures imbrûlés en CO₂, N₂ et eau.¹⁴² Le platine "nano" est également beaucoup utilisé dans les piles à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC en anglais pour *proton-exchange membrane fuel cells*) pour ses bonnes propriétés électrochimiques.¹⁴³ La détection des sucres et du CO représente une autre application des nanoparticules de Pt.¹⁴⁴⁻¹⁴⁶

La forme des nanoparticules peut être un paramètre important et influencer notamment la sélectivité. Dans un travail de Lee *et al.*, des catalyseurs Pt/SiO₂ ont été préparés avec plusieurs formes de nanoparticules de platine et testés en isomérisation du 2-butène. Selon la forme de la phase active Pt, la conversion des isomères *cis* en *trans* (et inversement) est modifiée, mettant parfaitement en évidence l'effet de forme (Figure 21).¹⁴⁷

2-Butene Isomerization on Pt/SiO₂

Initial Rate versus Particle Shape

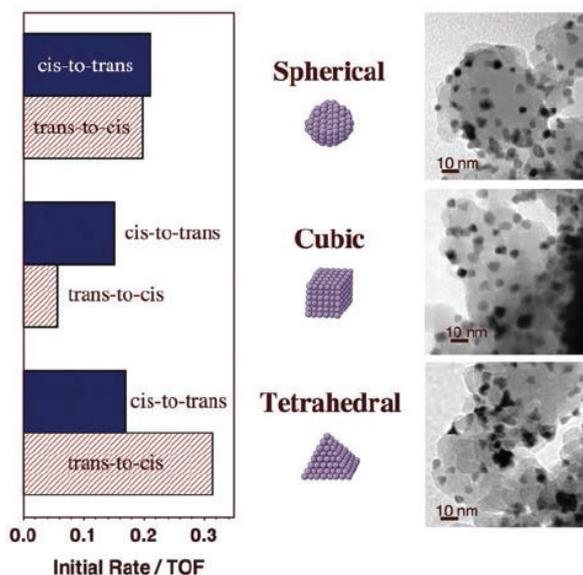


Figure 21. Effet de la forme des nanoparticules de platine dans des catalyseurs Pt/SiO₂ sur la réaction d'isomérisation du 2-butène.¹⁴⁸

Tout comme l'effet de forme, la taille des nanoparticules peut également jouer un rôle en catalyse. Shao *et al.* ont étudié l'influence de la taille des nanoparticules de platine sur la réaction de réduction de l'oxygène (ORR en anglais pour *oxygen reduction reaction*).¹⁴⁹ Ils ont trouvé que l'activité par masse de platine était la plus élevée pour une taille de particule de 2,2 nm. L'activité maximale obtenue à 2,2 nm, expliquée par DFT, est liée à la faible liaison de l'oxygène sur les sites de surface majoritairement présents sur la nanoparticule de platine (Figure 22). Selon la taille, la proportion des différents sites de surface, où les intermédiaires peuvent s'adsorber plus ou moins fortement, change. Dans certains cas, l'interaction entre les intermédiaires et certains sites est si forte que la réactivité du catalyseur est drastiquement réduite par blocage des sites actifs.

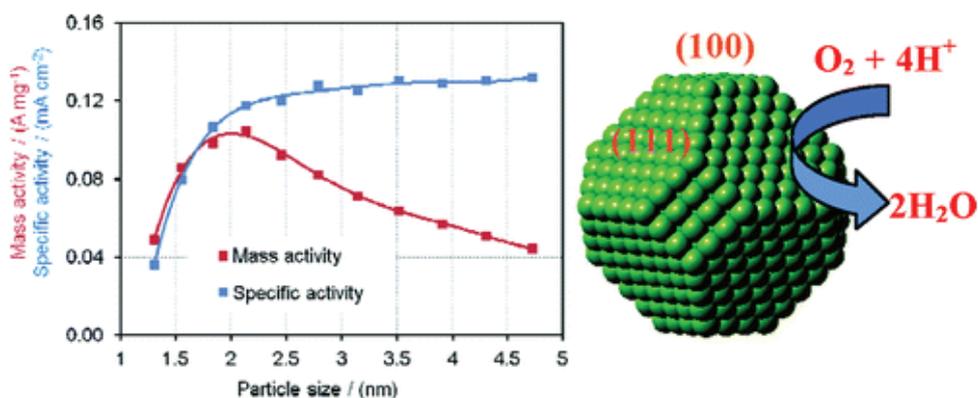


Figure 22. Influence de la taille des nanoparticules de platine dans la réaction de réduction de l'oxygène.¹⁴⁹

Du fait de la rareté et du coût du platine et des platinoïdes en général, la tendance est à la réduction de la teneur en métaux nobles. Comme il a été mentionné précédemment, ces volontés combinées à l'amélioration des techniques de microscopie électronique, permet de franchir une étape supplémentaire dans la diminution d'échelle, du nanométrique à l'atomique.

3.3. Le platine atomique

3.3.1. Dans la littérature

Le platine est l'un des métaux les plus utilisés pour la préparation de *single-atom catalysts*. C'est d'ailleurs un système à base de platine, Pt₁/FeO_x, préparé et étudié par l'équipe de T. Zhang en 2011,⁹ qui a consacré le terme et accéléré l'étude des SACs. Le platine atomique a été déposé sur une large variété de supports : TiO₂,^{150,151} γ- ou θ-Al₂O₃,^{41,114,116,152,153} ZnO,¹¹⁵ Fe₂O₃,¹¹⁵ Cu₂O,¹⁵⁴ CeO₂,^{155,156} MgO,¹⁵⁷ graphène,⁵⁹ etc.

Tout comme il existe une grande diversité de systèmes catalytiques, il y a également de nombreuses réactions dans lesquelles des SACs à base de platine ont été testés : oxydation du NO,¹⁵⁸ hydrogénation des nitroarènes,³⁹ réduction du CO₂,¹⁵⁹ oxydation électrocatalytique de petites molécules organiques,⁷² photogénération d'hydrogène,^{160,161} reformage du méthanol,⁹⁶ oxydation préférentielle du CO en présence de H₂,¹⁶² etc. Pour certaines de ces réactions, l'utilisation d'atomes isolés Pt₁ s'est révélée grandement bénéfique. Des exemples seront développés par la suite.

La réaction d'oxydation du CO mettant en jeu des catalyseurs à base d'atomes isolés est la plus étudiée. Cette réaction modèle, simple car un seul produit est formé et adaptée à l'étude *operando* grâce aux interactions entre le CO et le platine, permet d'étudier les différentes étapes des mécanismes réactionnels. C'est d'ailleurs sur cette réaction que les équipes de recherche débattent le plus le rôle et l'efficacité des atomes de métal noble isolés. Dans le papier de Zhang, Pt₁/FeO_x s'avère 1,7 fois plus actif qu'un catalyseur composé d'un mélange d'atomes isolés et de clusters, avec des TOFs respectifs (à 27°C) de 13,6 et 8,0 s⁻¹.^{9,37} Deux ans plus tard, sur le système Pt₁/θ-Al₂O₃(010), l'équipe de Narula a rapporté que le catalyseur à base d'atomes isolés (0,18 %m) était plus actif en oxydation de CO que ceux composés de clusters (1 et 2 %m Pt), avec des TOFs respectifs à 20 % de conversion de 18,7 s⁻¹ (pour le 0,18 %m), 3,4 s⁻¹ (1 %m) et 1,7 s⁻¹ (2 %m). Cependant, il est important de noter que les TOFs calculés à 200 °C donnent une autre vision du résultat annoncé, avec 1,3 s⁻¹ pour le SAC, 1,4 s⁻¹ pour

celui chargé à 1 %m et $5,1 \text{ s}^{-1}$ pour celui chargé à 2 %m.¹⁵³ En 2015, Stair et son équipe ont un autre discours : les atomes isolés de platine seraient spectateurs en oxydation du CO.¹¹⁴ Différents systèmes catalytiques, plus ou moins chargés, ont été préparés et caractérisés par spectroscopie infrarouge : Pt/HZSM-5, Pt/SiO₂, Pt/TiO₂, Pt/ZrO₂ et Pt/Al₂O₃. Ces auteurs ont pu distinguer le signal infrarouge du CO adsorbé sur Pt₁ de celui du CO adsorbé sur des nanoparticules de Pt (Pt_{NP}). En saturant les sites en CO, puis en introduisant de l'oxygène dans un réacteur chauffé à 100°C, ils ont montré que la bande caractéristique associée à Pt₁-CO ne variait pas tandis que la bande Pt_{NP}-CO diminuait (Figure 23).

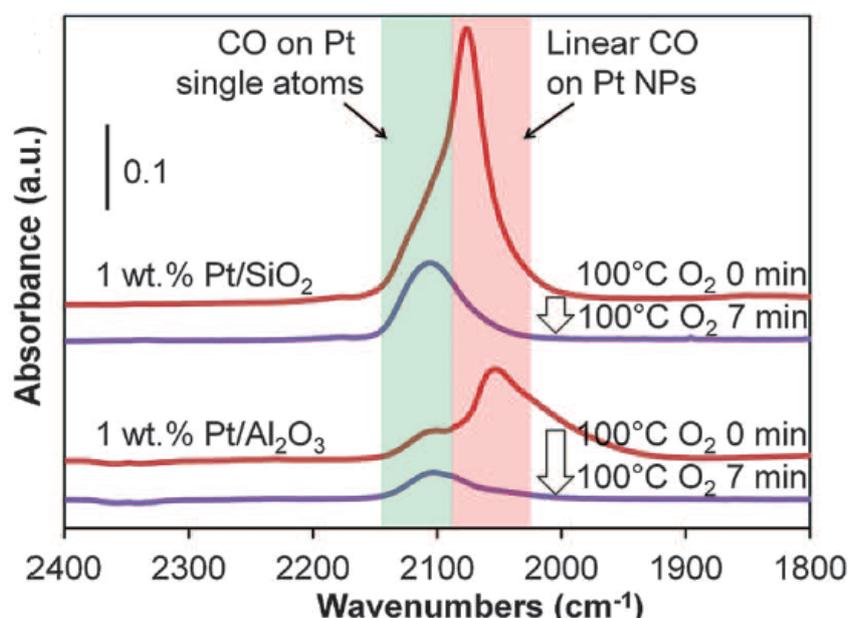


Figure 23. Spectre infrarouge du CO adsorbé sur Pt/SiO₂ et Pt/Al₂O₃ exposés à O₂ à 100 °C.¹¹⁴

Ces différents résultats ne permettent donc pas de conclure quant à la réelle efficacité des atomes isolés de platine en oxydation du CO.

3.3.2. Exemples d'utilisations bénéfiques du Pt₁ en catalyse

Outre les avantages liés à la chimie verte, à l'économie d'atomes et au coût, l'utilisation du platine atomique peut s'avérer intéressante. C'est par exemple le cas du catalyseur Pt₁/FeO_x en hydrogénation des nitroarènes. Le SAC donne d'excellents résultats en hydrogénation du 3-nitrostyrène avec un TOF 20 fois supérieur au meilleur résultat rapporté dans la littérature et une sélectivité de 99 % en 3-aminostyrène. Cette performance est expliquée par l'absence de liaison métallique Pt-Pt, par la présence de sites cationiques Pt⁴⁺, ainsi que par la réduction sous H₂ du support (Fe³⁺ → Fe²⁺) favorable

à la conservation des sites Pt^{4+} (sous H_2 , à 0,08 %m Pt, le rapport molaire $(\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+})/(\text{Pt}^{4+} \rightarrow \text{Pt}^0)$ obtenu par réduction en température programmée (H_2 -RTP) vaut 62,2 contre 7,7 pour une charge en platine égale à 0,75 %m), éléments favorables à l'adsorption des groupes nitro plutôt que des liaisons $\text{C}=\text{C}$.³⁹

Un autre exemple concerne le système $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}$ utilisé en reformage en phase liquide du méthanol, réaction intéressante à intégrer dans la technologie des piles à combustible.¹⁶³ Le SAC $\text{Pt}_1/\alpha\text{-MoC}$ présente une activité catalytique entre 150 et 190 °C encore jamais mesurée pour cette réaction, avec un TOF de $4,0 \text{ s}^{-1}$. Cette performance est expliquée par la coopération entre les atomes isolés de platine et le support. Les sites $\text{Pt}^{\delta+}$ sont responsables de l'adsorption et de l'activation du méthanol tandis que la surface du $\alpha\text{-MoC}$ dissocie la molécule d'eau. La réaction de reformage a donc lieu grâce à la synergie des atomes de Pt avec le support. La forte interaction métal-support conduit à un transfert de charge, appauvrissant le platine de ses électrons au profit de l'interface Pt-MoC.

Un dernier exemple illustre bien l'intérêt d'utiliser des atomes isolés de Pt : le catalyseur Pt_1/NGNs (nano-feuillets de graphène dopés à l'azote) préparé par ALD et testé en photogénération d'hydrogène en milieu acide. Le SAC est 7,8 fois plus actif que le catalyseur à base de nanoparticules et 37 fois plus actif que le catalyseur commercial Pt/C.¹⁶⁰

Ces exemples montrent que, dans le cas du platine notamment, le passage des nanoparticules et clusters aux atomes isolés peut s'avérer bénéfique et contribuer à une augmentation significative de la réactivité.

3.3.3. Cas particulier du système $\text{Pt}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est un système prototype en catalyse hétérogène, étudié et utilisé dans de nombreuses applications.^{164,165} L'ultradispersion du platine a été mise en évidence dès 1996 par Nellist et Pennycook, qui ont détecté la présence de dimères et de trimères de platine sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en STEM-HAADF.¹⁶⁶

La préparation des SACs est une étape délicate. Kwak *et al.* ont préparé des SACs à partir d'une simple imprégnation à humidité naissante suivie d'une calcination. Grâce à des résultats obtenus par RMN et STEM, ils ont montré que les atomes de platine s'ancraient sur des sites Al^{3+} pentacoordinés à la surface de l'alumine, formés lors de la calcination, qui permettent de les stabiliser.⁴¹ L'utilisation d'une alumine mésoporeuse est la stratégie adoptée par Zhang.¹⁶⁷ Le SAC a été synthétisé en une étape à l'aide d'une méthode sol-gel. L'alumine obtenue présente une structure ordonnée et une grande surface

(> 200 m²/g), sur laquelle sont dispersés les atomes de platine. Ce catalyseur serait actif et stable en oxydation de CO et hydrogénation sélective du butadiène. D'autres stratégies mettent en jeu l'utilisation d'additifs pour stabiliser les atomes isolés. Ainsi Flytzani-Stephanopoulos et coll. ont stabilisé les atomes de platine avec des ions alcalins (K⁺, Na⁺) et ont montré que les espèces Pt-K⁺/Na⁺-O_x(OH)_y formées seraient responsables de l'activité mesurée en *water-gas shift* (WGS).⁴⁴

Dans un travail pionnier sur Pt₁/θ-Al₂O₃, l'équipe de Narula conclut, à partir d'expériences de spectroscopies d'absorption infrarouge/X et de STEM, que les atomes isolés Pt₁ sont intrinsèquement actifs vis-à-vis de l'oxydation du CO.¹⁵³ Un modèle basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) suggère que Pt₁ préfère se lier à O₂ plutôt que CO, et que la réaction fait intervenir un carbonate de platine comme intermédiaire. Newton *et al.* ont également proposé la participation d'intermédiaires carbonates, mais via un mécanisme alternatif pour l'oxydation de CO en régime transitoire, au cours duquel les nanoparticules de Pt joueraient le rôle de réservoir de CO, qui est ensuite transféré aux rares espèces Pt₁ oxydées avant d'être transformé en CO₂.¹⁶⁸

Cependant, la stabilité des atomes en présence d'un composé réducteur (CO, H₂) pose problème. Comme l'ont montré Sinkler *et al.* par EXAFS, les atomes isolés de platine sont instables sous hydrogène et forment des clusters plats composés d'une à deux monocouches d'atomes.¹⁶⁹ Des calculs DFT ont confirmé que, sous une forme réduite, les atomes isolés étaient thermodynamiquement moins stables que les clusters.¹⁷⁰ Les clusters bicouche Pt₁₃ se sont révélés comme la forme la plus stable sur la surface (100) d'Al₂O₃.¹⁷¹

Récemment, l'équipe de Stair a conclu, par spectroscopie infrarouge, réduction programmée en température (TPR) et STEM, que, contrairement aux nanoparticules, les atomes isolés de platine supportés sur divers substrats (y compris γ-Al₂O₃), étaient inactifs pour l'oxydation de CO et le WGS. Ce rôle de spectateur qui leur est attribué est dû à une interaction trop forte entre Pt₁ et CO.¹¹⁴

Les atomes isolés dans les systèmes Pt/Al₂O₃ ne sont pourtant pas toujours spectateurs, comme le montrent par exemple Cui *et al.* avec les réactions d'hydrosilylation d'oléfines, dans lesquelles les atomes isolés de platine s'avèrent plus actifs que les nanoparticules.¹⁷²

4. L'oxydation du monoxyde de carbone

4.1. Généralités

4.1.1. La réaction et ses applications

L'oxydation du monoxyde de carbone (CO) conduit à la formation de dioxyde de carbone (CO₂). D'un point de vue thermodynamique, cette réaction est possible puisque l'enthalpie libre de réaction est négative. Cependant, à température ambiante, sa cinétique est très lente et nécessite la présence d'un catalyseur.



Cette réaction catalytique est une réaction modèle idéale pour comprendre les phénomènes de la catalyse hétérogène car elle est facile à réaliser et fait intervenir deux gaz diatomiques simples. Ainsi, elle a fait, et continue à faire, l'objet de nombreuses études, en particulier dans le domaine de la science des surfaces, pour comprendre les différentes étapes élémentaires de l'acte catalytique (l'adsorption de réactifs, la réaction de surface, la désorption des réactifs et produits...). L'oxydation du CO n'a pas seulement un intérêt académique mais aussi un intérêt industriel. Les principales applications de l'oxydation catalytique du CO concernent les masques à gaz pour éviter l'asphyxie par inhalation de monoxyde de carbone, les pots catalytiques pour réduire la quantité de monoxyde de carbone généré par la combustion incomplète à chaud et le démarrage à froid des automobiles, le contrôle de la pollution de l'air par élimination du monoxyde de carbone présent dans des milieux confinés comme les trains, avions, sous-marins, bureaux, hôpitaux, mines ou émis par les usines, les capteurs de CO, les lasers à CO₂, etc.

4.1.2. Les catalyseurs usuels en oxydation du CO

Il existe deux sortes de catalyseurs utilisés pour l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température : d'une part les oxydes simples ou mixtes des métaux de transition et d'autre part les métaux nobles. Des premières études sur l'oxydation du monoxyde de carbone catalysée par des oxydes, en particulier des oxydes de cuivre, ont été réalisées à des températures comprises entre 84 °C et 185 °C par Wright et Luff dès 1878.¹⁷³ Puis la première guerre mondiale a conduit à l'intensification des recherches sur ces catalyseurs oxydes pour la fabrication de masques à gaz par

l'armée américaine. Lamb, Bray, Frazer et leurs collaborateurs ont étudié la réaction sur des oxydes simples et mixtes à base de manganèse, cuivre et argent.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ Ces études ont permis de mettre au point dans les années 1920 un catalyseur actif à température ambiante composé principalement d'oxyde de manganèse MnO_2 et d'oxyde cuprique CuO , appelé hopcalite, qui est encore le catalyseur commercial utilisé pour les masques à gaz. Stimulées par des applications potentielles dans les pots catalytiques, ces études ont été largement étendues depuis les années 1960 aux oxydes supportés ou non de nickel, cuivre, cobalt, chrome, titane, fer, etc.¹⁷⁷⁻¹⁸² Le mécanisme de la réaction est un mécanisme d'oxydo-réduction de type Mars Van Krevelen (Figure 24). Un inconvénient majeur de ce type de catalyseur est sa faible résistance à l'eau.¹⁸³

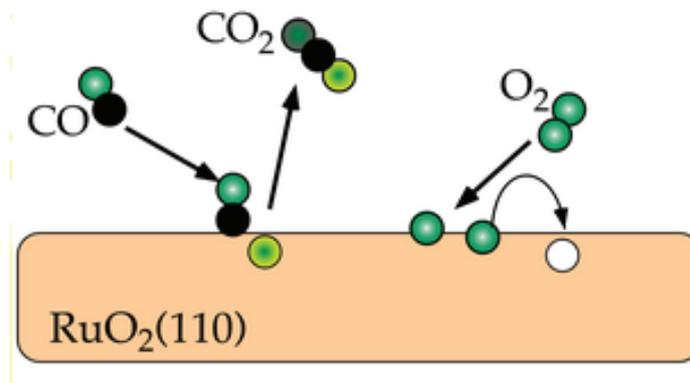


Figure 24. Oxydation du CO via un mécanisme de type Mars Van Krevelen sur un catalyseur modèle RuO_2 .¹⁸⁴

Plus actifs et plus résistants à l'eau que les catalyseurs oxydes, les catalyseurs métalliques ont été largement étudiés pour l'oxydation du monoxyde de carbone depuis les travaux de Langmuir en 1922. Les principaux métaux utilisés sont le platine Pt, le palladium Pd, le rhodium Rh, le ruthénium Ru et l'iridium Ir.¹⁸⁵⁻¹⁸⁸ Ces études ont été menées sur différents systèmes comme des monocristaux, des particules modèles ou des catalyseurs à base de métal supporté dans diverses conditions expérimentales, de l'ultravide à la pression atmosphérique en variant le rapport P_{CO} / P_{O_2} des pressions en CO et O_2 . Dans la plupart des cas, la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone procède selon un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (Figure 25).¹⁸⁹ Dans ce mécanisme, la molécule de monoxyde de carbone CO s'adsorbe de façon associative CO_{ads} sur le métal, la molécule d'oxygène O_2 s'adsorbe sur le métal de façon dissociative O_{ads} et la réaction s'effectue entre ces deux espèces adsorbées sur le métal.

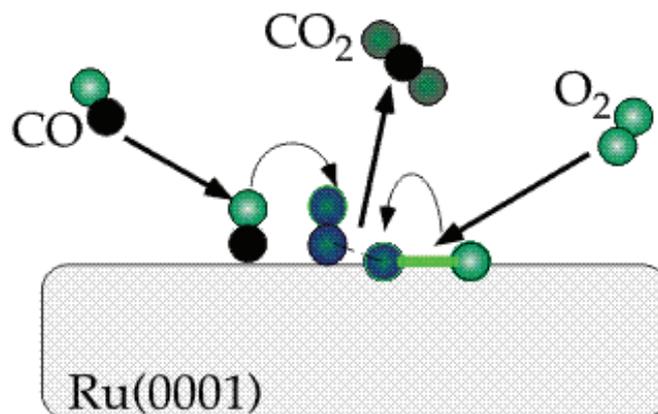


Figure 25. Oxydation du CO via un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood sur un catalyseur modèle Ru. ¹⁹⁰

Cependant, aux températures inférieures à 150 °C, la surface du métal est principalement recouverte par des molécules de monoxyde de carbone, ce qui empêche l'adsorption dissociative de l'oxygène et inhibe la réaction.¹⁹¹ Ainsi, à basse température, l'étape déterminant la vitesse est la désorption de CO. La diminution du taux de recouvrement en CO induite par une augmentation de la température permet alors l'adsorption de l'oxygène en quantité suffisante.

4.1.3. Cinétique de la réaction

D'un point de vue cinétique, dans le cas où le rapport des pressions en CO et O₂ P_{CO} / P_{O_2} est faible, l'ordre partiel de réaction par rapport à CO est proche de 1, l'ordre par rapport à O₂ est compris entre 0 et 1 et l'énergie d'activation apparente est quasiment nulle. Dans le cas où le rapport P_{CO} / P_{O_2} est élevé, l'ordre partiel de réaction par rapport à CO est proche de -1, et l'ordre par rapport à O₂ est proche de 1.¹⁹²

L'influence de la structure cristallographique de la surface métallique du catalyseur sur la réaction est encore débattue dans la littérature. Lorsque la surface du métal est majoritairement recouverte par le CO, la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone semble insensible à la structure. Oh et al ont montré que les vitesses d'oxydation du CO sur des surfaces de rhodium (100) ou (111) et sur des particules de rhodium sont très similaires.^{191,193} Au contraire, lorsque l'oxygène est majoritaire sur la surface, la réaction devient sensible à la structure. Hopstaken *et al* ont montré que dans ces conditions la vitesse d'oxydation du CO est plus rapide sur Rh(100) que sur Rh(111).¹⁹⁴ Cette sensibilité est néanmoins faible comme l'ont montré Xu *et al* sur des surfaces de palladium (111), (110) et (100).¹⁹⁵

Dans la majorité des études, l'oxydation du CO sur les catalyseurs métalliques ne dépend pas de la taille des particules, comme il a été montré pour Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃¹⁹⁶ et Pt/SiO₂¹⁹⁷. Dans certains cas, le TOF croît lorsque la taille des particules augmente. McCarthy *et al.*¹⁹⁸ expliquent ce phénomène par une trop forte chimisorption de l'oxygène sur les petites particules d'un catalyseur Pt/Al₂O₃, ce qui empêche la réaction avec CO. Sur Ir/SiO₂,¹⁹⁹ la diminution du TOF avec la diminution de la taille des particules est la conséquence d'un empoisonnement des sites actifs par la formation de coke, qui est rapide sur les défauts et atomes en coins et arêtes, présents en quantité plus importante sur les plus petites particules.

Alors que l'influence de la structure cristallographique et de la taille des particules sont faibles pour les exemples cités ci-dessus, l'effet du support peut être considérable. L'interaction métal-support peut jouer sur la force d'interaction entre le métal et les molécules adsorbées et modifier les performances catalytiques des catalyseurs.²⁰⁰ L'utilisation de supports réductibles comme SnO₂, ZrO₂, ou CeO₂, ou la formation d'îlots d'oxydes, comme FeO_x, CoO_x, SnO_x ou CeO_x près des particules métalliques, ont pour conséquence une augmentation de l'activité catalytique à basse température. En effet, ces oxydes adsorbent dissociativement l'oxygène, qui réagit par *spillover* avec le monoxyde de carbone à l'interface métal-oxyde et permet de réaliser la réaction même aux forts recouvrements en CO.^{201,202}

4.2. Le platine en oxydation de CO : mécanismes réactionnels

Le platine, élément central de cette thèse, est un catalyseur de choix en oxydation de CO. Dans son état nanoparticulaire (Pt métallique), l'oxydation du CO s'opère via un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (Figure 25). Allian *et al.* proposent également un mécanisme Langmuir-Hinshelwood avec deux voies possibles pour l'étape de la dissociation du O₂, l'une assistée par la molécule de CO adsorbée (2), l'autre sans assistance (1) (Figure 26).²⁰³

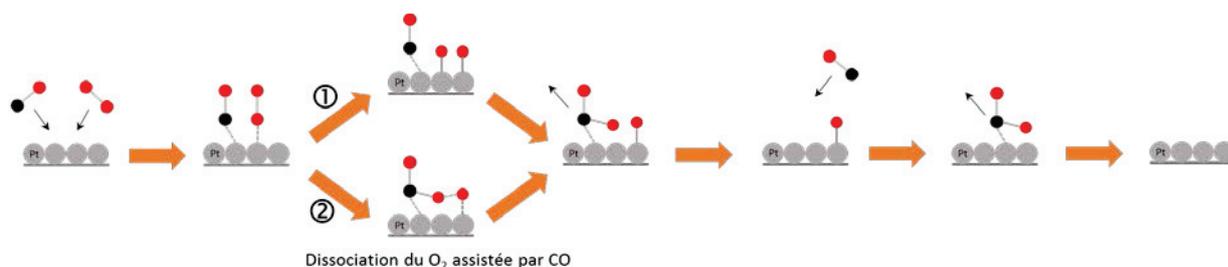


Figure 26. Mécanisme de l'oxydation du CO sur des nanoparticules de platine proposé par Allian *et al.*²⁰³

En revanche, lorsque le platine est sous la forme atomique, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature. Pour les supports non réductibles comme l'alumine, Moses DeBusk *et al.* proposent un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood modifié passant par la formation d'une espèce carbonate à l'étape VI (Figure 27).¹⁵³ Cependant, concernant cette publication, un « débat » sur la stabilité du SAC, et donc l'état réel du platine (reste-t-il atomique ?) au cours de la catalyse, subsiste par le manque de caractérisation systématique du catalyseur après réaction.

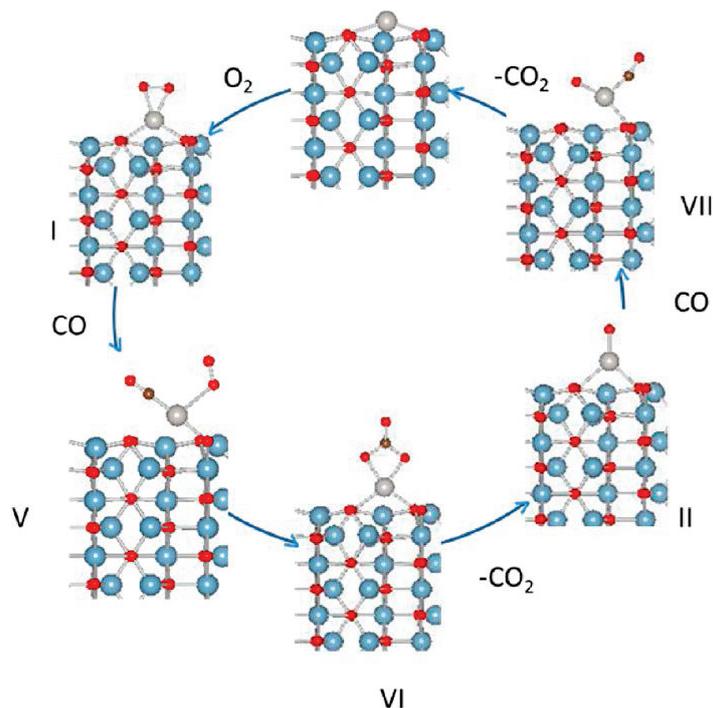


Figure 27. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du CO sur des atomes de platine isolés supportés sur $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (010) proposé par l'équipe de Narula.¹⁵³

Sur un support totalement dépourvu d'oxygène, tel que le graphène dopé à l'azote, Zhang *et al.* proposent un mécanisme d'Eley-Rideal tri-moléculaire (Figure 28, C) avec une barrière énergétique de 0,06 eV pour la dissociation OCO-OCO (étape déterminant la vitesse).²⁰⁴ Ce mécanisme est, selon leurs calculs, plus favorable que les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood (0,59 eV pour la formation de OOCO) (Figure 28, A) et d'Eley-Rideal bi-moléculaire (1,81 eV pour casser la liaison O-O et former les liaisons C-O) (Figure 28, B).

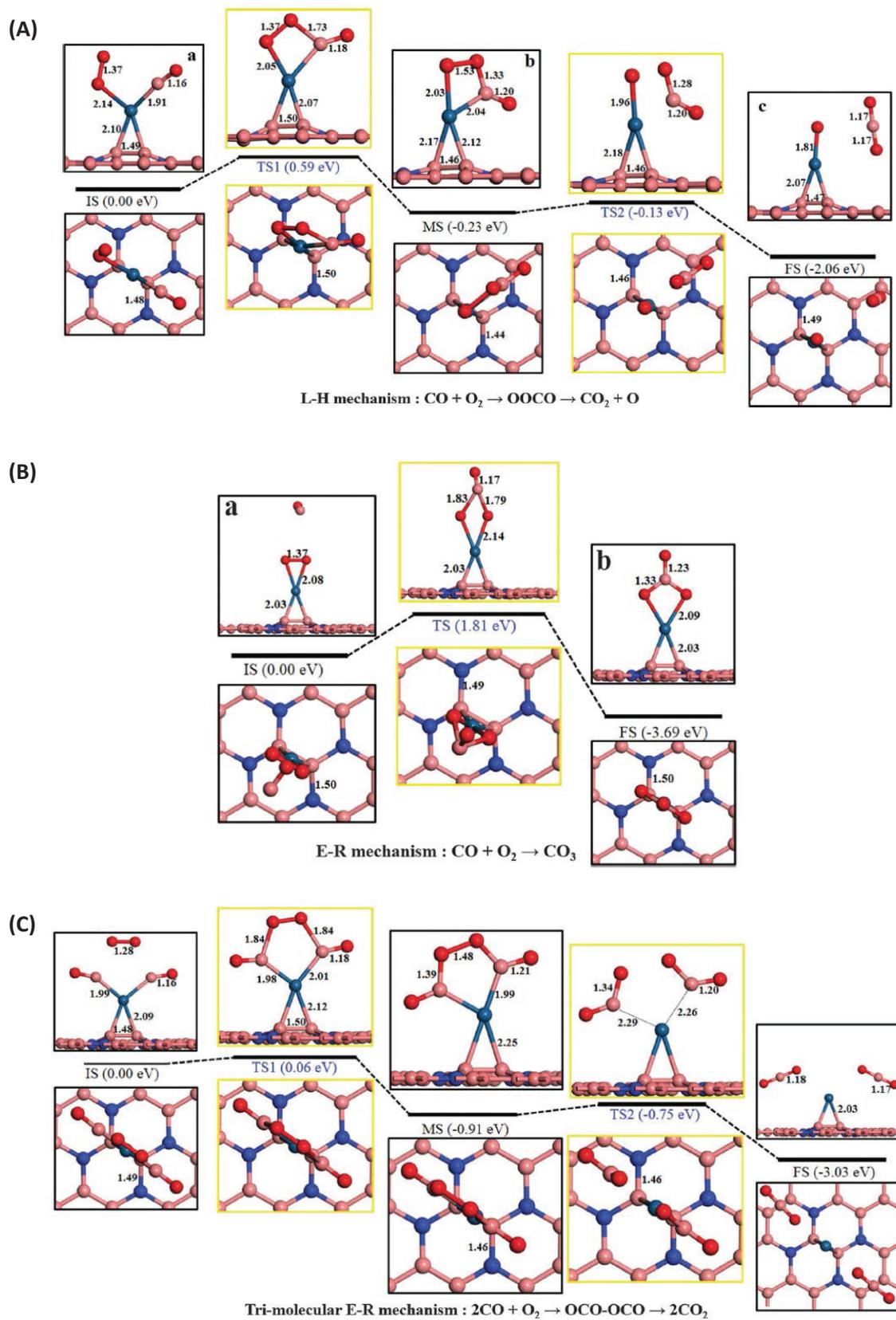


Figure 28. Mécanismes d'oxydation du CO sur un catalyseur Pt_1/NG (graphène dopé-N) proposé par l'équipe de Yang. (A) Langmuir-Hinshelwood classique, (B) Eley-Rideal classique, (C) Eley-Rideal tri-moléculaire.²⁰⁴

5. Photogénération catalytique d'hydrogène

5.1. Généralités

La photocatalyse est un processus de catalyse hétérogène qui implique des réactions radicalaires. En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, formant une suspension colloïdale. En phase gazeuse, le catalyseur est déposé sur un support poreux et le flux de réactifs passe au travers. Le matériau photocatalytique est un semi-conducteur généralement de type oxyde ou sulfure. Ce dernier est capable d'absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ($h\nu \geq E_g$). Un électron va alors être promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une lacune électronique appelée « trou » dans la bande de valence, et générant ainsi des paires électron/trou. Suite à la création de cette paire, les électrons et les trous vont migrer indépendamment vers la surface du catalyseur, permettant ainsi l'activation de réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées (Figure 29). Le matériau doit donc absorber la lumière (semi-conducteur), adsorber les réactifs à sa surface (une grande surface spécifique est donc recommandée), être stable en présence d'oxygène (les oxydes sont préférés) et permettre la séparation des charges photogénérées. Le dioxyde de titane (TiO_2) répond à toutes ces caractéristiques et demeure actuellement le principal photocatalyseur utilisé dans l'UV.

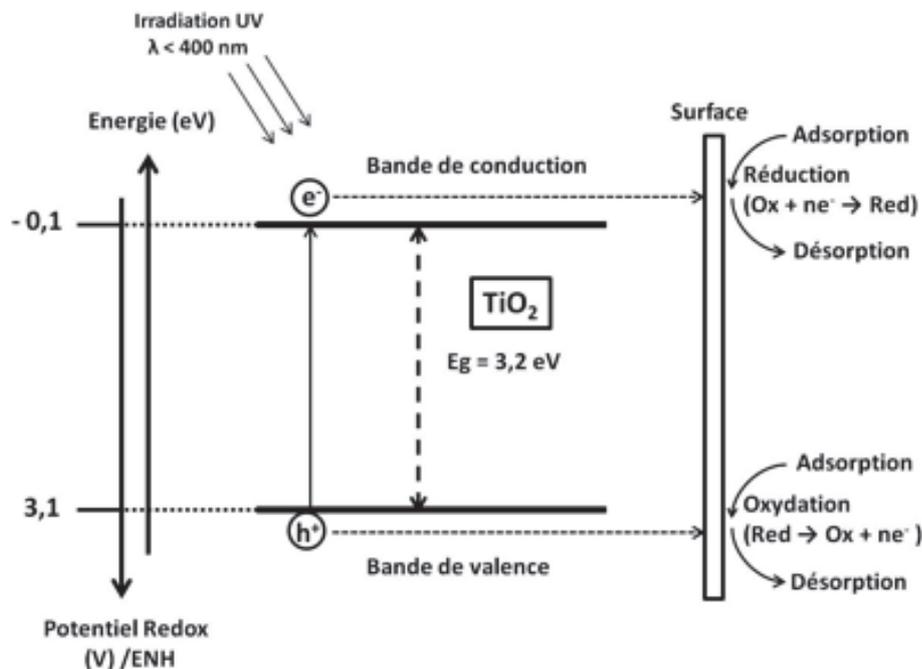


Figure 29. Principe de la photocatalyse sur TiO_2 (anatase).

Le processus de photocatalyse se décompose généralement en plusieurs étapes²⁰⁵ :

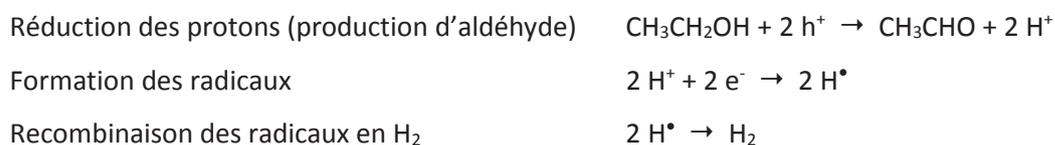
- ① - Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur,
- ② - Adsorption des réactifs sur le catalyseur,
- ③ - Réaction dans la phase adsorbée :
 - Absorption du photon par le solide,
 - Création d'une paire électron-trou et dissociation de l'électron et du trou dans les bandes de conduction et de valence (respectivement),
 - Réaction de transfert des électrons (réactions de surface, formation de radicaux, ...),
- ④ - Désorption des produits,
- ⑤ - Transfert des produits de la surface vers la phase fluide.

Les principales applications de la photocatalyse concernent la dépollution de l'eau²⁰⁶⁻²⁰⁸ ou le traitement de l'air.²⁰⁹⁻²¹¹ En effet le processus photocatalytique permet la décomposition de nombreux polluants inorganiques (nitrite, sulfite...)^{212,213} et organiques (tels que des colorants et d'autres composés : acétylène, toluène...)^{208,214,215}. Une autre grande application de la photocatalyse consiste à produire de l'hydrogène.²¹⁶⁻²¹⁹

5.2. Les mécanismes photocatalytiques de production d'hydrogène

La production d'hydrogène par photocatalyse se base sur la décomposition d'espèces organiques (alcools, acides, ...). L'objectif principal reste toutefois d'utiliser directement l'eau, ou des effluents pollués, comme source d'hydrogène. Dans le cas d'un semi-conducteur seul, l'étape de dissociation de l'électron et du trou est limitante. Pour diminuer le phénomène de recombinaison des charges photogénérées, un co-catalyseur est ajouté. Ce dernier sera un métal ou un semi-conducteur. L'alignement de bande entre le support et le co-catalyseur favorise le transfert de charges. À ce jour, les meilleurs co-catalyseurs sont les métaux nobles.

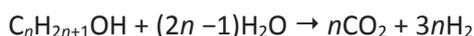
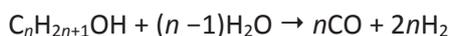
Lorsque le réactif utilisé pour produire de l'hydrogène est un alcool pur, la réaction photocatalytique résultante correspond à la déshydrogénation de cet alcool,²²⁰ selon les étapes suivantes (exemple de l'éthanol) :



À ce jour, le mécanisme de la déshydrogénation des alcools est encore controversé.^{220,221}

La dissociation de l'eau (*water splitting*) est l'une des réactions les plus attractives pour la production d'hydrogène. En effet, l'objectif est d'utiliser l'énergie solaire pour obtenir de l'hydrogène à partir d'eau, puis d'utiliser directement cet hydrogène pour produire de l'électricité via une pile à combustible, avec l'eau comme seul sous-produit. La conversion d'énergie solaire en hydrogène reste faible pour cette réaction, inférieure à 0,5 %.²²² Cette efficacité demeure actuellement trop faible pour un éventuel développement industriel.

Le vaporeformage photocatalytique de composés organiques tels que les alcools est une autre méthode de production d'hydrogène.²²³ Ces réactions endothermiques (ci-dessous), permet la conversion d'alcools (issus de l'industrie pétrochimique ou de bio-procédés, tel que le bioéthanol) en oxydes de carbone et hydrogène.



Il existe une grande variété de réactions photocatalytiques et de photocatalyseurs pour produire de l'hydrogène. Actuellement, le dioxyde de titane (TiO₂), avec dépôt de nanoparticules de platine, reste le photocatalyseur le plus efficace, malgré ses limites sur l'absorption du rayonnement solaire. Les alcools sont souvent utilisés comme molécules modèles pour la production d'hydrogène par photocatalyse. La grande variété de composés organiques utilisables en photocatalyse permet d'envisager des systèmes de production basés sur des effluents liquides pollués, comme c'est le cas pour d'autres méthodes.²²⁴

5.3. Le photocatalyseur

5.3.1. Les polymorphes du TiO₂

Le dioxyde de titane (TiO₂) est à ce jour le matériau le plus efficace et majoritaire employé pour les réactions photocatalytiques. Il possède de nombreux avantages : il est stable (très résistant à la corrosion chimique et photochimique dans les milieux aqueux agressifs), abondant (le titane est le septième élément le plus abondant de la croûte terrestre) et bon marché. On le retrouve sous sept formes allotropiques différentes, dont trois à l'état naturel (Figure 30) : rutile, anatase et brookite.

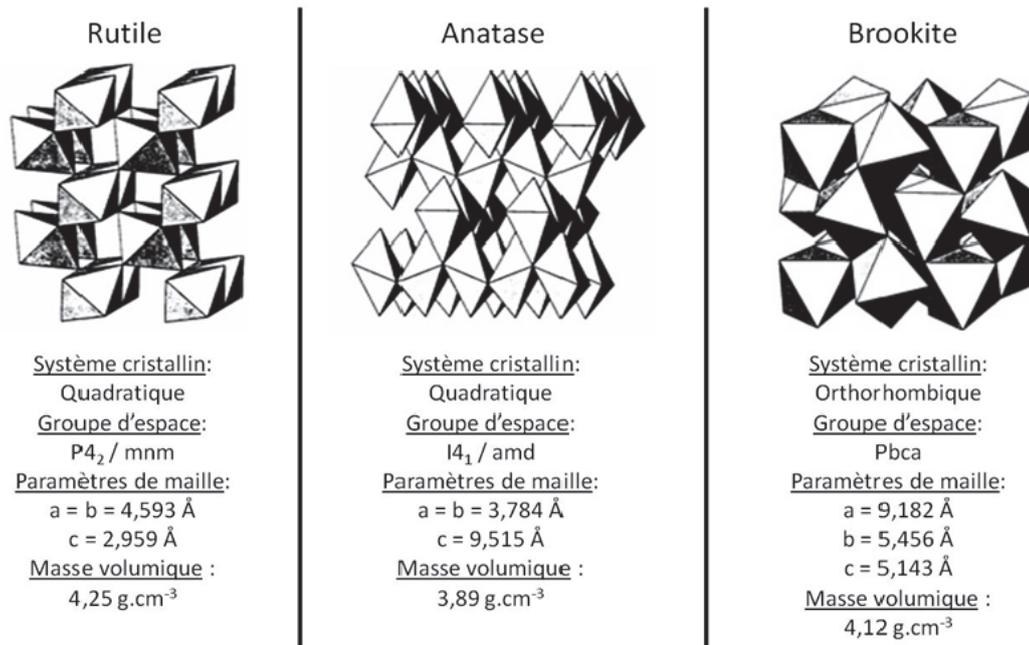


Figure 30. Structures cristallographiques des différentes phases du TiO₂.

La phase rutile est la phase thermodynamiquement stable du TiO₂, tandis que les phases anatase et brookite sont métastables. La phase anatase, souvent mélangée à la phase rutile, est considérée comme étant la plus active en photocatalyse.²²⁵ Si les largeurs de bande interdite des phases anatase et rutile sont bien connues (3,2 et 3,0 eV respectivement), celle de la phase brookite demeure sujette à discussion, avec une largeur comprise entre 3,4 et 3,25 eV.²²⁶⁻²²⁹ Ces valeurs limitent l'absorption du spectre solaire par le TiO₂ à moins de 8 % d'efficacité (Figure 31).^{216,230}

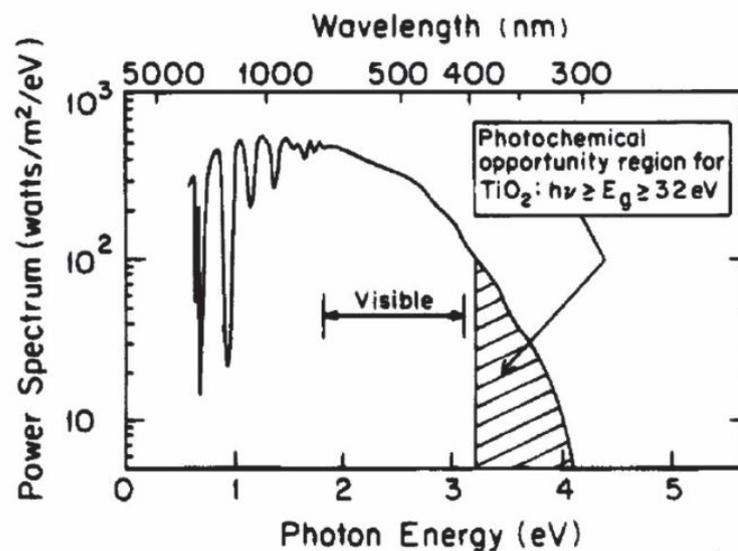


Figure 31. Partie du spectre solaire absorbée par TiO₂.

Il existe une grande variété de méthodes pour synthétiser le TiO_2 . Les méthodes les plus couramment employées font intervenir des procédés sol-gel,²³¹ hydrothermal^{232,233} ou de calcination.²³⁴ Les principaux précurseurs de titane utilisés dans ces méthodes sont le TiO_2 amorphe, TiCl_4 , TiCl_3 ou des solutions aqueuses de TiOCl_2 .^{226–228,235,236} La taille, la morphologie et la composition des particules de TiO_2 peuvent être contrôlées par différents paramètres, tels que la concentration en précurseur, la température, la durée du traitement, le pH et les espèces chimiques présentes.^{225,226,232,233} L'élévation de la température et de la durée du temps de traitement vont avoir pour effet de favoriser la phase thermodynamiquement stable (rutile).²³⁷

5.3.2. Influence du TiO_2 sur l'activité photocatalytique

La phase anatase est considérée comme étant la phase la plus active en photocatalyse.²²⁵ Toutefois, la comparaison des phases de TiO_2 , présentant des propriétés (surface, cristallinité, ...) très différentes, est compliqué. Des études ont par exemple montré qu'à taille de cristallite équivalente, l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile étaient proches.^{238,239} La morphologie du TiO_2 affecte donc les performances du photocatalyseur.²⁴⁰ De plus, un catalyseur peut être composé de plus d'une phase cristallographique. Une « synergie » entre ce mélange de phase est supposée et serait à l'origine d'une meilleure séparation des charges photogénérées à l'interface et donc à une meilleure activité catalytique.²⁴¹ Ce point pourrait expliquer l'activité supérieure des supports commerciaux P25 et P90 (Evonik), mélanges d'anatase et de rutile.

5.3.3. Le platine comme co-catalyseur

La plupart des réactions photocatalytiques de production d'hydrogène nécessitent la présence d'un co-catalyseur (souvent un métal noble) qui, en plus d'améliorer la séparation des charges photogénérées, va permettre la recombinaison des atomes d'hydrogène. Il s'agit en effet d'un mécanisme bifonctionnel.

Le platine est le métal le plus utilisé et étudié en photocatalyse. Outre sa très bonne capacité à dissocier les paires électron/trou en capturant les électrons, il est également très efficace dans l'étape de recombinaison des atomes d'hydrogène. La quantité optimale de platine utilisée à la surface de TiO_2 est souvent comprise entre 0,2 % et 1,0 % massique.^{242,243} Avec des charges plus faibles, le nombre d'atomes de platine limite la vitesse de recombinaison des atomes d'hydrogène, tandis que pour des

charges plus élevées, les particules de platine, plus conséquentes, peuvent masquer une partie de la surface d'absorption des photons du TiO_2 .²⁴³ La méthode de dépôt du platine peut également avoir un impact direct sur la taille des particules, la dispersion et l'état d'oxydation de ces dernières, paramètres pouvant affecter l'activité photocatalytique.^{243,244}

5.4. Photocatalyseurs à base d'atomes de platine isolés

Xing *et al.* ont préparé des SACs Pt/ TiO_2 (anatase) par co-précipitation¹⁵⁰ ou imprégnation-lixiviation,²⁴⁵ qui possèderaient une activité par atome de platine (TOF) en déshydrogénation du méthanol supérieure à celle de leurs équivalents "nanoparticules". Cependant, dans ces articles, la présence initiale d'atomes isolés¹⁵⁰ ou leur stabilité en réaction²⁴⁵ ne sont pas démontrées, laissant la nature du co-catalyseur actif indéterminée.

Sui *et al.*⁸² ont préparé des SACs Pt/ TiO_2 (anatase de morphologie contrôlée) par synthèse hydrothermale (TiO_2) et photodépôt (Pt), qui se montrent actifs dans la même réaction. Si la présence d'un SAC semble ici incontestable, cette étude est également critiquable car l'éthylène glycol, qui sert de solvant dans la synthèse hydrothermale, recouvre entièrement le catalyseur final et stabilise les atomes de platine isolés. Or, le reformage sous irradiation UV de l'éthylène glycol lui-même produit de l'hydrogène,²⁴⁶ si bien que l'activité de ce SAC en déshydrogénation du méthanol est incertaine.

Un autre matériau fait concurrence au TiO_2 depuis quelques années : le nitrure de carbone graphitique, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Figure 32). Ce semi-conducteur organique, de par ses propriétés, s'avère intéressant en photocatalyse.

Depuis 2016, plusieurs équipes ont travaillé sur des métaux atomiquement dispersés à la surface de $g\text{-C}_3\text{N}_4$

et ont utilisé ce catalyseur pour la production d'hydrogène (Figure 33). Li *et al.* ont montré que les catalyseurs composés uniquement d'atomes de Pt isolés sur le support sont les plus actifs pour la production d'hydrogène (Figure 33 c). D'autres publications font état de ce résultat.^{160,247}

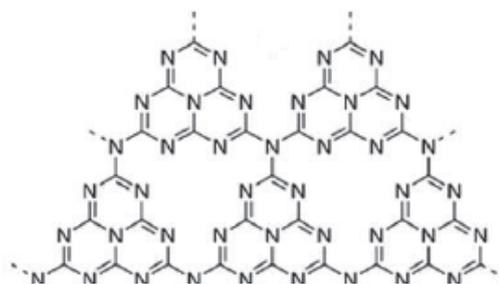


Figure 32. Nitrure de carbone graphitique $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

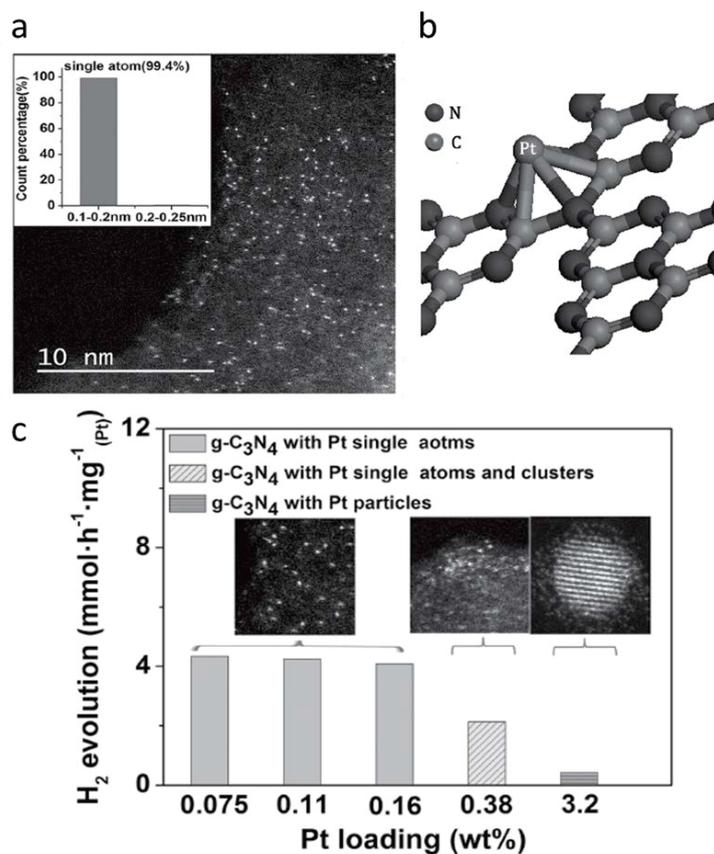


Figure 33. (a) Image HAADF-STEM de Pt/g-C₃N₄ avec la distribution de taille associée, (b) modèle correspondant et (c) comparaison des activités photocatalytiques de catalyseurs Pt/g-C₃N₄ avec différentes teneurs en Pt.¹⁶¹

Le concept de SACs a été poussé à l'extrême par DeRita *et al.*⁷⁷ qui préparent un photocatalyseur où un atome de platine (co-catalyseur) est déposé sur une particule de support de 5 nm de diamètre, permettant le maintien du caractère isolé dans un large panel de conditions. Comparé aux clusters, où la fraction d'atomes à l'interface sera inférieure au nombre d'atomes total, les atomes isolés de platine représentent tous un site actif disponible pour la réaction. Ils montrent que, à masse égale, le catalyseur à base d'atomes de platine isolés est plus performant que celui comportant des clusters.

6. Motivations de la thèse

6.1. Contexte et objectifs

Le titre initial proposé pour cette thèse était « Catalyseurs éco-efficaces à base de métaux ultradispersés ». Un sujet vaste, laissant beaucoup de liberté quant au choix des systèmes catalytiques.

L'ultradispersion et les atomes isolés sont des domaines en vogue depuis quelques années et il reste beaucoup de choses à découvrir et à comprendre. Cette thèse, fruit d'une collaboration entre les équipes ECI2D et ING reconnues notamment pour leur maîtrise de la catalyse par les métaux et leurs connaissances sur l'oxydation du CO, est la première effectuée dans ce domaine à l'IRCELYON. Elle est financée au moyen d'une bourse ministérielle et, en complément, les deux dernières années ont été soutenues par un support financier fourni par le LabEx iMUST. L'ensemble de ce travail a été réalisé avec l'aide et sous la supervision de Laurent Piccolo (directeur de thèse) de l'équipe ECI2D, Jean-Luc Rousset et Franck Morfin (co-encadrants) de l'équipe ING.

Après une année peu fructueuse consacrée notamment à l'étude du système Au/CeO₂ en oxydation et oxydation préférentielle du CO (COOX et PROX), ce sont finalement les systèmes Pt/ γ -Al₂O₃ et Pt/TiO₂ qui ont été sélectionnés et étudiés respectivement en COOX et en photogénération d'hydrogène pour le catalyseur à base de TiO₂. Alors que le premier système peut être considéré comme prototype du fait de sa simplicité et sa mise en œuvre courante (sous forme de nanoparticules supportées), le second est plus spécifique et a fait l'objet d'un programme de collaboration avec le groupe de Jordi Llorca à l'Institut des Technologies de l'Énergie de l'Université Polytechnique de Catalogne, financé par la région Auvergne-Rhône-Alpes et coordonné par L. Piccolo (CMIRA COOPERA, 2016-2018).

Différentes questions se sont posées et ont guidé le cheminement de ce travail :

- Quelle méthode simple et peu coûteuse est adaptée à la préparation de SAC à base de platine ?
- Comment évoluent ces atomes isolés durant les traitements et la réaction ?
- Comment améliorer la stabilité de ces atomes supportés ? (adapter le traitement, doper/modifier le support pour créer des sites d'ancrage, adapter les conditions réactionnelles, etc.)
- Y a-t-il un gain à travailler avec des atomes isolés, par rapport à des clusters ou des nanoparticules ?
- Existe-t-il des différences de comportement entre les supports étudiés et à quoi sont-elles dues ? La phase et la forme du TiO₂ ont-elles un impact sur la stabilité du platine et/ou les performances catalytiques ?

Toutes ces questions ont finalement orienté le travail vers la compréhension de l'évolution du platine dans les systèmes Pt/ γ -Al₂O₃ et Pt/TiO₂ durant les différents traitements et réactions subis par les catalyseurs, en fonction de leur charge et de leur préparation.

Le titre de la thèse s'est donc précisé et est aujourd'hui : « *Influence de l'atmosphère réactive sur la stabilité structurale de catalyseurs Pt₁ supporté et performances associées en oxydation de CO et photogénération d'hydrogène* ».

6.2. Stratégie

La réussite de différentes étapes était nécessaire à l'avancement de ce travail :

- préparer des atomes isolés dispersés sur un support (SAC et *pseudo*-SAC) ;
- les caractériser, prouver leur existence et leur caractère exclusif ;
- trouver les paramètres et conditions optimales pour l'étude des atomes isolés : charge métallique, méthode de préparation, traitement thermique, conditions expérimentales en catalyse, etc.
- étudier leur stabilité, réactivité chimique et activité catalytique dans des conditions adaptées, si possible en conditions *operando* ;
- améliorer leur stabilité et/ou activité en jouant sur différents paramètres tout en avançant dans la compréhension du comportement de ces atomes isolés ;
- comprendre au mieux les mécanismes et les phénomènes qui ont lieu sur et autour de l'atome en fonction de divers paramètres au moyen de techniques de caractérisation *operando* poussées (XAS, DRIFTS, E-STEM), voire de calculs *ab initio* (DFT).

Dans cette optique, le platine est un métal adapté pour plusieurs raisons : c'est un excellent catalyseur, il est facilement manipulable et sa dispersion est élevée sur des supports standards en catalyse (alumine, dioxyde de titane, etc.).

6.3. Plan de thèse

Suite à ce chapitre d'introduction bibliographique, les techniques expérimentales, les principaux résultats obtenus sur les systèmes Pt/ γ -Al₂O₃ et Pt/TiO₂ et les conclusions correspondantes seront présentés. Le chapitre II rassemblera les informations expérimentales des différentes méthodes de préparation et techniques de caractérisation utilisées, des tests catalytiques qui ont permis d'évaluer nos catalyseurs, ainsi que des expériences *operando* réalisées durant cette thèse. Le chapitre III exposera ensuite l'étude du système Pt₁/ γ -Al₂O₃ en oxydation du CO : influence de divers paramètres

(préparation, précurseur, charge, traitement thermique) sur la dispersion et la stabilité du platine, comparaison des activités catalytiques en oxydation de CO des atomes isolés et des atomes agrégés sous la forme de clusters. Le chapitre IV sera dans la continuité du III et regroupera les résultats tirés des expériences *operando* réalisées en XAS, DRIFTS et E-STEM sur les catalyseurs Pt/ γ -Al₂O₃ étudiés dans différentes atmosphères réactives. Ce chapitre contiendra une grande source d'informations sur l'évolution du platine au cours des différentes étapes de traitements et de réactions. Enfin, le chapitre V se concentrera sur l'étude du système Pt₁/TiO₂ en déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase gaz et en phase liquide, fruit d'une collaboration avec Jordi Llorca de l'INTE (UPC) de Barcelone. L'impact de différents paramètres, tels que la dispersion du platine et la morphologie du TiO₂, sur la production d'hydrogène seront étudiés.

L'ensemble de ce travail a été effectué sous la direction de Laurent Piccolo, Jean-Luc Rousset et Franck Morfin, et a bénéficié de l'implication de plusieurs autres collaborateurs, internes et externes à l'IRCELYON : Pavel Afanasiev pour le traitement des données XAS, Mimoun Aouine pour la mise en œuvre du TEM et Céline Chizallet (IFPEN) pour les calculs DFT.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description (i) des méthodes de préparation, (ii) des techniques de routine employées pour caractériser les catalyseurs, (iii) des montages et méthodes utilisés pour évaluer leurs performances catalytiques et (iv) des techniques de caractérisation consacrées aux études *in situ* et *operando*.

1. Produits commerciaux utilisés

Les catalyseurs étudiés durant la thèse sont composés d'un précurseur métallique déposé, à l'aide d'un solvant et d'une technique appropriée, sur un support. Les principales caractéristiques des différents supports commerciaux (Tableau 5), précurseurs (Tableau 6) et solvants (Tableau 7) utilisés sont présentées dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 5. Supports commerciaux utilisés.

Produit	Phase	Référence	Fournisseur	Pureté (%)	S _{spe} ^a (m ² /g)
Al ₂ O ₃	γ	SCFa-140	Sasol (Puralox)	>97,0	157
TiO ₂ P90	Anatase 92 % ²⁴⁸ Rutile 8 % ²⁴⁸	Aeroxide® P90	Evonik	>99,5	114
TiO ₂ P25	Anatase 80 % ^b Rutile 20 % ^b	Aeroxide® P25	Evonik	>99,5	50

^aAnalyse de l'aire de la surface spécifique réalisée à l'IRCELYON

^bDonnées fournisseur

Tableau 6. Précurseurs utilisés.

Produit	Fournisseur	Teneur en Pt
Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Sigma Aldrich et Alfa Aesar	≥ 50,0%
H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	STREM Chemicals	38-40%
Pt(acac) ₂	Alfa Aesar	≥ 48,0%

Tableau 7. Solvants utilisés.

Produit	Fournisseur	Pureté
Eau distillée	IRCELYON	Non déterminée
Ethanol	Carlo Erba Reagents	99,9%

2. Préparation des catalyseurs

Deux systèmes ont été étudiés durant la thèse : Pt/Al₂O₃ et Pt/TiO₂. Les catalyseurs à base d'alumine ont été préparés à partir d'une alumine-γ commerciale (Tableau 5). Ceux à base de dioxyde

de titane ont été préparés à partir de supports commerciaux ou de supports possédant différentes morphologies de nanoparticules, préparés à l'UPC Barcelone (détails dans la partie 2.1 qui suit). Quel que soit le type de support utilisé, plusieurs méthodes chimiques ont été utilisées pour le dépôt de platine.

2.1. Synthèse des supports TiO₂ à morphologies contrôlées

Plusieurs supports TiO₂ à morphologies contrôlées ont été synthétisés à Barcelone par l'équipe de Jordi Llorca (Tableau 8 et Figure 34).

Tableau 8. TiO₂ à morphologies contrôlées.

Support	Phase	Microscopie
TiO ₂ nanotubes	Anatase	Figure 34 a
TiO ₂ nanofils	Anatase	Figure 34 b
TiO ₂ nanoceintures	91 % TiO ₂ (B) + 9 % anatase	Figure 34 c

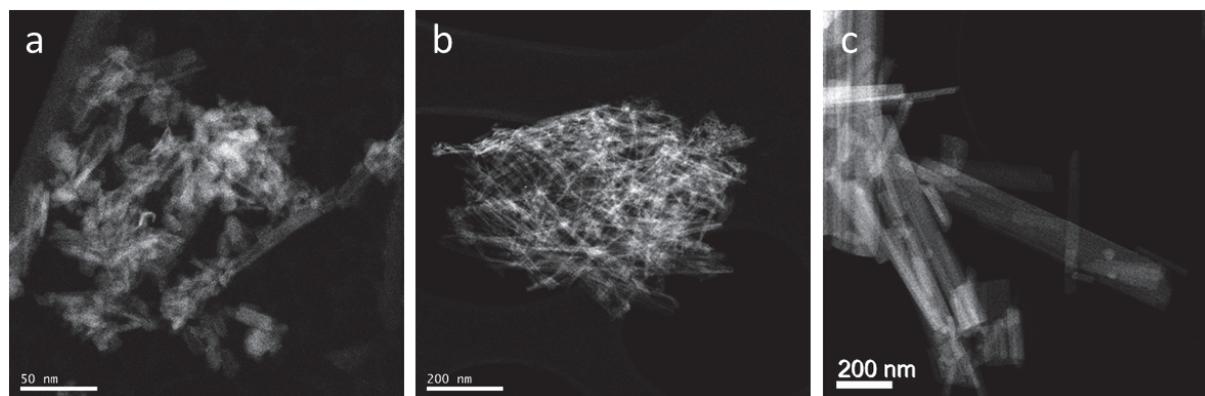


Figure 34. Images STEM représentatives de différentes morphologies de TiO₂ : (a) nanotubes (NT), (b) nanofils (NF) et (c) nanoceintures (NC).

Les préparations des morphologies nanotubes, nanoceintures et nanofils commencent toutes par un traitement hydrothermal alcalin du TiO₂ commercial P25. Pour cela, 3,5 g de TiO₂-P25 sont mélangés à 280 mL d'une solution aqueuse basique. Après 1 h d'agitation à température ambiante, la suspension est transférée dans un autoclave en Téflon et chauffée plusieurs heures (les paramètres, dépendants de la morphologie désirée, sont résumés dans le Tableau 9). Le Na₂TiO₃ formé durant ce traitement hydrothermal est récupéré par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séché à 80 °C

pendant 10 h. Le titanate de sodium sec est ensuite mélangé avec une solution d'HCl à 0,5 mol/L et agité 7 h. Le H_4TiO_4 est récupéré par centrifugation, lavé à l'eau distillée et séché une nuit à 80 °C. La poudre obtenue est ensuite calcinée (conditions Tableau 9) pour obtenir la morphologie souhaitée.

Tableau 9. Paramètres expérimentaux selon la morphologie souhaitée.

Morphologie	Solution basique	Température de réaction (°C)	Temps de réaction (h)	Calcination	
				T (°C)	Temps (h)
Nanotubes	NaOH 10 M	130	42	400	2
Nanoceintures	NaOH 10 M	180	20	500	5
Nanofils	KOH 10 M	200	24	500	2

2.2. Dépôt du platine

Dans ce travail, notre volonté a été d'utiliser des méthodes de préparation chimiques, simples à mettre en œuvre et peu coûteuses.

2.2.1. Imprégnation humide (WI)

L'imprégnation humide, ou *wet impregnation* (WI), consiste en la dispersion d'un support dans une solution contenant le précurseur à adsorber. Plus précisément, selon la charge de platine désirée, le précurseur $Pt(acac)_2$ ($acac$ = acétylacétonate) est dissous dans 25 mL d'éthanol. Après dissolution complète, le support ($\gamma-Al_2O_3$ – 2,0 g) est ajouté à la solution et l'ensemble est maintenu sous forte agitation pendant une dizaine de minutes. Le solvant de la suspension est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. Enfin, le catalyseur est séché une nuit à 80 °C dans une étuve à vide.

2.2.2. Imprégnation à humidité naissante (IWI)

L'imprégnation à humidité naissante, ou *incipient wetness impregnation* (IWI), consiste à imprégner le support avec une solution de précurseur dont le volume correspond au volume poreux du support. Selon la recette de Kwak *et al.*,⁴¹ le précurseur $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ est dissous dans un minimum

d'eau (1,8 mL d'eau pour 2,0 g d'alumine) puis la solution est versée sur le support. La pâte ainsi formée est ensuite séchée à 60 °C dans une étuve pendant 4-5 heures.

2.2.3. Adsorption à fortes interactions électrostatiques (SEA)

L'adsorption à fortes interactions électrostatiques, ou *strong electrostatic adsorption* (SEA), est une méthode d'imprégnation en présence d'un excès de solvant (comme pour la WI) mais où le contrôle du pH permet de favoriser les interactions entre le précurseur et le support. Cette méthode a été développée par Regalbuto.⁷⁴ Pour appliquer cette méthode de préparation, le point de charge nulle (PZC) du support doit tout d'abord être déterminé. Pour cela, 14 solutions, allant de pH 1 à pH 14 (mesures effectuées au pH-mètre), sont préparées. Ensuite, une même quantité de support est introduite dans chaque solution et va entraîner une modification du pH. Après environ 30 min, le pH des suspensions est mesuré et le graphe $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ peut ainsi être tracé. L'ordonnée de la zone de pH où un plateau est observable correspond à la valeur du PZC du support (Figure 35).²⁴⁹

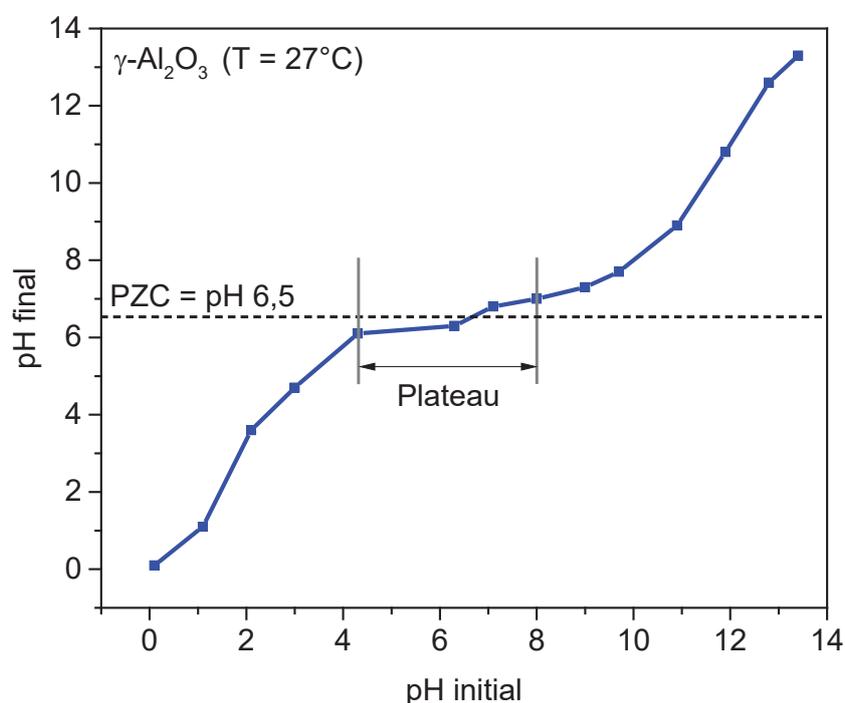


Figure 35. Détermination du PZC de l'alumine- γ Puralox SCFa-140 (Sasol).

Pour que la surface du support soit chargée, il faut se placer à $\text{pH} < \text{PZC}$. Ainsi, en solution acide, l'alumine sera couverte de groupes $-\text{OH}_2^+$. Dans le cas d'un dépôt de Pt avec le précurseur H_2PtCl_6 , ces groupes interagiront fortement avec les ions PtCl_6^{2-} .

Dans la littérature, des courbes *Quantité de Pt déposée* = $f(\text{pH}_{\text{final}})$ sont disponibles pour différents précurseurs (Figure 36). Combinées à la mesure du PZC, il est alors possible de trouver le précurseur qui aura la meilleure adsorption à un pH donné.²⁵⁰

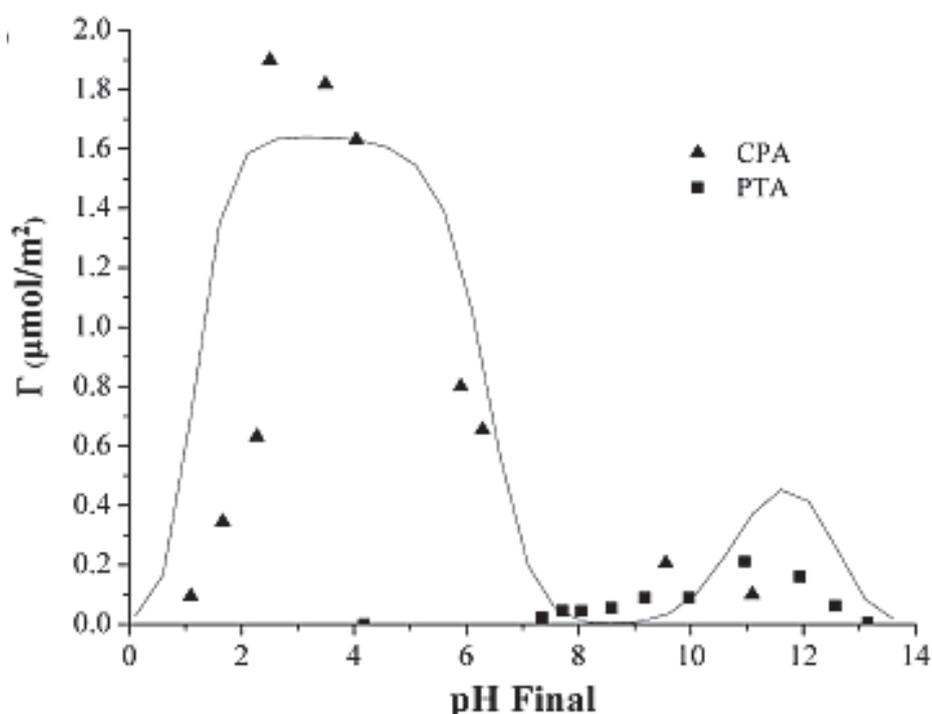


Figure 36. Adsorption des complexes PtCl_6^{2-} (CPA) et $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (PTA) sur alumine- γ .²⁵⁰ En ordonnée, Γ correspond à la densité de métal en surface.

Dans le cas de l'alumine SCFa-140 (Sasol Puralox), le précurseur H_2PtCl_6 est très bien adapté. En effet, pour un pH d'environ 3, on a $\text{pH} < \text{PZC}$, et la surface du support est donc chargée positivement. En solution à pH 3-4, le précurseur est sous la forme PtCl_6^{2-} .²⁵⁰ La surface du support et le précurseur étant de charges contraires, les interactions attractives sont favorisées entre les deux.

Une fois ces paramètres déterminés, la préparation du catalyseur peut s'effectuer. Le précurseur H_2PtCl_6 est dissous dans 36 mL d'eau (il faut garder les quantités de supports et le volume de solution utilisés pour la détermination du PZC). Le pH de la solution est ensuite ajusté à environ 2 avec de l'ajout d'HCl. Puis l'alumine (1,5 g) est ajoutée : une augmentation du pH est observée. Après 1 h sous agitation, le pH final de la suspension est à environ 4. L'agitation est stoppée et le mélange laissé à

décanter. Le surnageant est éliminé, 30 mL d'eau chaude (70 °C) est ajoutée afin de laver le catalyseur, et l'ensemble est filtré sur fritté. Le solide est ensuite séché une nuit à 60°C en étuve.

2.3. Traitements thermiques

Après l'étape d'adsorption du précurseur sur le support, un traitement thermique est nécessaire afin d'éliminer les ligands. Les traitements thermiques appliqués aux catalyseurs s'effectuent sur un banc dédié : le catalyseur « frais » (max. 500-600 mg) est placé dans un réacteur en U en quartz (diamètre intérieur 10 mm). Un flux de 30 à 40 mL/min de gaz (air ou H₂ selon le traitement désiré) est injecté au travers du réacteur préalablement installé dans un four tubulaire. Le programme de température est le suivant : montée jusqu'à la température de plateau souhaitée (généralement 300 °C) en 2 °C/min, plateau de 2 h, puis descente non contrôlée.

Comme nous le verrons au Chapitre III, pour favoriser une dispersion atomique du platine, une calcination sous air est nécessaire.⁴¹ Le traitement réducteur (H₂) a quant à lui été utilisé pour la formation de clusters (typiquement 300 °C), ou pour préparer l'échantillon avant une analyse élémentaire (450 °C).

3. Techniques de caractérisation

3.1. Analyse élémentaire

La spectrométrie à plasma à couplage inductif combinée à la spectrométrie d'émission optique, *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES) en anglais, est une méthode d'analyse qualitative et quantitative des éléments métalliques, réalisée à l'IRCELYON.

Avant toute analyse, le catalyseur a été réduit sous H₂ à 450 °C afin que le métal ne soit pas sous sa forme oxyde (non soluble).

Expérimentalement, les solides sont minéralisés en solution acide à une température comprise entre 250 et 300 °C. Plus précisément, pour l'analyse de la teneur en platine sur γ -Al₂O₃ ou TiO₂, le catalyseur est minéralisé dans un mélange H₂SO₄ + eau régale + HF chauffé à 250-300 °C puis, après évaporation, HCl est ajouté. La solution est ensuite vaporisée dans un plasma d'argon conduisant à l'ionisation de

l'échantillon. La source fournit suffisamment d'énergie pour exciter les atomes à des niveaux d'énergie supérieurs (la « flamme » peut atteindre une température de 8000 K). La relaxation rapide des espèces ainsi excitées engendre l'émission de photons dont l'énergie est caractéristique de l'élément. Cette lumière émise est alors détectée par une caméra CCD (Charge-Coupled Device), mesurée et, grâce à l'utilisation d'un étalon, son intensité permet d'effectuer une analyse quantitative de l'échantillon.

L'ICP a été systématiquement utilisée pour déterminer la teneur en platine dans les catalyseurs. Ces analyses ont été effectuées par le service d'analyse chimique de l'IRCELYON avec un ICP-OES Activa de la marque Horiba Jobin Yvon.

3.2. Mesures de la surface spécifique et de la porosité

La surface spécifique et la porosité des supports ont été déterminées à l'IRCELYON par volumétrie d'azote physisorbé à -196 °C, sur un instrument Micrometrics ASAP 2020, en utilisant la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET), avec 5 points expérimentaux.²⁵¹ Le modèle BET est basé sur trois hypothèses principales : (i) l'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction, (ii) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et (iii) le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante. Expérimentalement, la pression d'azote est augmentée progressivement jusqu'à la pression de vapeur saturante avant qu'une désorption permette d'obtenir l'isotherme complet.

Le solide à analyser est placé dans une cellule en verre Pyrex surmontée d'une vanne. Avant chaque analyse, l'échantillon est traité sous vide secondaire (environ 10^{-4} mbar), pendant 3 h à 300 °C. La cellule est pesée à chaque étape afin de connaître la masse exacte de solide.

Cette technique a été utilisée ponctuellement pour caractériser les supports seuls (γ -Al₂O₃, TiO₂-P25 et P90).

3.3. Analyse thermique suivie par spectrométrie de masse (ATG-ATD-SM)

Les analyses thermiques permettent d'étudier en fonction du temps ou de la température le comportement d'un matériau subissant des modifications de composition et/ou de structure lorsqu'il est soumis à un chauffage sous atmosphère contrôlée. Par la mise en évidence de transferts de masse

ou d'énergie entre l'échantillon et son environnement, il est possible d'obtenir des informations sur la stabilité thermique du matériau ou du précurseur supporté, les éventuelles transitions de phase, la surface spécifique, etc.

En ATG-ATD-SM, trois analyses sont couplées :²⁵²

- La thermogravimétrie (TG) est l'étude de la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Elle renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement. La balance magnétique, sur laquelle repose le creuset contenant l'échantillon, compense la variation de masse de l'échantillon et génère alors un signal électrique linéaire proportionnel au transfert de masse.
- L'analyse thermique différentielle (ATD) est l'étude de la thermicité des transformations physico-chimiques de l'échantillon en mesurant la différence de température entre ce dernier et une référence thermique inerte grâce à un système de thermocouples. Des changements de phases de la matière peuvent être mis en évidence par cette analyse.
- La spectrométrie de masse (SM) couplée aux techniques ATG-ATD permet l'analyse qualitative et quantitative des vapeurs émises lors des transformations subies par l'échantillon. Les gaz sont ionisés et séparés par un filtre quadripolaire dans le spectromètre de masse. L'identification et le dosage des produits sont alors effectués en fonction du rapport masse/charge des ions formés.

Dans le cadre de cette thèse, cette technique a été utilisée pour caractériser la décomposition du précurseur $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ sur Al_2O_3 ou $\text{TiO}_2\text{-P90}$. Les analyses ATG-ATD-SM ont été effectuées à l'IRCELYON sur un appareil Setsys Evolution 12 de la marque Setaram combiné à un spectromètre Omnistar de la marque Pfeiffer. La masse de l'échantillon analysée est de l'ordre de 50 mg. Les études ont été réalisées sous air ou 5 % H_2/Ar de la température ambiante à 700 °C. Les logiciels utilisés pour l'expérience sont Setsoft et Quadstar.

3.4. Microscopie électronique en transmission

3.4.1. Préparation des grilles

La préparation des grilles de microscopie s'effectue en 5 étapes : premièrement, une très faible quantité (quelques mg) de l'échantillon à analyser est broyée dans un mortier. Ensuite, de l'éthanol est ajouté et le broyage est poursuivi quelques minutes. La suspension obtenue est ensuite transférée

dans un tube à essai plongé dans un bain à ultrasons pendant 3 à 5 minutes afin de casser les éventuels agrégats restants. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille en cuivre (du côté recouvert d'une fine couche de carbone). Enfin, la grille est séchée à l'air sous une lampe chauffante quelques minutes.

Trois types de grilles ont été utilisés :

- Grilles en Cu 200 mesh de 3 mm de diamètre avec film de carbone à trous pour les observations en mode haut vide et en mode ETEM dans un environnement réducteur (Figure 37a) ;
- Grilles en Cu 200 mesh de 3 mm de diamètre avec film de SiO_x sans trou pour les observations en mode ETEM dans un environnement oxydant ;
- *Nano-Chips* de DENSsolutions consistant en un wafer de Si sur lequel repose un circuit électrique (micro-fil de Pt recouvert d'un film de Si_3N_4 amorphe). Ce dernier permet un chauffage rapide par effet Joule des zones d'observation et un contrôle précis de la température de l'échantillon (Figure 37b). Ces grilles ont été utilisées pour les expériences environnementales.

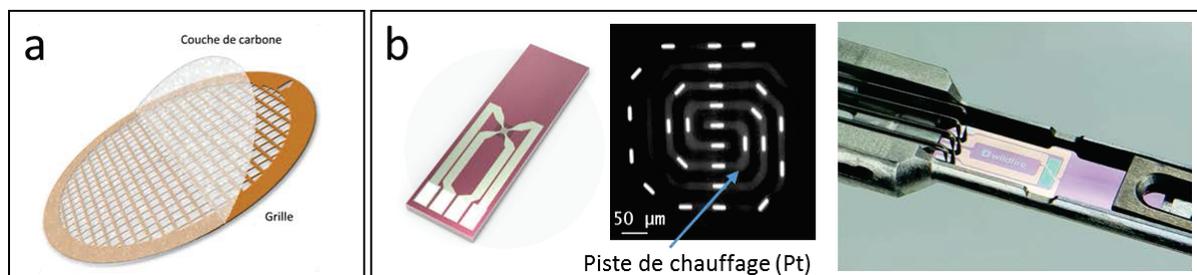


Figure 37. (a) Grille en cuivre recouverte d'une couche de carbone,²⁵³ (b) Nano-chip de DENSsolution.

Une fois prête, la grille est installée sur le porte-échantillon adéquat. L'ensemble est alors nettoyé environ 30 secondes à l'aide d'un *Plasma Cleaner* (Plasma Prep 5, GaLa Instrumente) pour éliminer les traces de composés carbonés et ainsi réduire le risque de contamination dans le microscope. Une fois nettoyée, la grille (sur le porte-échantillon) est insérée dans la colonne du microscope.

Trois porte-échantillons ont été utilisés durant la thèse :

- Porte-échantillon « simple *tilt* », pour les observations sous haut vide ;

- Porte-échantillon chauffant Gatan pour le mode environnemental (utilisé avec les grilles en Cu avec film de C ou SiO_x) ;
- Porte-objet DENSolutions (utilisé avec les *nano-chips*).

3.4.2. En mode balayage (STEM, E-STEM)

La microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) est une technique où un faisceau d'électrons est utilisé pour mettre un échantillon en image. Les électrons à haute énergie, qui tombent de manière incidente sur un échantillon ultra mince, permettent des résolutions d'image qui sont de l'ordre de 1-2 Å. Contrairement au TEM conventionnel, la sonde électronique est focalisée sur l'échantillon et l'image est formée par balayage (Figure 38). L'image est reconstituée à partir du signal diffusé en chaque point de la zone balayée.

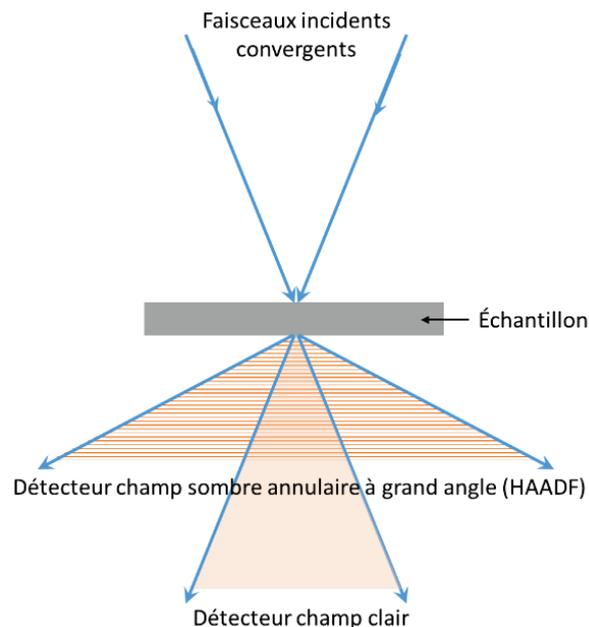


Figure 38. Schéma simplifié de la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) en mode de détection de champ sombre à grand angle (HAADF).

La STEM-HAADF (*scanning transmission electron microscopy – high angle annular dark field*) (Figure 38) a été la principale technique utilisée pour la caractérisation des catalyseurs après préparation, traitement(s) thermique(s), test catalytique et/ou caractérisation *operando*. Les images

ont permis de déterminer la dispersion du platine et sa distribution sur le support. Pour chaque échantillon, le nombre d'images acquises se situe entre 10 et 20 sur 4 à 8 zones différentes.

L'appareil utilisé est un Titan ETEM G2 80-300 kV de FEI (Environmental Transmission Electron Microscope) appartenant au Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie (CLYM) et localisé à l'IRCELYON. Ce microscope de dernière génération, unique en France, est équipé d'un correcteur d'aberration sphérique (Cs) de l'objectif, offrant une résolution inférieure à 0,1 nm en mode TEM sous haut vide (entre 10^{-7} et 10^{-9} mbar).

Le mode STEM-HAADF utilisé ici permet une imagerie en contraste Z (diffusion électronique plus forte dans les régions à Z élevé) et une résolution inférieure à 0,14 nm, ce qui offre la possibilité d'imager des atomes lourds isolés sur un support plus léger comme le platine sur alumine ou dioxyde de titane. Ce mode HAADF est basé sur la détection des électrons à diffusion inélastique aux grands angles à l'aide d'un système de détection annulaire à champ noir. Les expériences STEM-HAADF ont été effectuées avec un faisceau réglé à 300 keV. Par la suite, nous nous référerons simplement au mode STEM-HAADF par le terme « STEM ».

Concernant le mode environnemental, le microscope est doté d'un système de pompage différentiel qui permet d'injecter des gaz au niveau de l'échantillon tout en gardant un vide poussé au niveau de la pièce polaire. L'E-TEM (*environmental TEM*) ou E-STEM (*environmental STEM*) est adaptée pour travailler sous pression de gaz jusqu'à 20 mbar et à des températures pouvant atteindre les 1000 °C. Les gaz utilisés durant la thèse sont O₂ et H₂ (Air Liquide AlphaGaz 2). Un système de vannes et de débitmètres Brooks (GF100) permet de les contrôler. Ils sont analysés (à l'entrée ou à la sortie, au choix) par un spectromètre de masse Pfeiffer QMS 220 PrismaPlus.

Enfin, le microscope est équipé d'un analyseur EDX (*energy dispersive X-ray*) de Oxford Instruments, qui permet la microanalyse chimique élémentaire.

3.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle qui consiste à envoyer un rayonnement monochromatique sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée inélastiquement. Comme pour la spectroscopie infrarouge, cette technique permet d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule.

Cette technique, non destructive, permet principalement des analyses qualitatives. Les spectres Raman peuvent être obtenus quel que soit l'état de l'échantillon : gazeux, liquide ou solide (cristallin ou amorphe). De très petites quantités de matière peuvent être caractérisées notamment sous microscope (de l'ordre du μm^3).

Les spectres Raman sont enregistrés sous air ambiant, à l'aide d'un spectromètre LabRam HR (Horiba-Jobin Yvon). La longueur d'onde d'excitation à 514,5 nm est délivrée par un laser Ar^+ avec une puissance de 1 mW au niveau de l'échantillon. Un objectif de grossissement x50 est utilisé pour focaliser le laser (résolution spatiale 2 μm) et collecter la lumière retrodiffusée. Un filtre Edge permet de supprimer une grande partie de la diffusion Rayleigh. La lumière transmise est ensuite dispersée avec un réseau de diffraction de 300 tr/mm (résolution spectrale de 4 cm^{-1}).

Dans ce travail, des mesures Raman ont été réalisées à l'IRCELYON pour déceler la présence ou non de résidus organiques après l'étape de calcination. Le catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé avec $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ a notamment été analysé.

3.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse (DRIFTS)

3.6.1. Généralités

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique permettant l'étude des états vibrationnels et rotationnels de la matière. Lorsqu'un faisceau IR est envoyé sur un échantillon, une partie de ce faisceau est absorbé et les molécules vibrent à un nombre d'onde qui dépend de paramètres structuraux tels que la symétrie de la molécule et les constantes de force interatomique. La signature infrarouge des molécules adsorbées permet ainsi de remonter à la nature des sites adsorption, ce qui en fait une technique de choix pour l'étude des catalyseurs et des mécanismes réactionnels.²⁵⁴

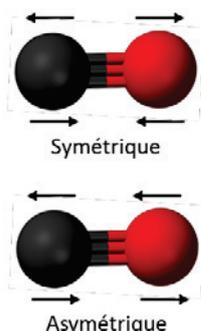
Il existe différentes méthodes d'analyse (transmission, réflexion diffuse, réflexion spéculaire) dont le choix dépend des propriétés d'absorption dans l'IR et de la morphologie de l'échantillon (film, poudre, etc.). La transmission nécessite que l'échantillon soit suffisamment transparent pour être utilisée, alors que la réflexion diffuse nécessite une granulométrie suffisamment fine.

La spectroscopie DRIFTS est une technique infrarouge localisée sur la surface d'un échantillon solide qui permet de donner des informations chimiques et structurales. Lorsque le rayonnement

infrarouge atteint la surface de l'échantillon, un ou plusieurs processus peuvent se produire: la lumière peut être absorbée, réfléchiée par la surface ou peut pénétrer dans l'échantillon avant d'être dispersée. Si les centres de diffusion sont aléatoirement orientés, le phénomène est isotrope et génère une réflexion diffuse. L'analyse de la lumière dispersée permet d'accéder à la nature chimique des groupes présents à la surface de l'échantillon. La spectroscopie DRIFTS présente de nombreux avantages par rapport à la transmission classique : c'est une technique rapide, non destructive (l'échantillon peut être analysé pur) et plus adaptée à l'analyse de matériaux fortement absorbants.²⁵⁵

Le monoxyde de carbone est une molécule souvent utilisée comme sonde en IR. Une fois adsorbée (sur un métal, un oxyde, un site acide, etc.), l'étude de ses vibrations permet d'obtenir des informations sur le(s) site(s) d'adsorption. La vibration (élongation) de sa liaison (fréquence ν_{CO}) est sensible à différentes caractéristiques du métal, telles que son degré d'oxydation, sa géométrie, sa coordinance au support, son recouvrement en CO et la présence de composés électro- ou nucléophiliques.

Modes d'élongation



Géométries d'adsorption

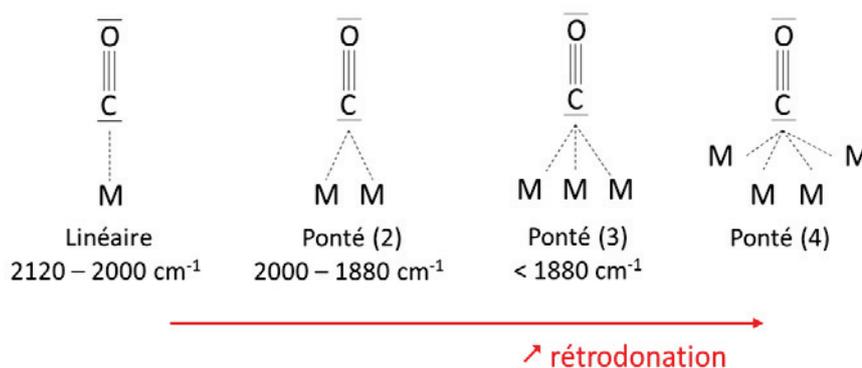


Figure 39. Modes d'élongation du CO et géométries d'adsorption du CO sur un métal en infrarouge.

L'adsorption du CO peut se faire sur plusieurs sites à la fois, on parle alors de CO ponté (Figure 39). La rétrodonation consiste en un transfert d'électrons des orbitales d du métal vers l'orbitale anti-liante $2\pi^*$ du CO. Plus la rétrodonation est importante, plus la liaison métal-CO sera forte ce qui aura pour conséquence d'affaiblir la liaison $\text{C}=\text{O}$ et de diminuer sa fréquence de vibration ν_{CO} . Tous ces éléments, détectés et analysés par IR, permettent d'obtenir beaucoup d'informations sur l'échantillon.

3.6.2. Appareillage et mise en œuvre

La spectroscopie DRIFTS a été utilisée *operando* (réaction d'oxydation de CO) afin d'étudier l'évolution des atomes isolés sous conditions réactives dans le cas de Pt/Al₂O₃, via l'observation des bandes caractéristiques du CO adsorbé sur le platine.

Les analyses de DRIFTS ont été effectuées à l'IRCELYON sur un appareil Nicolet IR-TF 6700 Thermo Scientific (laser classe 1) équipé d'une cellule DRIFTS Harrick-HVC-DRP et d'un détecteur MCT haute sensibilité. La cellule est connectée à un système de distribution des gaz permettant des traitements *in situ* avec plusieurs gaz à des températures pouvant atteindre 500 °C. Les acquisitions et le traitement des données sont effectués avec le logiciel OMNIC.

La cellule (Figure 40) est équipée de fenêtres en CaF₂ est en permanence sous flux d'azote (28 L/h) afin de limiter la détection de l'air ambiant. De plus, elle est maintenue à température ambiante à l'aide d'un bain thermostaté Huber CC230 (25 °C) afin d'éviter l'usure précoce des joints. Le catalyseur (environ 50 mg) est placé dans le creuset présent dans la cellule, lequel est relié à un système de chauffage. Le contrôle et la programmation de la température sont effectués. Pour la réalisation d'expériences *in situ* ou *operando*, une série de débitmètres (Brooks 5850TR et 5850E) et un contrôleur Brooks Instrument permet l'injection de gaz en continu.

Ici, les catalyseurs ont été soit pré-traités (calcinés sous 20 % O₂ dans He à 300 °C ou réduits sous H₂ à 300 °C, rampe de température de 2 °C/min), soit étudiés en oxydation de CO riche en O₂ (10 % O₂ + 2 % CO dans He, 25 mL/min au total, rampe de température de 1 °C/min, de 25 à 300 °C). En premier lieu, pour chaque expérience, le détecteur est refroidi à l'azote liquide et le système est purgé à l'hélium. La cellule est ensuite isolée le temps que le mélange de gaz soit effectué et stable (attente d'environ 20 min). Une fois le mélange prêt, celui-ci est envoyé vers la cellule sans à-coup afin de ne pas « souffler » l'échantillon. Après 10 min d'attente, le programme de température et l'acquisition sont lancés. Des macros, proposées par le logiciel OMNIC, ont été utilisées afin d'automatiser les acquisitions de spectres.

L'ensemble des expériences ont été suivies par spectrométrie de masse à l'aide d'un spectromètre semi-portable Aspec QMS de chez SRA Instruments. Ce dispositif permettait de suivre la production de CO₂ au cours des réactions d'oxydation.

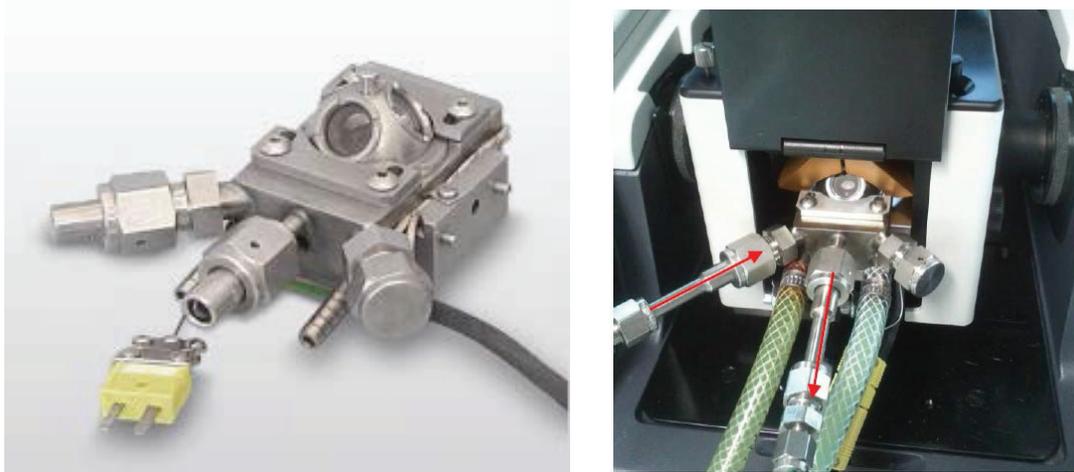


Figure 40. Montage DRIFTS in situ. Les flèches rouges indiquent l'entrée et la sortie des gaz.

3.7. Spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS)

3.7.1. Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X permet d'obtenir des informations sur l'environnement local d'un atome adsorbé donné : distance, facteur de Debye-Waller (qui traduit le désordre statique et thermique), nature et nombre de voisins. Un photon X d'énergie variable $E = h\nu$ excite un électron des couches internes (1s au seuil K, 2s pour le seuil L₁, 2p pour les seuils L₂ et L₃) de l'atome adsorbé. Lorsque les rayons X traversent la matière, ils sont atténués. Les intensités avant et après l'échantillon obéissent à une loi de type Beer-Lambert. La perte d'intensité dI est donc proportionnelle à l'intensité initiale et à l'épaisseur x traversée :

$$dI(E) = -\mu(E).I(E).dx$$

μ représente le coefficient d'absorption linéaire. Par intégration, on obtient la relation :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu.x}$$

I et I_0 sont respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise après passage à travers un échantillon homogène d'épaisseur x . Le coefficient d'absorption varie avec la longueur d'onde et change brutalement au seuil d'absorption. Lorsque l'énergie des rayons X est proche de l'énergie requise pour promouvoir un électron de cœur de l'atome adsorbé, une forte augmentation de la constante d'absorption a lieu, ce qui se traduit par un saut typique observé dans les spectres XAS (Figure 41). Si l'énergie du photoélectron est inférieure à l'énergie d'ionisation, on observe des états

excités liés correspondant au XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), région spectrale s'étendant de 50 à 100 eV au-dessus du seuil absorption. Cette partie des spectres permet de déterminer une structure électronique moyenne (degré d'oxydation) ainsi que l'ordre local (symétrie, angle des liaisons) de l'élément absorbeur.

Au-delà de l'énergie d'ionisation, le photoélectron se propage dans le milieu avec une énergie cinétique E_{cin} et une onde associée de vecteur d'onde k . Cette énergie cinétique est égale à l'énergie du photon incident (E_{ph}) moins l'énergie de seuil (E_0) (l'énergie de seuil correspond à l'énergie minimale requise pour extraire l'électron) :

$$E_{cin} = E_{ph} - E_0$$

Le module du vecteur d'onde, avec m_e la masse du photoélectron et h la constante de Planck, est :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \left(\frac{8\pi^2 \cdot m_e \cdot E_{cin}}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} = (0,2624 \cdot E_{cin})^{\frac{1}{2}}$$

La zone au-delà de l'énergie d'ionisation correspond à la région EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), qui commence à environ 100 eV au-delà du seuil d'absorption (L_3) et contient des informations sur la nature et le nombre de voisins de l'atome absorbeur ainsi que les distances entre celui-ci et ses voisins.

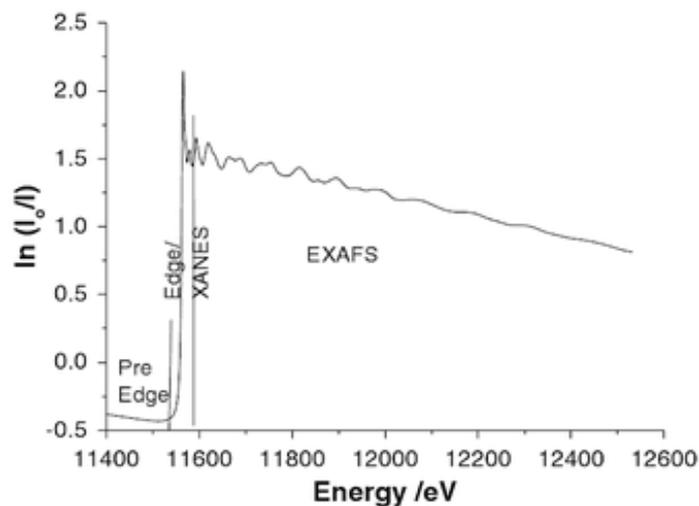


Figure 41. Spectre d'absorption X d'une feuille de platine au seuil Pt L_3 .²⁵⁶

3.7.2. Appareillage et mise en oeuvre

Les analyses XAS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière ROCK (Rocking Optics for Chemical Kinetics), au seuil L_3 du platine.

Toutes les analyses ont été effectuées en mode transmission, en Quick-EXAFS (QEXAFS), permettant l'acquisition de 4 spectres par seconde. Pour les analyses *ex situ* réalisées sur les précurseurs de platine afin d'étudier leur dégradation sous le faisceau, les échantillons ont été préalablement dilués dans 10 % de nitrure de bore, puis pastillés sous forme de disque et analysés. Les catalyseurs ont été étudiés *in situ* ou *operando* afin de suivre les modifications du platine (degré d'oxydation, nature et nombre des voisins, etc.) dans les conditions de pré-traitement thermique et/ou de catalyse, respectivement. La cellule utilisée, dénommée SAXO,²⁵⁷ permet des études à pression atmosphérique et jusqu'à 600 °C. Cette cellule est composée de trois parties : le support (a), le porte échantillon (b) et le bloc de chauffage (c) (Figure 42). Le porte-échantillon est composé d'un élément central, ainsi que de deux plaques avant et arrière percées pour permettre le passage du faisceau. Afin d'assurer l'étanchéité de la cellule sous flux réactionnel, une feuille de graphite de 500 µm d'épaisseur est placée entre l'élément central et la plaque arrière et une autre entre la plaque avant et l'élément central. Au seuil L₃ du platine, le graphite n'absorbe pas les rayons X. Du fait de la faible charge en platine des catalyseurs étudiés, le porte-échantillon choisi est celui avec la cavité la plus profonde (6 mm) afin d'avoir la masse maximale de catalyseur à analyser.

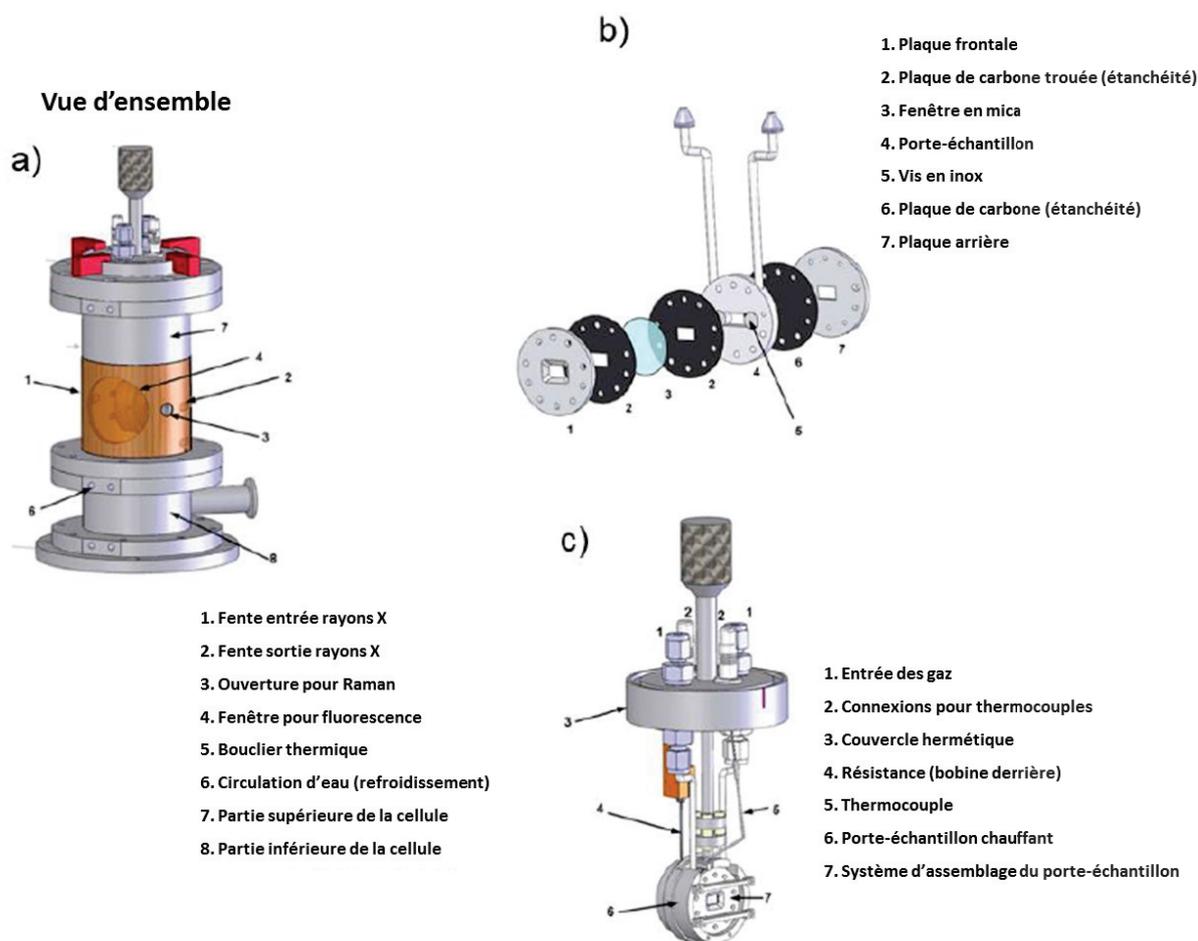


Figure 42. Vue globale de la cellule SAXO utilisée (a), vue éclatée du porte-échantillon (b), et schéma de la connexion entre le porte échantillon et la cellule (c).²⁵⁷

Les traitements thermiques, calcinations et réductions, suivis par XAS ont été effectués de température ambiante à 300 °C (450 °C dans certains cas) sous 20 % O₂ dans He (10⁵ Pa, 50 mL/min, 2 °C/min dans le cas des catalyseurs frais et 4 °C/min pour les autres) ou sous H₂ (10⁵ Pa, 20 mL/min, 4 °C/min). Le traitement sous 5% CO dans He (10⁵ Pa, 50 mL/min, 4 °C/min) a été effectué de température ambiante à 550 °C. Pour les réactions d'oxydation de CO le programme de température est le suivant : montée de RT à 300 °C en 2 °C/min, plateau de 30 min puis descente en température de 300 °C à RT en 2 °C/min. Pour COOX10, le mélange est composé de 20 mL/min de 5 % CO dans He, 5 mL/min de O₂ et 25 mL/min de He. Pour COOX2, le mélange est composé de 20 mL/min de 5 % CO dans He, 1 mL/min de O₂ et 29 mL/min de He.

Toutes les expériences ont été suivies par spectrométrie de masse à l'aide d'un spectromètre semi-portable Aspec QMS de chez SRA Instruments. Ce dispositif permettait de suivre la production de CO₂ au cours des COOX ainsi que de contrôler les purges réalisées avant les traitements et les réactions.

3.7.3. Traitement des données

Le traitement des données XAS s'effectue en 3 étapes :²⁵⁸

- L'extraction du signal EXAFS consiste à retrancher au signal expérimental le signal correspondant à l'absorption de l'atome isolé $\mu_0(E)$ qui constitue le fond continu. Pour cela, le fond continu est modélisé avant seuil par une fonction linéaire et après seuil par une fonction cubique spline. Pour compenser l'atténuation des oscillations EXAFS quand k augmente, les modules EXAFS peuvent être pondérés par k^n . Cette pondération a pour effet de diminuer les contributions aux faibles k pour lesquelles les phénomènes de diffusion multiple peuvent être importants.
- L'extraction de la transformée de Fourier permet d'obtenir dans l'espace des distances une fonction de distribution radiale $TF(R)$ des atomes autour de l'élément absorbeur. Un signal EXAFS filtré est ainsi obtenu, correspondant à une ou plusieurs sphères de coordination autour de l'atome absorbeur.
- L'affinement de la transformée de Fourier inverse est réalisé *via* l'affinement simultané de paramètres indépendants. Celui-ci peut être conduit à partir d'amplitudes et phases issues de données théoriques ou expérimentales qui, combinées à Γ (fonction du libre parcours moyen du photoélectron) et S_0^2 (facteur d'échelle) fixés, permettent de déterminer les paramètres suivants :
 - N le nombre de voisins d'une espèce donnée autour de l'atome absorbeur
 - r la distance à laquelle se trouvent ces voisins

σ^2 le facteur de Debye-Waller qui traduit le désordre statique et thermique

ΔE_0 le décalage par rapport au seuil d'absorption E_0

La fusion et l'analyse préliminaire des données ont été réalisées à l'aide du logiciel ATHENA.²⁵⁹ L'ajustement EXAFS a été réalisé à l'aide du programme VIPER.²⁶⁰ L'analyse des ondelettes a été réalisée à l'aide de l'applet Wavelet.m MATLAB.²⁶¹ Le facteur de pondération utilisé pour le traitement des signaux est k^3 .

Dans le cas de nos échantillons, la faible teneur en platine ne permet pas d'identifier les seconds voisins. Seule la première sphère de coordination sera donc considérée.

3.8. Calculs DFT

Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité périodique ont été réalisés avec le code VASP^{262,263} avec la fonction de corrélation d'échange PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof).²⁶⁴ La méthode des ondes augmentées projetées (PAW)²⁶⁵ a été utilisée pour décrire les interactions cœur-électron et l'ensemble des ondes planes a été limité à une énergie cinétique de 400 eV. Le critère de convergence pour la relaxation de champ auto-cohérente électronique a été fixé à 10^{-6} eV et tous les calculs ont été effectués au point Γ .

Sous atmosphère H_2 ou O_2 , considérons le calcul de l'énergie d'agrégation des systèmes Pt_1X_m/Al_2O_3 ($X = H$ ou O) en Pt_2X_n/Al_2O_3 , puis Pt_2X_n/Al_2O_3 en $Pt_{13}X_p/Al_2O_3$. Les valeurs de m , n et p sont les nombres d'atomes de H ou de O adsorbés sur les grappes dans leur état le plus stable pour des conditions de température et de pression X_2 données. Les réactions qui se produisent pendant l'agrégation sont données dans les équations S1 (dimère de Pt à atome unique) et S2 (groupe de dimères de Pt à Pt_{13}). Les crochets décrivent la cellule impliquée dans le calcul. Par exemple, $\{Al_2O_3\}$ est une cellule unitaire ne contenant que la surface de l'alumine.

$$2 \left\{ \frac{Pt_1X_m}{Al_2} O_3 \right\} = \{Pt_2X_n/Al_2O_3\} + \{Al_2O_3\} + \frac{2m-n}{2} X_{2(g)} \quad (S1)$$

$$\frac{13}{2} \left\{ \frac{Pt_2X_n}{Al_2} O_3 \right\} = \{Pt_{13}X_p/Al_2O_3\} + \frac{11}{2} \{Al_2O_3\} + \frac{13n-p}{2} X_{2(g)} \quad (S2)$$

$\Delta_r G_{sint(1)}$ et $\Delta_r G_{sint(2)}$ sont les énergies libres de Gibbs des agrégations correspondantes, données par les équations S3 et S4.

$$\Delta_r G_{sint(1)} = \frac{2m-n}{2} G_{(X_2(g))} + G_{\{Al_2O_3\}} + G_{\{Pt_2X_n/Al_2O_3\}} - 2G_{\{Pt_1X_m/Al_2O_3\}} \quad (S3)$$

$$\Delta_r G_{sint(2)} = \frac{13n-p}{2} G_{(X_2(g))} + \frac{11}{2} G_{\{Al_2O_3\}} + G_{\{Pt_{13}X_p/Al_2O_3\}} - \frac{13}{2} G_{\{Pt_2X_n/Al_2O_3\}} \quad (S4)$$

Une valeur négative signifie que l'agrégation est privilégiée, tandis qu'une valeur positive signifie que la forme Pt_1 SAC (pour $\Delta_r G_{sint(1)}$) ou Pt_2 du système (pour $\Delta_r G_{sint(2)}$) est thermodynamiquement plus stable.

4. Tests catalytiques

4.1. Oxydation du CO

4.1.1. Bâti de test catalytique

Le montage expérimental est composé d'un circuit de gaz, d'un four tubulaire, du réacteur contenant le catalyseur et d'un chromatographe en phase gaz. La Figure 43 représente de manière simplifiée le test catalytique.

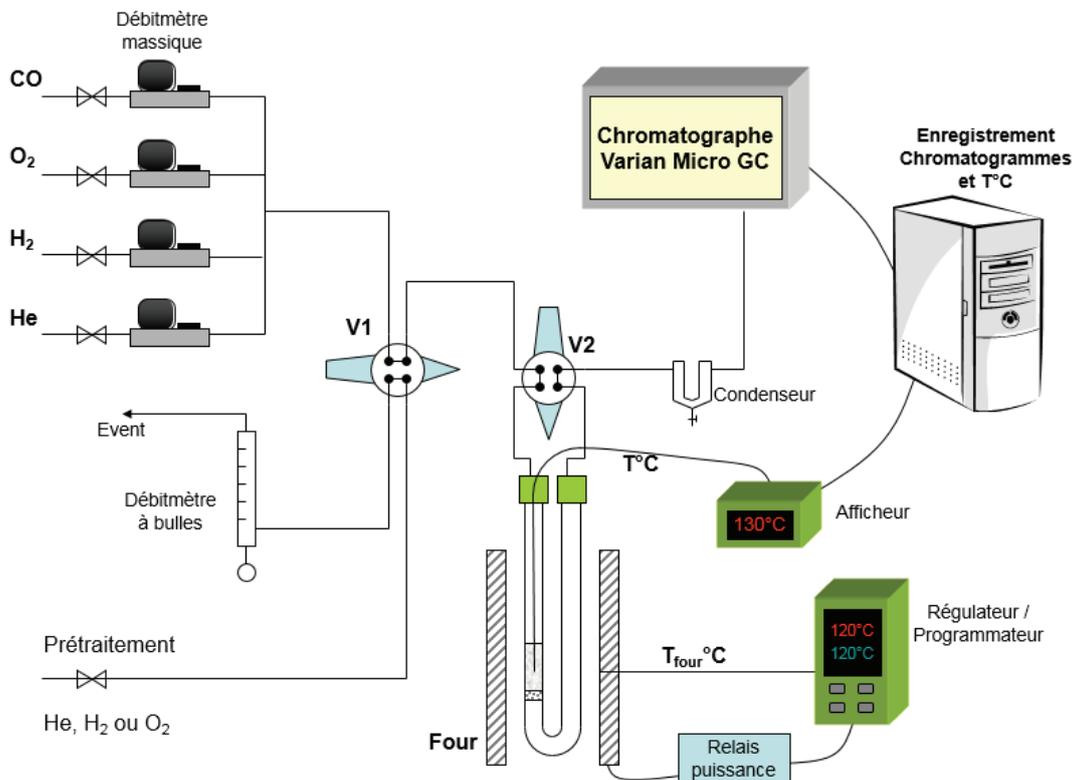


Figure 43. Schéma du test d'oxydation de CO.

Le réacteur utilisé est un réacteur ouvert à lit fixe, sous la forme d'un tube en U en quartz (diamètre interne de 10 mm) doté d'un fritté sur lequel repose le catalyseur. La quantité de catalyseur introduite dans le réacteur correspond à 0,5 mg de platine. La masse totale du lit catalytique a été fixée à 500 mg (ce qui correspond à une hauteur de lit d'environ 10 mm) et l'alumine- γ SCFa-140, composant principal de la majorité des catalyseurs, a été utilisée comme diluant quand cela était nécessaire (Tableau 10).

Tableau 10. Masses de catalyseur et de diluant en fonction de la charge du catalyseur. Masse de platine constante (0,5 mg).

Charge du catalyseur (%m Pt)	Masse de catalyseur (mg)	Masse d'alumine (diluant) (mg)
0,1	500	0
0,3	167	333
0,5	100	400
1,0	50	450

Le réacteur est positionné dans un four tubulaire dont la température est contrôlée à l'aide d'un régulateur-programmateur, modèle PKP de la marque Eurotherm. La température du catalyseur est enregistrée via un thermocouple directement plongé dans le lit catalytique.

Le gaz vecteur utilisé est l'hélium, gaz neutre choisi pour sa conductivité thermique élevée, permettant ainsi de limiter les points chauds dans le lit catalytique. Le mélange réactionnel est effectué en amont du réacteur grâce à l'utilisation de débitmètres massiques de type Brooks-5850TR et le débit volumique total est fixé à 50 mL/min. Un *by-pass* permet d'atteindre l'équilibre du mélange sans passer par le réacteur. Les gaz sont fournis par Air Liquide (Tableau 11).

Tableau 11. Gaz utilisés dans le test d'oxydation de CO.

Gaz	Grade de pureté Air Liquide	Quantité d'eau (ppm)
20 % CO dans He	Crystal	< 3
O ₂	Alphagaz 1	< 3
H ₂	Alphagaz 1	< 3
He	Alphagaz 1	< 3

De l'hydrogène est également disponible (via le réseau de gaz de l'IRCELYON) et permet d'effectuer des réductions *in situ* avant la réaction d'oxydation de CO.

Un condenseur à effet Pelletier M&C ECP1000 dont la température est fixée à 3 °C, est utilisé pour sécher les gaz avant leur injection dans l'analyseur du GC. L'analyse du mélange réactionnel au cours du temps et en fonction de la température permet de connaître les performances catalytiques (activité, sélectivité, stabilité) des différents catalyseurs étudiés. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a notamment servi à quantifier le taux de conversion du CO en CO₂ à une température donnée. Le chromatographe utilisé pour l'analyse des différents gaz (CO, O₂, CO₂) est un modèle MicroGC-CP2003 de la marque Varian piloté avec le logiciel CP-Maître Elite. Elle est constituée de deux modules indépendants, l'un permettant la détection du CO et de O₂, l'autre du CO₂. Un module de μ -GC est constitué d'un injecteur, d'une pré-colonne, d'une colonne et d'un détecteur. Après l'injection du mélange de gaz dans la pré-colonne, les différents composés sont séparés dans la colonne puis analysés et quantifiés par le détecteur en fonction de leur temps de rétention.

Les deux modules sont équipés d'un injecteur chauffé à 110 °C maximum et d'un détecteur catharométrique à conductivité thermique. En revanche, chaque module est équipé d'une colonne différente (Tableau 12). Pour la séparation de CO et O₂, la colonne est de type capillaire avec tamis moléculaire. Pour préserver cette colonne sensible à l'eau, éviter le passage du CO₂ et ne conserver que les petites molécules d'intérêt, un *backflush* de 5 s est mis en place. Une colonne de type capillaire poraPLOT Q est utilisée pour la séparation du CO₂ et de l'eau résiduelle. Les colonnes sont régénérées régulièrement afin d'assurer un bon fonctionnement de l'appareil.

Tableau 12. Description des colonnes du chromatographe MicroGC-CP2003 (Varian).

Colonne	CO-O ₂	CO ₂ -H ₂ O
Type	Capillaire tamis moléculaire 5 Å	Capillaire poraPLOT Q
Longueur (m)	10	10
Diamètre (mm)	0,32	0,25
Température limite (°C)	180	180
Gaz vecteur	argon	hélium

Les injecteurs sont chauffés à 50 °C et les paramètres imposés aux deux colonnes sont les suivants :

- T = 50 °C
- P = 180 kPa
- Temps d'injection = 100 ms

4.1.2. Protocole d'un test catalytique

Pour l'oxydation du CO, le débit total des gaz est de 50 mL/min (sauf mention contraire). Deux proportions d'oxygène ont été utilisées : un milieu avec 2 % de O₂ (COOX2) et un milieu plus riche avec 10 % de O₂ (COOX10) (Tableau 13).

Tableau 13. Conditions pour l'oxydation de CO standard (COOX2) et l'oxydation de CO riche en O₂ (COOX10).

Gaz	CO	Mélange 20 % CO/He	O ₂	He
Standard	2 % (1 mL/min)	5 mL/min	2 % (1 mL/min)	96 % (44 mL/min)
Riche en O₂	2 % (1 mL/min)	5 mL/min	10 % (5 mL/min)	88 % (40 mL/min)

Après l'installation du réacteur, le milieu est dans un premier temps purgé sous He. Ensuite, le mélange de gaz (COOX2 ou COOX10) est envoyé vers le μ -GC, sans passer par le réacteur (réacteur en *by-pass*). Après une stabilisation du mélange (10-15 min) une série de 3 analyses est réalisée, permettant d'avoir toutes les informations nécessaires sur le mélange réactionnel avant réaction. Une fois terminé, le mélange est dirigé vers le réacteur à température ambiante. Une macro permet d'analyser le gaz sortant toutes les 5 ou 15 min afin d'acquérir le maximum d'informations. Un programme de température contrôlant le four où se situe le réacteur est également lié à cette macro. Les programmes de température utilisés sont les suivants :

- Programme T1 (utilisé pour les prétraitements *in situ*) :

RT \rightarrow 300 °C (2 °C/min),
 Plateau de 30 min à 300 °C,
 300 °C \rightarrow RT (descente non contrôlée)

- Programme T2 (utilisé pour les réactions COOX) :

RT \rightarrow 280 °C (1 °C/min),
 Plateau de 30 min à 280 °C,
 280 °C \rightarrow RT (1 °C/min),
 Plateau de 3 h à TA

Le protocole expérimental principalement suivi, quel que soit le catalyseur, est décrit à la Figure 44.

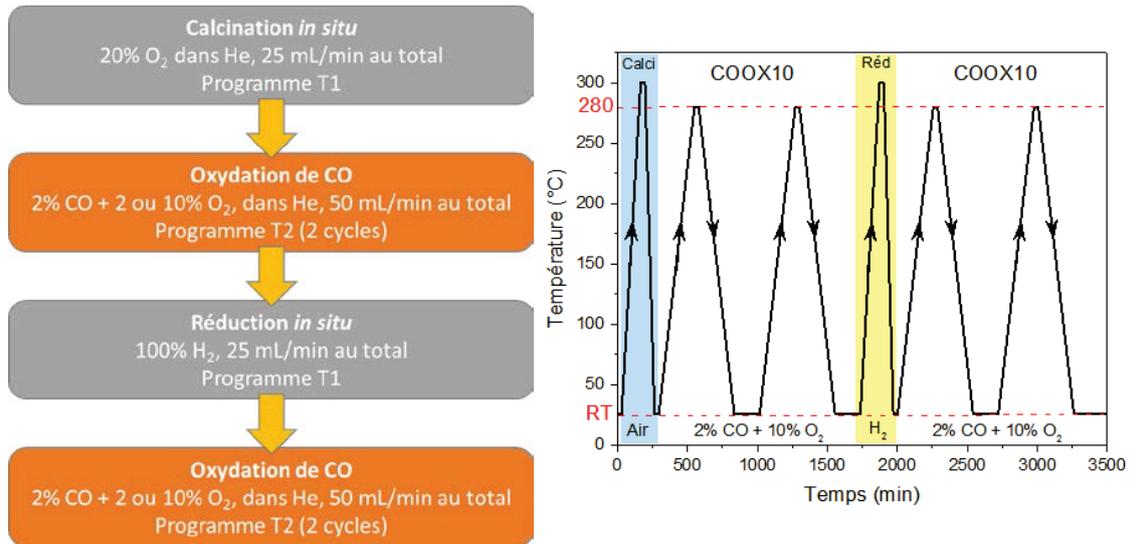


Figure 44. Protocole expérimental suivi pour tous les catalyseurs testés en oxydation de CO et profil de température associé.

4.1.3. Analyse des données et exploitation des résultats

Le taux de conversion d'un réactif i , noté X_i , est défini par le rapport entre la quantité de réactif ayant réagi et la quantité de réactif initiale :

$$X_i = \frac{\text{quantité de réactif ayant réagi}}{\text{quantité de réactif initiale}} = \frac{n_i^{\text{réagi}}}{n_i^{\text{initial}}} \quad (1)$$

En considérant les flux à l'entrée et à la sortie du réacteur, l'expression (1) devient :

$$X_i = \frac{F_i^{\text{entrée}} - F_i^{\text{sortie}}}{F_i^{\text{entrée}}} \quad (2)$$

Avec, $F_i^{\text{entrée (sortie)}}$, le flux du composé i avant (après) réaction (en mol/s).

Le μ -GC remettant à la pression atmosphérique l'échantillon gazeux à analyser avant l'injection dans les colonnes, l'aire du pic chromatographique d'un composé chimique vérifie la loi suivante :

$$A_i^{\text{entrée (sortie)}} = \alpha_i v_i^{\text{entrée (sortie)}} = \alpha_i \frac{F_i^{\text{entrée (sortie)}}}{F_{\text{tot}}^{\text{entrée (sortie)}}} \quad (3)$$

Avec : $A_i^{\text{entrée (sortie)}}$ l'aire chromatographique du composé i mesurée avant (après) la réaction
 $v_i^{\text{entrée (sortie)}}$ la fraction molaire du composé i dans le mélange gazeux avant (après) réaction
 α_i le facteur réponse chromatographique du composé i
 $F_{\text{tot}}^{\text{entrée (sortie)}}$ le flux total avant (après) réaction

Finalement, le taux de conversion d'un réactif i peut être décrit par la relation suivante :

$$X_i = \frac{A_i^{\text{entrée}} - \frac{F_{\text{tot}}^{\text{sortie}}}{F_{\text{tot}}^{\text{entrée}}} A_i^{\text{sortie}}}{A_i^{\text{entrée}}} \quad (4)$$

Les débits entre l'entrée et la sortie du réacteur étant pratiquement constant, on a :

$$X_i \approx \frac{(A_i^{\text{entrée}} - A_i^{\text{sortie}})}{A_i^{\text{entrée}}} \quad (5)$$

4.2. Déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase gaz pour la production d'hydrogène

4.2.1. Montage et conditions expérimentales

Le montage photocatalytique en phase gazeuse, élaboré à l'INTE, UPC (Barcelone), est schématisé à la Figure 45.²⁶⁶ Le mélange gazeux sortant est ensuite analysé par un microchromatographe en phase gaz (μ -GC).

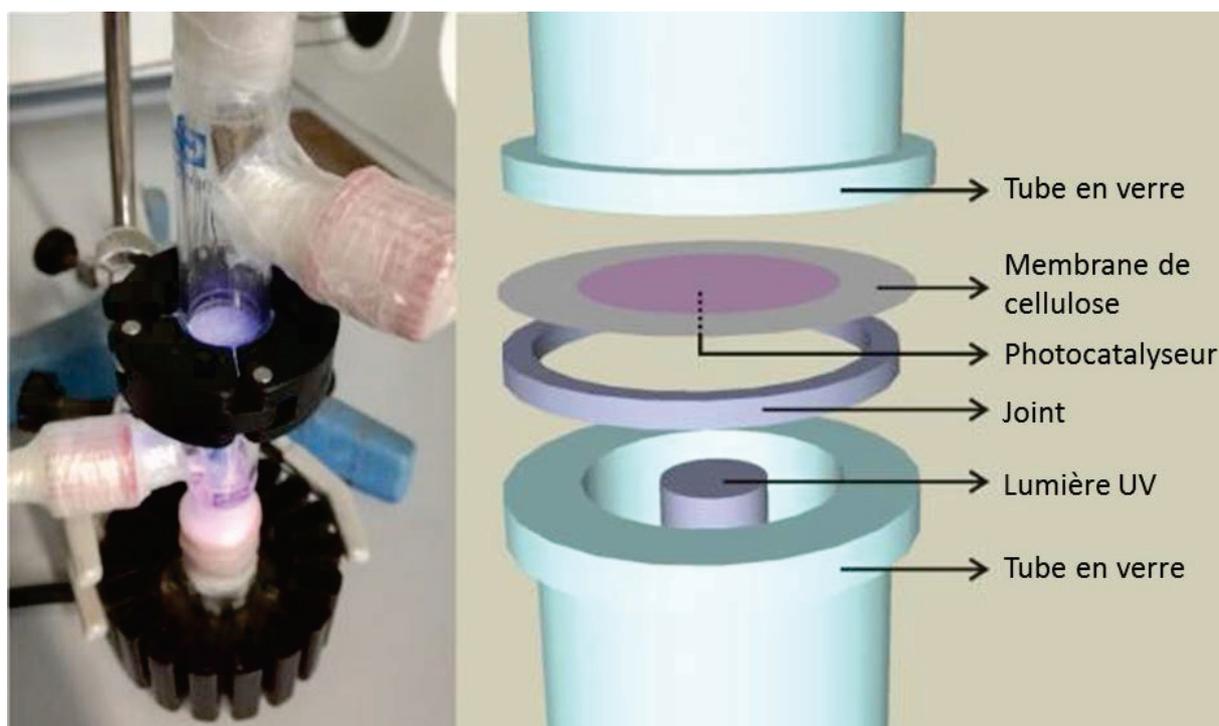


Figure 45. Photo et schéma du montage de photocatalyse en phase gaz. ²⁶⁶

La photoproduction d'hydrogène et d'acétaldéhyde est mesurée à température ambiante et pression atmosphérique. Le rayonnement utilisé provient d'une diode UV monochromatique (365 nm), de 18 mm de diamètre générant une puissance surfacique de 760 W/m².

Le catalyseur est supporté sur une membrane de cellulose (Albet, taille des pores 35-40 µm, densité 80 g.m⁻² et épaisseur 0,18 mm) qui est insérée dans le dispositif et traversée par le mélange gazeux.

Un flux d'argon réglé à 20 mL/min bulle dans une solution composée d'eau et d'éthanol. Le flux entrant est de composition H₂O/EtOH = 9/1 molaire et la vitesse spatiale (GHSV) de 26000 h⁻¹.

4.2.2. Protocole d'un test catalytique

Le dépôt du catalyseur sur la membrane de cellulose est une étape importante du protocole. Pour cela, un disque de diamètre égal à celui du tube en verre est découpé. Un cercle de 18 mm de diamètre (identique au diamètre de l'illumination) est ensuite tracé au centre du disque avant que la membrane ne soit pesée (m_1). Une suspension contenant environ 2 mg de catalyseur (broyé au préalable) dans quelques mL d'éthanol est ensuite préparée et plongée dans un bain à ultrasons jusqu'à dispersion des derniers agrégats. La suspension est ensuite déposée au goutte-à-goutte de façon à recouvrir entièrement et de façon homogène la surface du cercle. Entre chaque goutte déposée, le disque est placé dans une étuve à 50 °C pour accélérer l'évaporation de l'éthanol. Après avoir déposé la totalité du catalyseur, la membrane est à nouveau pesée (m_2). La différence $m_2 - m_1$ donne la masse de catalyseur déposé.

Le disque imprégné est ensuite placé dans le montage, face où est déposé le catalyseur vers la diode UV. L'ensemble est fermé avec un joint Viton et un collier de serrage, et recouvert avec du *parafilm* afin d'assurer l'étanchéité du système. La première étape est la purge du système (Ar, 1h) afin d'éliminer l'oxygène du milieu.

Une fois la purge effectuée (contrôlée par l'analyse µ-GC), le mélange réactionnel est introduit dans le montage et la diode est allumée. Le µ-GC enregistre les données toutes les 4 minutes. L'expérience est arrêtée lorsque la production de H₂ est stabilisée depuis environ 1 h.

Si l'on considère que l'erreur intrinsèque au µ-GC vaut 5 % et que l'erreur liée à la masse de catalyseur pesée vaut 5 % également, l'erreur théorique totale sur les résultats est estimée à 10 %. Cette valeur sera vérifiée à partir de résultats expérimentaux dans la section V.3.1.2.

4.3. Déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase liquide pour la production d'hydrogène

4.3.1. Montage et conditions expérimentales

Le montage adapté à la photocatalyse en phase liquide (Figure 46) est différent du montage précédent. Un μ -GC analyse la composition du flux sortant.

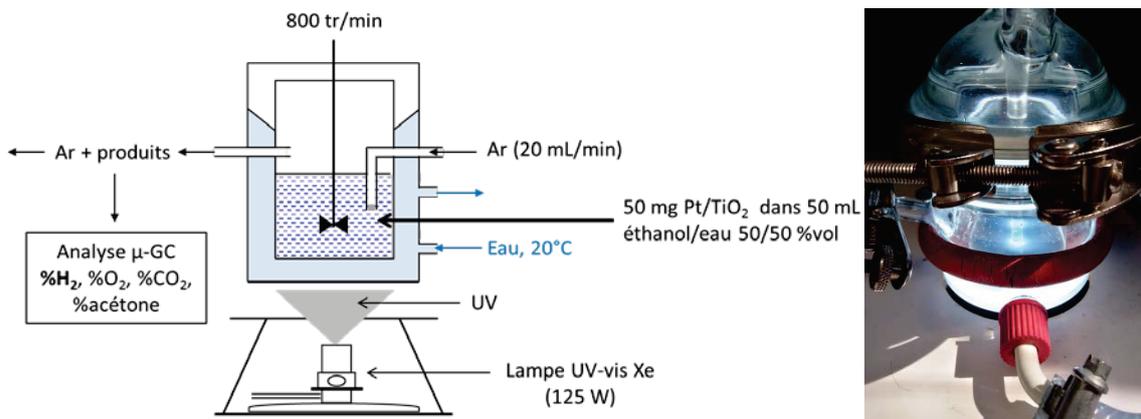


Figure 46. Schéma et photographie du montage photocatalytique en phase liquide.

Le catalyseur se trouve en suspension homogène, dans l'idéal colloïdale, dans un mélange éthanol/eau (50/50 %vol) à 20 °C et à pression atmosphérique. La lampe UV-vis HPK (125 W) utilisée illumine $\sim 20 \text{ cm}^2$ de la suspension. Le flux de photons (ϕ_{photons}) est de $1020 \pm 50 \text{ } \mu\text{mol/h}$ sur une gamme allant de 290 à 410 nm (zone en rouge sur la Figure 47). Les limites de cette gamme sont fixées par (i) le verre du réacteur qui filtre les longueurs d'ondes inférieures à 290 nm et (ii) le TiO_2 phase rutile qui n'absorbe pas les photons dont la longueur d'onde est supérieure à 410 nm.

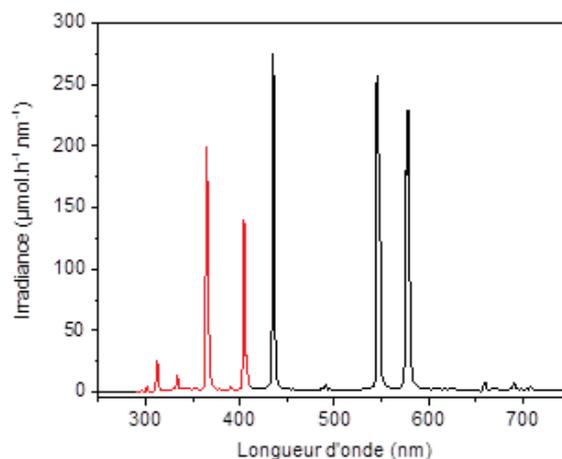


Figure 47. Spectre de la lampe UV. En rouge, photons absorbables par le TiO_2 .

L'agitation est maintenue aux alentours de 800 tr/min par un agitateur Stirrer DLS (Velp Scientica). Le flux d'argon est réglé à 20 mL/min par un contrôleur de débits (Brooks Instruments). Le système de maintien de la température du montage, contrôlée par un Cryostat (Julabo), est assuré par une circulation d'eau à 20 °C passant dans la double paroi du réacteur. L'analyse des produits gazeux en sortie est effectuée toutes les 4 min par un μ -GC Agilent Technology 3000A. Le chromatographe est équipé de 4 colonnes A, B, C et D détaillées dans le Tableau 14. Les produits sont détectés par un détecteur de conductivité thermique (TCD).

Tableau 14. Descriptif des colonnes du μ -GC.

Colonne	Nature	Gaz vecteur	Molécules ciblées	Température (°C)
A	Tamis moléculaire (5 Å)	Argon	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CH ₄	90
B	PPU	Hélium	CO, CO ₂ , H ₂ O	75
C	Alumine	Hélium	Alcools	90
D	OV1	Hélium	Alcanes, alcènes	110

4.3.2. Protocole d'un test catalytique

Dans un premier temps, environ 50 mg de catalyseur sont mis en suspension dans un mélange eau/éthanol 50/50 %vol. Une fois la cellule fermée hermétiquement et installée sur le montage, la suspension est agitée mécaniquement de façon à ce qu'elle soit la plus homogène possible. Une purge de l'oxygène du milieu est réalisée avec un flux d'argon et contrôlée avec le μ -GC. Le montage (cellule et lampe) est maintenu à 25 °C grâce à la circulation d'eau thermostatée. Une fois le montage prêt, la cellule est irradiée et le flux sortant analysé par μ -GC.

4.4. Analyse des données

Que ce soit en phase gaz ou en phase liquide, la production d'hydrogène est évaluée à partir de la formule présentée ci-dessous :

$$r_{H_2}(20\text{ }^\circ\text{C}) = D_{S,mol} \times \%H_2 = \frac{D_{S,vol}}{V_m(20\text{ }^\circ\text{C})} \times \%H_2$$

Où

- r_{H_2} représente la vitesse de production en H_2 à 20 °C
- $D_{S,mol}$ le débit molaire total en sortie de réacteur
- $\%H_2$ la fraction de H_2 mesurée par le μ -GC
- $D_{S,vol}$ le débit volumique total en sortie de réacteur
- V_m (20 °C) le volume molaire d'un gaz parfait à 20 °C et 1 atm. (= 24 L/mol)

La vitesse de production en H_2 peut être normalisée par la masse de photocatalyseur. Le calcul de la production en H_2 permet de calculer le rendement photonique (PY = photon yield, s'exprime en %), c'est-à-dire la vitesse de production en H_2 rapportée à la quantité de photons délivrée par la lampe ($\mu\text{mol/h}$) :

$$PY = \frac{r_{H_2}}{\Phi_{photons}}$$

En phase gaz, le flux de photons $\Phi_{photons}$ calculé est de 2125 $\mu\text{mol/h}$ (diode 760 W/m^2 , $S_{optique} = 2,54 \text{ cm}^2$ et $\lambda = 365 \text{ nm}$). Pour la lampe UV utilisée en phase liquide, étant polychromatique, le flux de photons total calculé est de 6600 $\mu\text{mol/h}$ (125 W/m^2 , $S_{optique} \approx 20 \text{ cm}^2$). Le TiO_2 utilisé n'absorbant que dans la gamme 290 – 410 nm, le flux de photons absorbables est de 1020 $\mu\text{mol/h}$.

Chapitre III

Préparation des catalyseurs $\text{Pt}_1/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et performances en oxydation de CO associées

Au travers de ce chapitre, les impacts de la méthode de préparation, de la nature du précurseur ainsi que du traitement thermique sur la dispersion du platine dans le système $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ seront étudiés. Les performances catalytiques en oxydation du CO des atomes isolés Pt_1 et des clusters Pt_n supportés seront ensuite évaluées. Enfin, le phénomène d'hystérésis observé durant la réaction sera expliqué.

1. Introduction

Pour la préparation de SACs, le rapport [*charge du métal / surface spécifique du support*] doit être optimisé pour obtenir une densité d'atomes par unité de surface élevée, tout en évitant le phénomène de « frittage » (agrégation des atomes de Pt isolés en clusters). Les catalyseurs Pt/Al₂O₃ étudiés durant la thèse ont été préparés au moyen de méthodes simples, rapides et courantes, impliquant une alumine (PURALOX SCFa140, Sasol) de phase γ et de surface spécifique (BET) de 157 m²/g. Avec l'hypothèse que la répartition du platine à la surface du support est homogène et que cette surface est plane, la distance (en nm) entre deux atomes isolés Pt₁ premiers voisins peuvent être évaluée ainsi :

$$d_{Pt-Pt} = \sqrt{\frac{100}{n_{Pt}}}$$

où n_{Pt} est la densité surfacique d'atomes de platine isolés (par 100 nm², d'où le facteur 10⁻¹⁶), calculée ainsi :

$$n_{Pt} = \frac{\%_{Pt} \times N_A}{100 \times M_{Pt} \times S_{support}} \times 10^{-16}$$

$\%_{Pt}$: charge massique de platine

N_A : nombre d'Avogadro (6,022.10²³ mol⁻¹)

M_{Pt} : masse molaire du platine (195,1 g/mol)

$S_{support}$: aire de surface spécifique du support

Le Tableau 15 rapporte les valeurs de n_{Pt} et d_{Pt-Pt} pour différentes charges métalliques.

Tableau 15. Densité surfacique d'atomes de platine isolés et distance entre deux atomes de platine premiers voisins pour différentes charges de platine (support γ-Al₂O₃, 157 m²/g).

Charge métallique	n_{Pt}	d_{Pt-Pt}
0,1 %m	2 /100 nm ²	7,1 nm
0,3 %m	6 /100 nm ²	4,1 nm
0,5 %m	10 /100 nm ²	3,2 nm
1,0 %m	20 /100 nm ²	2,2 nm

La préparation des SACs (par voie chimique) est une étape délicate, où de nombreux paramètres sont à considérer. La charge, la surface spécifique du support ainsi que l'affinité métal/support sont les plus importants. Si l'un de ces trois paramètres n'est pas favorable, la dispersion du métal, paramètre important pouvant influencer les performances d'un catalyseur, ne sera pas maximale. Dans ce chapitre, la préparation des SACs et l'influence de la dispersion métallique sur l'activité des catalyseurs en oxydation de CO seront étudiées.

2. Méthodes de préparation

2.1. Comparaison des méthodes et précurseurs utilisés

Les méthodes de préparation utilisées ont été décrites dans sections I.2.2 et II.2. Ces méthodes sont l'imprégnation à humidité naissante (IWI), l'imprégnation humide (WI) et l'adsorption à interactions électrostatiques fortes (SEA) (Tableau 16). Afin de les comparer, deux catalyseurs chargés à 0,1 et 0,5 %m ont été préparés avec chacune d'entre elles. Tous les catalyseurs ont été observés par STEM après une étape de calcination (air, 300 °C), nécessaire à la décomposition des précurseurs et la formation des atomes isolés (section II.2.3). L'influence de la charge, de la nature du précurseur et de la méthode de préparation sur la dispersion du platine sera présentée dans les paragraphes suivants. L'impact de différents traitements thermiques (autres que la calcination) sur les SACs sera également étudié. À noter que les résultats des premiers essais de préparation de catalyseurs à base d'alumine mésoporeuse (Pt/*m*-Al₂O₃) sont disponibles Annexe 1.

Tableau 16. Comparatif des trois méthodes de préparation utilisées.

	IWI	WI	SEA
Précurseur	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Pt(acac) ₂	H ₂ PtCl ₆ .xH ₂ O
Prix du précurseur^a	310 €	540 €	240 €
Solvant	Eau	Ethanol ou toluène	Eau + HCl
Quantité de solvant^b	1,8 mL (~V _{pores})	25 mL (> V _{pores})	~38 mL (> V _{pores})
Maturation	Quelques minutes	10 min	1 h
Séchage	Environ 4 h en étuve à 60 °C	Evaporateur rotatif puis 1 nuit en étuve à vide à 80 °C	Filtration puis 1 nuit en étuve à 60 °C
Spécificité à retenir	Rapide, V _{solv.} ≈ V _{pores}	V _{solv.} >> V _{pores}	V _{solv.} >> V _{pores} et contrôle du pH
Publication référence	Kwak <i>et al.</i> ⁴¹	Choi <i>et al.</i> ⁷³	Regalbuto <i>et al.</i> ^{74,75}

^a Prix Sigma-Aldrich pour 1 g de précurseur à la pureté maximale

^b Pour une préparation sur 2 g de γ-Al₂O₃

Par la suite, les catalyseurs peuvent être classés en trois catégories (correspondant à la taille des agrégats de platine) : les atomes isolés, les clusters (≤ 2 nm) et les nanoparticules (> 2 nm).

2.1.1. Influence de la méthode de préparation et de la charge sur la dispersion

Quel que soit le catalyseur préparé, une analyse de la charge métallique effective est une étape essentielle. Les catalyseurs étudiés durant la thèse ont systématiquement été analysés par ICP-OES (section II.3.1). Suivant les différents paramètres propres à chaque préparation et la nature de catalyseur (charge, précurseur, support, technique, solvant, etc.), des différences entre la charge visée et la charge réelle peuvent exister. Plusieurs éléments peuvent expliquer ces différences : (i) la précision de la pesée de précurseur et de support lors de l'étape de préparation, (ii) une adsorption faible du précurseur sur le support pouvant conduire à une perte lors d'une étape de filtration et/ou de lavage (lixiviation), (iii) une réduction incomplète du métal avant analyse, (iv) une mauvaise solubilisation lors de l'analyse. Le Tableau 17 rapporte les résultats ICP obtenus pour chaque type de catalyseur Pt/γ-Al₂O₃, parfois préparé à plusieurs reprises (de #1 à #4). Les résultats obtenus en ICP sont proches de ceux attendus (écart relatif maximal < 15%). Les éventuels écarts sont probablement dus au point (i) cité ci-dessus.

Tableau 17. Comparaison de la charge visée et de la charge réelle mesurée par ICP-OES en fonction des charges, précurseurs et méthodes de préparation pour les catalyseurs Pt/γ-Al₂O₃.

Catalyseurs Pt/γ-Al ₂ O ₃						
Charge visée (%m)	Précurseur	Méthode	Charge mesurée (%m)			
			#1	#2	#3	#4
0,1	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	IWI	0,10	0,11	0,10	0,12
	H ₂ PtCl ₆	SEA	0,10			
	Pt(acac) ₂	WI	0,10			
0,3	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	IWI	0,30	0,33	0,31	0,31
	H ₂ PtCl ₆	IWI	0,33			
0,5	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	IWI	0,44	0,48	0,48	
	H ₂ PtCl ₆	SEA	0,55	0,56		
	H ₂ PtCl ₆	IWI	0,61	0,55		
	Pt(acac) ₂	WI	0,51			
	Pt(acac) ₂	IWI	0,49			
1,0	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	IWI	1,07	1,06	0,94	0,98
2,0	H ₂ PtCl ₆	IWI	1,73			

Dans le cas d'une simple imprégnation sur l'alumine γ (suivant le protocole de Kwak *et al.*⁴¹), la présence exclusive d'atomes isolés n'est vraie qu'à des charges inférieures à 0,3 %m. Au-delà de ce seuil, la formation de clusters semble inévitable. Compte-tenu de ces résultats, le catalyseur chargé à 0,1 %m Pt permet de s'assurer qu'une dispersion atomique du platine est réalisable tandis que le catalyseur chargé à 0,5 %m permet de voir si les méthodes de préparation utilisées, notamment les techniques les plus fines (ex. SEA), autorisent l'élévation de ce seuil. Ces six catalyseurs ont été caractérisés par STEM (Figure 48).

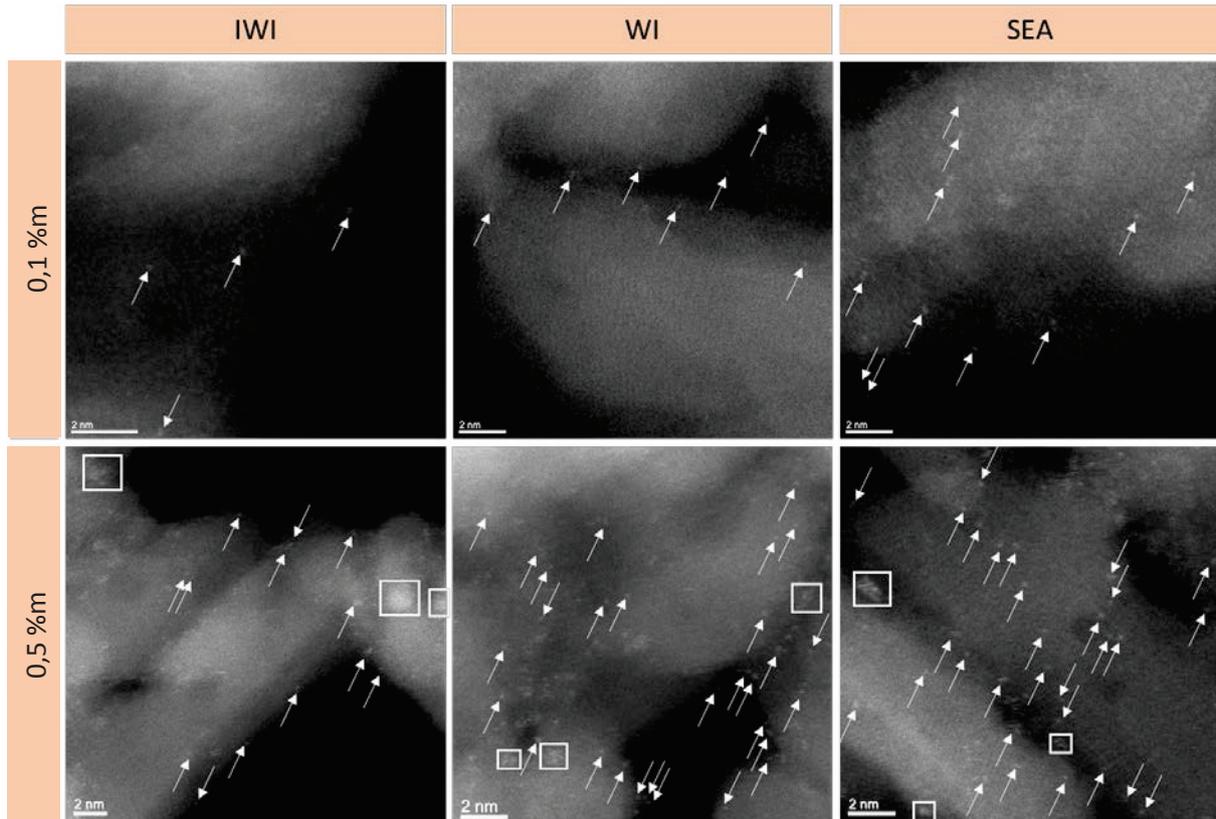


Figure 48. Images STEM représentatives de catalyseurs chargés à 0,1 %m (haut) et 0,5 %m (bas) en platine, préparés par IWI, WI ou SEA. Les flèches et les rectangles indiquent la présence d'atomes isolés et de clusters, respectivement.

D'après l'analyse des images STEM, les trois méthodes de préparation conduisent à des résultats similaires : une présence exclusive d'atomes isolés à 0,1 %m et un mélange d'atomes et de clusters à 0,5 %m (Figure 48). L'analyse des agrégats présents à 0,5 %m semble indiquer que les méthodes les plus adaptées soient l'IWI et la SEA puisque seule la présence de clusters (< 2 nm) est observée. Dans le cas du catalyseur chargé à 0,5 %m préparé par WI, une zone présentant un amas de nanoparticules a été détecté par STEM (Figure 49). Bien que rare, l'existence de ce type d'amas nous a dissuadés d'utiliser la méthode WI par la suite.

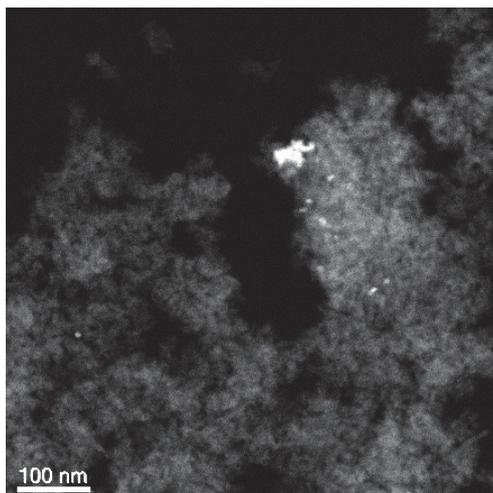


Figure 49. Image STEM de nanoparticules présentes sur le catalyseur 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ préparé par WI avec Pt(acac)₂.

Pour l'étude de distribution de taille des systèmes 0,1 %m Pt préparé par IWI et 0,5 %m Pt préparés par IWI et SEA, les images de deux catalyseurs (même préparation, deux lots différents) ont été combinées afin d'augmenter le nombre de valeurs. Pour les autres, l'étude est basée sur un seul catalyseur. Les Figure 50 et 51 montrent respectivement les proportions des différentes populations de Pt et les distributions de taille de ces populations. Plusieurs zones ont été observées en STEM (entre 5 et 10) avec, pour chacune, plusieurs images acquises (minimum 3). Ainsi, pour chaque catalyseur chargé à 0,1 %m, l'analyse est basée sur une cinquantaine d'atomes isolés. Pour les catalyseurs chargés à 0,5 %m, le nombre d'atomes isolés comptés se situe entre 130 et 220 entités tandis que pour les populations clusters/nanoparticules ce nombre se situe entre 40 et 70 entités.

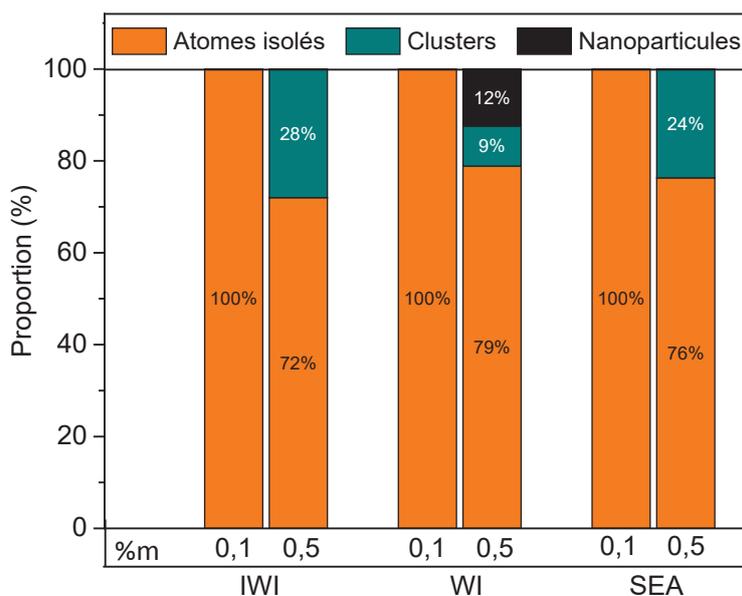


Figure 50. Proportion des différentes populations présentes sur des catalyseurs 0,1 %m et 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ préparés par imprégnation à humidité naissante (IWI), imprégnation humide (WI) ou adsorption à interactions électrostatiques fortes (SEA). Les espèces Pt sont considérées comme atomes isolés quand le diamètre < 0,3 nm, comme clusters quand 0,3 ≤ diamètre ≤ 2 nm, comme nanoparticules (ou amas) quand diamètre > 2 nm.

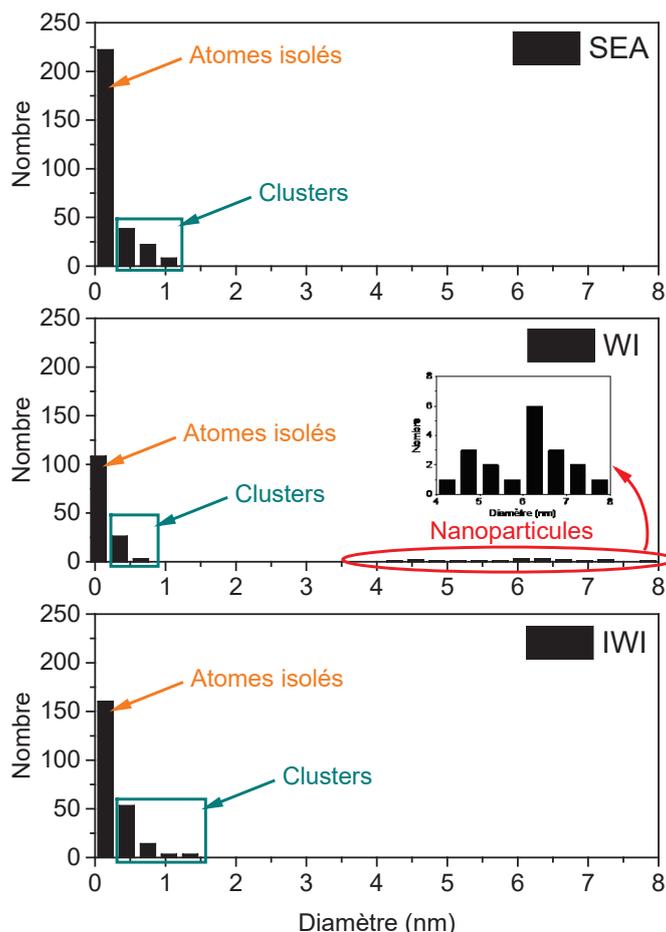


Figure 51. Distribution de taille des catalyseurs 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ préparés par IWI, WI et SEA. Les méthodes IWI et SEA conduisent à la formation d'atomes isolés et de clusters.

Après avoir mis de côté la méthode d'imprégnation WI, les méthodes IWI et SEA donnent des résultats semblables : la présence exclusive d'atomes isolés à 0,1 %m et un mélange d'atomes et de petits clusters (< 1,5 nm) à 0,5 %m. Parmi ces deux techniques d'imprégnation, l'IWI est l'alternative la plus intéressante car elle est simple, rapide et économe en solvant (Tableau 16). C'est donc la méthode que nous avons privilégiée par la suite.

2.1.2. Influence de la nature du précurseur utilisé en IWI

À la lumière des résultats présentés ci-dessus, la méthode d'imprégnation à humidité naissante (IWI) a été sélectionnée pour la préparation d'une grande majorité de catalyseurs. Afin de déterminer si la nature du précurseur avait une influence sur la dispersion du platine en IWI, les précurseurs Pt(acac)₂ et H₂PtCl₆ ont également été utilisés en IWI et comparés aux catalyseurs préparés à partir de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂.

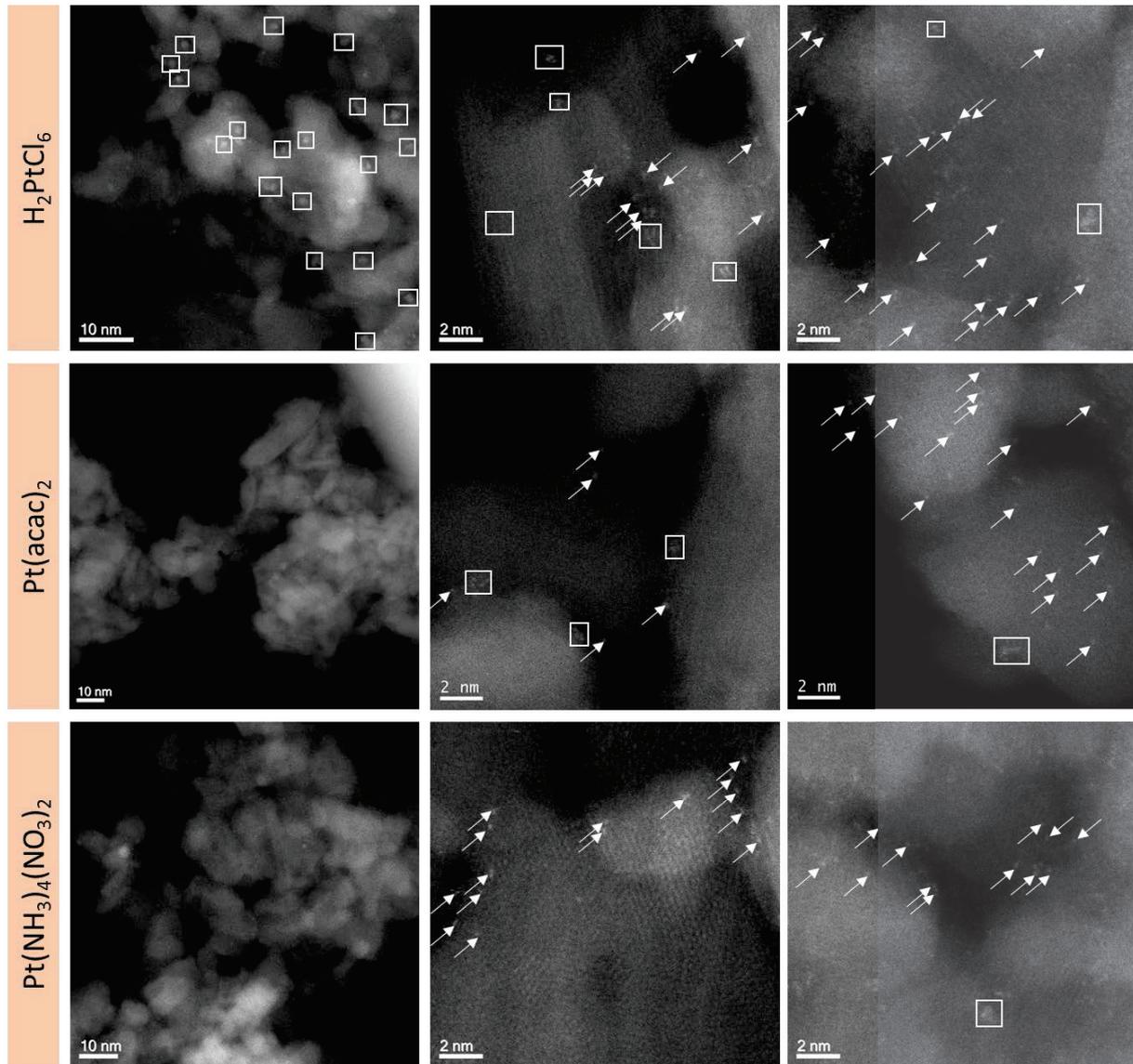


Figure 52. Images STEM représentatives de catalyseurs 0,5 %m $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ C300 préparés par IWI avec différents précurseurs de platine. Les flèches pointent les atomes isolés et les rectangles les clusters.

D'après les images STEM de la Figure 52 et l'étude de la proportion de chaque population Figure 53, le précurseur H_2PtCl_6 ne semble pas être le plus adapté en IWI, avec une proportion de clusters plus importante par rapport aux deux autres précurseurs. En revanche, il n'existe pas de différences notables entre les préparations utilisant le précurseur nitrate $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ et le précurseur acétylacétonate $\text{Pt}(\text{acac})_2$, tous deux conduisant à une dispersion majoritairement atomique du platine. Le calcul des proportions des deux populations a été réalisé sur plus de 100 entités observées dans différentes zones.

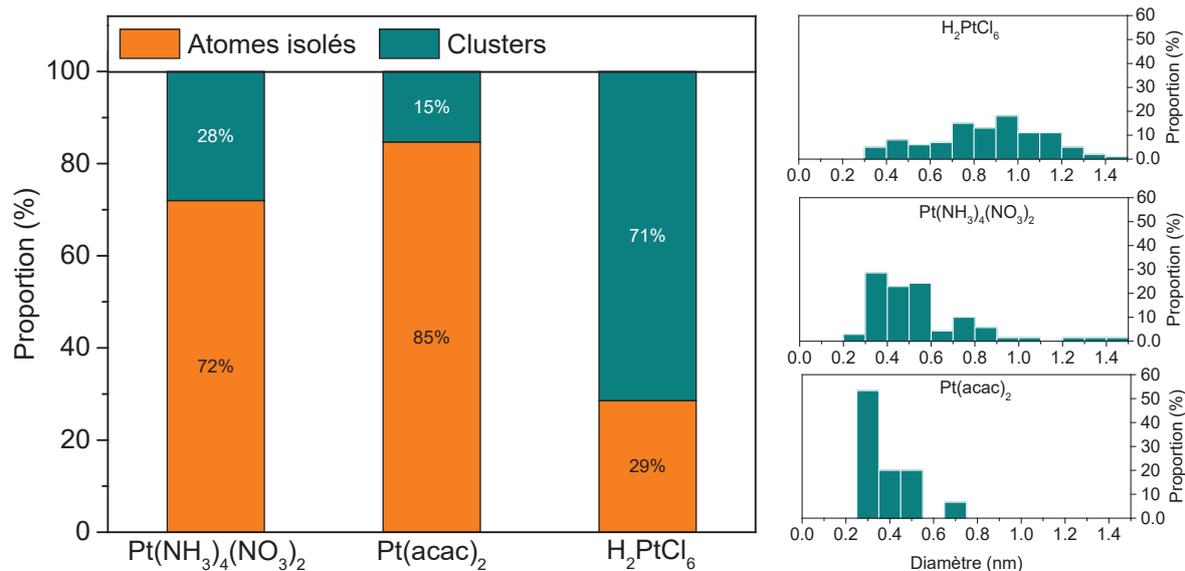


Figure 53. Proportion des différentes populations et histogrammes de taille des clusters présents sur des catalyseurs 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ préparés par imprégnation à humidité naissante (IWI) avec différents précurseurs de platine. Les espèces Pt sont considérées comme atomes isolés quand diamètre < 0,3 nm et comme clusters quand 0,3 ≤ diamètre ≤ 2 nm.

Le précurseur Pt(acac)₂ étant plus coûteux (Tableau 16), une potentielle source de contamination en STEM et insoluble dans l'eau, c'est le précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ qui a été privilégié pour la synthèse des catalyseurs.

2.2. Influence de la nature du traitement thermique

Le traitement thermique post-imprégnation/adsorption est une étape essentielle à la préparation des SACs. L'impact de différents traitements thermiques (calcination, réductions) sur la distribution du platine, a été étudié. Une étude plus détaillée sur le suivi de la dégradation des différents précurseurs de platine testés est disponible Section IV.2.

2.2.1. Influence de la température de calcination

La préparation des SACs comporte deux étapes indissociables : (i) le dépôt du précurseur, où beaucoup de techniques et de paramètres peuvent être utilisés et (ii) la décomposition de ce précurseur sous atmosphère oxydante (calcination), étape essentielle pour éliminer les ligands et

former le cation métallique isolé. Dans le cas des systèmes Pt/γ-Al₂O₃, l'étape de calcination permet d'ancrer les atomes isolés au support *via* la création de liaisons Pt-O-Al (DFT section IV.2.3).

L'analyse XAS du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ après 2 h de calcination (air 40 mL/min, 300 °C, 2 °C/min) (C300) corrobore les images STEM présentées précédemment. La calcination conduit à la formation d'atomes isolés (Pt-O est la seule contribution visible en EXAFS, Figure 54a) et cationiques (l'intensité de la raie blanche en XANES indique un état oxydé,^{167,267} Figure 54b). Attention, il est important de préciser que la seule présence de la contribution Pt-O en EXAFS ne permet pas de conclure sur l'état de dispersion réel du platine : cette contribution peut aussi être présente dans le cas de clusters de platine oxydé dans lequel deux atomes de Pt seraient séparés par un atome O. Il est donc nécessaire de corrélérer cette information obtenue en EXAFS à d'autres résultats obtenus *via* d'autres techniques de caractérisation (XANES, microscopie, DRIFTS, etc.).

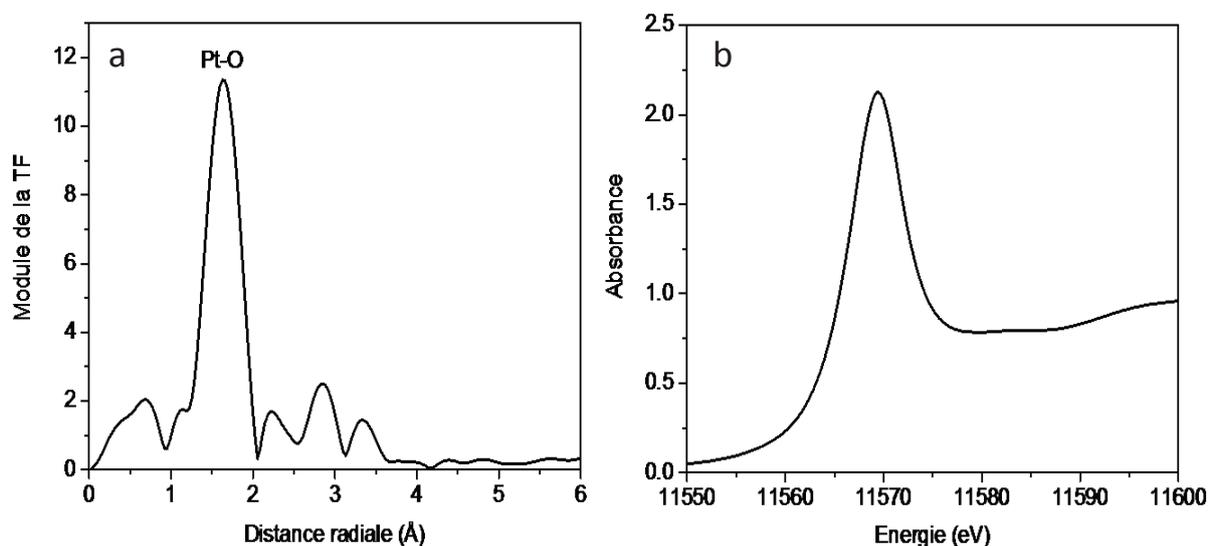


Figure 54. EXAFS (a) et XANES (b) d'un catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ après une calcination à 300 °C.

Une étude par analyse thermogravimétrique couplée à de l'analyse thermique différentielle suivies par spectrométrie de masse (ATG-ATD-SM) a été réalisée afin de suivre la dégradation du précurseur sélectionné Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ sous air ou hydrogène. Seuls les valeurs *m/z* montrant une/des évolution(s) sont représentées Figure 55. Dans un premier temps, le support seul (γ-Al₂O₃) a été analysé. Dans les deux cas, une importante perte de masse endothermique a lieu avant 100 °C et correspond à la perte d'eau physisorbée (H₂O), en faible interaction avec le support (*m/z* = 18).²⁶⁸ Dans le cas de l'ATG-ATD-SM du support sous H₂, CO₂ (*m/z* = 44), qui pourrait correspondre à de traces de polluants organiques, est également désorbée.

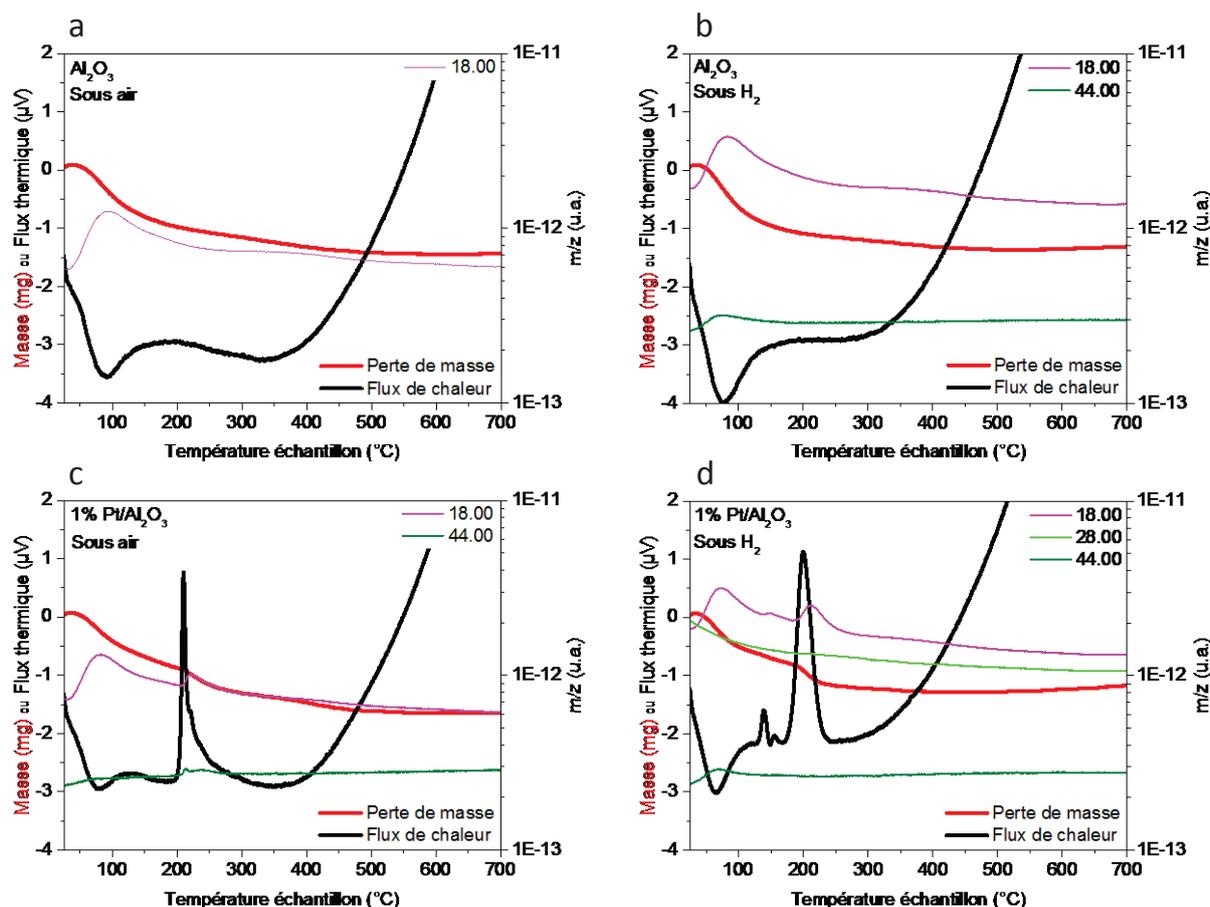


Figure 55. Analyse thermique ATG-ATD-SM du support γ -Al₂O₃ (a, b) et du catalyseur frais Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃ chargé à 1 %m en platine (c, d) sous flux d'air (a, c) et d'H₂ (b, d).

L'analyse thermique de l'imprégnat Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃ sous air (Figure 55c) montre, comme pour le support seul, une désorption d'eau ($m/z = 18$) entre 70 et 100 °C. Un phénomène exothermique lié à la dégradation du précurseur et/ou à la déshydratation du support a lieu entre 200 et 300 °C. L'analyse par spectrométrie de masse indique encore une fois la présence d'eau liée à la déshydroxylation/déshydratation du support.²⁶⁹ Un faible signal de la masse 44, déjà associé à la molécule CO₂ est également détectée en SM dans la zone où le flux de chaleur est exothermique. Les masses NH₃⁺ ($m/z = 17$), NO⁺ ($m/z = 30$), N₂O⁺ ($m/z = 44$) et NO₂⁺ ($m/z = 46$), attendues lors de la dégradation du précurseur,²⁷¹ ne sont cependant pas visibles. La perte de masse a principalement lieu entre 25 et 300 °C. Cependant, elle continue au-delà de 300 °C jusqu'à atteindre un plateau vers 450 °C, ce qui pourrait être associé à une déshydroxylation continue.²⁶⁹

Sous H₂, l'analyse thermique de l'imprégnat montre que tous les événements ont lieu en-deçà de 300 °C (Figure 55d). Le principal événement exothermique a lieu vers 200 °C et devrait être attribué à la dégradation du précurseur. Cependant, seul le signal SM de l'eau ($m/z = 18$), attribué à la déshydroxylation/déshydratation du support, n'est visible. L'absence de signal des composés azotés en SM n'est pour le moment pas expliquée. Un problème de fonctionnement du SM est suspecté.

Avec l'étude des flux de chaleur, ces analyses thermiques indiquent que, dans le cas de la réduction, 300 °C est une température suffisante pour dégrader la totalité du précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. En ce qui concerne la calcination, deux températures ressortent de l'étude :

- (i) à 300 °C, l'événement exothermique est passé, la dégradation est donc quasi complète, avec une perte de masse s'élevant à 80 % de la perte de masse totale finale ;
- (ii) entre 300 et 450 °C, la perte de masse globale se poursuit, en parallèle d'une lente diminution du signal associé à l'eau issue de la déshydroxylation du support.

En complément des analyses ATG-ATD-SM, la spectroscopie Raman a été utilisée sur un catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ calciné à 300 ou 450 °C. L'analyse de la zone caractéristique des nitrates (vers 1050 cm⁻¹)²⁷² montre qu'un résidu est encore présent après une calcination à 300 °C (Figure 56). L'impact de la température de calcination a également été analysé par XAS *in situ* (Figure 57). Le XANES montre un état d'oxydation légèrement inférieur. De plus, le traitement des données EXAFS indique une diminution du CN Pt-O, passant de CN ≈ 5 pour C300 à CN = 4 pour C450. Ces informations XAS concordent avec les calculs DFT, présentés dans le chapitre 4, indiquant la transformation des complexes initialement Pt₁O₆ (CN = 5) en Pt₁O₄ (CN = 4-5) à haute température (> 270 °C, valeur calculée par DFT et disponible dans la section IV.2.3.1).

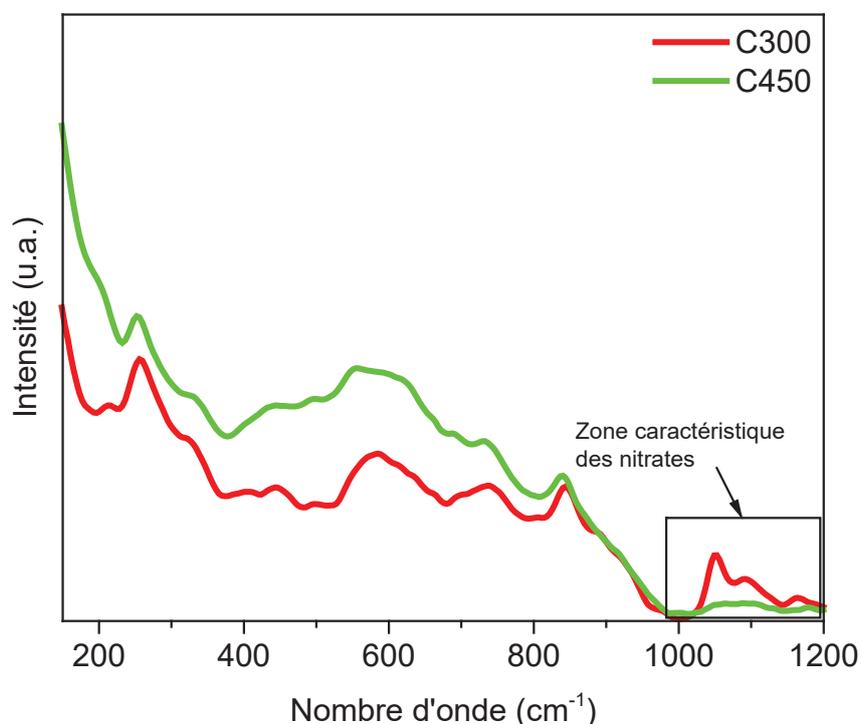


Figure 56. Spectres Raman (zone caractéristique des nitrates adsorbés) du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ calciné à 300 °C ou 450 °C sous flux d'air.

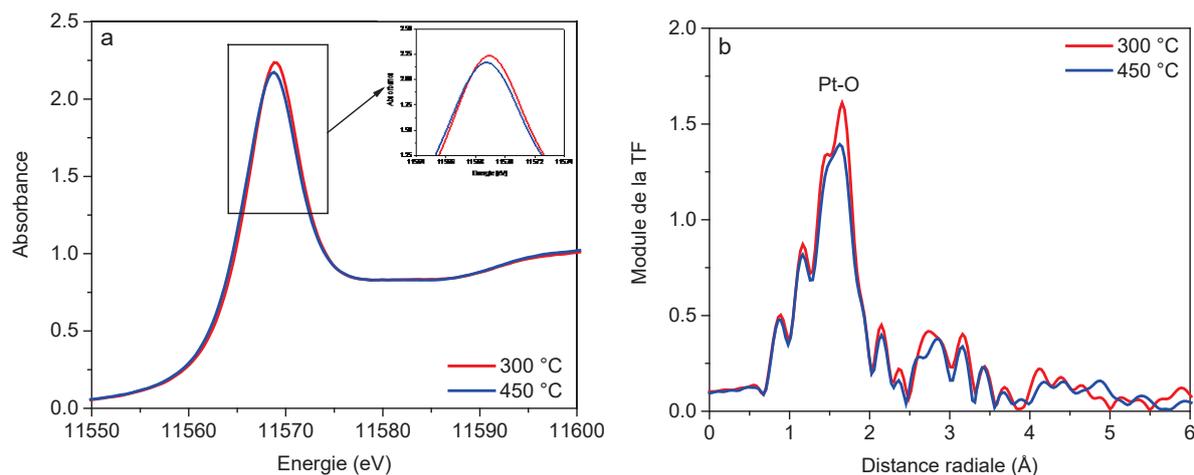


Figure 57. Signaux XANES (a) et EXAFS (b) in situ du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ sous air à 300 et 450 °C.

L'analyse STEM a permis de montrer qu'il n'y avait pas de différence de dispersion du platine en fonction de la température de calcination. Dans les deux cas, les atomes de platine sont isolés (Figure 58).

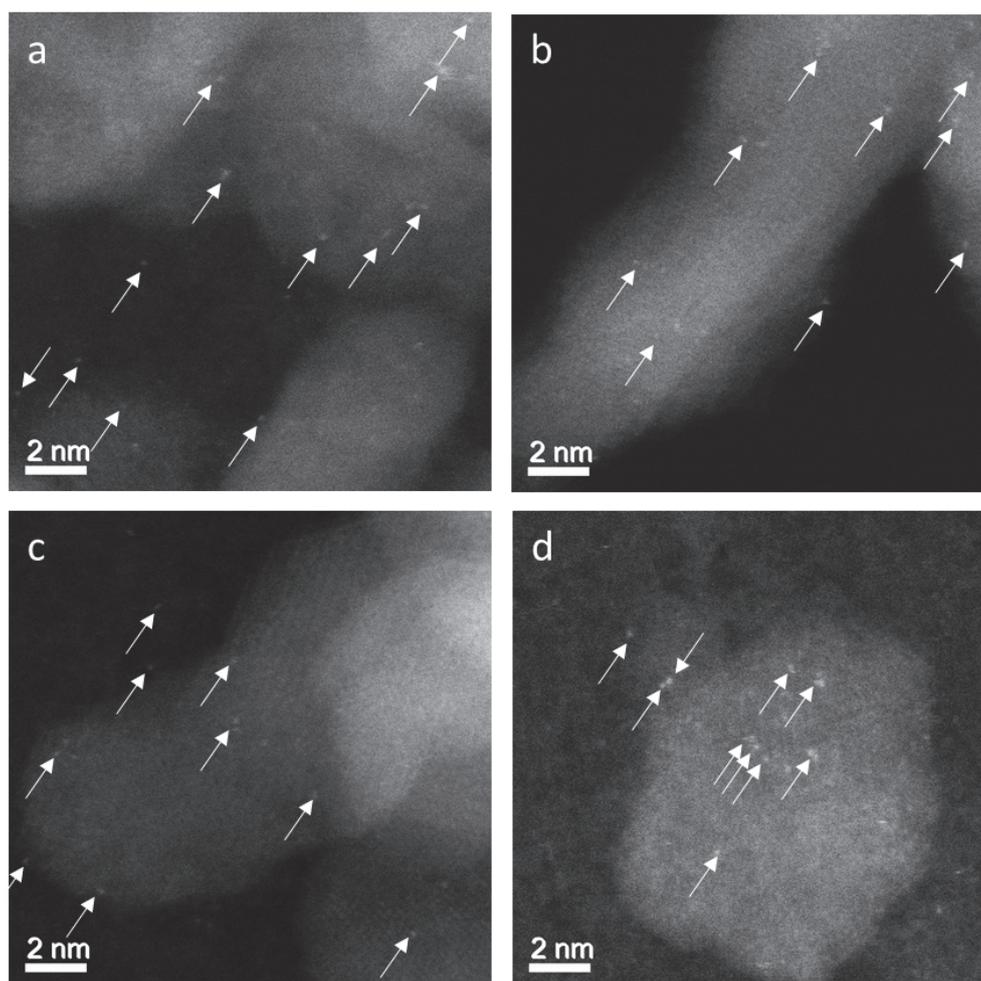


Figure 58. Images STEM représentatives du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ calciné à 300 °C (a, b) et 450 °C (c, d). Les flèches pointent vers les atomes isolés.

En conclusion, toutes ces analyses semblent indiquer que, même si à 300 °C quelques résidus subsistent, cette température est adaptée à la préparation des SACs. Kwak *et al.* ont travaillé sur l'influence de la température de calcination sur le nombre de sites pentacoordinés Al³⁺, qui seraient des sites d'ancrage préférentiels pour les atomes de platine.⁴¹ Leur catalyseur de référence (préparé par IWI à partir de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) est calciné à 300 °C. Ils montrent qu'une calcination à cette température est suffisante lorsque les catalyseurs sont faiblement chargés. Pour leur catalyseur chargé à 10 %m en platine, ils préconisent même de ne pas le calciner à 450 °C car un phénomène de frittage est possible, même sous conditions oxydantes. Du côté de la réactivité en COOX, le but était de déterminer si les nitrates étaient nuisibles à la réaction. Pour cela, un catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ a été testé en oxydation de CO après avoir été calciné à 300 et 450 °C. Les résultats, présentés Annexe 2, montrent que l'échantillon calciné à 450 °C est moins actif que celui calciné à 300 °C, avec un ΔT_{1/2} de 32 °C. Ce ΔT_{1/2} n'est donc pas attribuable aux traces de nitrate restantes et provient du phénomène de déshydroxylation du support qui est plus important à haute température. En calcinant le catalyseur à 450 °C, les groupements –OH, connus pour accélérer l'oxydation du CO,^{115,273} sont éliminés en plus grande quantité. La température de calcination de référence a donc été fixée à 300 °C.

2.2.2. Traitement thermique réducteur

La calcination (présentée en partie 2.1) a été comparée à deux autres traitements thermiques à base d'hydrogène sur un catalyseur chargé à 1 %m Pt et préparé par IWI avec Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Avec une grande densité d'atomes par unité de surface, la Figure 59 montre que le traitement réducteur induit un phénomène de frittage, lors duquel la quasi-totalité des atomes de platine s'agrègent sous la forme de clusters. L'étude de la distribution de taille de ces clusters met en évidence qu'une réduction précédée d'une calcination (C300R300) permet d'obtenir des clusters légèrement plus petits (0,9 nm vs. 1,1 nm) ainsi qu'une distribution de taille plus étroite par rapport à une réduction directement réalisée sur le solide imprégné (R300 directe).

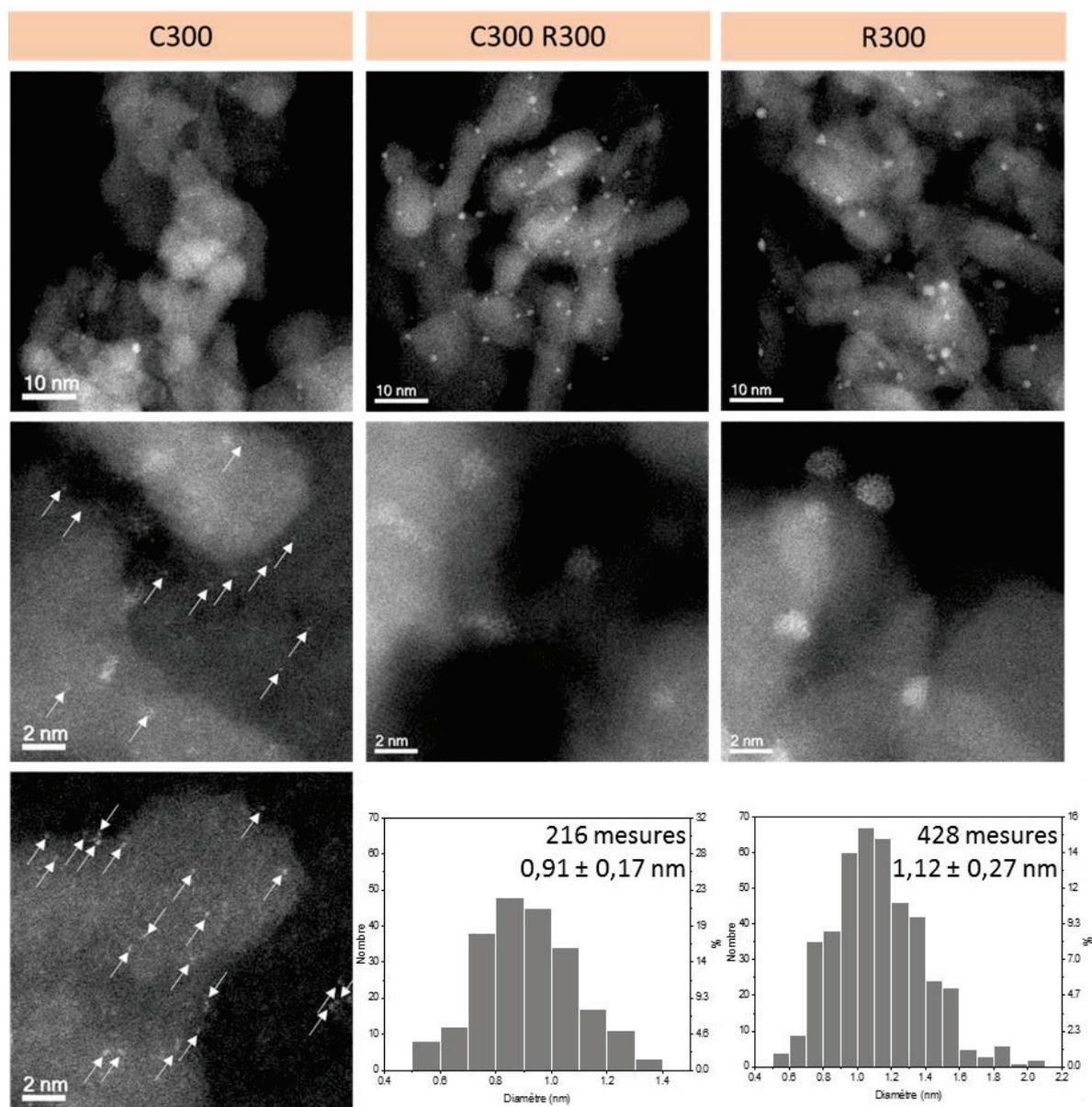


Figure 59. Images STEM représentatives d'un catalyseur 1 %m Pt/γ-Al₂O₃ après différents traitements thermiques. (C300) Calcination sous air à 300 °C pendant 2 h (dispersion majoritairement atomique). (C300 R300) Calcination sous air à 300 °C pendant 2 h suivie d'une réduction sous H₂ à 300 °C pendant 2 h. (R300) Réduction sous H₂ à 300 °C pendant 2 h. Les flèches pointent vers les atomes isolés.

Les résultats de Bradley *et al.* sur l'effet du traitement réducteur indiquent qu'à 300 °C l'agrégation des atomes est encore partielle et qu'elle se poursuit jusqu'à 700 °C.²⁷⁴ Dans notre cas, la présence d'atomes isolés après réduction n'a pas été observée. Ceci est certainement dû au catalyseur chargé à 1 %m (contre 0,35 %m dans la publication), présentant une forte densité d'atomes par unité de surface, et à l'utilisation d'un mélange réducteur composé à 100 % de H₂ (contre 4 % H₂/Ar). La différence de taille de clusters entre C300R300 et R300 pourrait s'expliquer par un ancrage fort des atomes sur le support lors de la calcination, ce qui permettrait de limiter le phénomène d'agrégation

lors de la réduction (C300R300). Lorsque le catalyseur uniquement imprégné est directement réduit (R300), les molécules de précurseurs ne sont pas fortement liées au support. La mobilité induite par la présence d'hydrogène, et par conséquent l'agrégation des atomes, est donc plus importante.

2.2.3. Impact du CO sur la dispersion du platine

L'instabilité des atomes de platine observée sous hydrogène pose la question de l'impact du CO, composé central de la réaction étudiée et également réducteur, sur la dispersion du platine.^{275,276} L'analyse XAS d'un catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ sous H₂ et CO à 300 °C, comparés au même catalyseur sous air à 300 °C, met en évidence l'agrégation du platine atomique sous CO. En EXAFS, seule la contribution Pt-Pt est visible, avec une coordinance en Pt de 5,4 (environ 15 atomes soit 1 nm). Le XANES indique une réduction du platine, toute aussi importante que sous H₂ (Figure 60).

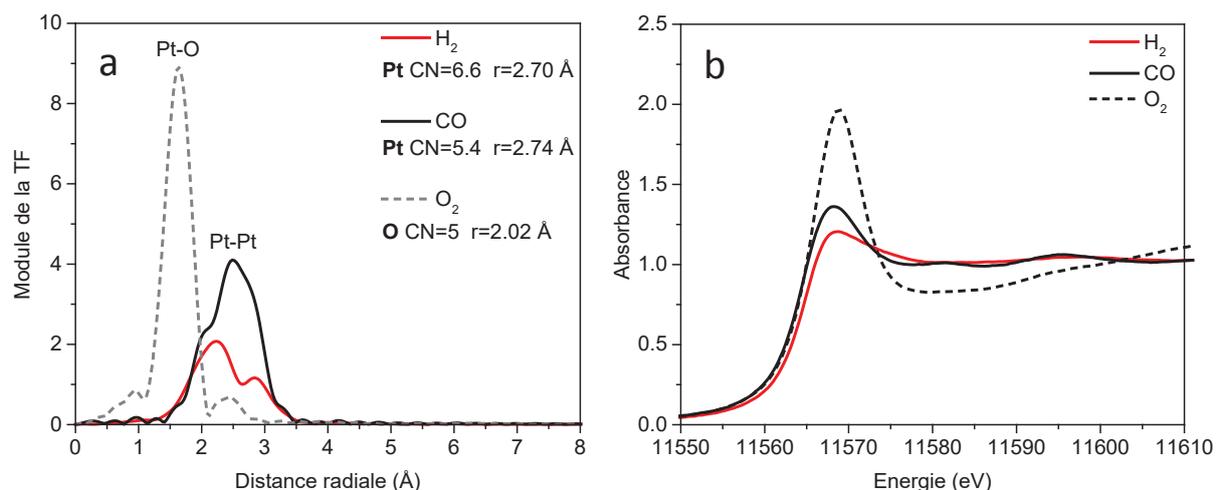


Figure 60. (a) EXAFS et (b) XANES du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ à base d'atomes isolés sous H₂, 5 % CO dans He ou 20 % O₂ dans He à 300 °C. La coordinance CN et la distance radiale *r* (premiers voisins) sont indiquées.

L'instabilité des atomes de platine isolés sous CO sera à prendre en considération lors des tests catalytiques en oxydation du CO. Il sera nécessaire d'adapter les conditions opératoires afin de limiter ce phénomène d'agrégation.

2.3. Stabilité dans le temps des SACs stockés

Le vieillissement des produits chimiques peut entraîner des modifications structurales et/ou chimiques.²⁷⁷ Dans le cas des catalyseurs Pt/γ-Al₂O₃ préparés par imprégnation à humidité naissante (IWI) avec le précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, deux expériences ont été réalisées afin d'étudier leur stabilité dans le temps et sous atmosphère contrôlée.

Dans la première étude, un catalyseur 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ calciné a été déposé sur deux grilles de microscopie qui ont ensuite été observées par STEM. La Figure 61a et 61d montre qu'à t = 0, le platine est présent sous la forme d'atomes isolés et de petits clusters. Ces deux grilles ont ensuite été stockées dans deux atmosphères différentes : l'une sous argon et l'autre sous air. Après 4 mois, les grilles ont été ré-observées en STEM. Malheureusement, les grains observés à t = 0 ont bougé durant la période de stockage. Les zones observées à t = 4 mois ne sont donc pas exactement les mêmes qu'initialement mais sont situées au même endroit de la grille. La Figure 61 montre qu'après 4 mois, aucune évolution significative de la dispersion du platine Pt n'est observée.

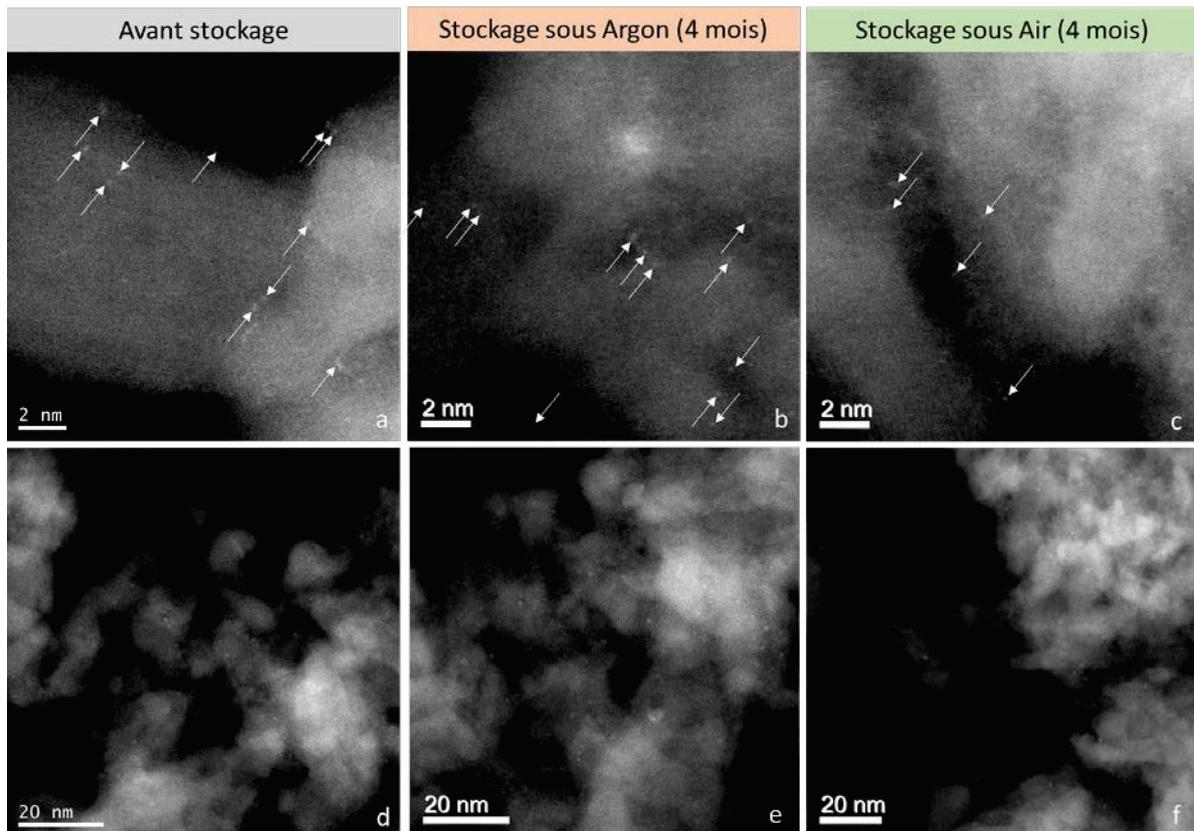


Figure 61. Images STEM représentatives du catalyseur 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ avant (a, d) et après 4 mois de stockage sous Ar (b, e) ou air (c, f).

Dans une seconde étude, le solide imprégné $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,3 %m Pt) a été synthétisé. Une partie a été directement calcinée puis observée en STEM (Figure 62a et b) : le Pt est principalement sous la forme d'atomes isolés. Une autre partie de ce solide imprégné a été conservée 1 an sous air avant d'être calcinée puis observée en STEM (Figure 62c et d). Comme précédemment, le platine est principalement sous la forme d'atomes isolés.

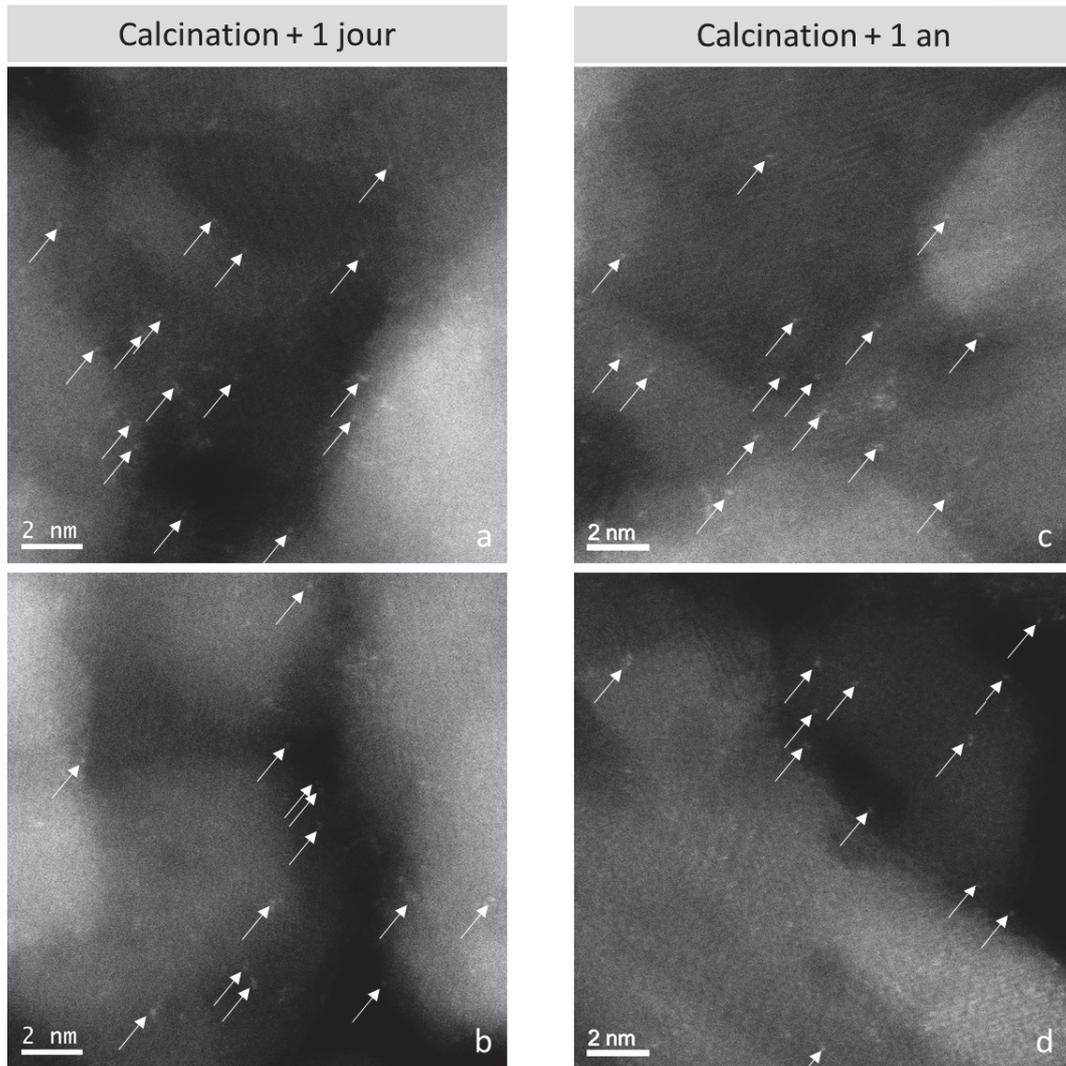


Figure 62. Images STEM représentatives du catalyseur 0,3 %m $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciné 1 jour (a, b) ou 1 an (c, d) après avoir été préparé (IWI, précurseur $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$).

Ces deux expériences montrent que les catalyseurs $\text{Pt}_1/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et l'imprégnât correspondant sont stables à l'air pendant au moins un an, et qu'aucune précaution particulière de stockage n'est nécessaire.

3. L'oxydation du CO

L'oxydation de CO est une réaction de choix, aussi bien pour caractériser (indirectement) la dispersion du platine que comme réaction-test usuelle. L'enjeu a été d'adapter au mieux les conditions opératoires afin de conserver au maximum la dispersion atomique du platine. L'impact de la dispersion du métal sur les performances catalytiques a ensuite été évalué.

Les différentes étapes des réactions COOX seront nommées « COOX a » pour la réaction après calcination et « COOX b » pour celle après réduction, chaque réaction comportant deux cycles montée-descente, #1 et #2 (Figure 63).

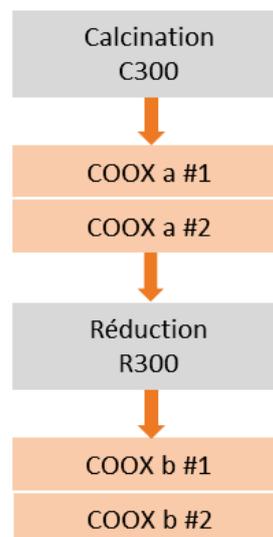


Figure 63. Noms des différentes étapes.

3.1. Conditions opératoires

D'après les résultats précédents, la réaction d'oxydation du CO met donc en jeu deux molécules aux effets contraires : O₂ stabilise les atomes isolés tandis que CO favorise l'agrégation des atomes. Les conditions initiales utilisées en COOX au laboratoire, dans un réacteur sous flux à lit fixe et avec une masse de platine constante, étaient de 2 % CO + 2 % O₂ dans He avec pour paramètres une montée-descente à 2 °C/min jusqu'à 300 °C, suivie d'un plateau 30 min (conditions notées ici COOX2), soit un milieu assez réducteur. Un changement de proportion a donc été effectué et le mélange 2% CO + 10% O₂ dans He avec les mêmes paramètres (COOX10), soit un milieu plus oxydant, a été testé. Afin d'étudier l'influence de la quantité d'oxygène sur la stabilité des atomes isolés Pt₁, un catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ a été étudié en COOX2 et COOX10 en XAS *operando* (voir étude détaillée section IV.3). Ce catalyseur a été également observé en STEM après réaction en réacteur à lit fixe (Figure 64).

Sur la Figure 64, le catalyseur de départ est essentiellement composé d'atomes isolés, comme en témoignent les images STEM ainsi que l'EXAFS où seule la contribution Pt-O existe. Après COOX10, quelques clusters et nanoparticules sont visibles en STEM (Figure 64c). Les résultats EXAFS mettent en évidence la présence de liaisons Pt-Pt avec une coordinance de 3,3 (Figure 64d). D'après Jentys *et al.*, cela correspond seulement à quelques atomes (5-6) regroupés en clusters. Les images STEM montrent des clusters beaucoup plus gros et même la présence de quelques nanoparticules (Figure 64g). Les

données EXAFS semblent donc légèrement minimiser l'agrégation qui a réellement lieu lors de l'oxydation de CO en réacteur.

Après COOX2, le STEM montre la présence de clusters et de nanoparticules répartis à la surface du support (Figure 64e). Les données EXAFS (Figure 64f) concordent avec la microscopie et indiquent une agrégation importante via l'intensité de la contribution Pt-Pt. La coordinance CN Pt-Pt est plus importante et atteint une valeur proche de 5. Cette valeur correspond à des clusters composés d'une douzaine d'atomes de platine (soit environ 1 nm). Une fois encore, les données EXAFS minimisent le phénomène d'agrégation qui a lieu dans le réacteur.

En conclusion, même si le phénomène d'agrégation a lieu dans les deux conditions d'oxydation de CO, les résultats indiquent que le milieu riche en oxygène (COOX10) permet de conserver une dispersion moyenne du Pt bien supérieure, avec une faible proportion de clusters et dont la taille est inférieure à celle des clusters formés en COOX2.

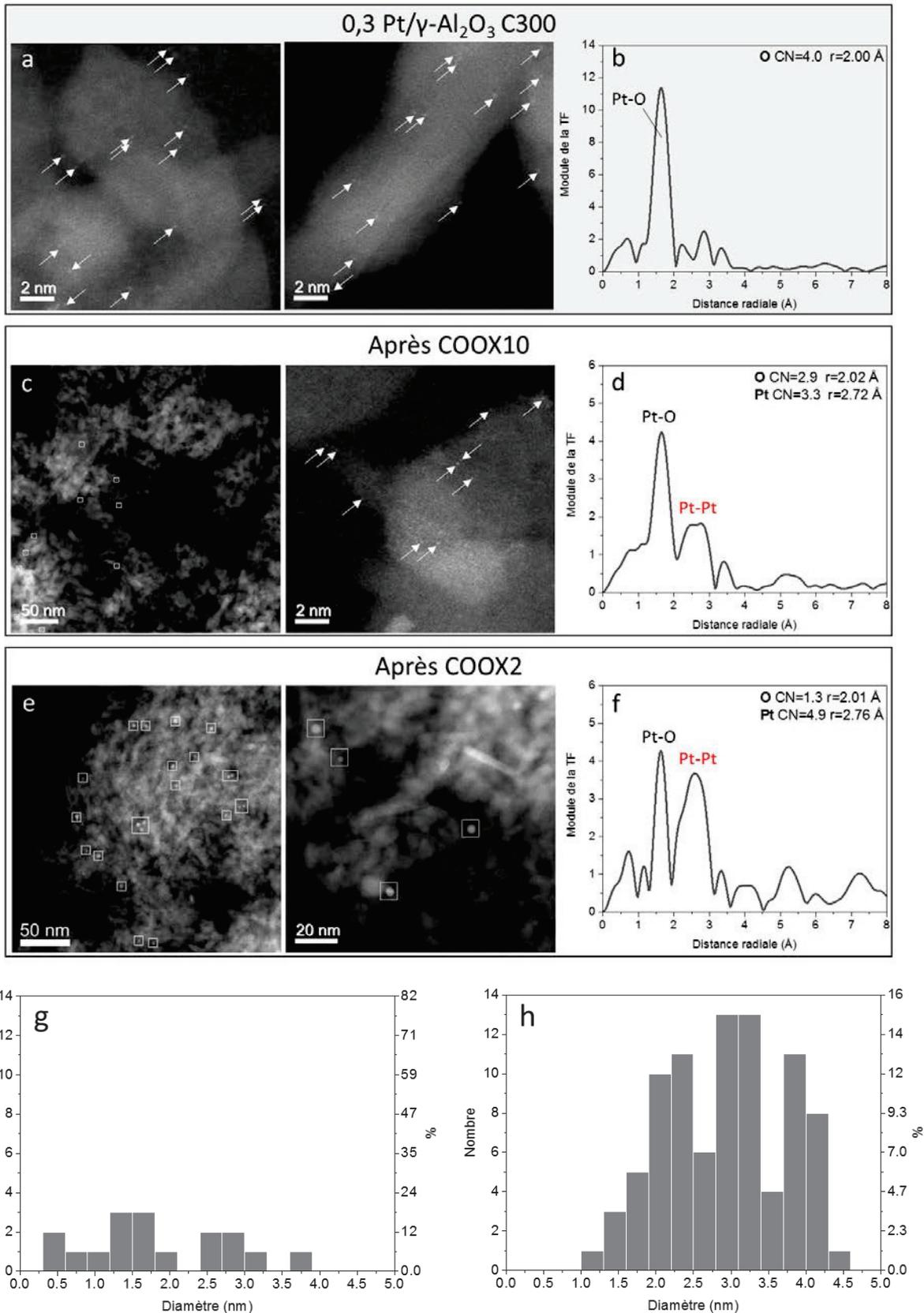


Figure 64. Comparaison des résultats STEM (a, c, e) et EXAFS (b, d, f) du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX2 et COOX10. Les images STEM ont été effectuées après deux cycles COOX. Les signaux EXAFS ont été acquis après un cycle COOX. La coordinance CN et la distance radiale r (premiers voisins) sont indiquées. Les flèches pointent les atomes isolés et les ronds les clusters. Histogrammes de taille de la population clusters présente après COOX10 (g) et COOX2 (h).

3.2. Systèmes étudiés

Une fois les conditions d'oxydation de CO permettant de limiter l'agrégation du platine trouvées (COOX10), différents systèmes Pt/γ-Al₂O₃ ont été testés. L'objectif était d'étudier l'influence de la dispersion du platine sur les performances catalytiques, ainsi que son évolution au cours des différents cycles. Le Tableau 18 regroupe les principales caractéristiques des catalyseurs testés en COOX10.

Tableau 18. Catalyseurs testés en COOX10 pour l'étude des performances catalytiques et du phénomène d'hystérésis

Catalyseur de départ ^a	Charge réelle (%m)	Population principale et taille moyenne	Population secondaire (quelques...)	T _{1/2} (1 ^{ère} montée) COOX10 ^b	Reproductibilité (réalisé plusieurs fois)
0,1 Pt/γ-Al ₂ O ₃ C300	0,10	Atomes isolés	/	238	oui
0,1 Pt/γ-Al ₂ O ₃ C300 après COOX10/R300		Clusters	Atomes isolés	180	oui
0,1 Pt/γ-Al ₂ O ₃ C300 ^c	0,10	Atomes isolés		236	non
0,3 Pt/γ-Al ₂ O ₃ C300	0,31	Atomes isolés	Multimères	227	oui
0,3 Pt/γ-Al ₂ O ₃ C300 après COOX10/R300	0,31	Clusters 1,1 ± 0,4 nm	Atomes isolés	174	oui
1,0 Pt/γ-Al ₂ O ₃ C300	0,94	Atomes isolés	Multimères + clusters	201	oui
1,0 Pt/γ-Al ₂ O ₃ C300 après COOX10/R300	0,94	Clusters	/	180	oui
1,0 Pt/γ-Al ₂ O ₃ R300 ^c	0,85	Clusters 1,3 ± 0,3 nm	/	192	non
2,0 Pt/γ-Al ₂ O ₃ C700R500	1,73	Nanoparticules 17 ± 5,4 nm	/	245	non

^a Préparés par IWI à partir de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, excepté le catalyseur 2,0 %m Pt/γ-Al₂O₃ C700R500 préparé par IWI à partir de H₂PtCl₆

^b Conditions classiques (2% CO, 1 °C/min, 500 mg de lit catalytique, 0,5 mg de platine, 50 mL/min débit total)

^c Utilisé uniquement dans la partie 3.5. Le phénomène d'hystérésis

3.3. Performances en oxydation de CO

3.3.1. Validations cinétiques des conditions opératoires

Le débit total, la masse de catalyseur et, par conséquent, la masse totale du lit catalytique ont été modifiés afin de déterminer l'existence ou non de limitations diffusionnelles externes au système. Le Tableau 19 présente les conditions attribuées à chaque facteur. Cette étude a été menée en COOX10 sur un catalyseur 1 %m Pt/Al₂O₃ R300 à base de clusters. Le choix du traitement R300 repose sur la volonté d'avoir une population composée uniquement de clusters de taille supérieure à 1 nm. Il s'agit d'un des catalyseurs utilisés les plus actifs, ce qui favorise la mise en évidence d'éventuelles limitations diffusionnelles.

Tableau 19. Conditions testées pour l'étude des limites diffusionnelles. Catalyseur 1 %m Pt/γ-Al₂O₃ R300 préalablement calciné à 300 °C sous air et étudié en COOX10.

Facteur	1 (standard)	0,5	0,75	1,5	2	3
Débit (mL/min)	50	25	37,5	75	100	150
Masse du catalyseur (mg)	50	25	37,5	75	100	150
Masse totale du lit (mg)	500	250	375	750	1000	1500

La Figure 65 présente la courbe théorique permettant de déterminer si des limites diffusionnelles externes au système existent. Pour cela, dans un réacteur de section donnée, le temps de contact (θ) doit être constant, c'est-à-dire que la vitesse spatiale (ou vitesse volumique horaire, VVH) est constante :

$$VVH = \frac{1}{\theta} = (\text{volume de réactif}) \times (\text{volume de catalyseur})^{-1} \times t^{-1}$$

Pour que la VVH reste constante, les débits de réactif et volumes de catalyseur doivent être modifiés du même facteur. Par conséquent, d'un essai à l'autre, le régime d'écoulement G varie. Si la conversion de CO (ou le rendement en CO₂) ne varie pas, alors la vitesse apparente n'est pas limitée par les transferts externes.

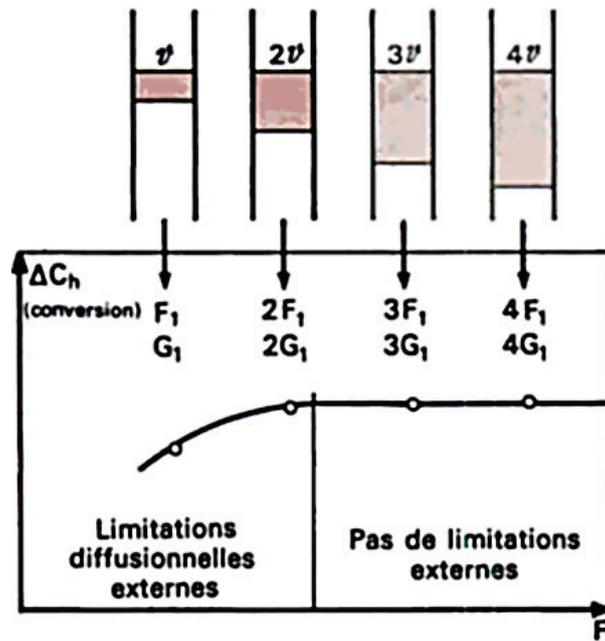


Figure 65. Courbe théorique déterminant la présence ou non de limites diffusionnelles externes au système à temps de contact constant.²⁷⁸ ϑ , F et G représentent le volume de catalyseur, le débit volumique des gaz et le flux massique de gaz réactionnel dans une section droite du lit catalytique (ou régime d'écoulement), respectivement.

La Figure 66b montre une représentation équivalente à celle de la Figure 19 pour nos points expérimentaux, extraits de la Figure 66a pour une température de 120 °C. Pour les plus faibles débits la diffusion limite la cinétique apparente puis à partir des débits que nous avons retenus (facteur 1) il n'y a plus de limitations diffusionnelles externes (rendement en CO₂ constant).

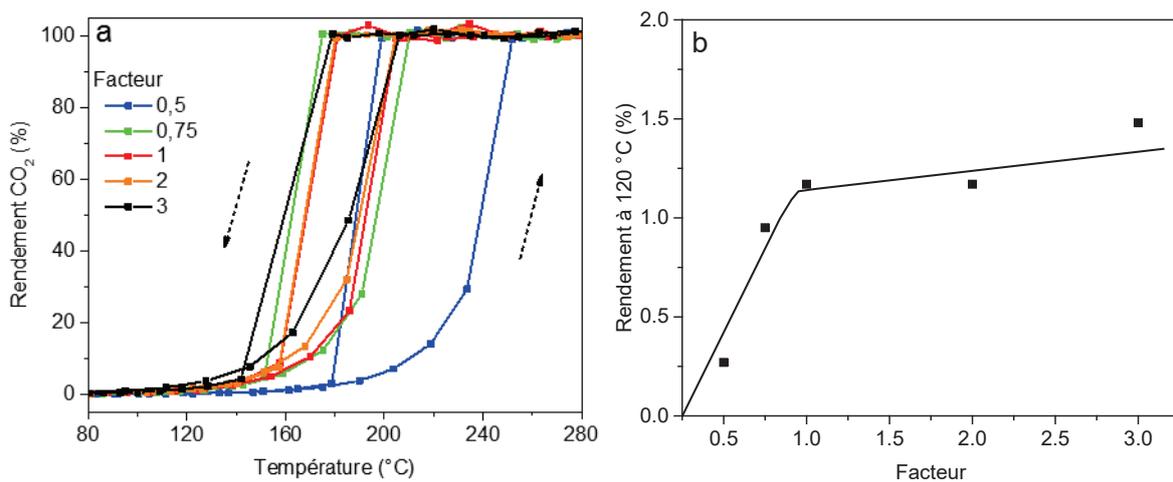


Figure 66. Influence du débit et de la masse de catalyseur 1 %m Pt/γ-Al₂O₃ R300 sur le rendement en CO₂ (a). Courbe expérimentale déterminant la présence ou non de limites diffusionnelles externes au système à 120 °C (b).

Les données expérimentales à 120 °C indiquent la présence de limites diffusionnelles pour les facteurs 0,5 et 0,75. À partir du facteur 1, la présence d'un plateau montre que ces limites deviennent

négligeables. Les conditions utilisées au cours des réactions effectuées durant cette thèse (facteur = 1) sont donc adaptées au système et au test catalytique. Le phénomène d'hystérésis n'est pas dû à la présence de problèmes de diffusion au sein du réacteur.

3.3.2. Influence de la dispersion

Pour la comparaison des catalyseurs à base d'atomes isolés et ceux à base de clusters, le protocole C300 *in situ* / COOX10 a (2 cycles « montée-descente », #1 et #2) / R300 *in situ* / COOX10 b (2 cycles, #1 et #2), présenté dans la II.4.1.2, a été appliqué. Ainsi, le lit catalytique reste le même et deux prélèvements d'échantillon sont réalisés après COOX10 a#2 et COOX10 b#2 afin d'analyser par STEM la dispersion du platine. L'étape de réduction (R300) permet de former des clusters pour ensuite en étudier la réactivité.

Pour le catalyseur à base d'atomes isolés, deux charges différentes ont été étudiées (0,1 et 0,3 %m). Après calcination à 300 °C sous air et avant réaction, les images STEM (Figure 67) du catalyseur chargé à 0,1 %m montrent la présence d'atomes isolés distribués à la surface du support. Après COOX10 a#2, le prélèvement observé en microscopie révèle la présence quasi-exclusive d'atomes isolés. Comme prévu, les images STEM après réduction montrent la présence de clusters (accompagnés de quelques atomes isolés), dont la taille moyenne est estimée à environ 1 nm après COOX10 b#2.

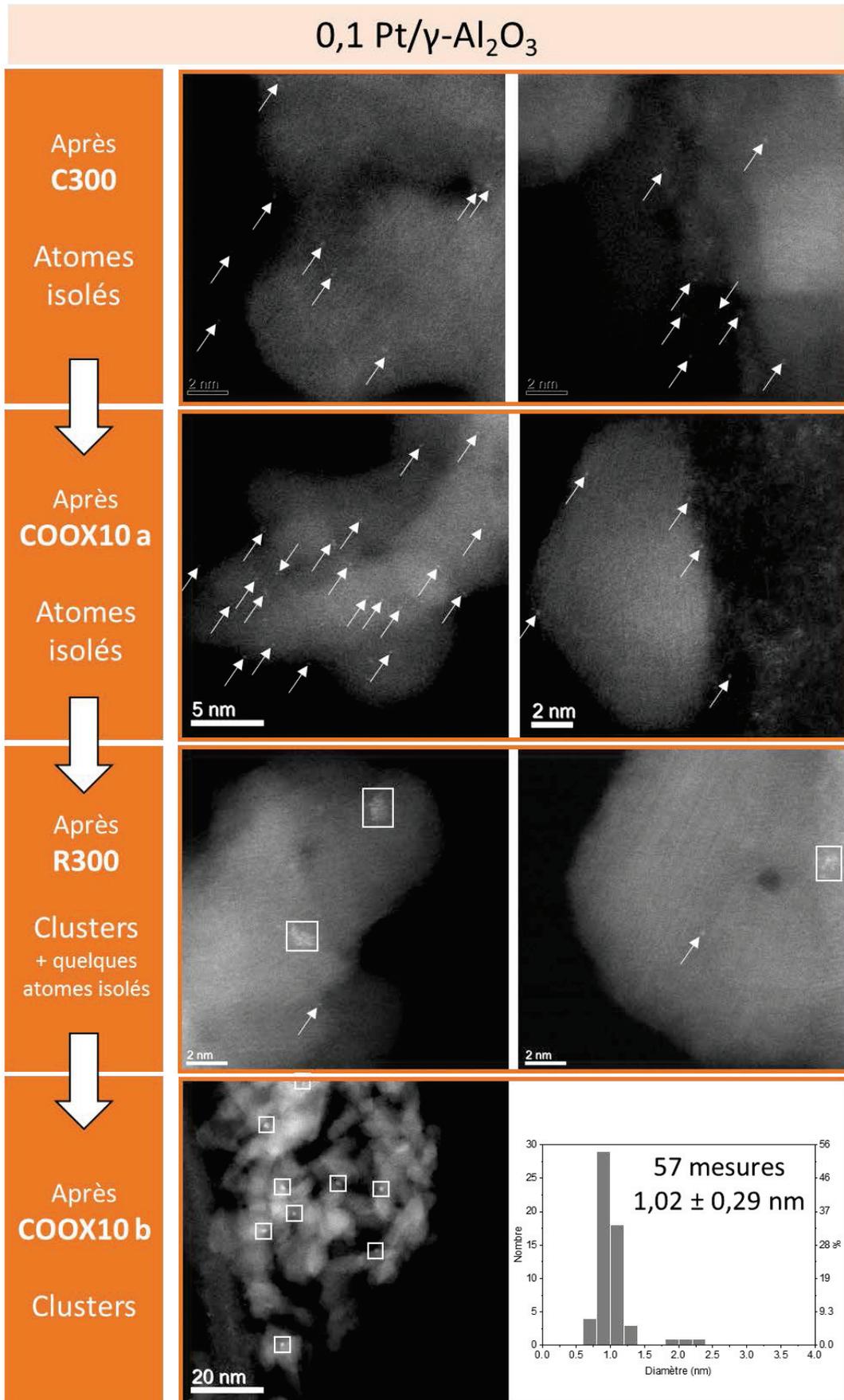


Figure 67. Images STEM représentatives du catalyseur 0,1% Pt/γ-Al₂O₃ étudié à différentes étapes de l'expérience COOX10. Les flèches pointent les atomes isolés et les rectangles encadrent les clusters.

Les observations STEM nous ont permis de savoir quelle(s) population(s) étai(en)t présente(s) à chaque étape. Les rendements en CO₂ pour les catalyseurs après C300 (atomes isolés- rouge) et R300 (clusters + quelques atomes - bleu) peuvent ainsi être comparés (Figure 68). Après réduction, le catalyseur apparaît plus actif, avec une température de demi-conversion passant de 240 à 180 °C (montée ↗1). À noter également que, pour les deux populations, un phénomène d'hystérésis est visible, avec des températures de montée et de descente différentes. Des catalyseurs plus chargés (0,3 et 1,0 %m) ont également été étudiés afin de voir si les mêmes conclusions pouvaient être tirées de cette expérience.

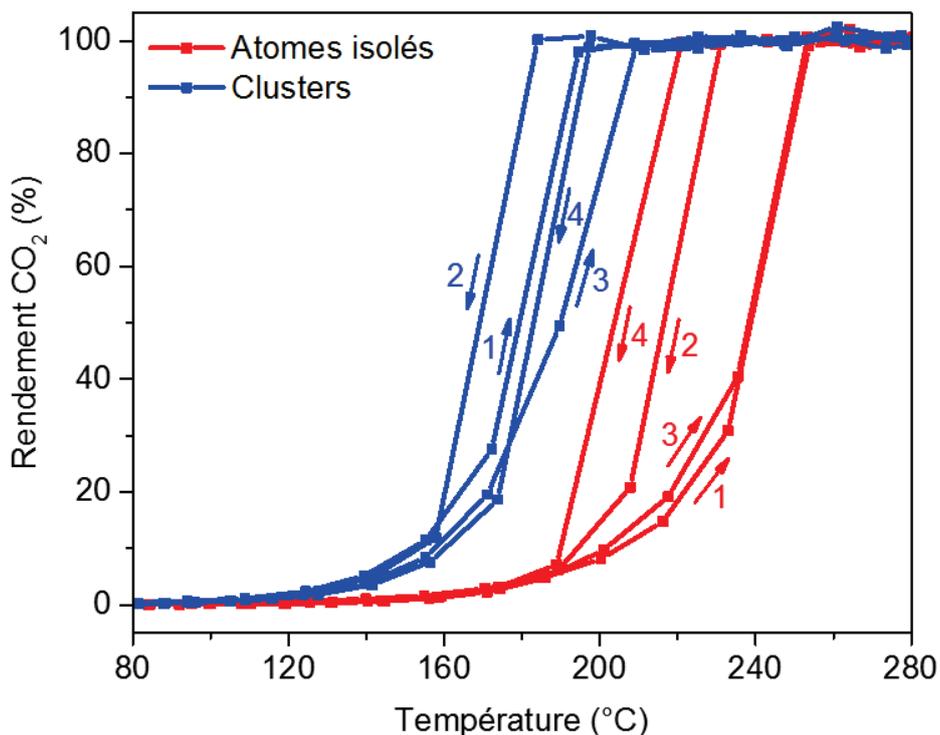


Figure 68. Rendement en CO₂ pour le catalyseur 0,1 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10 au cours de la séquence C300/COOX10 a (atomes isolés)/R300/COOX10 b (clusters). La légende indique la nature de la population principale. La présence de quelques atomes isolés après R300/COOX10 n'est pas exclue.

La

Figure 69 montre des images STEM d'un SAC chargé à 0,3 %m Pt et évalué dans les mêmes conditions que précédemment (COOX10). Après calcination sous air, le platine est principalement présent sous la forme d'atomes isolés mêlés à une très faible quantité de petits agrégats (multimères composés de quelques atomes), voire petits clusters (< 1 nm). Lors de COOX10 a (#1 et #2), le platine est resté relativement stable sous la forme Pt₁. À noter tout de même que quelques clusters (< 2 nm) et nanoparticules ont été observés en très faible quantité. La présence de petits clusters après ces étapes qui, précédemment, conduisaient à la formation d'atomes isolés uniquement, est principalement due à l'augmentation de la densité d'atomes par unité de surface.

Après réduction, le platine est présent sous la forme de clusters d'une taille moyenne d'environ 1,1 nm, mêlés à quelques atomes isolés. D'après le STEM, la réaction COOX10 b (#1 et #2) ne modifie quasiment pas le catalyseur, toujours composé principalement de clusters. L'analyse des signaux EXAFS après R300 et après COOX10 b#2 montre une seule contribution caractéristique de la liaison Pt-Pt avec une coordinance (premiers voisins) de 6,0 et 6,3 respectivement (Figure 70). Cette légère augmentation de la coordinance indique des clusters un peu plus gros après COOX10 b. En moyenne, les clusters passeraient de 19 atomes après R300 à 22 atomes après COOX10 b#2.²⁷⁹

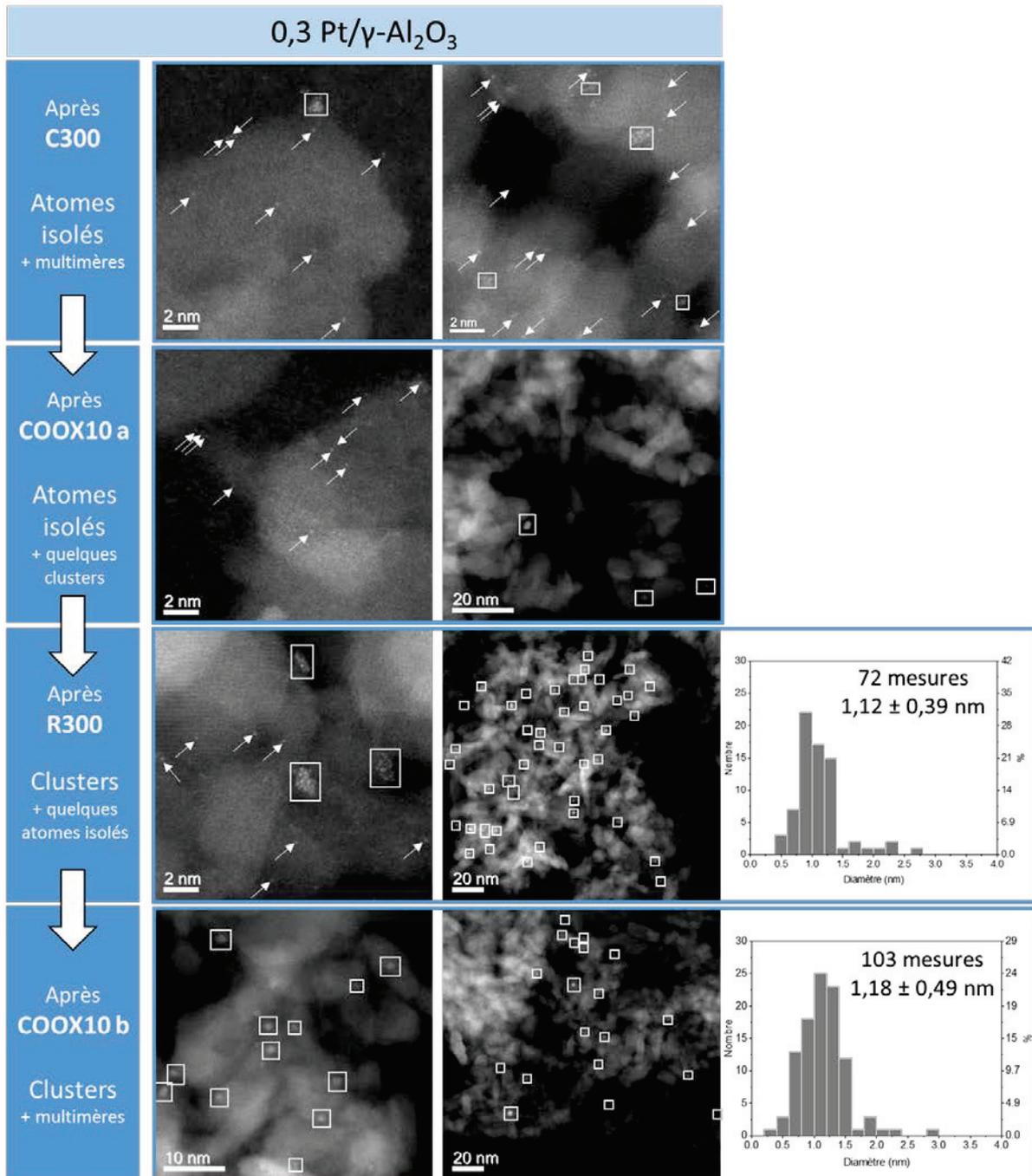


Figure 69. Images STEM représentatives du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ étudié à différentes étapes de l'expérience COOX10. Les flèches pointent les atomes isolés et les rectangles encadrent les clusters.

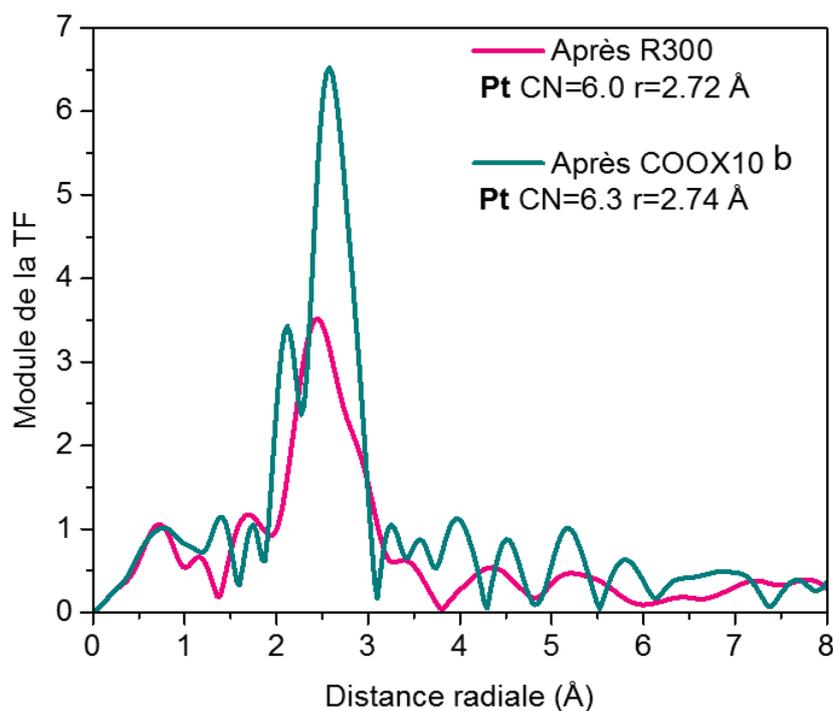


Figure 70. Comparaison des signaux EXAFS à température ambiante du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ après réduction à 300 °C sous H₂ (R300) et après COOX10 b. La coordinance CN et la distance radiale r (premiers voisins) sont indiquées.

Cette fois encore, la formation de clusters conduit à l'augmentation de l'activité catalytique (Figure 71). En COOX10 a, Les deux cycles ne sont pas parfaitement superposables. La seconde montée (numérotée 3 en rouge) après calcination est légèrement décalée vers les plus basses températures, probablement parce que la distribution atomique du platine a été légèrement modifiée en présence du CO, via la formation –en faible proportion– de clusters. L'évolution du platine au cours de COOX10 a, aussi bien au niveau de sa taille que de son état d'oxydation, est visible en XAS (Figure 72). Pendant la réaction, l'intensité de la raie blanche va légèrement diminuer, signe que le platine se réduit sous le mélange réactionnel (Figure 72 a). Les signaux EXAFS montrent une diminution de la contribution Pt-O qui passe de CN = 3,8 à CN = 2,9, ainsi que l'apparition de la contribution Pt-Pt avec une coordinance de 3,3 liée à la formation de clusters. De plus, L'intensité de la raie blanche peut également être affectée par la taille des clusters (J. Timoshenko *et al.*, *J Phys Chem Lett.* 19;8(20) 5091-5098 (2017)), mais cet effet semble être du second ordre par rapport à celui de l'état d'oxydation du platine. En effet, l'intensité de la raie blanche (XANES) et la coordinance Pt-O (EXAFS) évoluent de la même façon au cours des différents traitements (Figure 72).

Le suivi XAS et DRIFTS de l'évolution du platine au cours des différentes étapes de traitements et réactions sera présenté dans le chapitre 4.

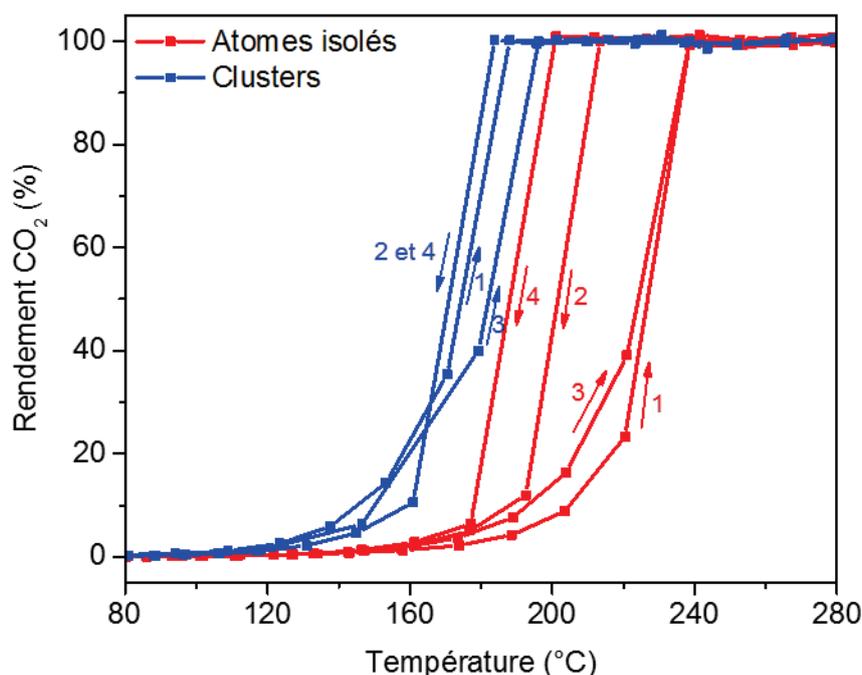


Figure 71. Rendement en CO₂ pour le catalyseur 0,3 Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10 au cours de la séquence C300/COOX10 a (atomes isolés)/R300/COOX10 b (clusters). La légende indique la nature de la population principale. La présence de quelques atomes isolés après R300/COOX10 b n'est pas exclue.

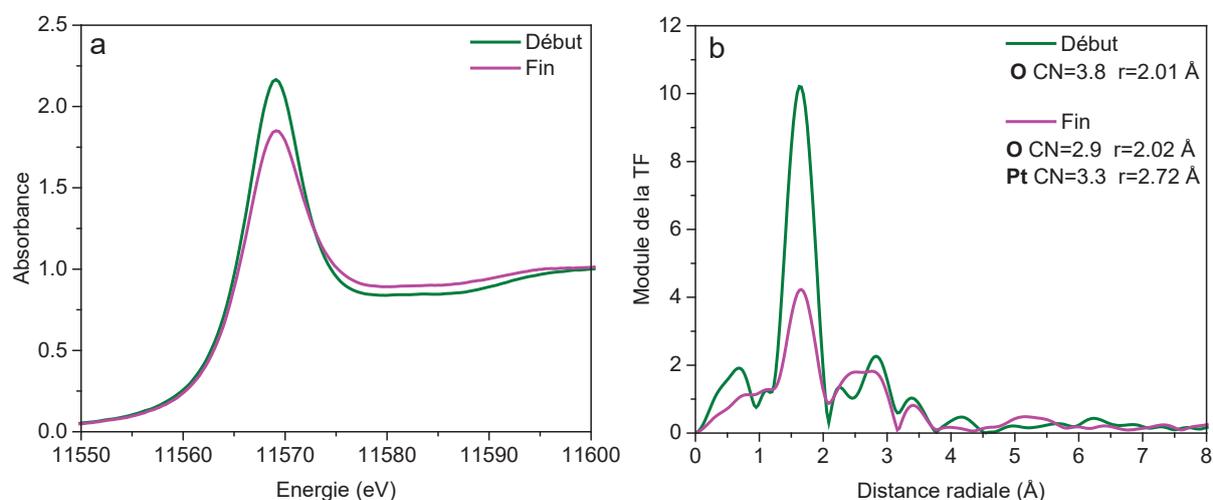


Figure 72. XANES (a) et EXAFS (b) à température ambiante du catalyseur 0,3 %m Pt.γ-Al₂O₃ au début et à la fin de COOX10 a. La coordinance CN et la distance radiale r (premiers voisins) sont indiquées.

Ainsi, l'étude des catalyseurs faiblement chargés (à 0,1 et 0,3 %m) en COOX10 montre que la présence de clusters rend le catalyseur plus actif. Cette expérience a également été réalisée sur un catalyseur chargé à 1 %m (Figure 73). Dans ce cas, du fait de la charge plus élevée, de nombreux clusters coexistent avec les atomes isolés après l'étape de calcination sous air. En effet, l'augmentation de la charge conduit à une forte densité d'atomes à la surface du support. Cette proximité entre atomes favorise la formation de clusters. Contrairement aux catalyseurs faiblement chargés, des

nanoparticules sont présentes en quantité non négligeable après réaction (taille moyenne 2,4 nm) en plus des atomes isolés. L'étape de réduction suivie de COOX10 b conduit à la présence exclusive de clusters (1,12 ± 0,19 nm) et de nanoparticules (2,54 ± 0,28 nm).

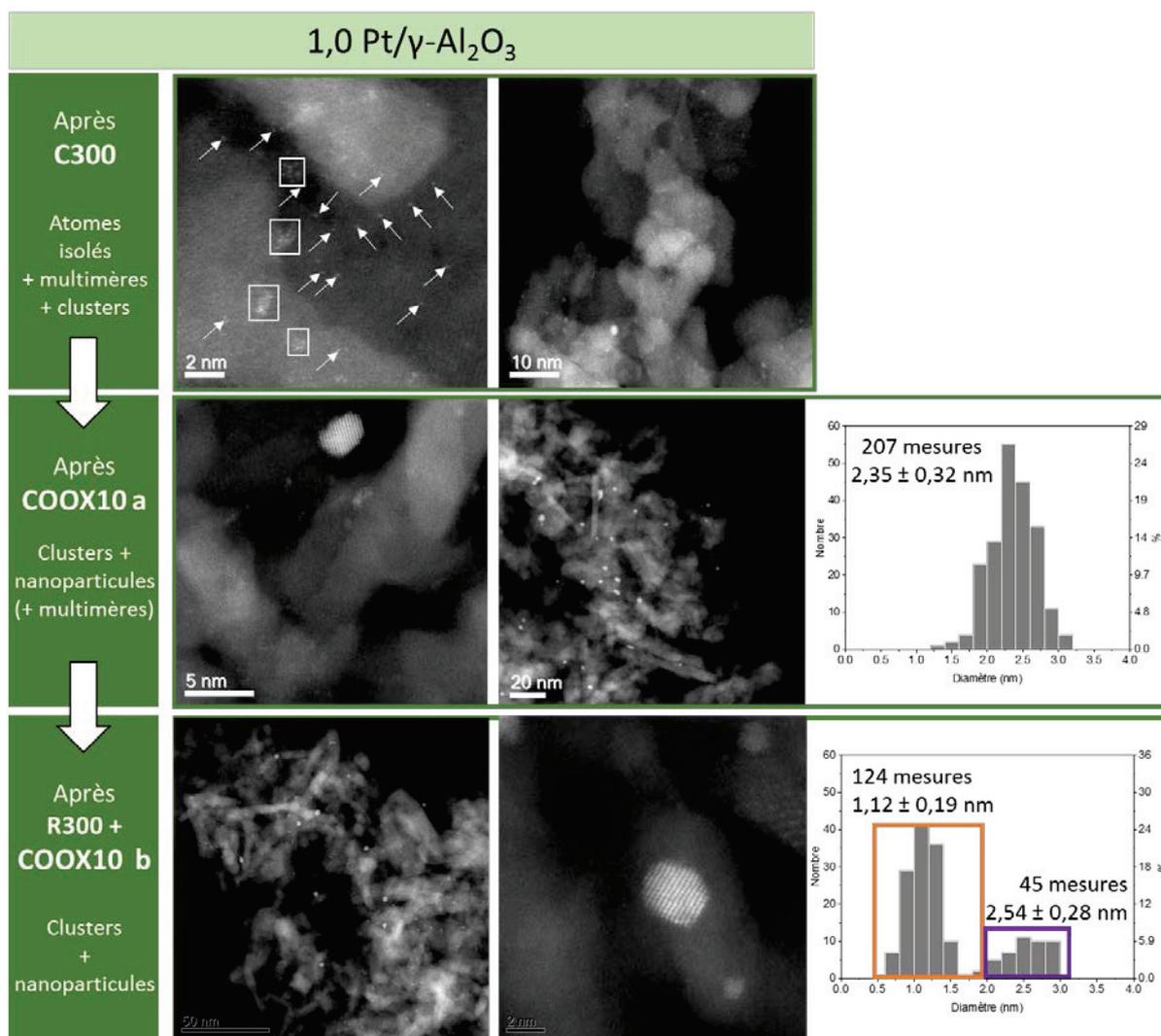


Figure 73. Images STEM représentatives du catalyseur 1,0 % Pt/γ-Al₂O₃ étudié à différentes étapes de l'expérience COOX10. Les flèches pointent les atomes isolés et les rectangles encadrent les clusters. Les nanoparticules, assez visibles, ne sont pas encadrées.

Du point de vue de l'activité, le phénomène est moins marqué que pour les SACs faiblement chargés. Cependant, l'augmentation de la proportion de clusters après R300 conduit également à un décalage de la courbe vers les plus basses températures (Figure 74).

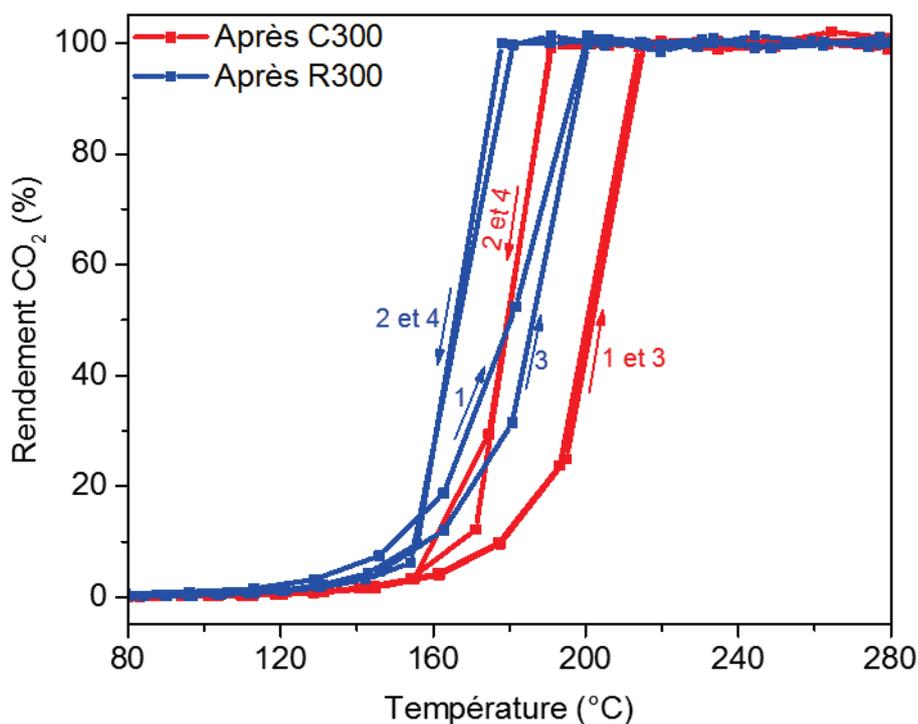


Figure 74. Rendement en CO₂ du catalyseur 1,0 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10 au cours de la séquence C300/COOX10 a (atomes isolés + nanoparticules)/R300/COOX10 b (clusters + nanoparticules).

3.3.3. Cinétique

Pour étudier plus finement l'évolution de l'activité catalytique entre les atomes isolés, les clusters et les nanoparticules, trois échantillons ont été comparés (caractéristiques résumées dans le Tableau 18) :

Atomes isolés	0,1 %m Pt/Al ₂ O ₃ C300
Clusters	1 %m Pt/Al ₂ O ₃ R300
Nanoparticules	2 %m Pt/Al ₂ O ₃ C700 R500

Tous les catalyseurs ont été calcinés sous air *in situ* avant l'oxydation de CO. Il ressort de cette comparaison que le catalyseur à base de nanoparticules (Figure 75 et Figure 76) est moins actif que ceux à base d'atomes isolés ou de clusters (Figure 77 a). Cela peut s'expliquer par la plus faible quantité d'atomes de platine disponibles pour faire la réaction, une grande majorité étant au cœur des nanoparticules (17 nm en moyenne). Le Tableau 20 regroupe les énergies d'activation et les *turnover frequencies*, TOFs, définition section I.2.1.1) obtenus pour les trois formes de platine. L'énergie d'activation apparente a été déterminée à partir des droites d'Arrhénius tracées dans la Figure 77. Cependant, si l'on compare les TOFs à 150 °C de ces trois catalyseurs, les nanoparticules apparaissent

respectivement 2 à 7 fois plus actives que lorsque le platine est sous la forme de clusters ou d'atomes isolés (Tableau 20). Ce résultat n'est pas surprenant puisque le TOFs prend en compte la dispersion métallique, très faible dans le cas du catalyseur 2 %m Pt/Al₂O₃ C700 R500.

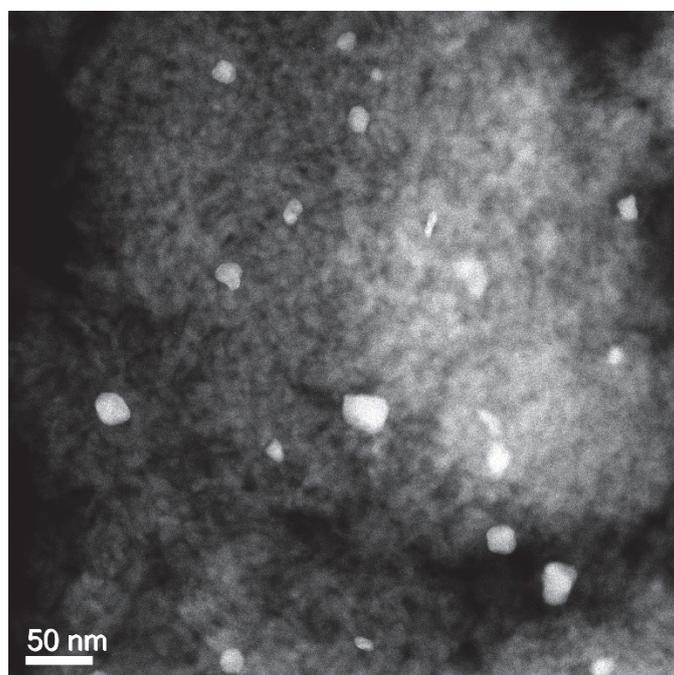


Figure 75. Image STEM du catalyseur 2 %m Pt/γ-Al₂O₃ C700R500.

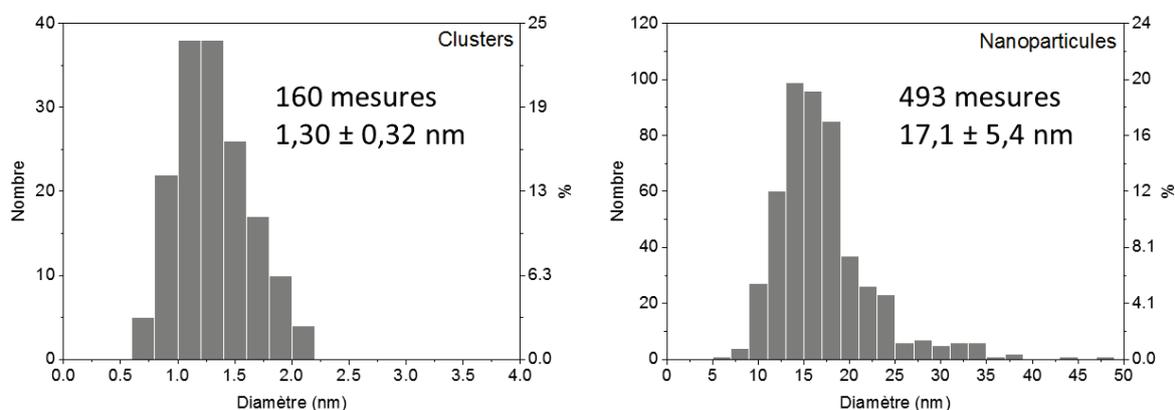


Figure 76. Distributions de taille des catalyseurs 1 %m Pt/γ-Al₂O₃ R300 (clusters) et 2 %m Pt/γ-Al₂O₃ C700R500 (nanoparticules).

Pour les trois systèmes étudiés il existe des évolutions entre les énergies d'activations mesurées lors des 1^{er} et 2nd cycles, ce qui montre que les catalyseurs, tous calcinés *in situ* avant la réaction, sont modifiés sous le flux réactionnel au cours de la 1^{ère} montée en température (état d'oxydation du Pt, modification du site actif et donc du mécanisme réactionnel, reconstruction de surface pour les

nanoparticules...). Lors de la seconde montée en température, lorsque les systèmes sont supposés être à l'équilibre sous milieu réactionnel, les énergies d'activation des nanoparticules et clusters (69,5 et 72,3 kJ/mol, respectivement) sont légèrement différentes de celle des atomes isolés (58,2 kJ/mol). Ces valeurs laissent penser que les mécanismes d'oxydation du CO sont différents selon la population présente. Dans la littérature, DeRita *et al.* trouvent une énergie d'activation de 52,7 kJ/mol pour leur catalyseur à base de clusters de 1 nm et de 68,5 kJ/mol pour celui à base d'atomes isolés.⁷⁷ Kale *et al.* obtiennent pour des catalyseurs à base de clusters et de nanoparticules des valeurs très proches entre elles (comme dans notre cas) mais plus élevées, avec 87,9 kJ/mol (clusters de 1,4 nm) et 86,1 kJ/mol (nanoparticules de 19 nm).²⁸⁰ Enfin, Lou *et al.* trouvent une énergie d'activation égale à 91,2 kJ/mol pour le système Pt₁/γ-Al₂O₃ (chargé à 0,025 %m).¹¹⁵

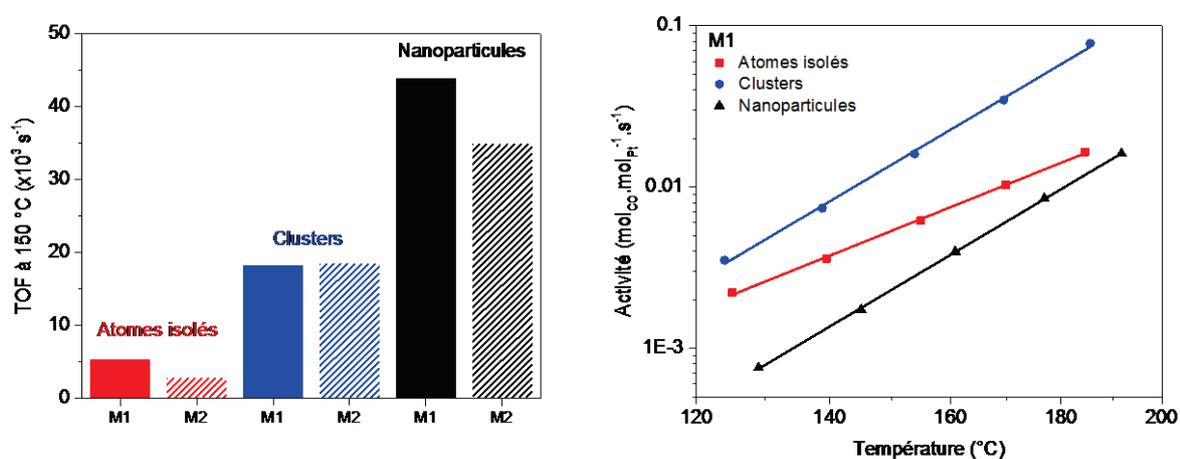


Figure 77. (a) Influence de la population sur le TOF à 150 °C (M1 et M2 mis pour Montée 1 et Montée 2, respectivement). (b) Représentations Arrhénius des premières montées en COOX pour chaque population. Les droites correspondantes sont tirées des ajustements numériques des parties linéaires.

Tableau 20. Comparaison des propriétés catalytiques des trois populations de platine : atomes, clusters et nanoparticules. D correspond à la dispersion du platine (D = Nombre d'atomes de surface / Nombre total d'atomes). L'énergie d'activation apparente est une moyenne des E₀ obtenues sur différents points.

Catalyseur	D (%)	Energie d'activation apparente (kJ/mol)		Activité à 150 °C (x10 ⁻³ mol _{CO} ^{cons} ·mol _{Pt} ⁻¹ ·s ⁻¹)		TOF à 150 °C (x10 ⁻³ mol _{CO} ^{cons} ·mol _{Pt surf} ⁻¹ ·s ⁻¹)	
		Montée 1	Montée 2	Montée 1	Montée 2	Montée 1	Montée 2
0,1 Pt/Al ₂ O ₃ C300 (atomes)	100	51,5 ± 0,9	58,2 ± 4,5	5,42	2,86	5,42	2,86
1 Pt/Al ₂ O ₃ R300 (clusters)	76 ^a	76,1 ± 1,7	72,3 ± 2,2	13,9	14,1	18,3	18,6
2 Pt/Al ₂ O ₃ C700R500 (nanoparticules)	5,6 ^a	76,2 ± 0,6	69,5 ± 3,1	2,46	1,95	44,7	35,7

^a déterminé grâce au diamètre de Sauter²⁸¹ (Annexe 3)

L'étude des trois populations en oxydation du CO permet de mettre en évidence des différences au niveau des performances catalytiques. Le calcul du TOF indique que le platine à la surface des nanoparticules est plus actif que le platine composant les clusters, lui-même plus actif que les atomes isolés Pt₁. La valeur de TOF de $2,86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour les atomes isolés est en accord avec la valeur de Lou *et al.* ($2,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 140 °C).¹¹⁵ Ces différences sont principalement liées à la nature du métal et à son environnement. Les atomes isolés, à l'inverse des nanoparticules et, dans une moindre mesure, des clusters, sont susceptibles de générer un fort encombrement stérique pour les molécules adsorbées, phénomène qui n'existe pas (peu) sur les nanoparticules. L'effet de support est également un paramètre important dans le cas des atomes et des clusters puisque l'environnement local du platine est principalement composé d'atomes du support. De plus, la taille des espèces platine a un impact sur leurs propriétés électroniques. Les atomes isolés sont concernés par l'effet quantique de taille et présentent des niveaux discrets d'énergie, ce qui va influencer les interactions entre les molécules de réactif et le métal.²⁸² Le platine des nanoparticules possède un caractère métallique grâce à sa structure de bandes. D'un point de vue électronique, les clusters se situent entre les deux, à la limite entre isolant et métal.²⁸² Au niveau morphologique maintenant, sur une nanoparticule, il existe des sites actifs de différentes natures (des atomes de terrasse, arête, etc.) avec différentes performances catalytiques. Dans le cas des clusters, la géométrie des sites de surface peut être différente (section I.4.1.3). Enfin, l'acte catalytique peut être favorisé (voire même possible) uniquement par la présence de plusieurs atomes de platine adjacents,²⁸³ cas pour lequel la présence de nanoparticules est favorable.

Les catalyseurs 0,1 %m Pt/γ-Al₂O₃ C300 (atomes isolés) et 1,0 %m Pt/γ-Al₂O₃ R300 (clusters) ont été testés dans une série de COOX à teneurs en CO variables (0,5, 1, 2 et 3 %, Figure 78), permettant de calculer l'ordre de la réaction par rapport à CO. Un lot frais de catalyseur a été utilisé pour chacun des expériences, afin de travailler sur des catalyseurs à la dispersion connue. Le calcul de l'ordre en CO de la réaction montre une valeur moins négative pour le catalyseur à base d'atomes isolés. Cette observation va dans le même sens que les résultats trouvés par DeRita *et al.* sur le système Pt/TiO₂.⁷⁷

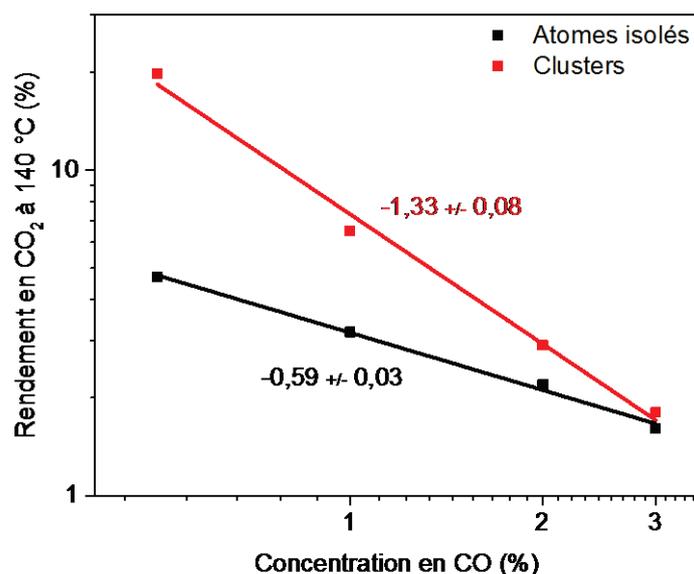


Figure 78. Graphe log-log du rendement en CO₂ à 140 °C en fonction de la concentration en CO dans le milieu pour les catalyseurs 1 %m Pt/γ-Al₂O₃ R300 (clusters) en rouge et 0,1 %m Pt/γ-Al₂O₃ C300 (atomes isolés) en noir. Détermination de l'ordre en CO de la réaction réalisé par ajustement linéaire.

En présence de clusters, l'ordre en CO fortement négatif implique un phénomène d'auto-empoisonnement du catalyseur par le CO dans les conditions testées. La valeur trouvée (-1,3) est semblable à celle trouvée par Muraki (-1,5) dans des conditions assez proches des nôtres : à 140 °C, CO et O₂ compris entre 0,4 et 1,5 mol%, P_{CO} = 7,6 Torr, catalyseur 0,24 %m Pt/α-Al₂O₃.²⁸⁴

3.4. Le phénomène d'hystérésis

La réaction d'oxydation du CO en CO₂ a été largement étudiée sur les nanoparticules de Pt. Elle est notamment connue pour l'effet auto-inhibiteur du CO sur la vitesse de réaction à basse température à cause de sa forte affinité avec le Pt.²⁸⁵ Bien que mettant en œuvre des molécules simples, cette réaction présente des singularités intéressantes comme des oscillations cinétiques auto-entretenues ou des hystérésis.²⁸⁶ Ces dernières ont été observées sur la plupart de nos catalyseurs Pt/γ-Al₂O₃. Elles sont caractéristiques d'un système possédant plusieurs états stables et dont l'évolution ne suit pas le même chemin selon qu'un paramètre extérieur augmente ou diminue. Ce phénomène se traduit, à une température donnée, par une différence de conversion du CO selon que la réaction est en phase de montée ou de descente en température. Plusieurs raisons parfois étroitement liées sont évoquées dans la littérature pour expliquer ce phénomène d'hystérésis :²⁸⁵⁻²⁸⁷

- (i) la présence d'un point chaud dû à une « mauvaise » diffusion de la chaleur produite par une réaction fortement exothermique ;
- (ii) une cinétique non monotone (ordre partiel négatif) couplée avec la diffusion des réactifs ou produits ;
- (iii) une modification cyclique du catalyseur, inhérente au milieu réactionnel, souvent couplée avec la diffusion des réactifs ou produits (changement de phase, d'état d'oxydation)

Sur les nanoparticules de Pt, l'auto-empoisonnement du catalyseur par CO, associé aux résistances diffusionnelles (intragranulaires) est largement invoqué pour expliquer cette hystérésis.²⁸⁷

La raison (i) évoquée ci-dessous a été écartée dans le cas de nos systèmes. En plus de celle que nous utilisons classiquement (1 °C/min), deux autres rampes de température (0,5 et 3 °C/min) ont été testées. Les trois rampes donnent des résultats similaires, ce qui prouve que le phénomène d'hystérésis n'est pas lié à un problème d'équilibre thermique au sein du réacteur (Annexe 4).

Le calcul de l'ordre de la réaction par rapport à CO réalisé dans la partie 3.3.3 montre que la raison (ii) explique probablement le phénomène d'hystérésis observé dans nos catalyseurs. Cet empoisonnement par le CO couplé à la diffusion des réactifs semble en être la principale cause sans que la raison (iii) ne puisse être totalement écartée (modification cyclique du degré d'oxydation du platine). Ce phénomène s'explique de la façon suivante. Au début de la montée en température, lorsque le système est équilibré, le CO s'adsorbe sur le platine et bloque les sites d'adsorption de l'oxygène. L'oxydation du CO ne démarre qu'à partir du moment où la température est assez élevée pour que la désorption d'une partie du CO ait lieu. En revanche, à haute température, l'empoisonnement n'existe plus car le taux de recouvrement du Pt en CO est faible et le CO est rapidement convertie en CO₂. Lors de la descente en température, la diffusion limitée du CO vers la phase active permet d'entretenir une faible pression partielle de CO sur celle-ci et donc une forte activité, même lorsqu'on passe sous la température de *light-off*.

En résumé, le phénomène d'hystérésis observé est, dans la littérature, principalement attribué à la combinaison des problèmes de diffusion, de l'empoisonnement à basse température du Pt par le CO et aux différents états d'oxydation du platine lors des montées et des descentes en température au cours de la réaction.

4. Conclusions

Des SACs Pt/γ-Al₂O₃ ont été préparés au moyen de trois méthodes basées sur l'imprégnation puis la décomposition d'un précurseur métallique. L'utilisation de faibles charges (< 0,3 %m) s'est avérée nécessaire à l'obtention d'une dispersion (D) de 100%, avec des atomes tous isolés. Bien que peu de différences aient été observées entre les méthodes WI, IWI et SEA, c'est l'IWI, l'imprégnation à humidité naissante, méthode simple, rapide et peu coûteuse, qui a été choisie pour la préparation des catalyseurs. Le choix du précurseur s'est porté sur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, peu coûteux et exempt de chlore (ce dernier facilitant l'agglomération).

Après l'étape d'imprégnation, la décomposition du précurseur sous air à 300 °C permet la formation des atomes isolés. Nous avons observé que ces derniers n'étaient pas stables en conditions réductrices (H₂, CO) et s'agrégeaient sous la forme de clusters d'environ 1 nm.

L'évaluation catalytique des SACs a été réalisée en oxydation de CO riche en oxygène (COOX10) afin de maintenir au mieux la dispersion atomique du platine. La comparaison de trois populations bien définies, atomes isolés (D = 100 %), clusters (1,3 nm ; D ≈ 76 %) et nanoparticules (17 nm ; D < 6 %), en COOX10 montre un fort impact de la dispersion du platine sur les performances catalytiques. À masse de platine égale dans le réacteur, les clusters sont les plus actifs. En revanche, le calcul de l'activité par atome de surface (TOF) à 150 °C montre que le platine à la surface des nanoparticules est deux fois plus actif que le platine composant les clusters, lui-même six fois plus actif que les atomes isolés Pt₁. Ce résultat contredit les conclusions de Moses-DeBusk *et al.*¹⁵³ L'ordre négatif en CO (-1,3) trouvé pour les clusters indique un phénomène d'empoisonnement au CO, en grande partie responsable du phénomène d'hystérésis observable en COOX.

Le chapitre IV, qui traitera plus en détail le suivi de l'évolution des Pt₁ au cours des étapes de traitement et de réaction, permettra d'analyser le comportement des atomes et clusters de platine sous différentes atmosphères réactives.

Chapitre IV

Formation et stabilité des catalyseurs Pt₁/γ-Al₂O₃ sous environnements réactifs

L'étude du système Pt/γ-Al₂O₃ se poursuit dans ce chapitre. L'évolution du platine sous différentes atmosphères réactives sera suivie en microscopie environnementale (E-STEM), en spectroscopie des rayons X (XAS) *operando* et en infrarouge (DRIFTS) *operando*. Des calculs DFT permettant de rationaliser les résultats seront également présentés.

1. Introduction

La stabilité des atomes isolés est un des principaux problèmes rencontrés dans l'étude des SACs. Trouver le moyen de stabiliser les atomes sur un support représente aujourd'hui un enjeu majeur.^{99,120,288,289} Pour surmonter cette problématique, la compréhension de l'évolution des atomes de platine sous différentes conditions opératoires (nature du gaz, température, pression) est une étape indispensable, riche d'informations. Suite aux résultats présentés dans le chapitre 3 sur la formation des atomes de platine isolés, leur stabilité thermique et leur performance catalytique associée en COOX, une étude approfondie sur la formation et la stabilité des atomes et des clusters sur l'alumine a été réalisée par XAS *in situ* (et E-STEM dans le cas de l'hydrogène) en présence de trois gaz purs : O₂, H₂ et CO. Des calculs DFT ont été réalisés en parallèle (collaboration IFPEN) afin de fournir une justification atomistique de la stabilité des SACs dans les conditions de calcination et de réduction et de décrire l'environnement local du platine. De plus, afin d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes en présence lors de l'oxydation du CO, des études *operando*, suivies par XAS et DRIFTS, ont été menées.

2. Formation du SAC et stabilité sous gaz purs

2.1. Formation du SAC sous oxygène et évolution sous hydrogène et CO : suivi par XAS *in situ*

2.1.1. Sous oxygène

Il a été montré dans le chapitre III (section III.2.2.1) qu'une étape de calcination était nécessaire pour obtenir des SACs Pt₁/γ-Al₂O₃. La décomposition thermique, sous 20 % O₂ dans un flux d'hélium, de trois précurseurs imprégnés par IWI sur γ-Al₂O₃ a donc été suivie par XAS :

0,3 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃
0,5 Pt(acac)₂/γ-Al₂O₃
0,3 H₂PtCl₆/γ-Al₂O₃

Le suivi de la calcination de la température ambiante jusqu'à 300 °C du Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃ et jusqu'à 450 °C des composés H₂PtCl₆/γ-Al₂O₃ et Pt(acac)₂/γ-Al₂O₃ montre qu'à aucun moment la contribution Pt-Pt n'apparaît en EXAFS, et le suivi XANES indique que le platine reste oxydé (Figure 79). Quelle que soit la nature du précurseur, l'étape de calcination permet donc de le décomposer et de conserver le platine isolé.

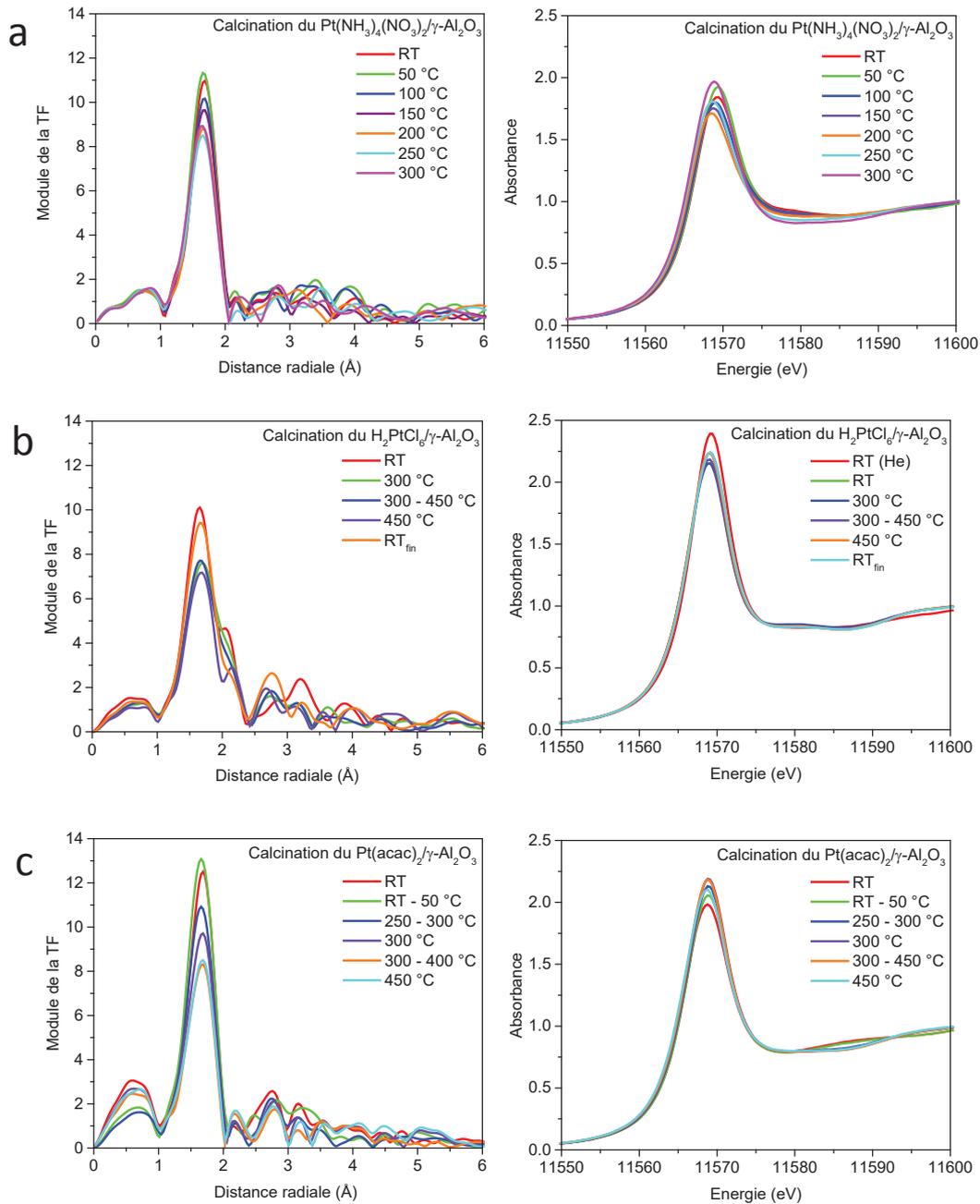


Figure 79. Suivi XAS de la calcination des catalyseurs (a) 0,3 %m Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃, (b) 0,3 %m H₂PtCl₆/γ-Al₂O₃ et (c) 0,5 %m Pt(acac)₂/γ-Al₂O₃ sous 20 % O₂ dans He.

La comparaison des résultats XAS, en fonction du précurseur utilisé, obtenus à température ambiante (la décomposition du catalyseur n'a pas encore eu lieu) et à 300 °C (température de calcination sélectionnée dans le chapitre III) sous 20 % O₂ dans He montre une contribution largement majoritaire en EXAFS, caractéristique de la liaison Pt-O (Figure 80). Les Tableaux 21 et 22 recensent les résultats tirés de l'interprétation de ces signaux EXAFS (la totalité des tableaux est disponible Annexe 5). La forte intensité de la raie blanche en XANES indique que le platine est oxydé. Ces deux éléments montrent que, au cours de sa décomposition et quelle que soit la nature du précurseur, le platine reste isolé. Concernant le catalyseur préparé à partir de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, les atomes O et N ont des propriétés trop proches pour être distingués.

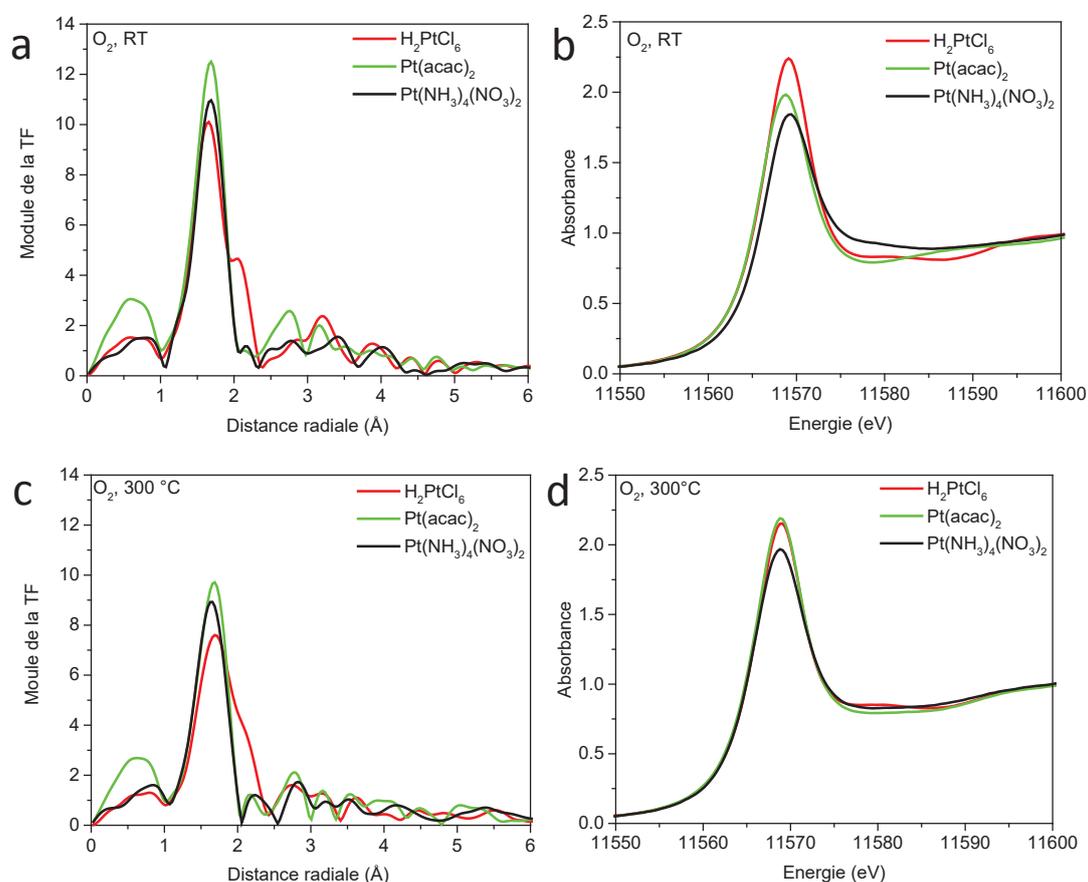


Figure 80. Comparaison des TFs EXAFS et spectres XANES des imprégnats sous 20 % O₂ dans He (a, b) à température ambiante et (c, d) à 300 °C.

Tableau 21. Résultats des ajustements EXAFS pour les catalyseurs 0,3 %m Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃, 0,5 %m Pt(acac)₂/γ-Al₂O₃ et 0,3 %m H₂PtCl₆/γ-Al₂O₃ sous 20 % O₂ dans He à température ambiante.

Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ ² (Å ²)	ΔE ₀ (eV)
0,3 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/ γ-Al₂O₃ sous O₂, RT (R=0.04)				
O(N) ^a	4.7(5)	2.01(2)	0.004(1)	16(2)
0,5 Pt(acac)₂/ γ-Al₂O₃ sous O₂, RT (R=0.07)				
O	5.2(5)	2.01(1)	0.004(1)	14(2)
0,3 H₂PtCl₆/ γ-Al₂O₃. sous O₂, RT (R=0.03)				
O	2.5(5)	2.01(2)	0.005(1)	16(2)
Cl	1.2(2)	2.35(1)	0.006(2)	16(2)

^aO et N trop proches pour être distingués ; CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins; σ² facteur de Debye-Waller ; ΔE₀ variance énergétique ; R facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

Tableau 22. Comparaison de la nature des voisins et de la coordinance du platine dans les catalyseurs 0,3 %m Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃, 0,5 %m Pt(acac)₂/γ-Al₂O₃ et 0,3 %m H₂PtCl₆/γ-Al₂O₃ sous 20 % O₂ dans He à 300 °C.

Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ ² (Å ²)	ΔE ₀ (eV)
0,3 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/ γ-Al₂O₃ sous O₂, 300 °C (R=0.06)				
O	5.0(3)	2.02(2)	0.007(1)	15(1)
0,5 Pt(acac)₂/ γ-Al₂O₃ sous O₂, 300 °C (R=0.04)				
O	4.9(5)	2.01(1)	0.005(1)	16(2)
0,3 H₂PtCl₆/ γ-Al₂O₃. sous O₂, 300 °C (R=0.03)				
O	3.8(5)	2.01(1)	0.006(1)	16(1)
Cl	1.1(2)	2.35(3)	0.007(1)	15(1)

CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins; σ² facteur de Debye-Waller ; ΔE₀ variance énergétique ; R facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

Le catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ préparé à partir de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ et calciné à 300 °C sous air a été comparé à l'oxyde de référence PtO₂ en XAS (Annexe 6). Le signal EXAFS du catalyseur permet de mettre en évidence un environnement local du Pt proche du PtO₂, avec une coordinance de 5,5 ± 0,8 et une distance Pt-O de 2,03 ± 0,03 Å (contre 6 et 2,04 ± 0,02 Å pour le PtO₂). Dans le système PtO₄ obtenu par modélisation DFT (Section IV.2.3), l'atome de Pt est connecté à 4 atomes O, la liaison la plus courte (1,76 Å) correspondant à l'atome O terminal (non lié au support). L'atome Pt₁ est fortement ancré au support *via* 3 liaisons Pt-O (1,91, 1,95 et 2,11 Å) et 4 liaisons O-Al. La longueur moyenne des 4 liaisons Pt-O est de 1,93 ± 0,14 Å. Dans le système le plus oxygéné, Pt₁O₆, l'atome de platine est entouré de 5 atomes O, avec une longueur moyenne de la liaison Pt-O de 1,98 ± 0,11 Å. Ces valeurs

théoriques sont en adéquation avec le nombre de coordination ($5,5 \pm 0,8$) et la distance radiale ($2,03 \pm 0,03$ Å) déterminés par ajustement du signal EXAFS pour le catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ C300 (Annexe 6).

2.1.2. Sous hydrogène

Une étude de l'influence de la nature du précurseur sur la stabilité sous hydrogène des atomes de platine isolés formés a également été menée. Pour cela, une fois les catalyseurs calcinés, une réduction *in situ* a été réalisée afin d'étudier le comportement des atomes sous H₂. Dans les trois cas on observe une diminution de la contribution Pt-O et une augmentation de la contribution Pt-Pt en EXAFS, ainsi qu'une chute de l'intensité du signal XANES, qui indiquent respectivement l'agrégation partielle des atomes et la réduction du platine (Figure 81).^{290,291}

Le suivi du nombre de premiers voisins (Figure 82) montre qu'à environ 150 °C sous H₂, le nombre de voisins O chute drastiquement au profit du Pt, preuve de l'agrégation des atomes. À noter également que dans le cas d'H₂PtCl₆, les atomes de Cl disparaissent de la sphère de coordination du platine seulement à 300 °C sous H₂. En EXAFS, la présence des deux points isobestiques indique que l'état oxydé initial se transforme directement en platine réduit sans passer par un ou des état(s) intermédiaire(s) stable(s).

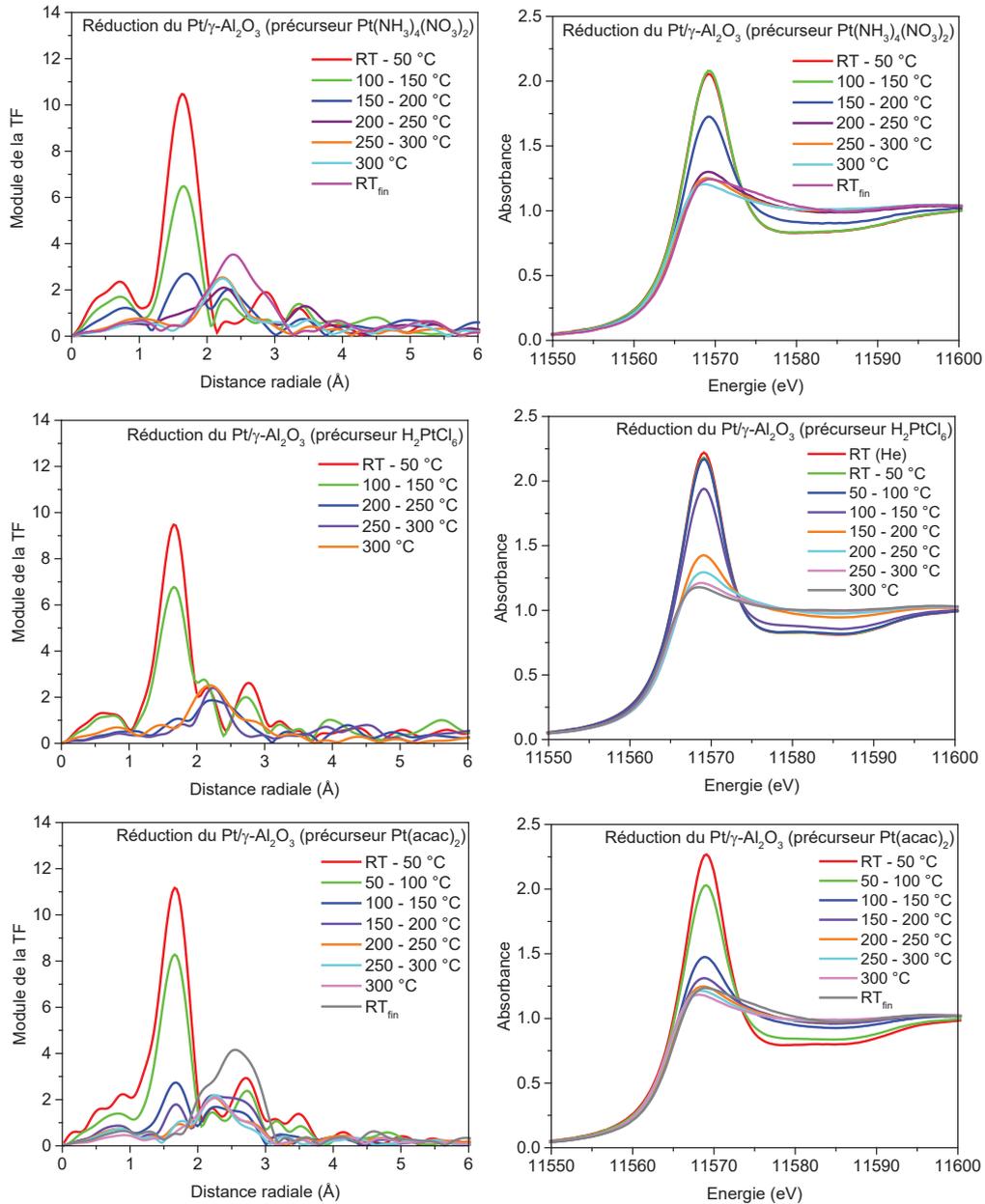


Figure 81. Suivi XAS de la réduction sous H₂ du catalyseur Pt/γ-Al₂O₃ calciné préparé à partir de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, H₂PtCl₆ et Pt(acac)₂.

Afin de faciliter la comparaison, la Figure 82 représente, de bas en haut, l'évolution du nombre de coordination (coordinance) au cours du traitement (O₂ puis H₂) pour les trois imprégnats considérés.

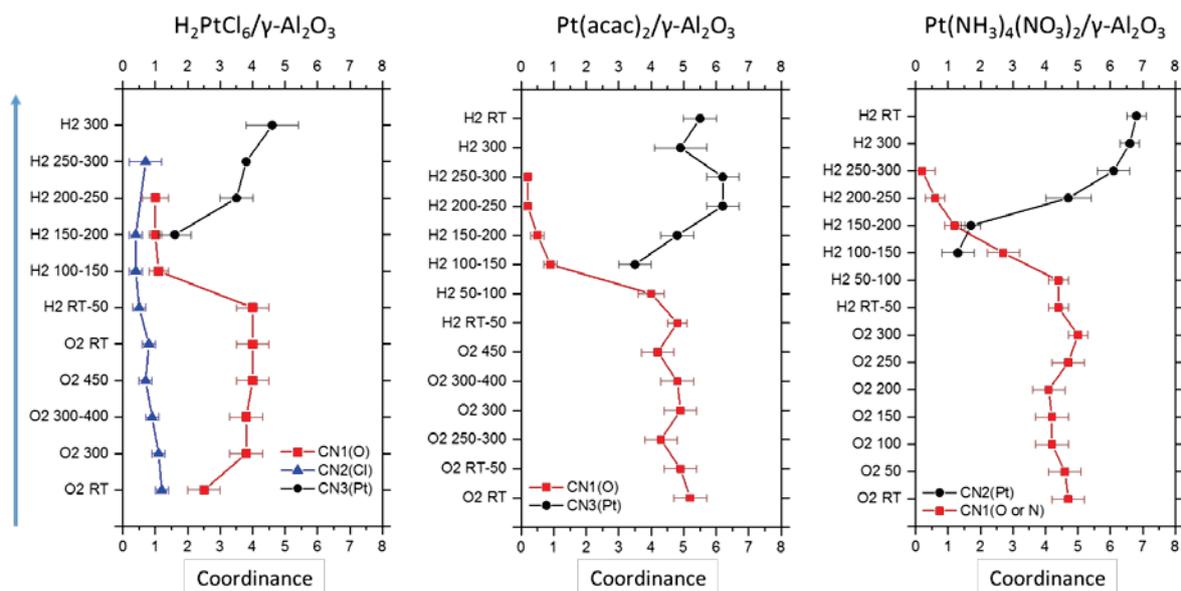


Figure 82. Evolution du nombre et de la nature des voisins du platine au cours d'une calcination sous air (de RT à 300 ou 450 °C) suivie d'une réduction sous H₂ (de RT à 300 °C) à partir des solides 0,3 %m H₂PtCl₆/γ-Al₂O₃, 0,5 %m Pt(acac)₂/γ-Al₂O₃ et 0,3 %m Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃.

Initialement, les molécules de précurseur non adsorbées ont un nombre de coordination de : CN(O)=4 pour Pt(acac)₂, CN(N)=4 pour Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ et CN(Cl)=6 pour H₂PtCl₆. Une fois adsorbées sur l'alumine, quelques variations sont observées (Figure 82) :

- pour Pt(acac)₂, le CN(O) passe de 4 à 5, indiquant la formation de liaison(s) Pt-O avec le support
- pour Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, le CN(N), qui devient CN(O ou N) puisque les liaisons Pt-O et Pt-N ne sont pas différenciables en EXAFS, passe de 4 à 5, indiquant ici aussi la formation de liaison(s) Pt-O avec le support
- pour H₂PtCl₆, le CN(Cl) passe de 6 à 1, indiquant que des ions chlorures ont été éliminés au moment de l'adsorption du précurseur. De plus, l'apparition de CN(O)=2,5 met en évidence la formation de liaison(s) Pt-O avec le support.

L'analyse des CN au cours de la décomposition des précurseurs sous O₂ montre peu de variations pour les précurseurs Pt(acac)₂ et Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Cette observation suggère qu'un simple échange de liaisons Pt-O_{acac} vers Pt-O_{support} et Pt-N_{NH₃} vers Pt-O_{support} s'opère. Pour la décomposition du précurseur H₂PtCl₆, la comparaison des CN à RT et à 300 °C sous O₂ montre une évolution vers la création de liaisons Pt-O (CN(O) passe de 2,5 à 4).

Le traitement réducteur conduit à la disparition de l'oxygène de la première sphère de coordination pour tous les catalyseurs. Le chlore résiduel est également éliminé dans le cas du précurseur H₂PtCl₆.

Dans les trois cas, la liaison Pt-Pt apparaît autour de 150 °C, avec CN(Pt)≈1 pour H₂PtCl₆ et Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ et CN=3,5 pour Pt(acac)₂. L'agrégation semble donc plus importante au début du processus pour le catalyseur préparé à partir Pt(acac)₂. Après réduction, les CN(Pt) sont compris entre 5 et 7, ce qui correspond à des clusters d'environ 1 nm de diamètre (de 12 à 32 atomes).

Finalement, le suivi XAS sous O₂ et H₂ montre que, quel que soit le précurseur utilisé, la calcination sous oxygène conduit à la formation d'atomes isolés et que la réduction conduit à la formation de clusters. Dans le cas du précurseur H₂PtCl₆, les ions chlorures sont difficiles à éliminer. Le chlore résiduel pouvant affecter la stabilité du platine, ce dernier résultat nous a poussés à stopper l'utilisation du précurseur chloré (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ a été sélectionné pour la suite de l'étude.

2.1.3. Sous CO

L'impact de l'adsorption de CO sur les SAC a été analysé par XAS *in situ*. Le monoxyde de carbone possède un fort pouvoir réducteur et une très forte interaction avec les métaux, notamment le platine. L'effet de son adsorption sur la stabilité et/ou la mobilité des atomes isolés et clusters de platine est donc un élément important pour comprendre et anticiper les différents comportements lors de la réaction d'oxydation du CO.

La Figure 83 montre l'évolution des signatures EXAFS et XANES du SAC 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ lors d'un traitement sous 2 % CO dans He, de la température ambiante à 550 °C. Aux environs de 150 °C, la contribution Pt-O en EXAFS disparaît au profit de la contribution Pt-Pt. Simultanément, la forte diminution de l'intensité de la raie blanche XANES entre RT et 200 °C indique le platine se réduit rapidement.

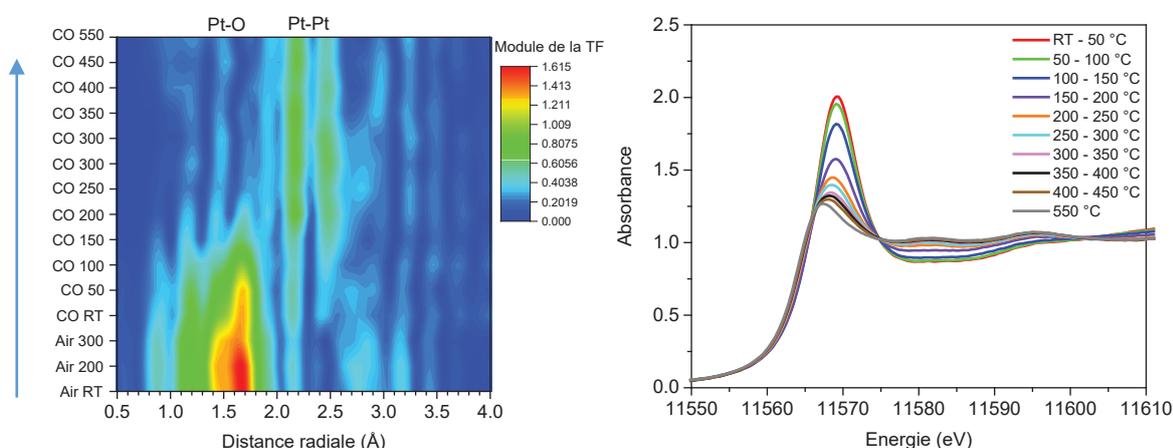


Figure 83. Etude de l'évolution du platine par XAS operando (TF EXAFS à gauche et XANES à droite) en présence de CO de RT à 550 °C pour le catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ pré-calciné sous air jusqu'à 450 °C.

Ces résultats mettent en évidence l'instabilité des atomes en présence de CO, comme dans le cas de l'hydrogène. Le traitement quantitatif des données EXAFS (Annexe 7 et Figure 84) montre qu'au-delà de 50 °C sous CO l'existence d'un voisin Pt n'est plus discutable. L'oxygène ne fait plus partie des premiers voisins du platine à partir de 250 °C, indiquant la formation de clusters de platine d'environ 1 nm dans les deux cas (les CN sont proches : $6 \approx 20$ atomes²⁷⁹ sous H₂ et $5,3 \approx 15$ sous CO, la différence entre les nombres d'atomes est trop faible pour y voir une interprétation). La Figure 84 montre que l'agrégation à basses températures (T < 200 °C) est plus importante sous CO que sous H₂ (CN < 2 sous H₂ et CN ≈ 3 sous CO). Ensuite la tendance s'inverse pour finalement arriver à un CN final similaire (≈ 6).

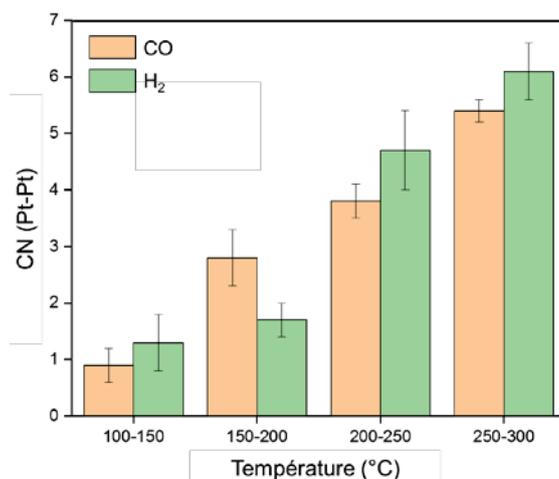


Figure 84. Evolution du CN(Pt) d'un catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ C300 traité thermiquement sous CO et H₂ en fonction de la température.

La Figure 85 résume l'évolution de l'environnement local du platine au cours du traitement sous CO jusqu'à 550 °C du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃. Assez rapidement, autour de 100 °C, des liaisons Pt-O se rompent au profit de la formation de liaisons Pt-Pt. L'environnement local (première sphère de coordination) du platine est rapidement composé uniquement d'atomes de platine, avec un CN passant de 1 à 100 °C à 8 à 550 °C, indiquant la formation de clusters (environ 70 atomes ≈ 1,5 nm).

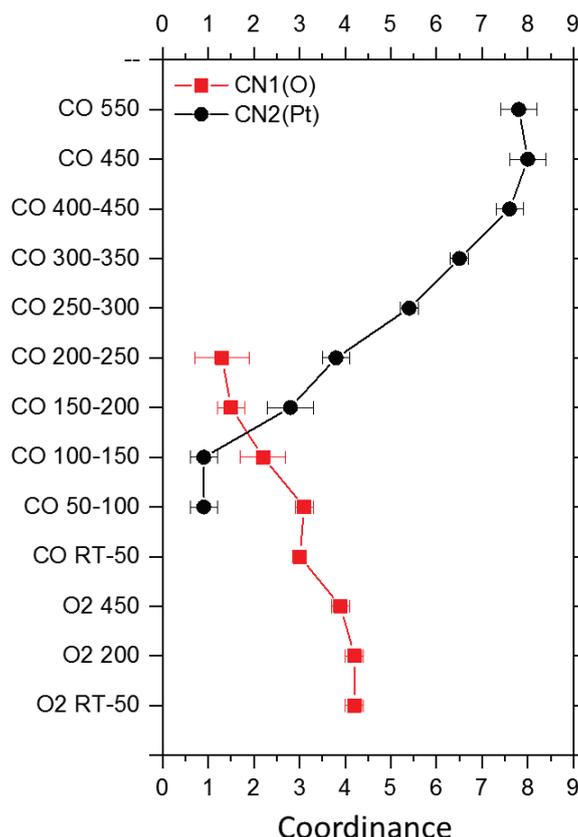


Figure 85. Evolution du nombre et de la nature des premiers voisins dans le catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ au cours d'une calcination sous air (de RT à 300 ou 450 °C) suivie d'un traitement sous 2 % CO dans He de RT à 550 °C.

2.2. Évolution du SAC sous oxygène et hydrogène : suivi par E-STEM

2.2.1. Sous oxygène

La Figure 86 montre le suivi de l'évolution des atomes et clusters de platine, sur un échantillon 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ montrant les deux espèces, en STEM environnemental sous 130 Pa de O₂. Les disques et points de couleur correspondent, respectivement, à la position des clusters et des atomes isolés à différentes températures : 400 °C (vert), 500 °C (magenta), 600 °C (rouge) et 800 °C (cyan). Seuls les atomes visibles aux quatre températures ont été pointés. La totalité de l'expérience a duré 1 h. Il ressort de cette analyse d'images que, dans la gamme de températures étudiées, les atomes et les clusters sélectionnés sont très peu mobiles sous oxygène.

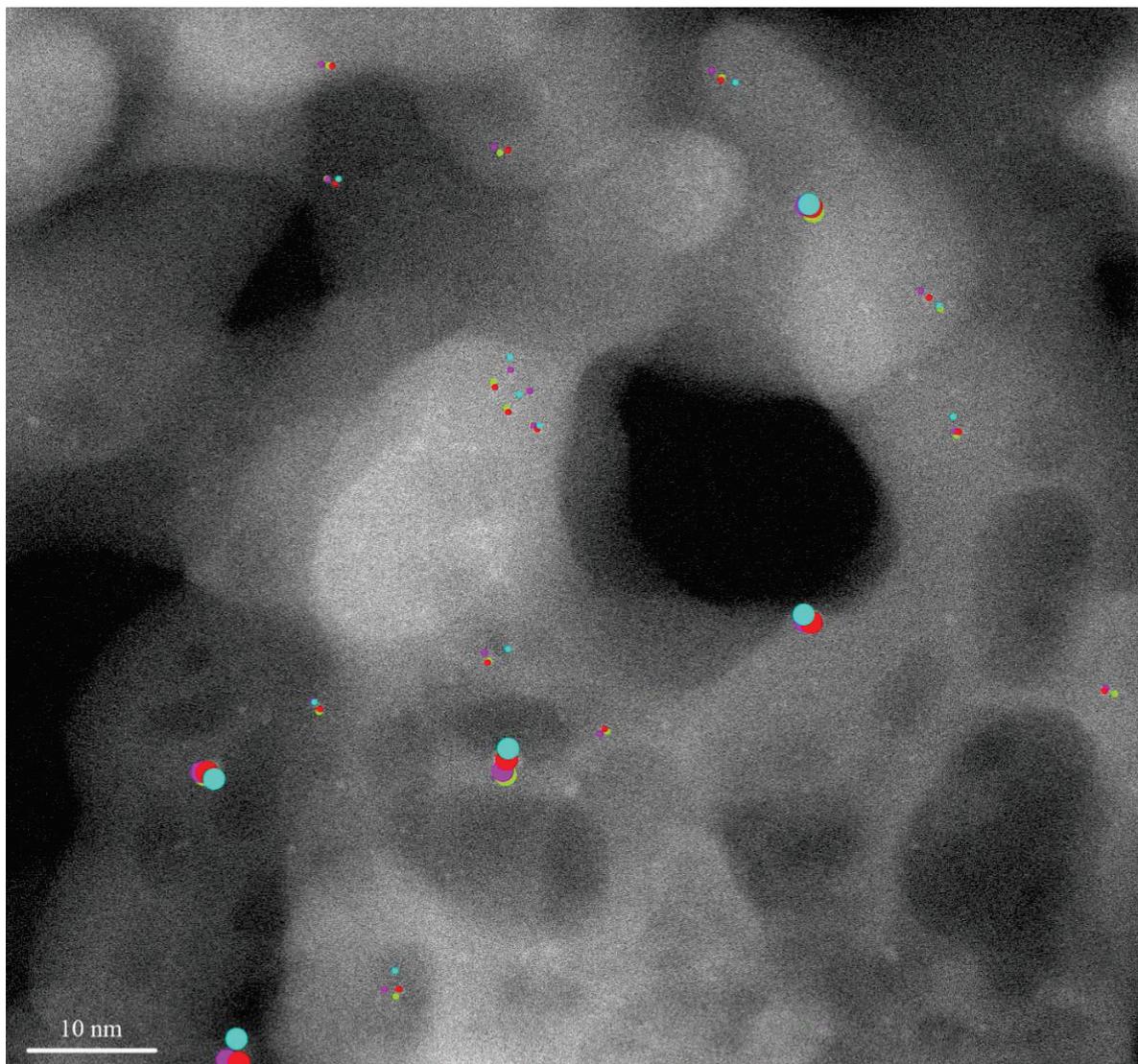


Figure 86. Stabilité des atomes et clusters de platine sous conditions oxydantes suivie par STEM (durée : 1 h). Superposition de la localisation des différents entités de platine d'un catalyseur 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ (WI, Pt(acac)₂) sous 130 Pa de O₂ sur une même zone observée par E-STEM à différentes températures. Les disques et points correspondent aux clusters et aux atomes isolés, respectivement. Les couleurs verte, magenta, rouge et cyan correspondent à 400, 500, 600 et 800 °C, respectivement. L'image STEM du fond est celle acquise à 600 °C.

La stabilité des atomes a également été mise en évidence grâce au suivi XAS d'un traitement *in situ* sous 20 % O₂ dans He à 300 °C opéré sur un catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ calciné (Annexe 8). Seule la contribution EXAFS de la liaison Pt-O est visible quelle que soit la température. L'absence de contribution Pt-Pt confirme le maintien de la distribution atomique du platine. L'intensité de la raie blanche en XANES varie peu au cours du traitement, ce qui indique que l'état d'oxydation du platine reste quasi identique (et positif) au cours du traitement.

2.2.2. Sous hydrogène

La mobilité des clusters initialement présents (en plus des atomes isolés) dans un catalyseur 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ pré-calciné, a été étudiée par E-STEM sous 500 Pa H₂ de 50 à 800 °C (Figure 87). D'une image à l'autre, la position d'un cluster est symbolisée par un cercle/ovale en pointillés de même couleur. À noter qu'une partie des atomes Pt₁ s'agrègent en clusters sous H₂ à température ambiante (comme dans le cas de la figure), et que cette agrégation peut être accélérée par la présence du faisceau d'électrons. Contrairement à l'étude précédente sous O₂, ces résultats E-STEM mettent en évidence le caractère mobile des clusters sous H₂. Certains clusters sont plus mobiles que d'autres. Par exemple, le cluster cerclé de rouge se déplace beaucoup à la surface du support, tandis que le cluster cerclé de vert ne se déplace quasiment pas. Cette différence pourrait s'expliquer par des contraintes spatiales difficiles à observer en microscopie (présence d'un défaut structural du support sur lequel le cluster serait plus ancré, par exemple). Il est également important de noter que, bien qu'il y ait du mouvement et donc une probabilité de rencontre élevée, les clusters ne grossissent pas au cours de l'expérience. Leur diamètre moyen global est de 0,88 ± 0,07 nm, avec une taille moyenne de 0,85 nm sous H₂ à température ambiante et une taille moyenne de 0,90 nm après l'élévation de la température jusqu'à 800 °C sous H₂. La totalité de l'expérience a duré 3 h.

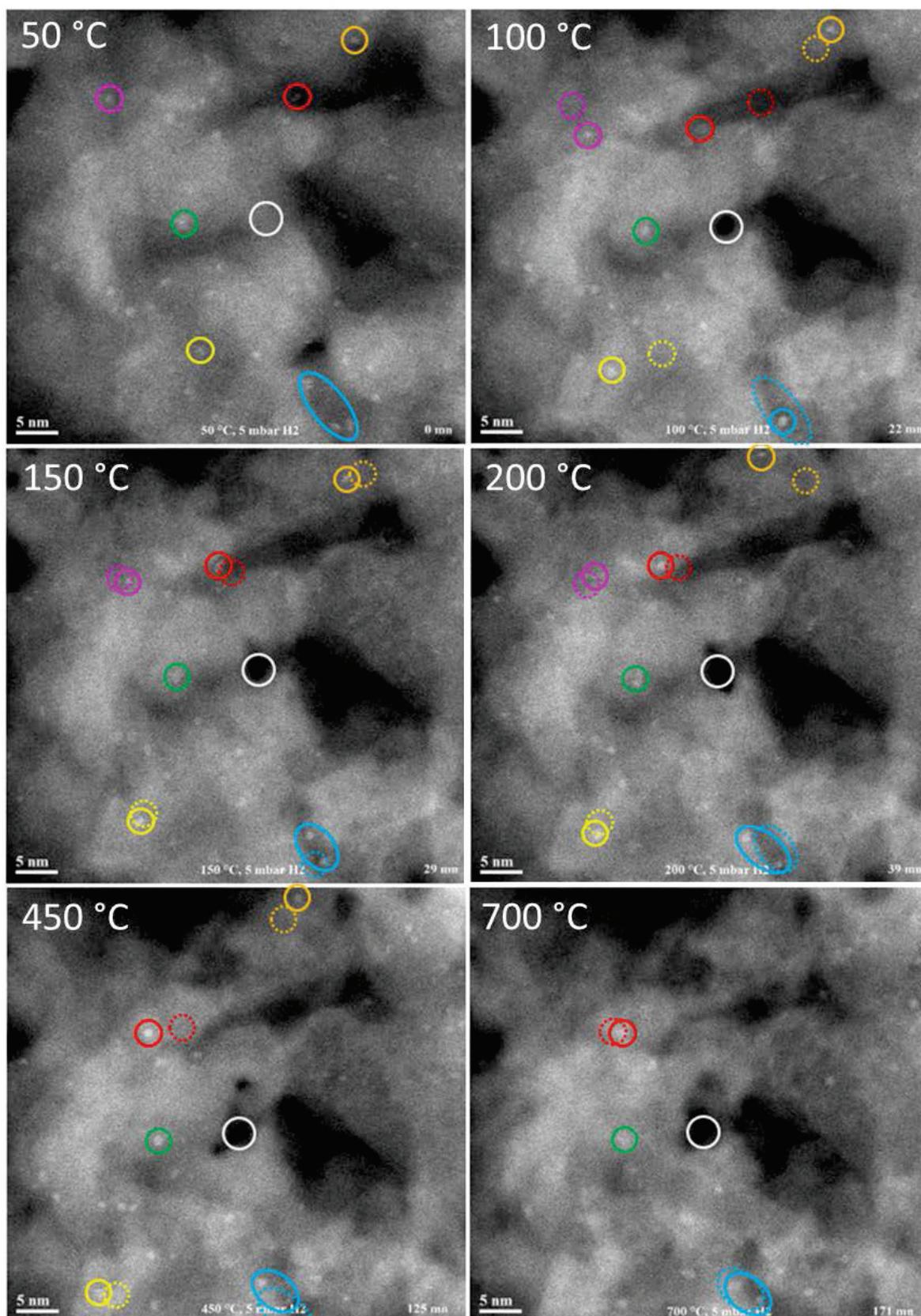


Figure 87. Stabilité des clusters de platine sous conditions réductrices suivie par microscopie (durée : 3 h). Images STEM acquises à 50, 100, 150, 200, 450 et 700 °C pour le catalyseur 0,5 %m Pt/γ-Al₂O₃ (WI, Pt(acac)₂) sous 500 Pa H₂. Les cercles colorés indiquent la position des clusters étudiés tandis que l'ovale bleu montre un groupe de clusters. Le cercle blanc central indique la position utilisée pour le réglage du focus. D'une image à l'autre, une même position est indiquée par un cercle en pointillés de la même couleur.

2.3. Evolution du SAC sous oxygène et hydrogène : modélisation

DFT

L'étude de l'évolution du platine par XAS *in situ* et en E-STEM a permis de mettre en évidence que les atomes et les clusters étaient stables sous oxygène, que l'hydrogène entraînait l'agrégation des atomes en clusters mobiles à la surface du support, et que le CO conduisait également à la formation de clusters. Des calculs DFT (collaboration avec Céline Chizallet d'IFP Energies Nouvelles Lyon) ont été réalisés afin de rationaliser ces résultats dans le cas d'environnements H₂ et O₂.

2.3.1. Sous oxygène

Dans un premier temps, il s'est agi de déterminer l'espèce (Pt + adsorbats) la plus stable selon les conditions opératoires. En ce qui concerne les conditions de calcination (Figure 88), les espèces modélisées sont Pt₁O_x (atomes isolés), Pt₂O_x (dimères), Pt₁₃O_x (clusters) supportés sur Al₂O₃(100) et le platine massif (utilisé comme système de référence), en fonction de la température et de la pression en O₂ (0,2.10⁵ Pa correspond à la pression atmosphérique de l'oxygène dans l'air ambiant et 130 Pa à la pression d'oxygène qui a été utilisée en microscopie environnementale). Ces résultats théoriques permettent de dire que, dans les conditions de test catalytique, de XAS et de DRIFTS (0,2.10⁵ Pa de O₂ et T_{max} de 300 °C), les atomes isolés Pt₁ sont susceptibles de changer leur nombre de liaisons avec les atomes d'oxygène environnants. Comme dans le cas des métaux massiques, le Pt isolé se réduit avec la température. Ainsi à partir de 270 °C sous air (pression atmosphérique), l'atome, initialement Pt₁O₆, passe à une configuration Pt₁O₄. Les dimères sont, quant à eux, stables jusqu'à 500 °C sous la forme Pt₂O₄. Les clusters Pt₁₃, comme pour les atomes isolés, perdent également deux atomes d'oxygène à partir de 270 °C, passant de Pt₁₃O₂₄ à Pt₁₃O₂₂. Enfin, le platine massif, initialement oxydé sous la forme PtO₂, est stable jusqu'à 375 °C. Au-delà, le processus de désoxygénation conduit à l'espèce PtO (entre 375 et 500 °C), puis au Pt pur pour des températures supérieures à 500 °C. À faible pression d'oxygène (130 Pa), les températures des transitions correspondantes sont nettement inférieures.

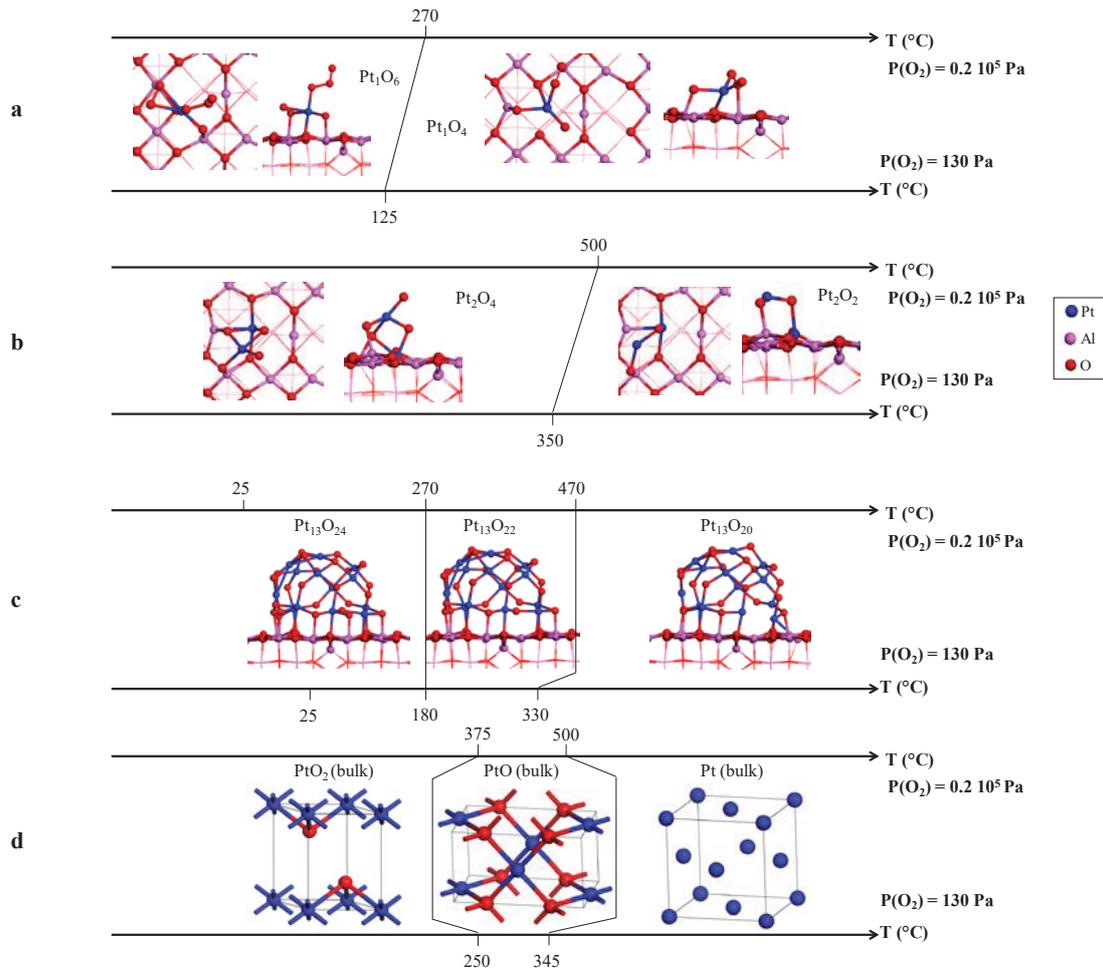


Figure 88. Structures oxydées les plus stables sous oxygène des clusters Pt_x/Al₂O₃(100) prédites par DFT dans les conditions XAS (axes supérieurs) et E-STEM (axes inférieurs), avec $x = 1$ (a), 2 (b) et 13 (c), et pour le platine et ses oxydes (d).

2.3.2. Sous hydrogène

Afin de rationaliser et de quantifier le phénomène d'agrégation et la mobilité des clusters induits par l'hydrogène, son interaction avec les atomes isolés ou clusters Pt₂ et Pt₁₃ supportés a été modélisée par calculs DFT. Comme dans le cas de l'oxygène, les domaines de stabilité en termes de recouvrement en hydrogène ont été calculés pour chaque taille de cluster en fonction de la température et de la pression partielle d'hydrogène (Figure 89). En l'absence d'hydrogène, le cluster Pt₁₃ est de morphologie biplanaire et interagit avec le support *via* de nombreuses liaisons Pt-Al et Pt-O.¹⁷¹ En présence d'hydrogène et à basse température, les calculs indiquent que le cluster se reconstruit en cuboctaèdre ; il perd son caractère métallique en devenant une espèce hydrure avec un cœur de platine entouré d'atomes d'hydrogène chimisorbés et il n'a pas ou très peu d'interaction avec le support. Quand la température s'élève, de l'hydrogène est désorbé et le cluster présente alors une plus forte interaction avec le support.^{292,293}

Dans nos gammes de pression et de température, l'atome de platine « isolé » est (faiblement) lié au support *via* une liaison Pt-O et une liaison Pt-Al, et il est associé à deux atomes d'hydrogène en position géminale (*via* une chimisorption dissociative). Quand le platine est présent sous la forme de dimère, la forme initiale présente sous 1 atm d'hydrogène, Pt₂H₆, est stable jusqu'à 380 °C. Au-delà, deux molécules H₂ désorbent et on obtient Pt₂H₂. Les dimères sont toujours liés au support. En revanche, le cluster Pt₁₃H₃₄, présent en deçà de 150 °C, n'est que peu ou pas lié au support. Entre 150 et 330 °C, ce cluster perd deux atomes d'hydrogène et n'interagit toujours pas avec le support de manière covalente. Au-delà de 330 °C, le cluster perd un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène et se lie alors au support afin de se stabiliser. L'espèce la moins hydrogénée, Pt₁₃H₂, est présente au-delà de 720 °C. Dans les conditions de microscopie (P(H₂) = 500 Pa), les variations du recouvrement en hydrogène interviennent toutes à plus basses températures (transition majeure vers 200 °C). Ces calculs apportent ainsi une explication à la mobilité observée des clusters dépendant de la température : à haute température, le recouvrement en hydrogène est faible ou nul, et le cluster est biplanaire et immobile car fortement ancré sur le support. Au contraire, à basse température, l'hydrogène forme une gangue autour du cluster, qui s'arrondit et « glisse » sur le support.

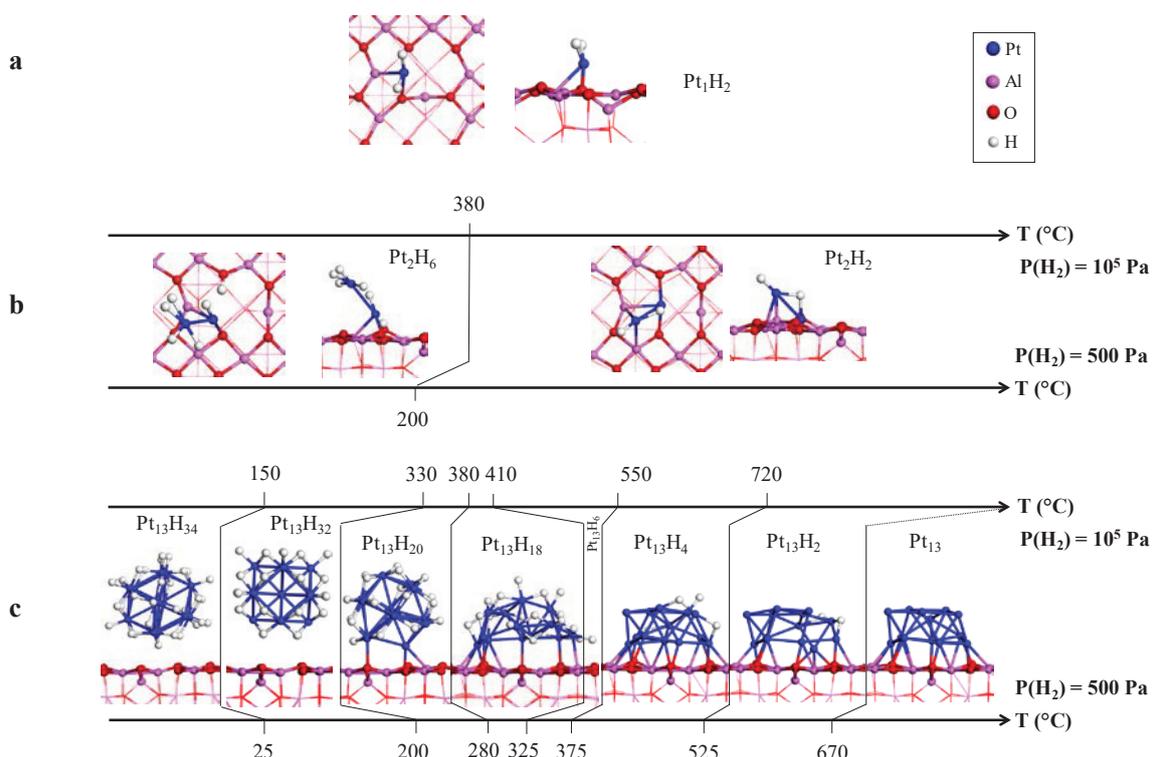


Figure 89. Structures réduites les plus stables sous hydrogène des clusters Pt_x/Al₂O₃(100) dans les conditions XAS (axes supérieurs) et E-STEM (axes inférieurs), avec x = 1 (a), 2 (b) et 13 (c), prédites par calculs DFT en fonction de la température et de la pression. a, x = 1, Pt₁H₂ est toujours le système le plus stable. b, x = 2, deux recouvrements en H sont possibles. c, x = 13 : espèce hydrure pour T < 280 °C/380 °C avec l'absence de liaisons métal-support pour T < 200 °C/330 °C, et phase métallique en forte interaction avec le support pour T > 280 °C/380 °C.

2.3.3. Stabilisation vs. agrégation

Les résultats de DFT précédents indiquent, pour chaque nucléarité (nombre d'atomes) de platine (1, 2 ou 13), la nature des espèces les plus stables dans les conditions appliquées lors des expériences *in situ* et *operando*. Des enthalpies libres liées au phénomène d'agrégation ou « frittage » ($\Delta_r G_{sint}$) ont également été calculées afin de déterminer, parmi ces configurations stables, quelles sont les nucléarités favorisées en fonction des conditions opératoires. La Figure 90 résume les résultats de ces calculs concernant l'évolution attendue du platine au cours des traitements de calcination et de réduction. Ce schéma bilan permet de rationaliser les résultats expérimentaux acquis et décrit l'environnement local du platine.

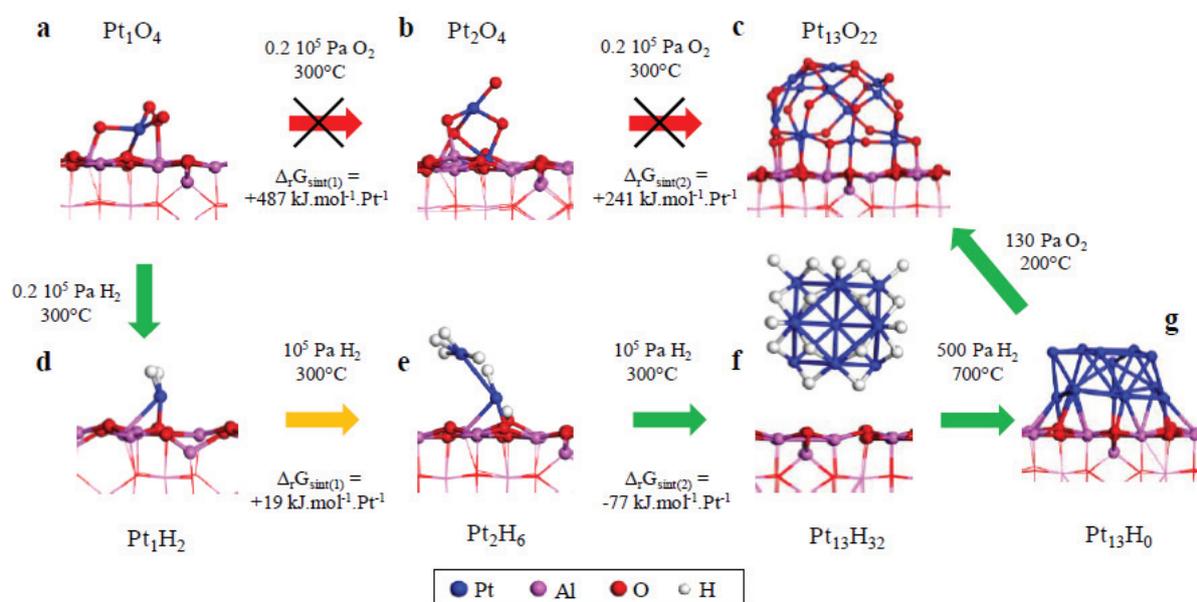


Figure 90. Représentation des systèmes les plus stables trouvés par calculs DFT pour chaque nucléarité (Pt₁, Pt₂, Pt₁₃, tous supportés sur γ-Al₂O₃(100)) en fonction des conditions expérimentales. Le signe de ΔG_{sint} indique si l'agrégation est possible d'un point de vue thermodynamique. a, Pt₁O₄, le plus stable dans les conditions de calcination (10⁵ Pa air, 0,2.10⁵ Pa O₂, 300 °C). b, Pt₂O₄, dimère qui ne peut pas être obtenu à partir de Pt₁O₄ dans les conditions de calcination. c, Pt₁₃O₂₂, cluster qui ne peut pas être obtenu à partir de Pt₂O₄ dans les conditions de calcination. d, Pt₁H₂, obtenu lors du traitement réducteur (10⁵ Pa H₂, 300 °C). e, Pt₂H₆, obtenu à partir de Pt₁H₂ dans des conditions de réduction. f, Pt₁₃H₃₂, obtenu à partir de Pt₂H₆ dans des conditions de réduction. g, Pt₁₃H₀ obtenu dans les conditions E-STEM (500 Pa H₂, 700 °C).

Le calcul de $\Delta_r G_{sint}$ montre que Pt₁O₄ restera sous la forme d'atome isolé dans les conditions de calcination, sans que la formation de dimères Pt₂O_x ou de clusters Pt₁₃O_x n'ait lieu ($\Delta_r G_{sint}$ étant élevée et positive). Il faut noter que ne pas prendre en compte le recouvrement en oxygène et son évolution en fonction de la nucléarité du système conduit à des conclusions inverses.²⁹⁴ Ici, expérience et théorie se rejoignent et montrent que les atomes isolés sont stables en conditions oxydantes à haute

température. Dans le système Pt₁O₄/γ-Al₂O₃(100) les atomes d'oxygène sont fortement liés au support *via* des liaisons Al-O. Plus précisément, l'atome isolé est connecté à quatre atomes d'oxygène où la liaison la plus courte (1,76 Å) correspond à l'atome d'oxygène terminal, non lié au support. Ainsi, Pt₁ est fortement ancré sur le support *via* trois liaisons Pt-O et quatre liaisons O-Al. Dans le dimère Pt₂O₄, il existe huit liaisons Pt-O, mais seulement quatre atomes d'oxygène participent aux liaisons métal-support en raison de la position apicale d'un des atomes de platine. La quantité d'oxygène adsorbé est donc directement liée à la possibilité de former des liaisons Al-O entre l'O₂ dissocié et le support à l'interface platine / support. Ceci explique la stabilisation optimale d'atomes isolés de Pt.

Au contraire, sous hydrogène, le calcul de $\Delta_r G_{sint}$ montre que l'agrégation est favorable d'un point de vue thermodynamique (valeurs négatives, surtout de Pt₂ à Pt₁₃). L'hydrogène adsorbé sur un atome de platine induit une diminution des interactions métal-support, en particulier pour le système Pt₁H₂ (H/Pt = 2). En passant de Pt₁ à Pt₂, le second atome de platine n'est pas directement lié au support et peut ainsi interagir avec un plus grand nombre d'atomes H (4 atomes), conduisant ainsi à un système plus riche en hydrogène (H/Pt = 3). Cette tendance se confirme avec le système Pt₁₃H₃₂ (H/Pt = 2,5). Ainsi, l'affinité de l'hydrogène étant plus forte avec le platine qu'avec le support, la formation de clusters stabilise le système grâce à un nombre de liaisons Pt-H élevé, au détriment de l'interaction cluster/support.

À noter que l'enthalpie libre $\Delta_r G_{sint}$ pour passer du cluster Pt₁₃H₃₂ au platine *massique* est estimée à -145 kJ.mol⁻¹.at_{Pt}⁻¹, signifiant que l'agrégation du platine peut aller bien au-delà de 1 nm en présence d'hydrogène. Cependant, lors des expériences E-STEM, les particules formées dépassaient rarement 1 nm. Cela laisse à penser qu'une limitation cinétique du phénomène d'agrégation est également à prendre en considération, en plus de la thermodynamique du phénomène. Il est par exemple intéressant de rapporter les résultats de Mager-Maury *et al.* et Gorczyca *et al.* sur l'étude de la charge des clusters modèles Pt₁₃H₃₂, qui montrent que les cœurs Pt₁₃ sont cationiques et recouverts d'une couche d'atomes d'hydrogène chargés négativement.^{292,293} Ces charges permettraient, par répulsion électrostatique, d'empêcher la coalescence des clusters.

3. Stabilité du SAC en oxydation de CO

Il a été vu avec les résultats précédents, que les atomes de platine dans les SACs Pt₁/γ-Al₂O₃ n'étaient pas stables au cours des différents traitements et étapes en COOX. Cette observation a été possible grâce à des analyses STEM avant et après réaction ou traitement ainsi qu'aux acquisitions

EXAFS effectuées au cours des réactions COOX2 et COOX10. Cependant, l'étude de l'évolution du SAC tout au long des différentes étapes représente un enjeu important dans l'anticipation de leur comportement et la compréhension des mécanismes. Cela est rendu possible par les spectroscopies *operando*.

3.1. Conditions et techniques de caractérisation utilisées

Deux catalyseurs Pt/γ-Al₂O₃, avec des charges en platine égales à 0,3 %m et 1 %m, ont été étudiés en XAS et DRIFTS *operando*. Comme il a été vu précédemment, après calcination, le catalyseur chargé à 0,3 %m est composé d'atomes isolés, tandis que celui chargé à 1 %m contient un mélange d'atomes et de petits clusters. Dans les deux cas, le platine est oxydé.

Ces deux catalyseurs ont été soumis à une série de traitements/réactions sous différents flux à pression atmosphérique (Figure 91) : (i) calcination sous air, (ii) oxydation de CO, (iii) réduction sous H₂, (iv) oxydation de CO (identique à ii). Dans le cas des analyses en DRIFTS, deux étapes ont été ajoutées : (v) calcination sous air (identique à i) et (vi) oxydation de CO (identique à ii et iv). Chaque étape a été réalisée de 25 à 300 °C suivie d'une étape de refroidissement, l'ensemble des montées en température, ainsi que les descentes uniquement lors des oxydations de CO, étant contrôlées. Pour les étapes de réaction, les deux conditions COOX10 (CO:O₂ = 2:10% dans He) et COOX2 (2:2%), déjà présentées dans la section III.3.1, ont été testées. Pour rappel, les conditions COOX10 ont été choisies pour stabiliser les atomes isolés et limiter leur agrégation. Ces expériences *operando* ont été calquées sur les tests catalytiques effectués en réacteur à lit fixe. À noter que dans le cas des expériences XAS, pour une raison de durée, seul un cycle COOX a pu être réalisé.

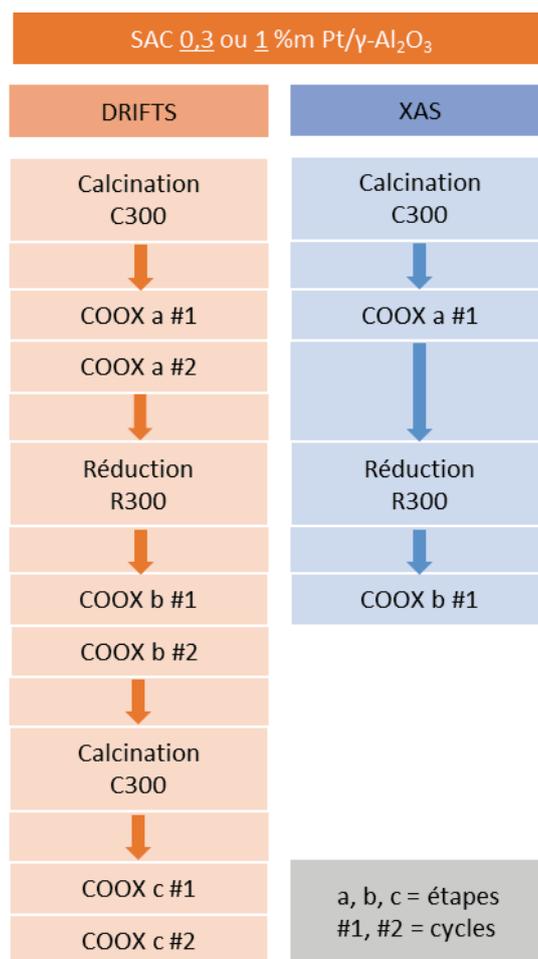


Figure 91. Schéma descriptif des expériences suivies par DRIFTS et XAS sur les catalyseurs 0,3 et 1 %m Pt/γ-Al₂O₃.

Les conditions détaillées de ces expériences sont décrites dans les sections II.3.6.2 et II.3.7.2.

3.2. Evolution du SAC suivie par XAS et DRIFTS *operando*

Parmi les expériences réalisées, celles avec le catalyseur chargé à 0,3 %m utilisé en COOX10 (milieu riche en O₂ pour stabiliser le SAC) concentrent les caractéristiques les plus adaptées à l'étude de l'évolution des atomes isolés de platine au cours des différentes étapes présentées Figure 91.

L'attribution des bandes IR en fonction de la nature du platine est présentée Figure 92. Au-dessus de 2100 cm⁻¹ la bande est attribuée au CO adsorbé linéairement sur des atomes isolés Pt^{α+}₁ (2 ≤ α ≤ 4). Le CO (linéaire) adsorbé sur les sites Pt^{δ+}_n (0 < δ ≤ 2), caractéristiques des clusters oxydés, donne lieu à une vibration à un nombre d'onde compris entre 2070 et 2090 cm⁻¹. Enfin, pour des nombres d'onde inférieur à 2060 cm⁻¹, le CO (linéaire) est adsorbé sur des sites Pt⁰ de clusters réduits Pt⁰_n.^{114,153}

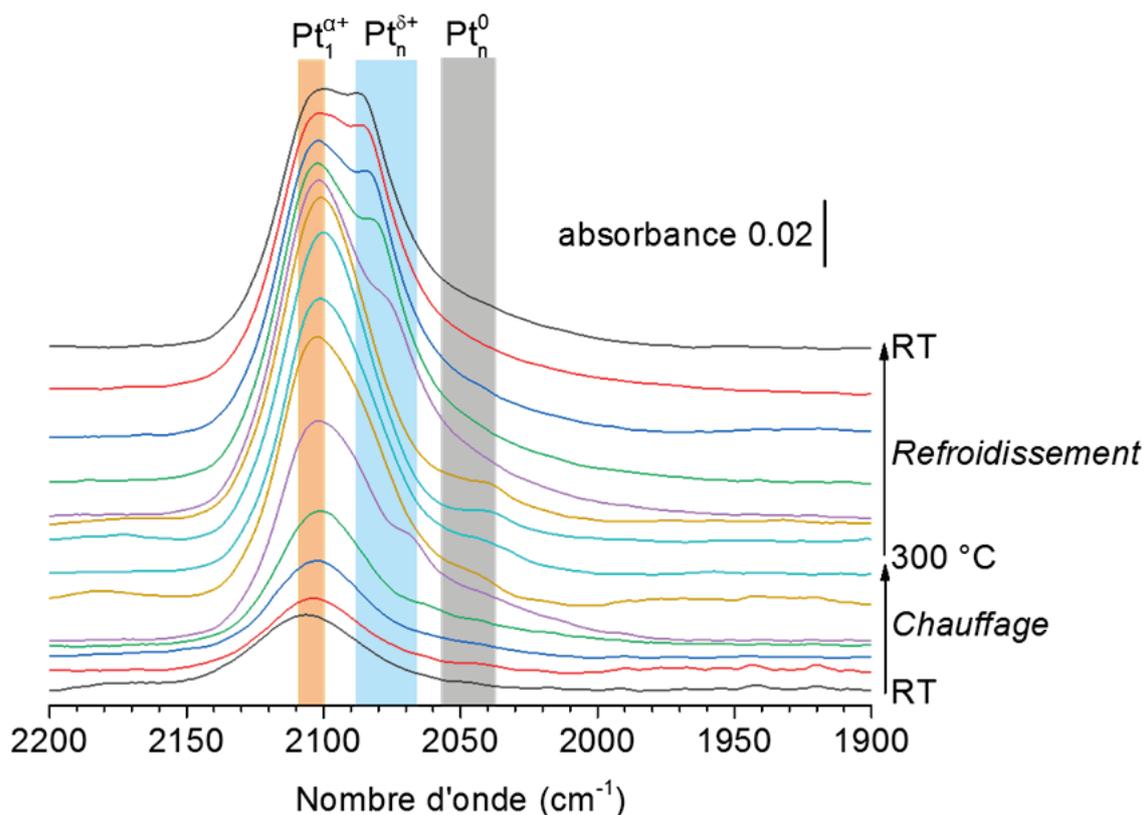


Figure 92. Attribution des bandes infrarouges observées en DRIFTS du catalyseur 0,3 %m $Pt/\gamma-Al_2O_3$ C300 au cours de la réaction COOX10 a #1.^{114,153} Avec $2 \leq \alpha \leq 4$ et $0 < \delta \leq 2$.

La Figure 93 met en parallèle les résultats obtenus en XAS et en DRIFTS pour les traitements thermiques appliqués ainsi que les premiers cycles des COOX10 associées. Les résultats des seconds cycles acquis uniquement en DRIFTS sont présentés à la Figure 95.

La première étape de l'expérience est la re-calcination *in situ* du catalyseur, par précaution. Cette étape a été suivie uniquement par XAS. Le catalyseur, déjà pré-calciné *ex situ*, ne subit pas de changement significatif lors de ce prétraitement dans la cellule SAXO.

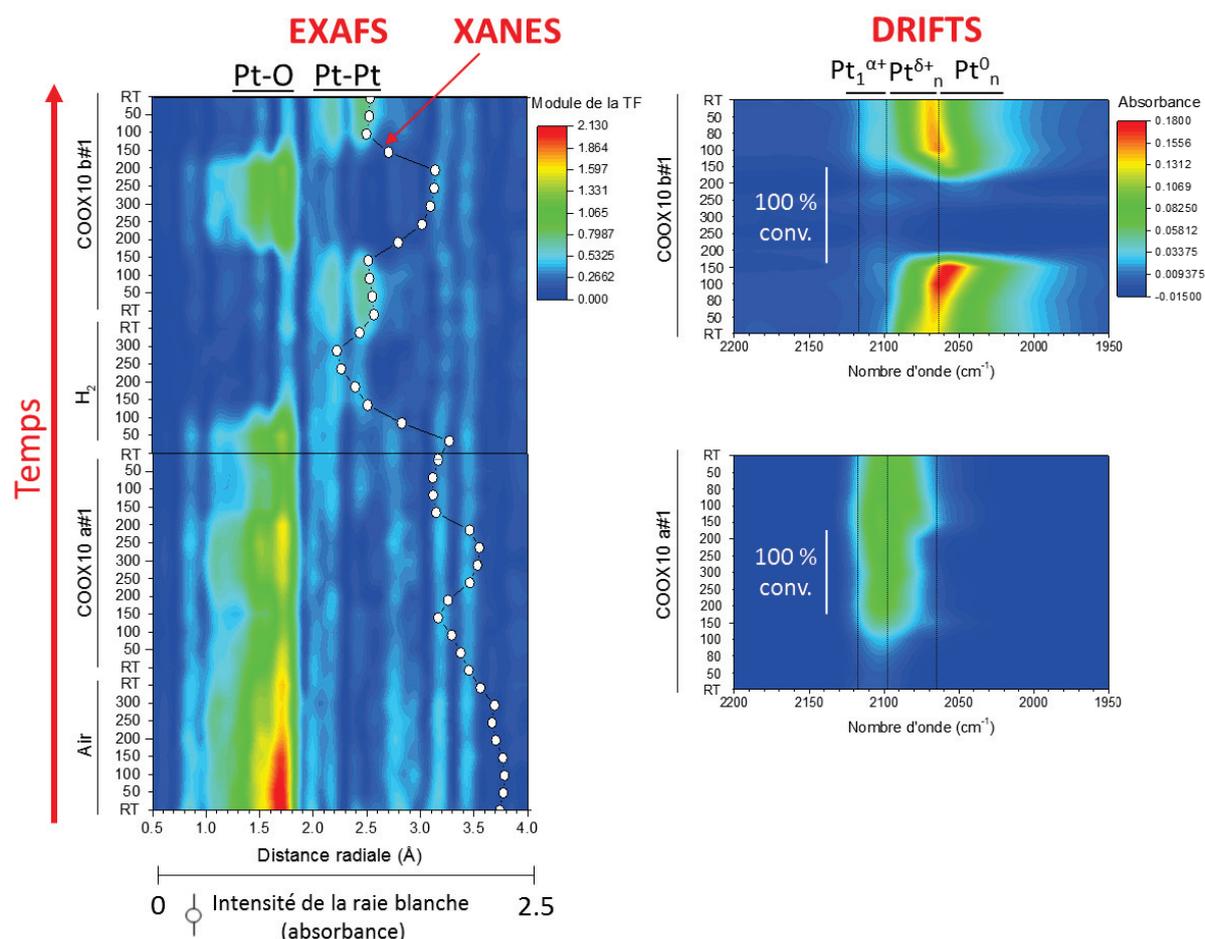


Figure 93. Suivi operando du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10. À gauche, cartographie EXAFS montrant l'évolution du signal TF en fonction du temps (de bas en haut) lors de la séquence calcination-réaction-réduction-réaction. Les points blancs représentent l'intensité de la raie blanche en XANES durant la séquence. À droite, cartographie DRIFTS montrant l'évolution de(s) bande(s) d'absorption ν_{C-O} dans la région des Pt-carbonyles pendant les réactions post-calcination et post-réduction. Les lignes verticales en DRIFTS délimitent les zones attribuées à la Figure 92.

La seconde étape est une oxydation de CO riche en O₂, COOX10 a#1. Durant la montée en température de ce premier cycle, analysé en XAS et DRIFTS, seules la contribution Pt-O en EXAFS et la bande Pt^{α+}-CO (vers 2100 cm⁻¹) en infrarouge sont visibles, indiquant le maintien global de la dispersion atomique. En regardant de plus près l'évolution du signal DRIFTS, une faible contribution associée à Pt^{δ+}-CO est visible entre 150 et 200 °C lors de la montée en température et, de manière plus distincte, de 150 °C à RT lors de la descente (Figure 92). L'apparition de cette contribution est corrélée à la baisse de l'intensité du signal XANES, ce qui indique une légère réduction du platine. D'après les données EXAFS, le nombre d'atomes d'oxygène situés dans la première sphère de coordination du platine passe de 4 à 3 dans ces gammes de températures (Tableau 23). Ces éléments sont caractéristiques d'un léger phénomène d'agrégation conduisant à la formation de multimères ou petits clusters. Entre ces deux zones (de 200 °C à la montée jusqu'à 150 °C à la descente), la bande Pt^{δ+}-CO disparaît en infrarouge, la contribution Pt-O devient plus intense en EXAFS et l'intensité de la raie blanche revient quasiment

à sa valeur initiale. Ce phénomène s'explique par la conversion du CO qui débute vers 190 °C et qui est totale de 240 °C en montée à 200 °C en descente (Figure 94, courbes en pointillés). De plus, en assimilant nos réacteurs *operando* à des réacteurs pistons il est possible qu'à conversion totale (et suffisamment haute température) seul le début du lit catalytique « travaille » et « voit » du CO. La zone sondée par XAS, se trouvant au milieu du réacteur piston, n'est donc plus exposée au CO mais à un environnement composé d'oxygène (environ 9 %) et de gaz inerte (He) ou peu réactif (environ 2% de CO₂). Cet effet a été montré par Stewart *et al.* avec un catalyseur Pd/Al₂O₃ en oxydation de CO.²⁹⁵ Ainsi ce milieu gazeux permet de ré-oxyder les atomes Pt₁ et les quelques entités Pt^{δ+}_n formés en début de cycle à basse en température. Lorsque la température redevient inférieure à 200 °C, la conversion du CO n'est plus totale et la diminution du signal XANES indique une légère réduction du platine par le CO à nouveau présent dans la tranche de lit catalytique sondée. Un phénomène similaire est observé en DRIFTS où l'on sonde essentiellement la surface du creuset contenant la poudre de catalyseur, c'est-à-dire la fin du lit catalytique en prenant comme sens de référence celui du flux gazeux. Ainsi le signal DRIFTS indique qu'entre 150 et 50 °C en descente, le milieu est plus réducteur avec la présence d'un épaulement à 2070 cm⁻¹, attribué à CO adsorbé sur des petits clusters de platine.

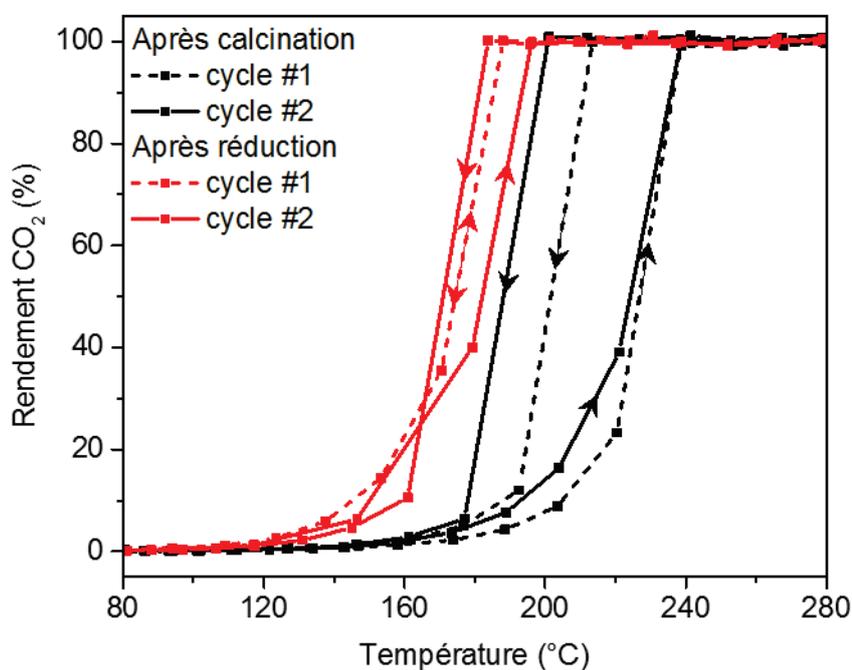


Figure 94. Résultats de l'oxydation du CO (en réacteur) sur le catalyseur 0,3% Pt/γ-Al₂O₃ après calcination et après réduction.

Tableau 23. Résultats de l'interprétation des données EXAFS pour le catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10.

Atome diffuseur	CN	<i>r</i> (Å)	σ ² (Å ²)	Δ <i>E</i> ₀ (eV)
O₂ 50-100 °C R=0.04				
O	5.2(2)	2.01(1)	0.004(1)	16(2)
O₂ 200-250 °C R=0.04				
O	4.6(1)	2.00(1)	0.005(1)	15(2)
COOX a#1 RT R=0.05				
O	3.8(4)	2.01(1)	0.004(1)	15(2)
COOX a#1 50-100 °C R=0.14				
O	3.2(4)	2.01(1)	0.004(1)	15(2)
COOX a#1 100-150 °C R=0.15				
O	2.8(4)	2.01(1)	0.004(1)	15(2)
COOX a#1 250-200 °C R=0.15				
O	3.9(5)	2.01(1)	0.005(1)	15(2)
COOX a#1 200-150 °C R=0.11				
O	3.7(5)	2.02(1)	0.005(1)	16(2)
Pt	1.5(3)	2.74(2)	0.008(1)	5(2)
COOX a#1 150-100 °C R=0.11				
O	3.4(5)	2.02(2)	0.009(2)	17(2)
Pt	2.5(4)	2.71(3)	0.009(2)	4(2)
COOX a#1 50 °C-RT R=0.13				
O	2.9(5)	2.02(2)	0.010(3)	16(3)
Pt	3.3(5)	2.72(3)	0.010(3)	5(2)
H₂ RT-50 °C R=0.11				
O	3.2(5)	2.01(1)	0.007(1)	18(3)
Pt	2.7(5)	2.75(2)	0.009(1)	6(2)
H₂ 50-100 °C R=0.14				
O	2.1(3)	2.02(2)	0.005(2)	17(3)
Pt	2.7(6)	2.71(2)	0.008(3)	6(3)
H₂ 100-150 °C R=0.16				
O	0.7(3)	2.02(4)	0.007(1)	15(3)
Pt	2.9(5)	2.72(2)	0.010(3)	7(1)
H₂ 250-300 °C R=0.15				
Pt	5.8(4)	2.69(3)	0.015(3)	7(2)
He-COOX a#2 RT R=0.17				
Pt	6.0(3)	2.72(3)	0.011(2)	5(2)
COOX b#1 RT-50 °C R=0.13				
Pt	5.5(4)	2.76(3)	0.009(2)	4(2)
COOX b#1 100-150 °C R=0.09				
Pt	7.1(5)	2.75(2)	0.012(3)	5(2)
COOX b#1 150-200 °C R=0.13				
O	0.8(2)	2.03(2)	0.007(1)	15(2)
Pt	2.9(4)	2.71(1)	0.09(2)	6(2)
COOX b#1 200-250 °C R=0.16				
O	2.6(5)	2.00(1)	0.006(1)	15(2)
COOX b#1 250-300 °C R=0.19				
O	2.2(4)	2.03(2)	0.004(1)	15(2)
COOX b#1 300 °C R=0.14				
O	2.8(4)	2.02(2)	0.005(1)	15(2)
COOX b#1 250-200 °C R=0.15				
O	3.5(5)	2.03(2)	0.005(1)	16(2)
COOX b#1 200-150 °C R=0.16				
O	1.3(3)	2.03(3)	0.006(1)	15(2)
Pt	2.7(5)	2.74(3)	0.009(2)	6(2)
COOX b#1 100-50 °C R=0.17				
Pt	5.1(5)	2.75(2)	0.008(1)	7(2)
COOX b#1 50 °C-RT R=0.15				
Pt	6.3(4)	2.74(2)	0.008(1)	6(2)

CN nombre de coordination ; *r* distance entre Pt et ses voisins; σ² facteur de Debye-Waller ; Δ*E*₀ variance énergétique ; *R* facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

Les résultats de DRIFTS, en plus d'être en accord avec ceux de XAS, apportent d'autres informations. Ainsi, de la température ambiante à 100 °C le CO n'a que peu accès aux atomes de platine. Les atomes d'oxygène (provenant du O_{2(gaz)} ou du support) sont fortement liés aux Pt₁ et ne semblent pas laisser de place aux molécules de CO. À partir de 100 °C, la tendance s'inverse et l'adsorption du CO devient alors possible. Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer cette inversion tardive du recouvrement, dont : (i) une adsorption fortement activée du CO sur Pt₁, (ii) un affaiblissement des liaisons Pt-O avec la température qui entrainerait une désorption de O₂ et une accessibilité du Pt au CO, (iii) la réaction des atomes d'oxygène adsorbés sur le Pt avec les molécules de CO gazeuses *via* par exemple un mécanisme d'Eley-Rideal, qui entrainerait la libération de sites Pt pour CO. Une fois le CO lié au platine Pt₁, son interaction est si forte qu'il ne réagit pas et reste adsorbé aux atomes isolés. En effet, de 240 °C (montée) à 200 °C (descente), zone de température où la conversion du CO est supposée totale en se basant sur les tests catalytiques classiques, la bande Pt₁^{α+}-CO attribuée aux atomes isolés est toujours visible. La disparition de la contribution Pt^{δ+}_n-CO (signe d'un début d'agrégation) initialement apparue à la montée (≈ 150 °C), et seulement de cette contribution, dans la zone de température où le rendement en CO₂ est maximal, suggère que les espèces actives sont les Pt^{δ+}_n. Ce premier cycle COOX après calcination (COOX10 a#1) renforce les résultats de Ding *et al.* sur la coexistence de clusters/rafts/multimères actifs et d'atomes isolés inactifs au sein du catalyseur.¹¹⁴

Le second cycle, COOX10 a#2, a été suivi uniquement par DRIFTS (Figure 95). À la fin du cycle #1, la présence d'atomes isolés est, compte tenu de la présence de la contribution Pt-O en XAS et de la bande vers 2100 cm⁻¹ en DRIFTS, indiscutable. Cependant, en plus de ces Pt₁^{α+}, la présence de la bande Pt^{δ+}_n-CO vers 2070 cm⁻¹ indique la présence de clusters. Le début du cycle #2 est dans la continuité de la fin du cycle #1, avec un catalyseur composé principalement d'atomes isolés mêlés à quelques petits clusters oxydés Pt^{δ+}_n. Plus la température augmente, plus la bande initialement située à 2070 cm⁻¹ s'élargit vers 2050 cm⁻¹, zone caractéristique de la liaison Pt⁰_n-CO. Cet élargissement pourrait indiquer un phénomène d'agrégation plus important qu'au cycle #1 ou être associé à un phénomène bien connu de *red shift* provoqué par une modification du taux de recouvrement du Pt par le CO avec la température : à haute température, le taux de recouvrement étant plus faible, les interactions dipôle-dipôle entre les adsorbats de CO sont plus faibles, ce qui entraîne un affaiblissement de la liaison C≡O sondée par la spectroscopie infrarouge.²⁹⁶ Toujours vers 230 °C, la bande d'absorption correspondant à la vibration (élongation) de la liaison C≡O du CO adsorbé sur les clusters Pt^{δ+}_n et Pt⁰_n disparaît, indiquant que ce sont probablement les espèces actives en COOX (production de CO₂ maximale atteinte d'après les données SM). Cependant, il ne faut pas oublier que le gradient de CO présent dans le réacteur conduit à une plus faible quantité, voire à l'absence, de molécules de CO dans la zone observée (effet piston vu précédemment). Dès que la température redevient inférieure à 180 °C, la

conversion du CO diminue (Figure 94) et la bande caractéristique du CO lié aux clusters de platine réapparaît (l'activité du lit catalytique diminue, la conversion du CO n'est plus totale donc la fin du réacteur peu « voir » le CO). À l'inverse, la bande à 2100 cm⁻¹ attribuée aux Pt₁^{α+} est présente tout au long du cycle en température indiquant que, même à haute température (300 °C) et conversion complète, le CO est fortement adsorbé sur les atomes isolés de platine en milieu oxydant.

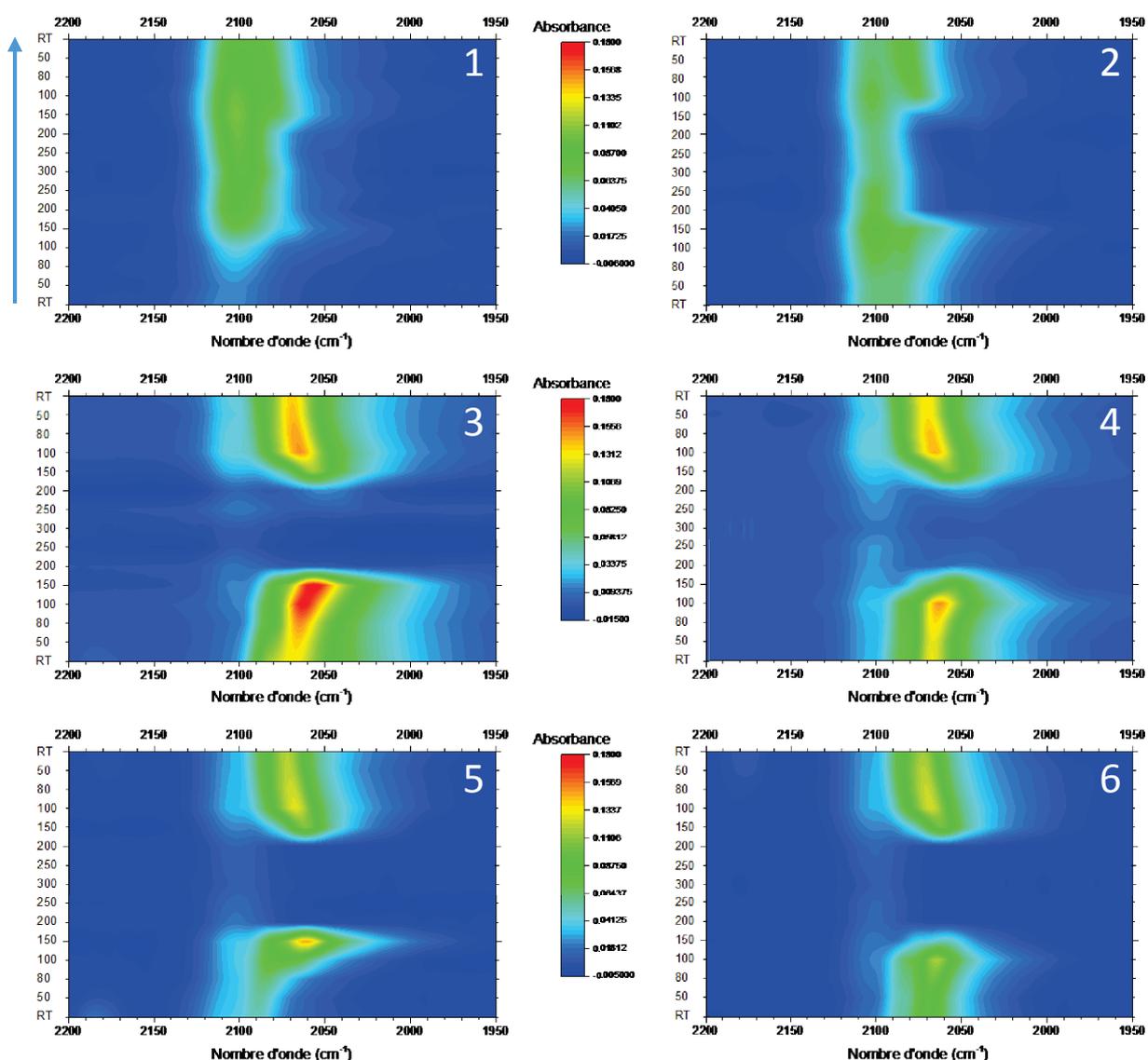


Figure 95. Suivi en DRIFTS operando du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10 a (1 et 2), b (3 et 4) et c (5 et 6).

Lors des deux premiers cycles d'oxydation de CO (COOX10 a#1 et #2), le platine a commencé à évoluer, passant d'une population composée d'atomes isolés à un mélange d'atomes isolés et de petits clusters. Ce suivi *operando* montre qu'il est difficile de conserver une distribution atomique, même dans des conditions de réaction adaptées. Le milieu, bien que très riche en oxygène, n'est sans doute pas capable de complètement stabiliser les Pt₁. Cependant, comme le montrent les résultats XAS et DRIFTS, à la fin de ces deux cycles une grande proportion d'atomes isolés Pt₁ est encore présente. Cette

observation est en accord avec les images STEM du catalyseur après COOX10 a#1 et #2 (Figure 96, présence majoritaire d'atomes isolés avec quelques clusters). Grâce à cette première série d'expériences *operando*, la preuve de la très faible activité, voire inactivité, des atomes de platine en oxydation de CO (même à 300 °C), car trop fortement liés au CO, est établie. Nos résultats sont donc en désaccord avec ceux de Moses-DeBusk *et al.* pour les SACs Pt/θ-Al₂O₃,¹⁵³ mais confirment ceux de Ding *et al.* concernant les atomes Pt₁ supportés sur différents oxydes, dont l'alumine.¹¹⁴

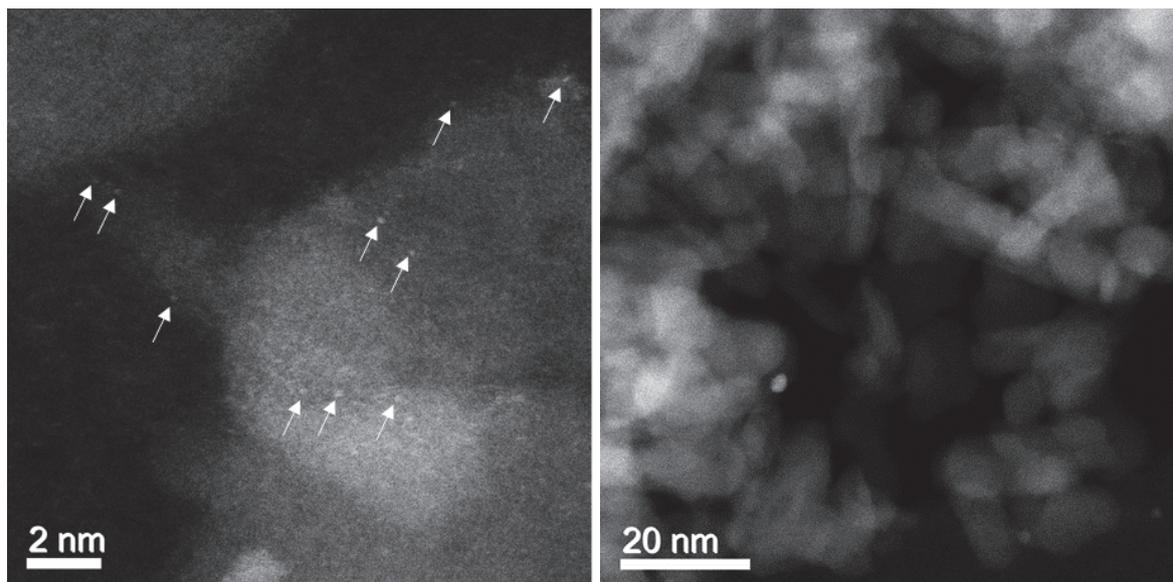


Figure 96. Images STEM représentatives du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ calciné après deux cycles COOX10 en réacteur (COOX10 a#1 et #2). Les flèches pointent les atomes isolés.

Suite à ces premières étapes, nous avons volontairement déstabilisé le platine afin de suivre la formation des clusters et de les étudier en oxydation du CO. Pour cela, une réduction sous H₂ *in situ* a été suivie par XAS. Comme il a déjà été montré précédemment, trois éléments confirment la formation de clusters lors de cette réduction *in situ* : (i) la contribution Pt-O en EXAFS disparaît rapidement (au-delà de 120 °C), (ii) la contribution Pt-Pt en EXAFS passe de CN = 3,3 à la fin de COOX10 a#1 à CN = 6,0 après la réduction et (iii) l'intensité de la raie blanche en XANES chute au-delà de 50 °C. Comme il a été montré auparavant, ce traitement conduit à la formation d'une large proportion de clusters d'environ 0,9 nm avec un CN(Pt-Pt) de 6 (Tableau 23, He-COOX a#2 RT). L'analyse DRIFTS (Figure 95) confirme la présence quasi exclusive de clusters de platine réduits (bande Pt⁰_n entre 2040 et 2070 cm⁻¹).

Comme précédemment, deux cycles d'oxydation de CO suivent la réduction (COOX10 b#1 suivie par XAS et DRIFTS, et COOX10 b#2 suivie uniquement par DRIFTS). Une fois encore, les clusters de platine apparaissent comme les espèces les plus actives avec une diminution de la température de demi-conversion ($T_{1/2}$) de 52 °C (Figure 94). Concernant le premier cycle, COOX10 b#1, à température ambiante, la contribution Pt-O a laissé place à la contribution Pt-Pt. Le passage du milieu réducteur

(H₂) au mélange COOX10 (10 % O₂ et 2 % CO) à température ambiante entraîne une légère ré-oxydation du platine, visible en XANES (Figure 93). En DRIFTS, aux alentours de 150 °C, la bande caractéristique de CO-Pt⁰_n disparaît, signe (i) que la conversion du CO est totale et implique probablement ces espèces ou (ii) qu'un effet piston a lieu (d'ailleurs, le catalyseur réduit étant plus actif que le catalyseur calciné, l'effet piston doit être plus important, avec une zone sans CO plus importante). Contrairement aux COOX10 a#1 et #2, les bandes Pt^{δ+}_n-CO et Pt₁^{α+}-CO ont pratiquement disparu. La présence d'un résidu de la bande Pt₁^{α+}-CO, qui s'intensifie lors du cycle COOX10 b#2, suggère qu'il reste une fraction d'atomes isolés. Les analyses STEM post-DRIFTS le confirment.

À haute température, lorsque le rendement en CO₂ est maximal, la contribution Pt-O (2,03 Å) réapparaît en EXAFS au détriment de la contribution Pt-Pt (2,71 Å) et l'intensité du XANES ré-augmente, indiquant une ré-oxydation du platine. Ce brusque changement s'interprète facilement si on admet que le lit catalytique est de type piston et que, lorsque la conversion est totale, la zone sondée par XAS ne contient plus de CO mais beaucoup d'oxygène (environ 9 %). Deux explications peuvent être proposées concernant les espèces de Pt présentes dans ce milieu oxydant :

- (i) une oxydation des clusters, par exemple sous la forme de Pt₁₃O₂₂ proposée par calcul (partie 2.3.1), générant la contribution Pt-O et la disparition de la contribution Pt-Pt dans la première sphère de coordination du platine ;
- (ii) une redispersion des clusters sous la forme d'atomes cationiques isolés Pt₁^{α+} à haute température en milieu oxydant. Cependant, bien que le phénomène de redispersion existe dans le cas de catalyseurs Pt/CeO₂ par exemple,^{127,155,297} il n'est que peu rapporté pour les catalyseurs Pt/Al₂O₃ sous O₂.²⁹⁸ De plus, cette redispersion devrait conduire à l'apparition d'une bande Pt₁^{α+}-CO en DRIFTS présente même à haute température comme lors de l'étape a, ce qui n'est pas le cas.

À noter que, quel que soit le phénomène (i ou ii) mis en jeu ici, il est réversible. En effet, dès que la température atteint environ 150 °C en descente, le signal Pt-O disparaît tandis que celui correspondant à Pt-Pt apparaît en EXAFS et l'intensité de la raie blanche XANES revient vers les valeurs caractéristiques du platine réduit. En infrarouge, la bande Pt⁰_n-CO est de nouveau visible. Le second cycle COOX10 b#2 étudié uniquement en DRIFTS est identique au cycle #1. Le catalyseur évolue beaucoup moins d'un cycle à l'autre du fait de la présence de clusters, beaucoup plus stables que les atomes isolés.

Pour valider ou bien abandonner l'hypothèse d'une redispersion du platine, une trempe a été réalisée lors d'un test catalytique conventionnel sur un catalyseur 1 %m Pt/γ-Al₂O₃ R300 composé de clusters (le catalyseur chargé à 1 %m présente un comportement similaire au catalyseur 0,3 %m). À la fin de la

montée en température et après un plateau de 25 min à 280 °C, le réacteur a été rapidement purgé sous He et refroidi dans un bain à température ambiante avant d'être observé par STEM (Figure 97). Le but était de figer le système au moment où l'hypothétique redispersion avait lieu. La présence de clusters de platine d'une taille moyenne de $1,1 \pm 0,3$ nm écarte toutefois l'hypothèse d'une redispersion. Cette expérience permet de confirmer l'explication (i), c'est-à-dire l'oxydation des clusters analysés lorsque la conversion de CO atteint 100 % et qu'ils ne sont plus qu'en présence d'oxygène.

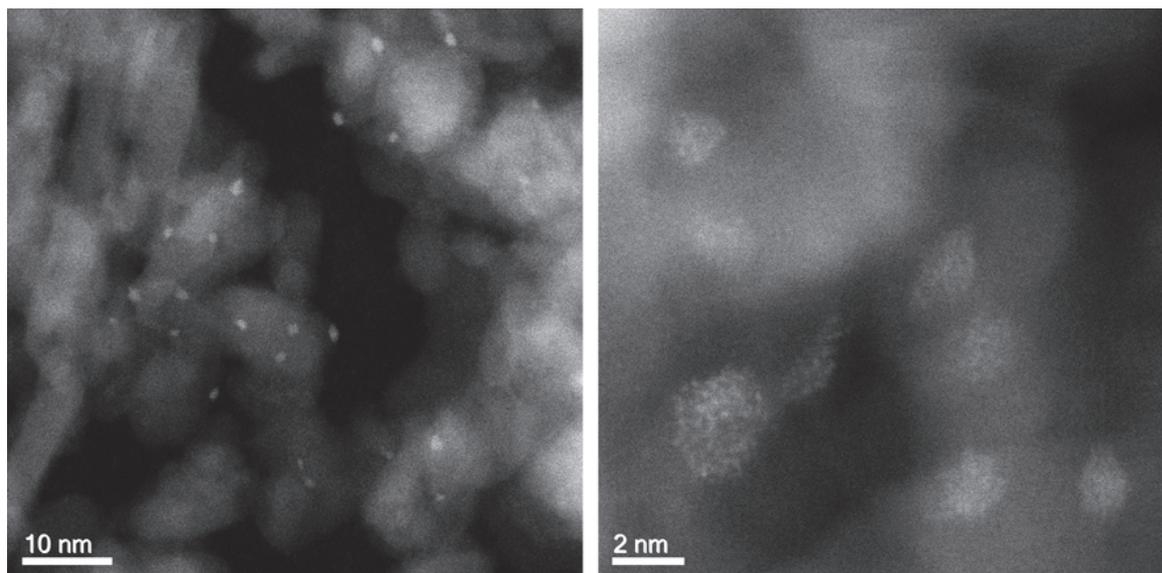


Figure 97. Images STEM représentatives du catalyseur 1 %m Pt/γ-Al₂O₃ R300 après la trempe effectuée, de 280 °C à 25 °C, au cours d'un test COOX10 (correspondant à l'étape COOX10 a#1).

Enfin, une nouvelle calcination à 300 °C puis deux cycles COOX, nommés COOX10 c#1 et #2, ont été suivis par uniquement DRIFTS (cartes 5 et 6 de la Figure 95). Contrairement aux précédentes analyses effectuées lors de COOX10 a#1 et #2 (après la première calcination), les deux cycles conduisent aux mêmes résultats DRIFTS, indiquant que l'agrégation des atomes est terminée dans ces conditions. À noter que la bande peu intense située autour de 2100 cm⁻¹ est certainement due à l'adsorption de CO sur de petits multimères oxydés issus de l'agrégation d'atomes isolés restants. Le signal principal reste cependant dans la zone 2090-2040 cm⁻¹ attribuée aux bandes Pt^{δ+}_n-CO et Pt⁰_n-CO des clusters de platine.

Bien qu'à la fin de la série d'expériences le platine semble être majoritairement présent sous la forme de clusters réduits (CN = 6 et l'intensité du signal XANES est faible), les images STEM post-réaction (taille moyenne des clusters entre 1,0 et 1,2 nm) montrent encore la présence de quelques atomes isolés (Figure 98). De plus, le fait que les résultats DRIFTS lors des deux cycles COOX10 c soient quasiment identiques à ceux après réduction (COOX10 b), implique que le processus d'agrégation est irréversible.

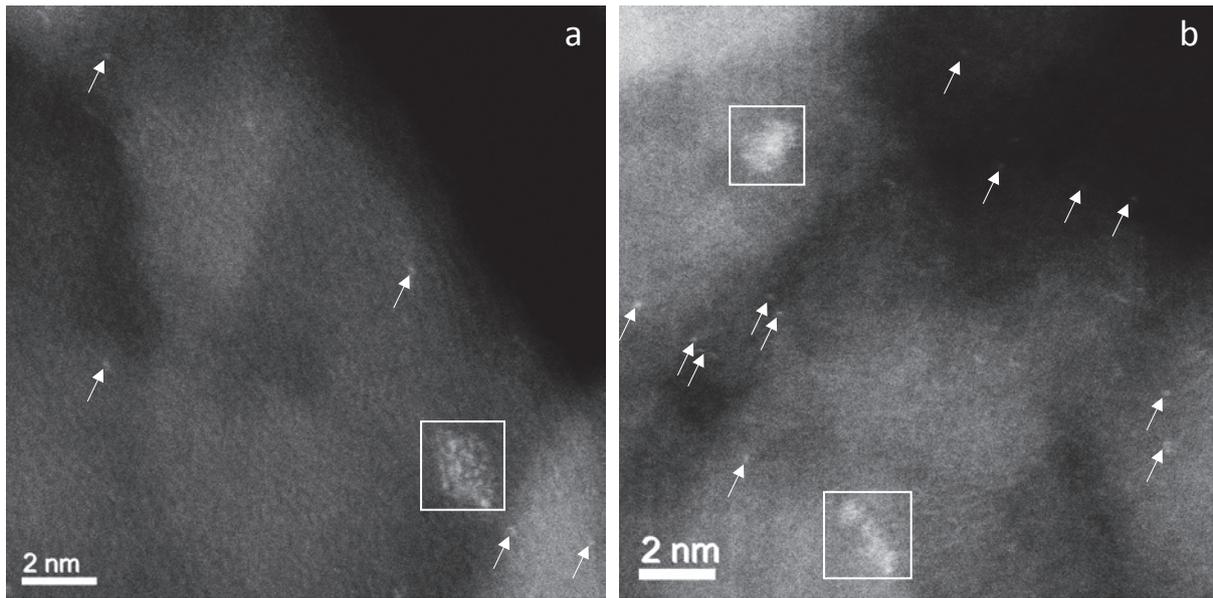


Figure 98. Images STEM représentatives du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ après (a) COOX b#1 suivie par XAS operando (clusters $0,99 \pm 0,24$ nm, 171 mesures) et (b) COOX b#2 effectuée en réacteur classique (clusters $1,18 \pm 0,49$ nm, 103 mesures). Des atomes isolés (flèches) et des clusters (rectangles) sont visibles.

Les catalyseurs 1,0 et 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ ont également été étudiés *operando* en COOX10 et COOX2, respectivement. L'analyse des données XAS et DRIFTS pour le catalyseur chargé à 1,0 %m et utilisé en COOX10 (Figure 99) montre une grande similitude avec l'analyse précédente du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10. Seule l'intensité des bandes infrarouges et des contributions EXAFS sont exacerbées. Lors de la première calcination, l'intensité de la contribution Pt-O et de la raie blanche restent constantes, indiquant une stabilité du système. Lors du cycle COOX10 a#1, ces dernières diminuent légèrement avec la présence de CO dans le milieu, signes d'un début d'agrégation et d'une légère réduction du platine, conduisant à la formation de clusters Pt^{δ+}_n. La présence de petits clusters est visible en EXAFS avec l'apparition de la contribution Pt-Pt dès 150 °C et une coordinance de 3,7 à la fin du cycle COOX (Annexe 9). L'étude DRIFTS corrobore ces résultats, avec la bande située vers 2070 cm⁻¹ qui apparaît dès la montée en température vers 150 °C et disparaît dès que la conversion en CO est égale à 100 % pour finalement être de nouveau visible, de manière plus intense qu'au début, lors de la descente en température (de 150 °C à RT). Le second cycle COOX10 a#2 n'a été étudié qu'en DRIFTS (Figure 100, carte 2) et montre qu'un phénomène d'agrégation est effectivement en cours. Par la suite, le traitement réducteur conduit à la présence exclusive de la contribution Pt-Pt à partir de 250 °C et à une raie blanche peu intense (Figure 99). À ce stade, et d'après les résultats précédents, le platine est principalement sous la forme de clusters d'environ 1 nm de diamètre. Post-réduction, la réaction COOX10 b#1 a lieu et, comme pour 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃, les signes caractéristiques d'une réoxydation des clusters sont présents, avec en EXAFS une contribution Pt-O présente entre 150 °C à la montée et 150 °C à la descente au détriment de Pt-Pt, une réaugmentation de l'intensité de la raie

blanche dans cette même zone ainsi qu'une faible bande caractéristique de Pt^{α+}-CO en DRIFTS. Comme précédemment, ces caractéristiques sont attribuées non pas à un retour d'une dispersion atomique mais plutôt à l'insertion d'atomes d'oxygène entre les atomes Pt des clusters (Pt^{δ+}_n) due à l'absence de CO dans la zone étudiée. Dans ce cas, tous les premiers voisins sont des atomes O, d'où l'absence de liaisons Pt-Pt et le caractère pseudo-isolé des atomes de platine au sein des clusters. Pour rappel, à ces faibles teneurs, les seconds voisins ne sont pas identifiables. L'EXAFS ne nous permet donc pas de confirmer la présence de Pt dans la seconde sphère de coordination. Notons enfin que la persistance à haute température (300 °C) d'une petite bande d'absorption IR vers 2105 cm⁻¹ laisse penser qu'il reste quelques atomes isolés qui chimisorbent très fortement le CO. En ce qui concerne les autres cycles de réaction analysés par DRIFTS, les résultats sont similaires, que ce soit après la réduction (carte 4, Figure 100) ou après la seconde calcination (COOX10 c, cartes 5 et 6 de la Figure 100).

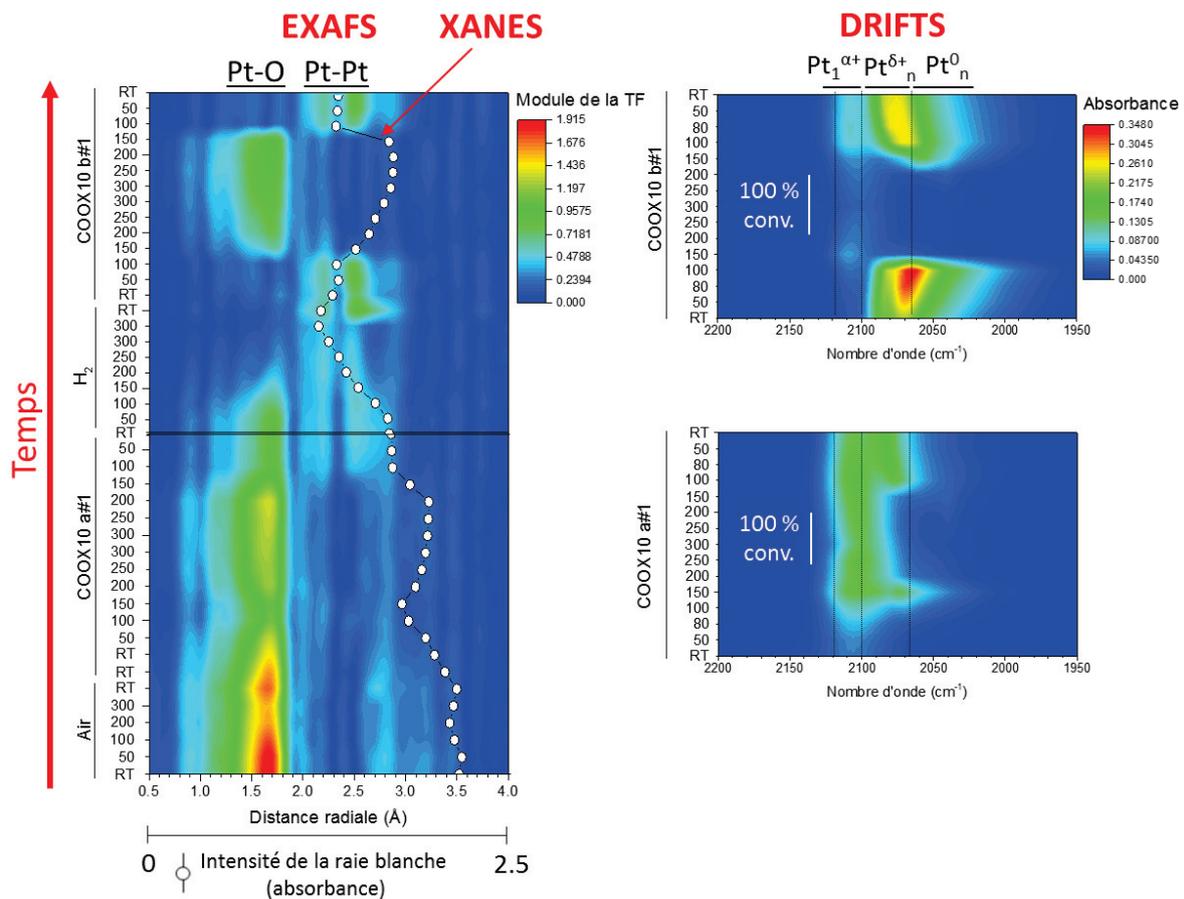


Figure 99. Suivi operando du catalyseur 1,0 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10. À gauche, cartographie EXAFS montrant l'évolution du signal TF en fonction du temps (de bas en haut) lors de la séquence calcination-réaction-réduction-réaction. Les points blancs représentent l'intensité de la raie blanche en XANES durant la séquence. À droite, cartographie DRIFTS montrant l'évolution de(s) bande(s) d'absorption ν_{CO} dans la région des Pt-carbonyles pendant les réactions post-calcination et post-réduction. Les lignes verticales en DRIFTS délimitent les zones attribuées à la Figure 92.

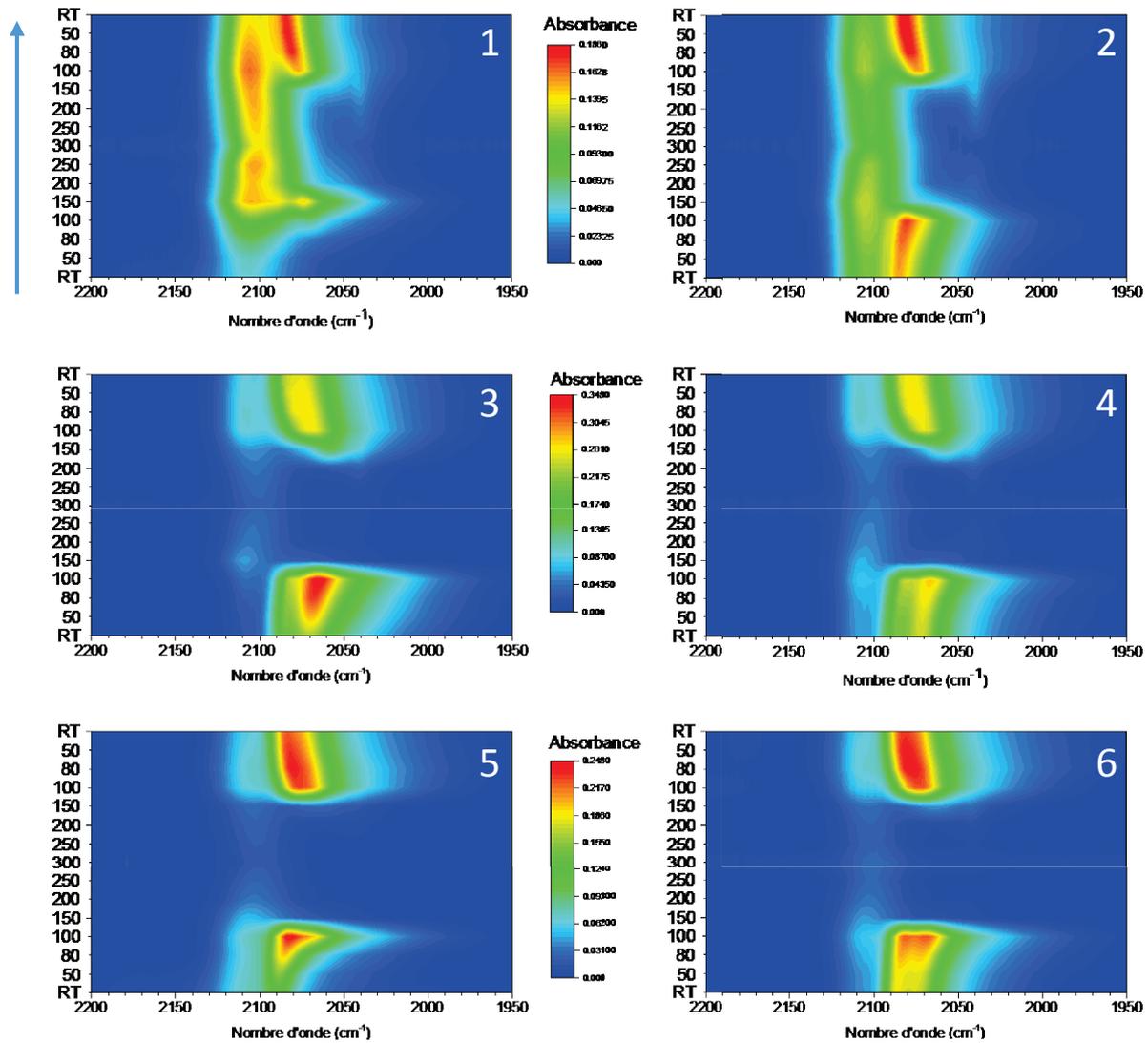


Figure 100. Suivi en DRIFTS operando du catalyseur 1 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX10 a (1 et 2), b (3 et 4) et c (5 et 6).

Le catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ a également été analysé en COOX2 *operando*. En XAS (Annexe 10), seul le cycle COOX2 a#1 a pu être réalisé et a été, comme auparavant, mis en parallèle avec les données DRIFTS (Figure 101). Les résultats du suivi XAS de la réaction COOX2 sont très semblables au cas de COOX10 (Figure 93). En revanche, les données DRIFTS diffèrent par l'intensité beaucoup plus importante de la bande caractéristique du CO adsorbé sur platine réduit (autour de 2050 cm⁻¹), c'est-à-dire sous la forme de multimères, rafts ou clusters, par rapport à la bande située autour de 2100 cm⁻¹, caractéristique des atomes isolés Pt₁. Ce résultat indique un phénomène d'agrégation plus rapide que sous COOX10. En DRIFTS, à partir du cycle COOX2 a#2 (Figure 102, carte 2), le système semble avoir atteint son état final puisque tous les séries de spectres suivantes sont identiques.

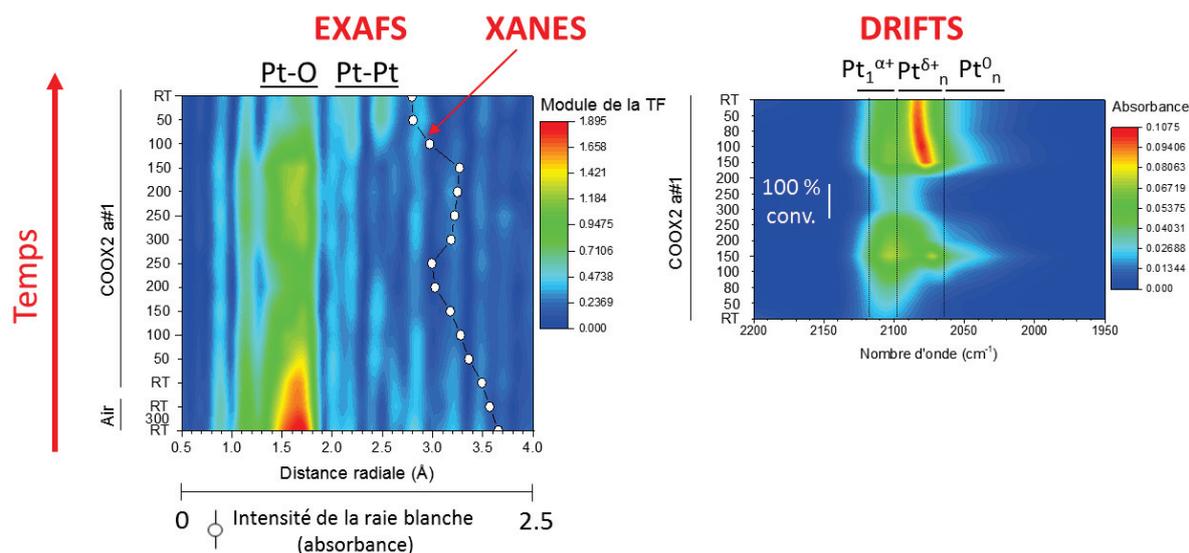


Figure 101. Suivi operando du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX2. À gauche, cartographie EXAFS montrant l'évolution du signal TF en fonction du temps (de bas en haut) lors de la séquence calcination-réaction. Les points blancs représentent l'intensité de la raie blanche en XANES durant la séquence. À droite, cartographie DRIFTS montrant l'évolution de(s) bande(s) d'absorption ν_{C-O} dans la région des Pt-carbonyles pendant la réaction post-calcination.

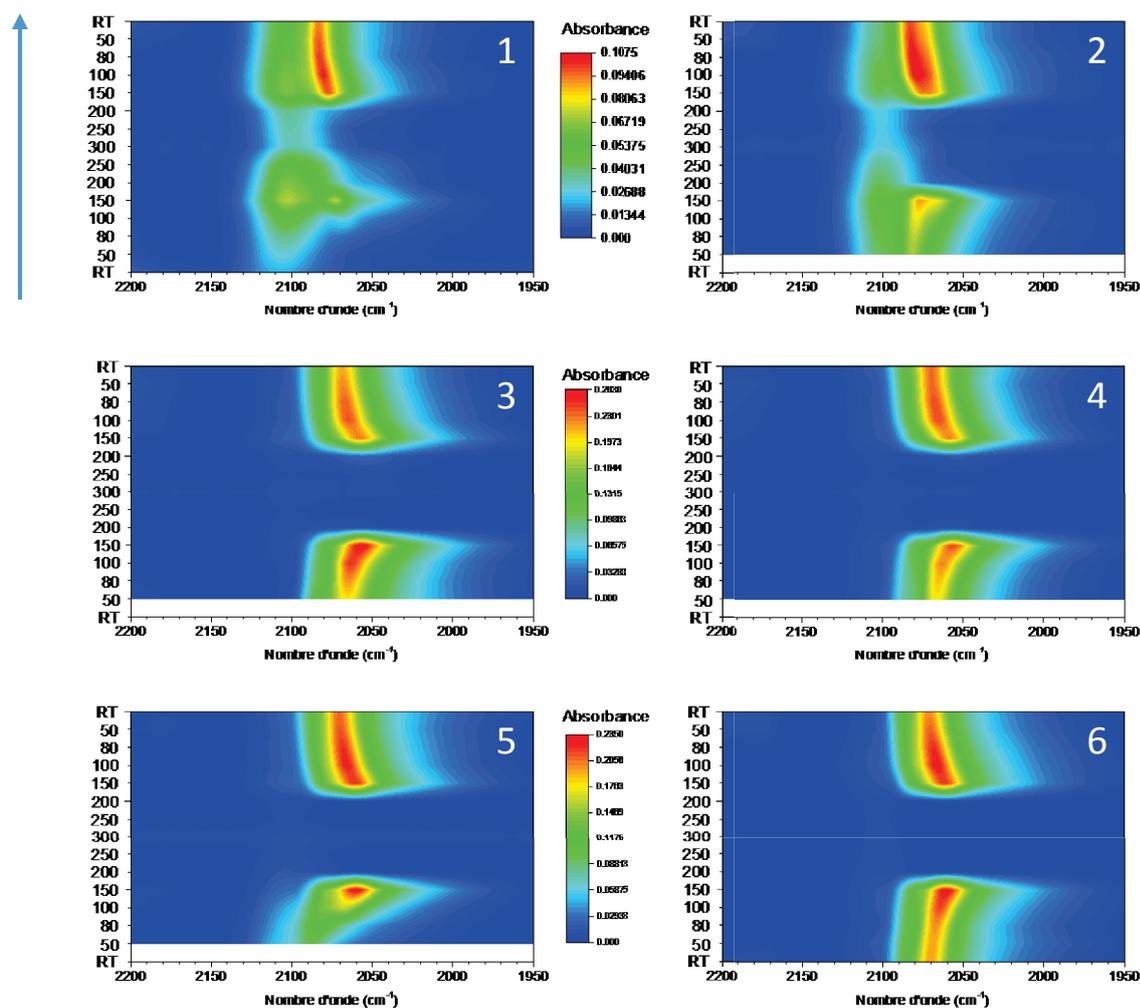


Figure 102. Suivi en DRIFTS operando du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ en COOX2 a (1 et 2), b (3 et 4) et c (5 et 6).

Ces études *operando* ont permis d'avoir une meilleure vision et compréhension des phénomènes prenant place à la surface du catalyseur au cours de l'oxydation de CO. Elles mettent aussi en évidence la difficulté à stabiliser les atomes isolés en présence d'un gaz réducteur. La Figure 103 résume l'intensité de la raie blanche ainsi que la coordinance (CN) à chaque étape de l'expérience. Ce résumé permet d'avoir une vue globale de l'évolution du platine.

En COOX10, les mêmes phénomènes sont observés sur les catalyseurs chargés à 0,3 et 1,0 %m. Une différence réside dans l'intensité de ces phénomènes, plus marqués dans le cas du catalyseur chargé à 1,0 %m. L'augmentation de la charge en platine conduit notamment à la formation plus rapide de clusters légèrement plus gros (par exemple (i) CN(Pt) (= 1) apparaît à l'étape COOX 100-150 °C pour le 1,0 %m, tandis qu'il apparaît à l'étape COOX 300-250 °C pour le 0,3 %m, ou encore (ii) sous H₂ à 300 °C, CN(Pt) vaut 6 pour le catalyseur chargé à 0,3 %m contre 7 pour celui chargé à 1,0 %m). La coordinance en oxygène ainsi que l'intensité de la raie blanche, plus élevées pour le 0,3 %m que pour le 1,0 %m, montre que le platine est « plus isolé » à faible charge.

La comparaison des réactions COO10 et COOX2 sur le catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ montre qu'avec une concentration en CO plus élevée, la formation de clusters a lieu plus tôt (COOX2 50-100 °C contre COOX10 300-250 °C) et que leur taille est plus importante (en fin de COOX a#1, CN(Pt) vaut presque 3 pour COOX10 contre 5 pour COOX2).

À la fin de la seconde COOX, les valeurs CN sont identiques pour le 0,3 et le 1,0 %m, signe que les systèmes en fin d'expérience se ressemblent et que les clusters formés ont une taille similaire.

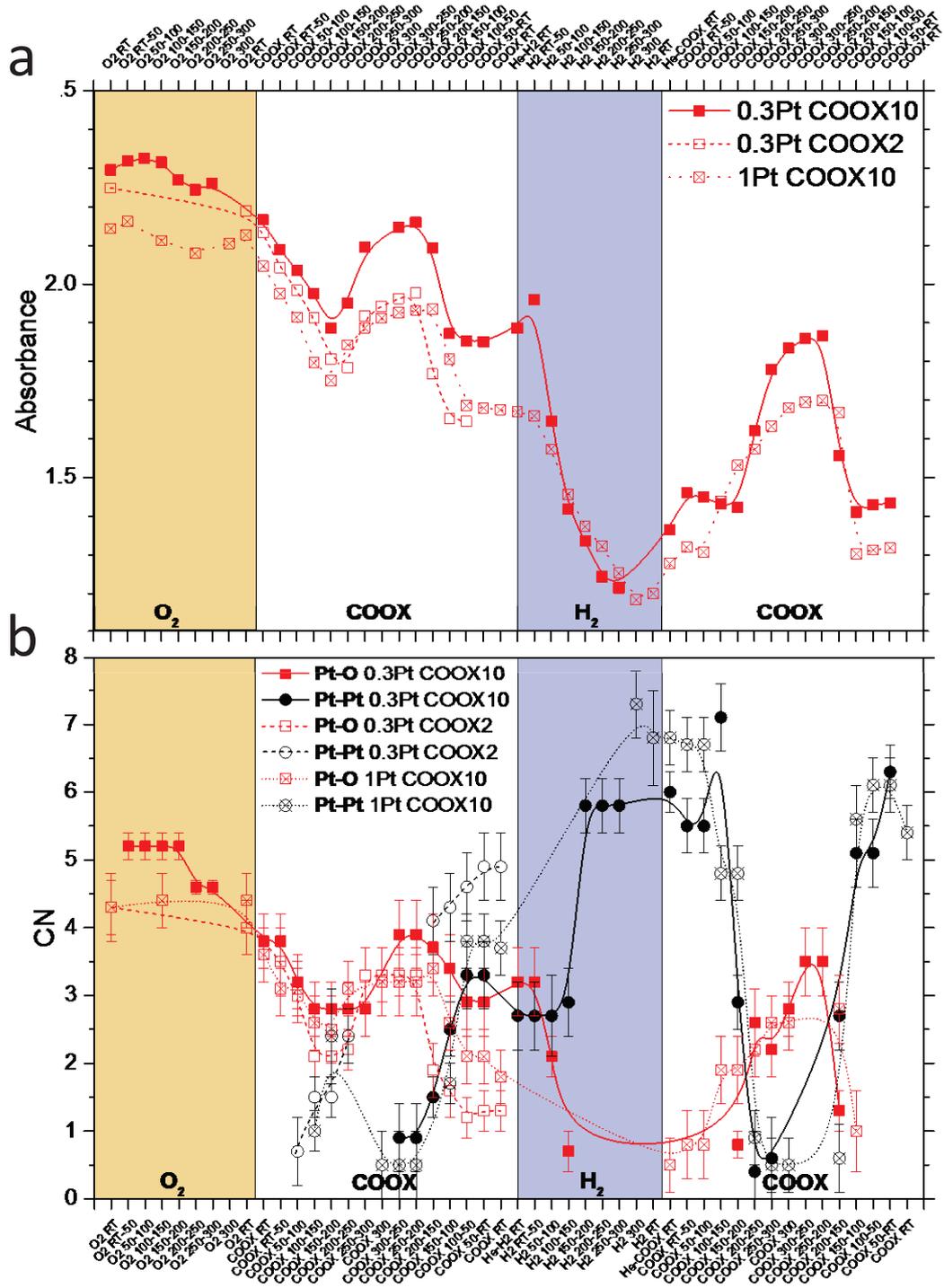


Figure 103. Comparaison des intensités de (a) l'intensité de la raie blanche en XANES et (b) de la coordinance (CN) des trois expériences operando. 0.3Pt, 1Pt, COOX10 et COOX2 correspondent aux catalyseurs 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ et 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃ et aux conditions de réactions CO:O₂=2 :10 % et CO:O₂=2 :2 %, respectivement.

4. Conclusions

Les expériences *operando* (XAS et DRIFTS) réalisés sur les SACs Pt₁/γ-Al₂O₃ ont confirmé les premières observations faites dans le chapitre précédent, en montrant qu'un milieu très oxydant permettait de garder le caractère isolé des atomes. Le suivi XAS, au travers de l'augmentation de la contribution Pt-Pt en EXAFS et de la diminution de l'intensité de la raie blanche en XANES, ainsi que le suivi DRIFTS, avec le *shift* de la bande vers les plus bas nombres d'onde, ont mis en évidence que l'exposition de ces atomes à un milieu réducteur avait pour conséquence leur agrégation sous la forme de clusters nanométriques. L'E-STEM, en plus de confirmer ce résultat, a montré que ces clusters étaient mobiles sous H₂, en accord avec les calculs DFT. Ces derniers ont de plus permis de déterminer la structure du SAC et de rationaliser l'influence des adsorbats sur sa stabilité.

Les résultats catalytiques du chapitre III ont montré que les SACs étaient moins actifs que leurs homologues à base de clusters. La mise en parallèle des données obtenues en COOX suivie par XAS et par DRIFTS *operando* fait apparaître la grande mobilité du platine en conditions réactionnelles, ainsi que son agrégation au cours des cycles COOX.

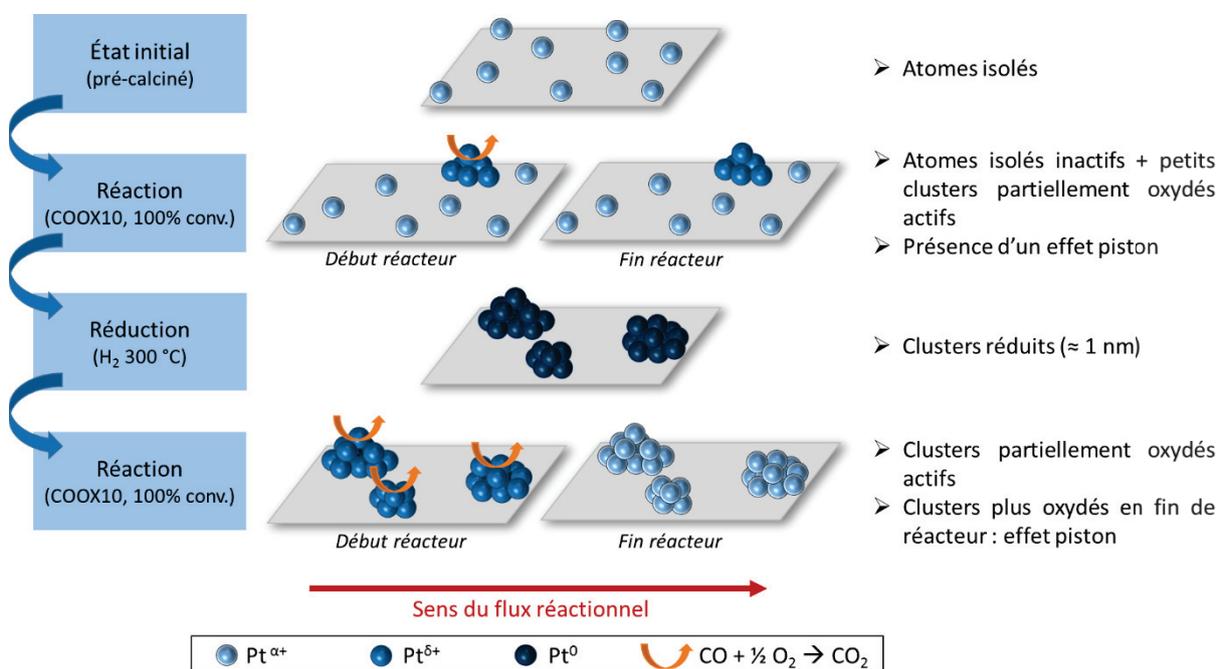


Figure 104. Schéma résumant l'état du platine après différentes étapes de traitements et de réactions du catalyseur 0,3 %m Pt/γ-Al₂O₃. Les espèces en présence au cours de la réaction dépendent de la position dans le « réacteur piston » (gradient de composition de l'atmosphère réactionnelle). Seules les étapes suivies par XAS et DRIFTS *operando* sont représentées.

La Figure 104 résume les principales conclusions tirées de l'analyse des résultats XAS et DRIFTS *operando*. Dans un premier temps, la DRIFTS effectuée en début de COOX sur le catalyseur calciné montre que la désorption d'oxygène doit être activée pour laisser la place aux molécules de CO. À 0,3 %m, le platine, initialement atomique, commence à s'agréger sous la forme de petits clusters Pt^{δ+}_n au cours du premier cycle COOX. Le gradient de concentration en CO présent dans le réacteur implique que la conversion maximale de CO est atteinte avant la fin du réacteur (effet piston). La forte adsorption de CO sur les atomes isolés, visible en DRIFTS, indique ici que les atomes isolés ont un rôle de spectateurs. Ce résultat concorde avec les conclusions de Ding *et al*, utilisant des méthodes non-*operando*.¹¹⁴ Le traitement thermique sous hydrogène effectué ensuite conduit à la formation de clusters réduits (d'environ 1 nm). Ces derniers s'oxydent légèrement sous le mélange réactionnel riche en oxygène. Le gradient de concentration en CO au sein du réacteur implique un milieu plus oxydant en fin de réacteur, responsable du degré d'oxydation élevé du platine dans les clusters. Aucun phénomène de redispersion des clusters de platine en milieu oxydant n'a été observé.

L'ensemble de ces expériences a permis d'accentuer la conclusion du chapitre précédent et de démontrer que les atomes isolés sont très faiblement actifs, voire inactifs, en oxydation du CO. L'activité observée provient essentiellement de la fraction de petits clusters présents initialement ou formés au cours de la réaction. Les changements de structure et d'état d'oxydation du platine (atomique et agrégé) au cours de l'oxydation du CO ont pu être mis en évidence pour la première fois par suivi *operando* sur un SAC. La connaissance de ces phénomènes permettra notamment de travailler sur une stratégie de stabilisation des atomes adaptée à ce système catalytique.

Chapitre V

Catalyseurs Pt/TiO₂ pour la photogénération d'hydrogène

Ce dernier chapitre présente les résultats préliminaires de l'étude de catalyseurs Pt/TiO₂, de leur préparation à l'évaluation de leurs performances en déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase gaz et en phase liquide.

1. Introduction

Les chapitres précédents ont montré que le platine supporté sur alumine- γ , initialement atomique, avait tendance au cours des différents traitements (air, H₂) et de la réaction d'oxydation de CO, à s'agréger sous la forme de clusters (taille < 2 nm), voire de nanoparticules (> 2 nm).

Un projet collaboratif a été mené avec l'équipe du Professeur Jordi Llorca de l'*Institut de Tècniques Energètiques* (INTE) de l'Université Polytechnique de Catalogne (UPC) à Barcelone, notamment spécialisée en photocatalyse. Notre but était de combiner les SACs et la photogénération d'hydrogène. Le projet a consisté en la préparation de catalyseurs Pt/TiO₂ et leur évaluation en déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol. Il s'agissait ainsi d'étudier l'influence de la dispersion métallique sur les performances catalytiques, ainsi que l'effet du milieu réactionnel et de la réaction sur la stabilité du platine.

Pour cela, des catalyseurs à base d'atomes isolés Pt₁/TiO₂, ainsi que des catalyseurs à base de clusters Pt_n/TiO₂, ont été préparés à l'IRCELYON. La détermination de la teneur en platine ainsi que les analyses STEM y ont également été réalisées. Une fois prêts, les échantillons ont été envoyés à Barcelone où Lester Martínez, doctorant en 3^{ème} année sous la direction de Jordi Llorca, les a ensuite testés en déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase gaz. J'ai également participé à ces tests photocatalytiques lors d'un séjour d'une semaine à Barcelone. En parallèle, l'IRCELYON disposant d'équipements et de solides connaissances en photocatalyse, certains des catalyseurs préparés y ont également été testés en déshydrogénation de l'éthanol, mais cette fois en phase liquide. Bien que les deux expériences (phase gaz et phase liquide) soient difficilement comparables en termes quantitatifs, notre objectif était de mettre en évidence d'éventuelles tendances communes.

Ce chapitre V regroupe les premiers résultats obtenus au cours de ce projet. Au moment de la rédaction de ces lignes, la caractérisation des catalyseurs, pré- et post-réaction, repose essentiellement sur l'analyse STEM. Afin d'affiner l'interprétation des résultats, des expériences de suivi par XAS *operando* des catalyseurs et de leur évolution au cours de la réaction photocatalytique en phase gazeuse ont été réalisées fin septembre 2018. Ces résultats, en cours de traitement, ne seront pas présentés dans ce chapitre.

2. Préparation et caractérisation structurale des catalyseurs

La préparation des catalyseurs Pt/TiO₂ a été calquée sur celle des catalyseurs Pt/ γ -Al₂O₃. Les résultats présentés au Chapitre III ayant orienté le choix de la méthode de préparation vers l'imprégnation à humidité naissante (IWI) à partir du précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, ce sont cette technique et ce précurseur qui ont été sélectionnés pour la préparation des SACs Pt₁/TiO₂. Afin d'étudier l'influence de la morphologie de TiO₂, aussi bien sur la dispersion du platine que sur ses performances catalytiques, plusieurs supports ont été synthétisés par l'équipe de Barcelone avant d'être imprégnés à Lyon : des nanotubes (-NT), nanofils (-NF) et « nanoceintures » (-NC). La composition de ces supports est connue (Tableau 24). Ces supports à morphologie contrôlée ont été comparés à deux types de TiO₂ commercial de référence : P90 (référence interne au laboratoire de Barcelone) et P25 (référence internationale dans le monde de la photocatalyse), tous deux commercialisés par Evonik.

Dans ce projet, l'utilisation de différentes morphologies (section II.2.1) vient de la volonté de simplifier le système et de façonner des supports où les points forts de supports plus communément employés seraient combinés : (i) réduction de la taille des nanoparticules pour l'augmentation du nombre de sites actifs, (ii) faces plus actives dans le processus photocatalytique privilégiées, (iii) diminution de la recombinaison électron-trou, (iv) augmentation du transfert de charge au sein du matériau, etc.^{299,300}

Tableau 24. Phases de TiO₂ présentes dans les supports à morphologies contrôlées et de référence.

Morphologie de TiO ₂	Phases	Surface spécifique
Nanotubes	Anatase	274 m ² /g
Nanofils	Anatase	250 m ² /g
Nanoceintures	Anatase (9 %) / B (91 %)	35 m ² /g
P25	Anatase (80 %) / Rutile (20 %)	50 m ² /g
P90	Anatase (92 %) / Rutile (8 %)	114 m ² /g

2.1. Imprégnation du platine sur TiO₂

La préparation par IWI des catalyseurs s'effectue, comme pour Pt/ γ -Al₂O₃, en trois étapes : imprégnation du précurseur, séchage et traitement thermique (sections II.2.2.2 et II.2.3). Rappelons que le traitement thermique a pour fonction de décomposer le précurseur et d'obtenir, selon sa nature

(oxydant ou réducteur), sa température et la charge métallique du catalyseur, le platine sous la forme d'atomes isolés, de clusters ou de nanoparticules. Il a été vu section III.2.1.1 que, dans le cas du système Pt/ γ -Al₂O₃, une calcination sous air à 300 °C (C300) conduisait à la formation d'atomes isolés pour des charges faibles (< 0,3 %m) ou d'un mélange d'atomes et de petits clusters pour des charges plus élevées (entre 0,3 et 1,0 %m). Il a également été montré qu'une réduction sous H₂ à 300 °C (R300) provoquait l'agrégation du platine sous la forme de clusters (mobiles à basse température) d'environ 1 nm.

Nous allons voir dans ce chapitre que, selon le traitement thermique appliqué, le comportement du système Pt/TiO₂ ressemble à celui du système Pt/ γ -Al₂O₃.

Dans un premier temps, une analyse ATG-ATG-SM a été réalisée afin de déterminer si 300 °C était une température suffisante pour dégrader le précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Le support TiO₂-P90 seul a été analysé sous air (Figure 105a) et sous hydrogène (Figure 105b). Dans les deux cas, seul un dégagement d'eau ($m/z = 18$) est visible en-deçà de 100 °C. Les catalyseurs dits « frais », chargés à 0,8 %m Pt, ont également été décomposés sous air (Figure 105c) et sous hydrogène (Figure 105d). Les dérives de perte de masse et de flux de chaleur visibles pour des températures > 300 °C sont des artefacts. Le mélange en sortie du four ATG a été analysé par spectrométrie de masse. Aucune des masses caractéristiques de la décomposition du précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (NH₃⁺ (17), NO⁺ (30), N₂O⁺ (44), NO₂⁺ (46)) n'a pu être détectée. Cependant, avec si peu de signal en SM le résultat n'est pas convaincant. Seul le signal $m/z = 18$ permet de faire état d'un dégagement d'eau. Cependant, les courbes de perte de masse et de flux de chaleur permettent de dire que, sous H₂, le processus de décomposition semble rapide et exothermique tandis qu'il semble plus progressif sous O₂. Dans les deux cas, le produit majoritaire est l'eau et les principaux événements ont lieu à des températures inférieures ou égales à 300 °C.

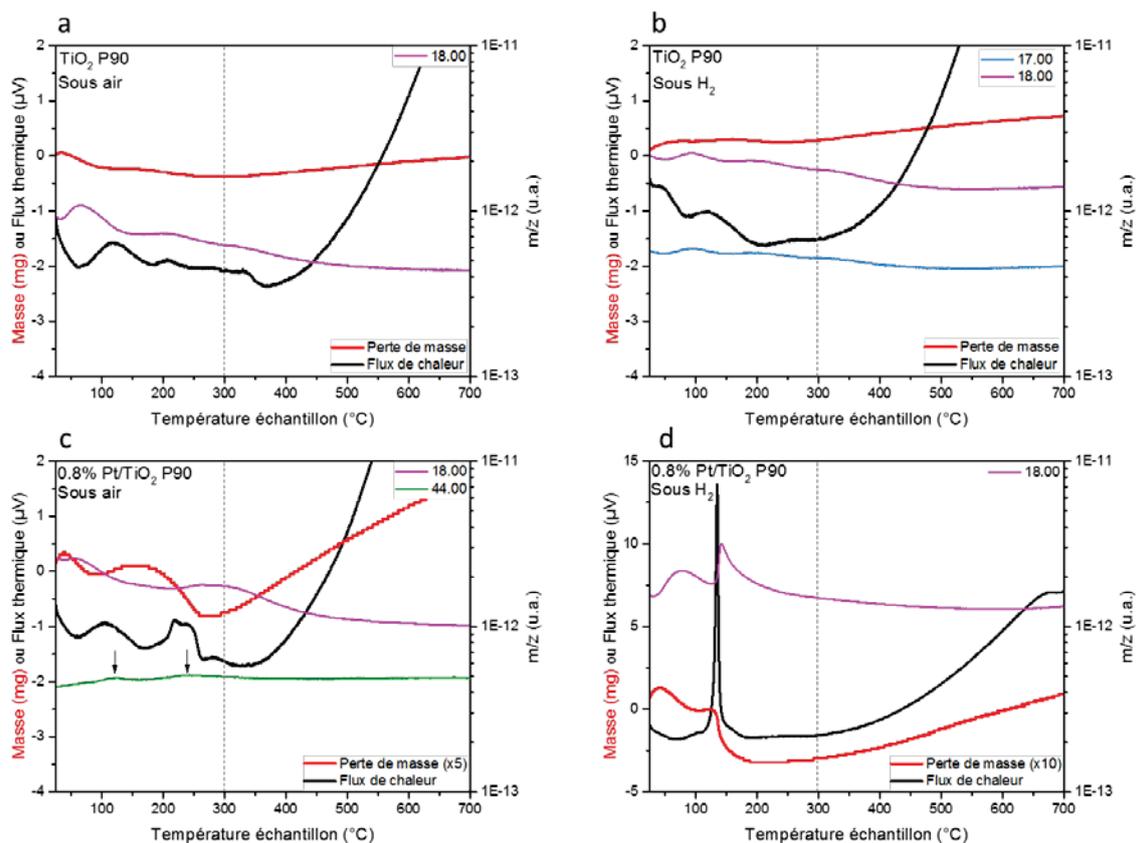


Figure 105. Analyse thermique ATG-ATD-SM du support TiO₂-P90 (a, b) et du catalyseur frais Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/TiO₂-P90 chargé à 0,8 %m en platine (c, d) sous flux d'air (a, c) et d'H₂ (b, d).

Tous les catalyseurs préparés ont été analysés par ICP-OES afin de connaître leur charge réelle en platine (Tableau 25). Certains catalyseurs ont été préparés plusieurs fois (lots #1, #2, etc.).

Tableau 25. Comparaison de la charge visée et de la charge réelle mesurée par ICP-OES pour les catalyseurs Pt/TiO₂.

Catalyseurs Pt/TiO ₂									
Charge visée (%m)	Support TiO ₂	Charge réelle (%m)							
		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
0,10	P90	0,04	0,07						
0,20	P25	0,08	0,13						
	P90	0,14	0,13	0,11	0,13	0,12	0,18	0,18	0,15
	Nanofils	0,21	0,18	0,24					
	Nanotubes	0,28	0,19						
	Nanoceintures	0,14							
0,30	P90	0,27							
1,0	P90	0,58	0,76-0,83	0,75	1,01	0,72	0,91	0,82	0,86

Il ressort du Tableau 25 que la charge réelle est parfois éloignée de la charge visée. Il n'est pas rare, quelle que soit la charge initialement prévue, que la charge réelle n'atteigne que 70 % de la charge visée. Quelques échantillons présentent également des charges supérieures aux valeurs visées (0,24 et 0,28 %m au lieu de 0,20 %m). Ces différences entre « charge visée » et « charge réelle » peuvent être dues à la faible masse de support imprégnée lors de la préparation. En effet, les échantillons TiO₂ à morphologie contrôlée ont été synthétisés en petite quantité, nous obligeant à réaliser une imprégnation sur 50 ou 100 mg. La masse de précurseur à peser devient alors trop faible et l'utilisation de faibles volumes d'une solution mère diluée devient nécessaire. Dans ces conditions, l'accumulation d'imprécisions et de pertes (sur les parois du pilulier, sur le verre de montre au moment du séchage) pourrait être à l'origine de cet écart entre charge visée et charge réelle.

Sur les catalyseurs à base de TiO₂-P90, la statistique donne, pour une charge visée de 0,20 %m, une charge réelle de $0,14 \pm 0,03$ %m (soit 70 %). Pour une charge visée de 1,00 %m, la charge réelle est de $0,81 \pm 0,13$ %m (soit 81 %).

2.2. Influence du traitement thermique sur la dispersion du platine

Comme pour le système Pt/ γ -Al₂O₃, différents traitements thermiques (variation de nature du gaz et de température) ont été testés sur les catalyseurs Pt/TiO₂ et leur influence sur la dispersion du platine a été étudiée par STEM.

Dans un premier temps, il ressort de ces analyses STEM qu'une calcination est nécessaire pour obtenir des atomes isolés. Cependant, à la différence du système Pt/ γ -Al₂O₃, dans le cas du système Pt/TiO₂ il est plus difficile d'obtenir une dispersion purement atomique, même à faible charge (Figure 106). Cela peut résulter d'une plus faible surface spécifique des différents supports TiO₂ (50 et 114 m²/g pour P25 et P90, respectivement) par rapport à l'alumine (157 m²/g) et/ou être lié à la méthode d'imprégnation utilisée (IWI), moins bien adaptée aux catalyseurs Pt/TiO₂. Toutefois, les catalyseurs calcinés chargés à 0,2 %m de platine supporté sur les nanotubes, nanoceintures, nanofils et P90, ne présentent pas assez de clusters pour pouvoir tracer un histogramme de taille.

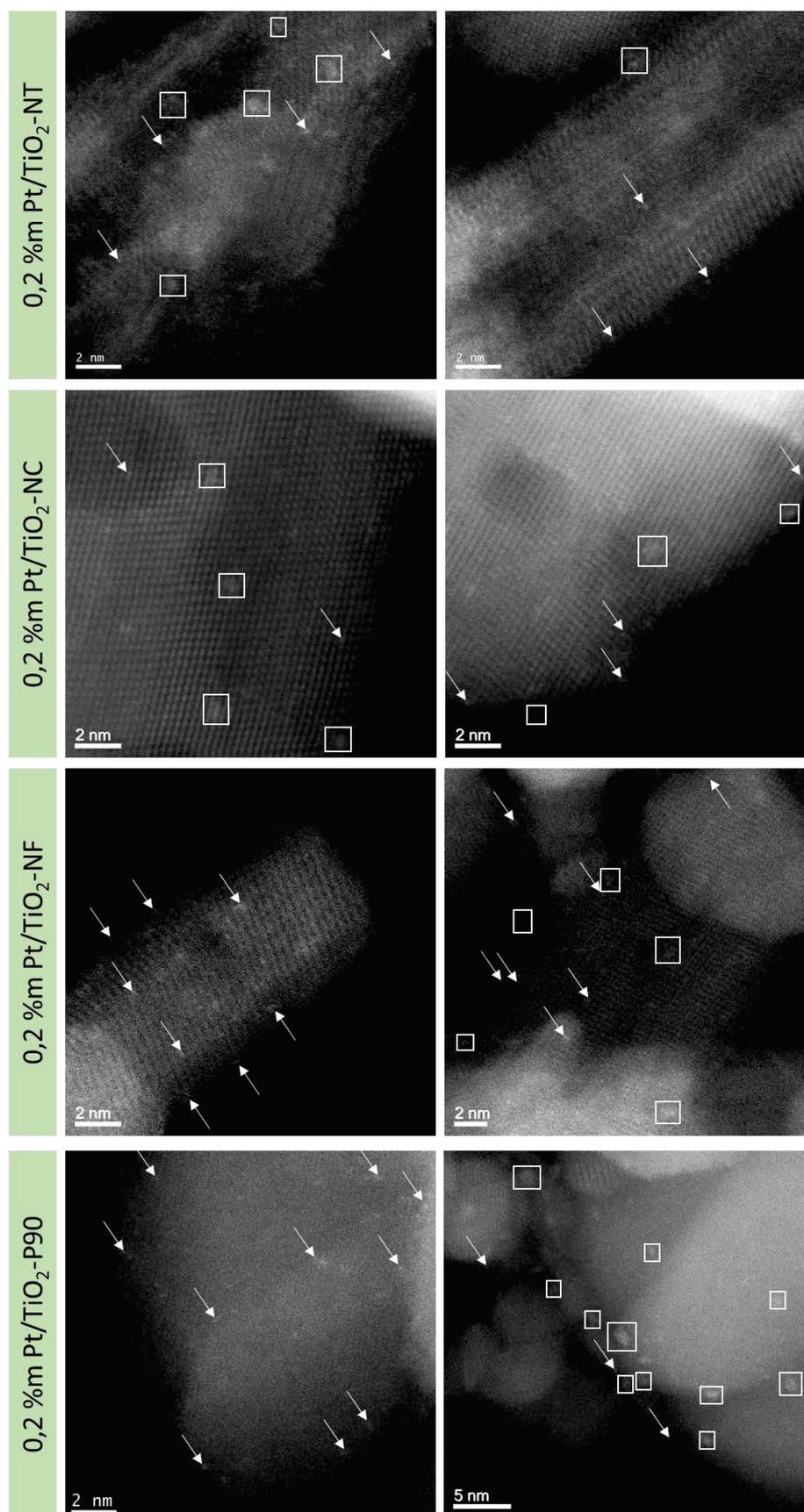


Figure 106. Images STEM de catalyseurs 0,2 %m Pt/TiO₂-NT (nanotubes), 0,2 %m Pt/TiO₂-NC (nanocentures), 0,2 %m Pt/TiO₂-NF (nanofils) et 0,2 %m Pt/TiO₂-P90 calcinés à 300 °C sous air. Les flèches et les rectangles signalent la présence d'atomes isolés et de clusters, respectivement.

En revanche, le platine supporté sur TiO₂-P25 est moins bien dispersé et les atomes isolés sont mêlés à une proportion assez importante de clusters (d'environ 1 nm de taille moyenne) et de multimères (Figure 107). La comparaison avec TiO₂-P90 montre que la cause la plus probable de cette perte de dispersion est la diminution de la surface spécifique (114 contre 50 m²/g).

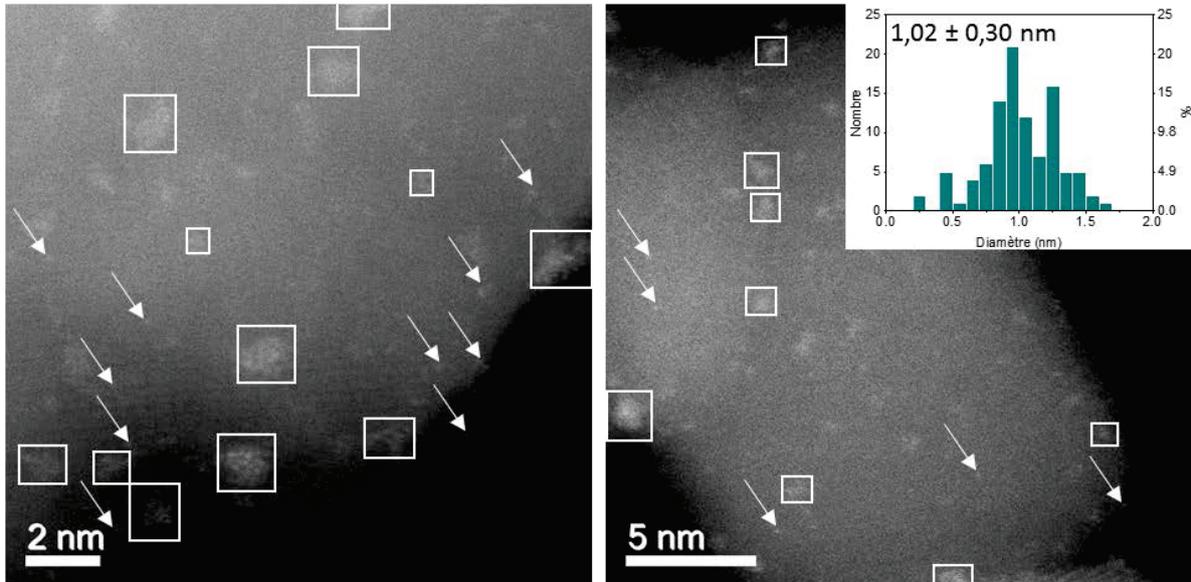


Figure 107. Images STEM et histogramme de taille (réalisé à partir de 102 mesures) du catalyseur 0,2 %m Pt/TiO₂-P25 calciné à 300 °C sous air.

D'autre part, quels que soient le support et la charge utilisés, un traitement réducteur sous hydrogène (sans calcination préalable) conduit à la formation de clusters, voire de nanoparticules. Les histogrammes de taille de la Figure 108 montrent que les catalyseurs chargés à 0,2 %m de platine supporté sur les nanofils, nanotubes, nanocéintures et P25 ont une taille moyenne inférieure à 2 nm. Cependant, sur tous les supports, la présence d'une petite fraction de nanoparticules (> 2 nm) indique un phénomène d'agrégation plus conséquent que pour les systèmes Pt/γ-Al₂O₃ (Section III.2.2.2).

Le catalyseur 0,2 %m Pt/TiO₂-P90 a été réduit à 200, 300 et 400 °C afin de déterminer si la température de réduction avait une influence sur la dispersion du platine (Figure 109). Les histogrammes de taille étant semblables, la température (jusqu'à 400 °C) ne semble pas avoir un impact important sur la taille des clusters. Cela suggère une stabilité thermique des clusters formés.

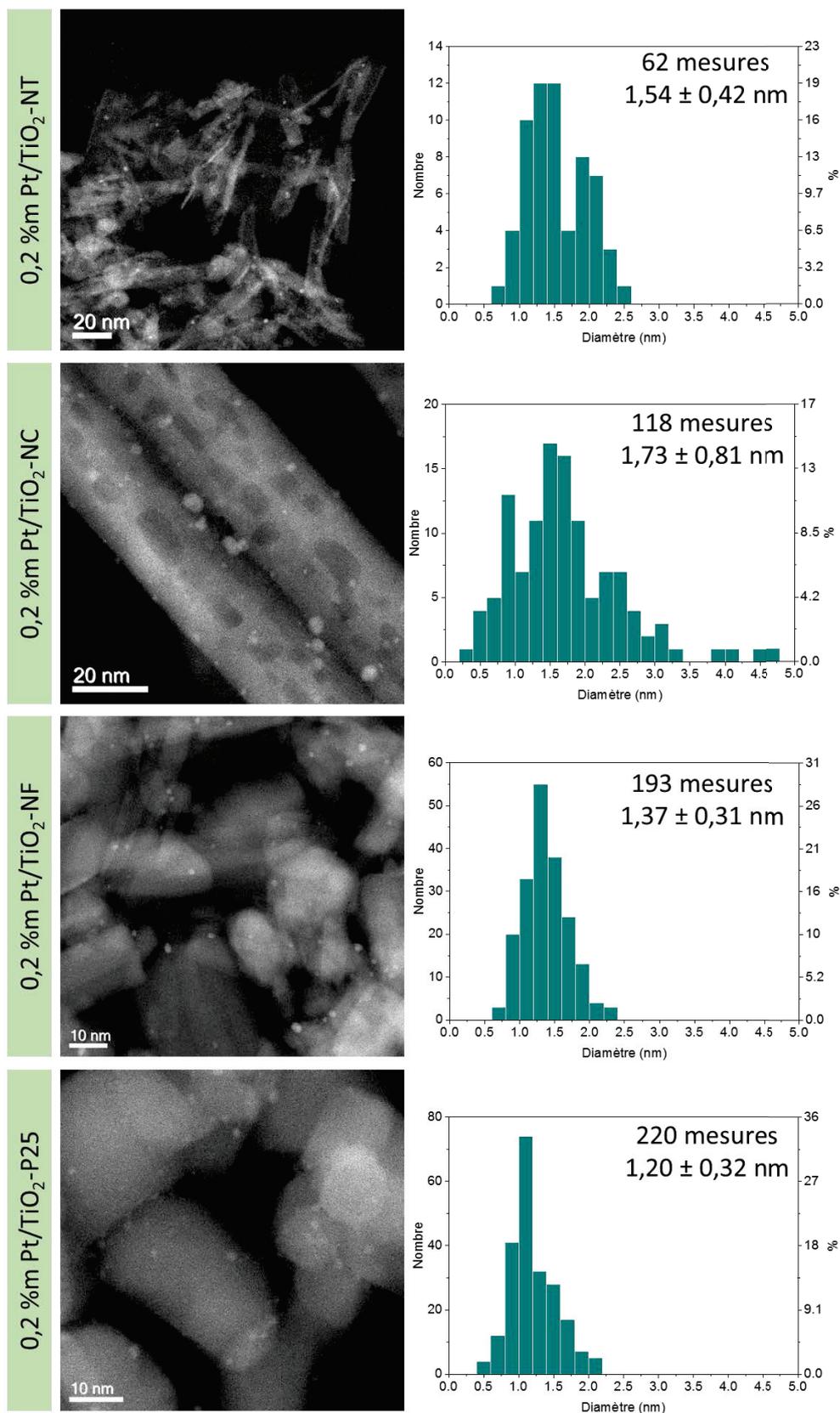


Figure 108. Images STEM et histogrammes de taille des catalyseurs 0,2 %m Pt/TiO₂-NT (nanotubes), 0,2 %m Pt/TiO₂-NC (nanocintures), 0,2 %m Pt/TiO₂-NF (nanofils) et 0,2 %m Pt/TiO₂-P25 réduits sous H₂ à 300 °C.

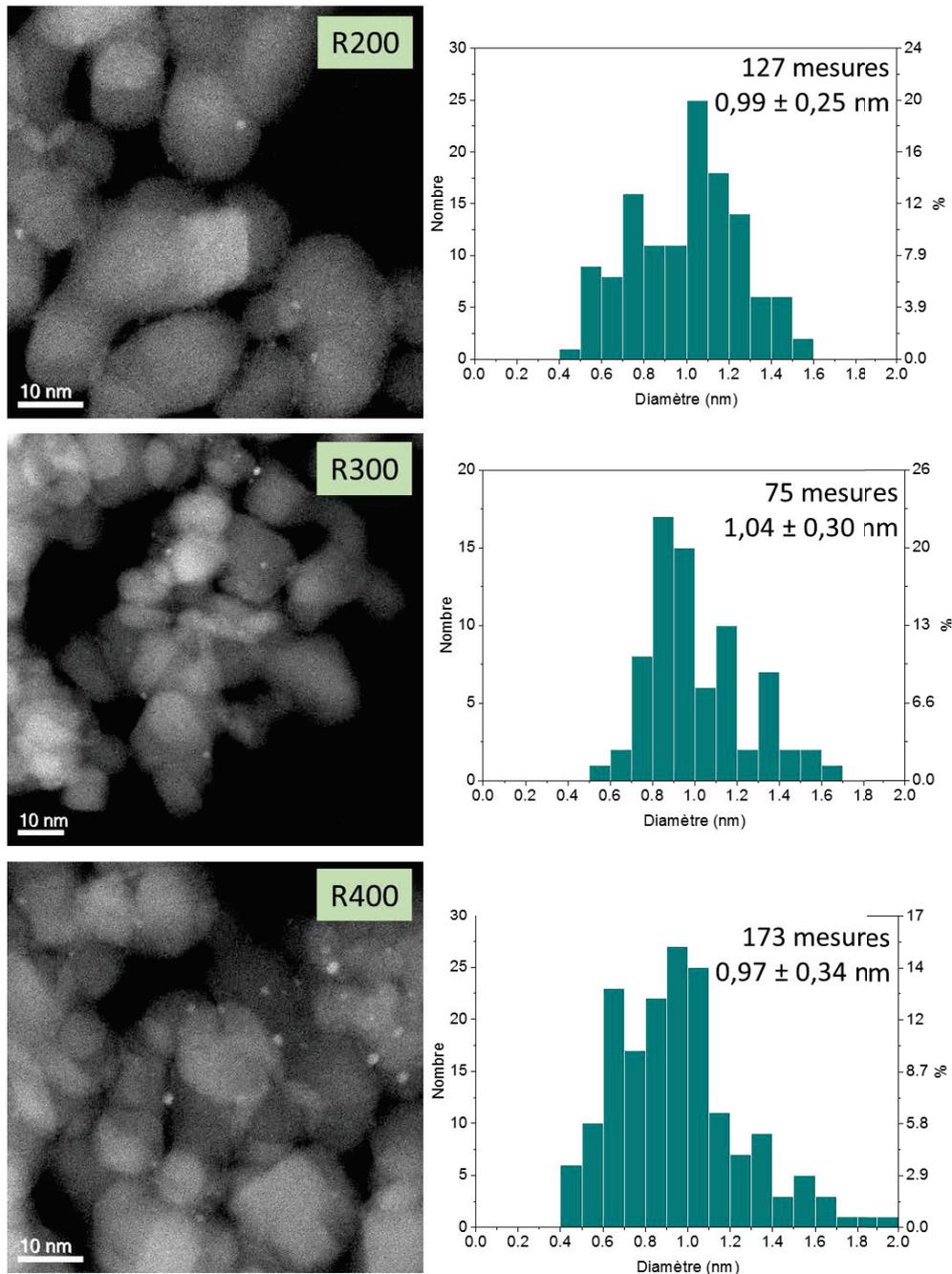


Figure 109. Images STEM et histogrammes de taille du catalyseur 0,2 %m Pt/TiO₂-P90 réduit à 200 °C, 300 °C et 400 °C.

Le catalyseur Pt/TiO₂-P90 a également été préparé avec une charge en platine cinq fois plus importante (1,0 %m). L'analyse STEM du catalyseur 1,0 %m Pt/TiO₂-P90 calciné à 300 °C montre la présence d'atomes isolés, de multimères et de clusters (Figure 110a-c). L'augmentation de la charge conduit, sans surprise, à la présence d'une plus grande fraction de petits clusters. La réduction du catalyseur à 450 et 600 °C montre qu'à cette charge en platine et dans ce domaine de températures, la température de réduction a une influence sur la dispersion. Plus la température est élevée, plus le phénomène d'agrégation est important, avec une taille moyenne variant de 1,3 nm à 450 °C à 1,6 nm à 600 °C (Figure 110). Notons que la différence de taille de particule entre les catalyseurs 0,2 %m

Pt/TiO₂-P90 R200-R400 (environ 1 nm) et 1,0 %m Pt/TiO₂-P90 R450-R600 (1,3-1,6 nm) résulte de la combinaison de l'effet de la température et de la charge en platine.

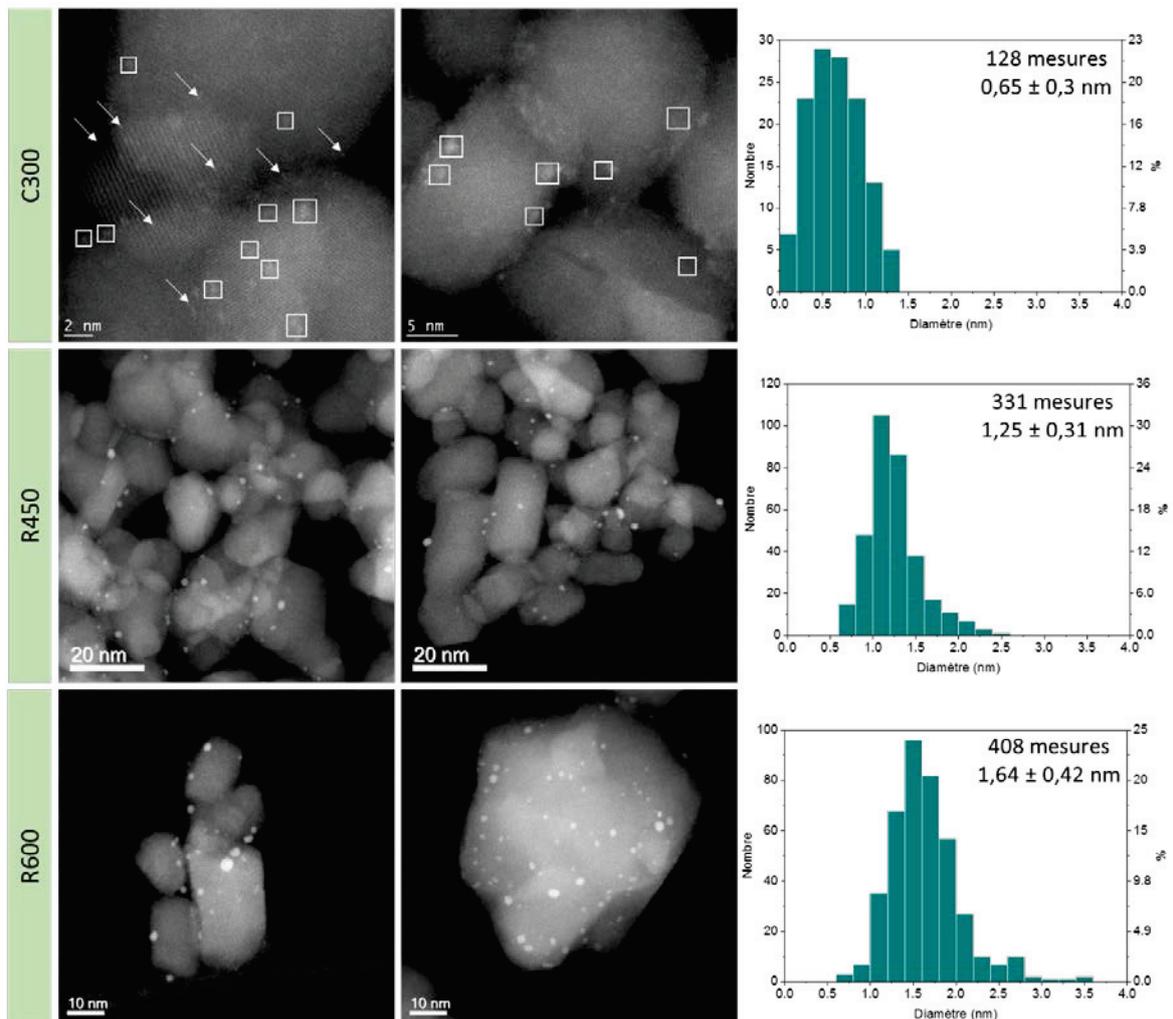


Figure 110. Images STEM et histogrammes de taille du catalyseur 1 %m Pt/TiO₂-P90 calciné sous air à 300 °C, réduit sous H₂ à 450 °C et réduit sous H₂ à 600 °C. Les flèches et les rectangles indiquent les atomes isolés et les clusters, respectivement. Les clusters et nanoparticules présents sur les catalyseurs R450 et R600 ne sont pas indiqués car bien visibles.

Enfin, le comportement face aux différents traitements thermiques des catalyseurs Pt/TiO₂ est assez semblable à celui des catalyseurs Pt/γ-Al₂O₃ étudiés précédemment. L'analyse STEM a montré que la calcination était une étape nécessaire pour former des atomes isolés. Cependant, même à faible charge, la présence de multimères et clusters a été mise en évidence sur tous les catalyseurs Pt/TiO₂ C300. Un traitement réducteur entre 200 et 400 °C conduit à l'agrégation des atomes en clusters d'environ 1 nm. Enfin, l'augmentation de la température de réduction à 600 °C conduit à la formation de clusters légèrement plus gros. À noter également qu'une fraction de nanoparticules (> 2 nm) ont été observées sur tous les catalyseurs, chargés à 0,2 ou 1 %m, après réduction, indiquant un phénomène d'agrégation légèrement plus important que dans le cas des catalyseurs Pt/γ-Al₂O₃.

Tous ces catalyseurs Pt/TiO₂ ont été comparés, pour la photocatalyse, à une référence 0,5 %m Pt/TiO₂-P25 (2,83 ± 0,85 nm) préparée par photodépôt de H₂PtCl₆ (Figure 111). Certaines particules présentent une forme caractéristique allongée. Les dispersions et tailles moyennes de particule des catalyseurs présentés sont résumées dans le Tableau 26.

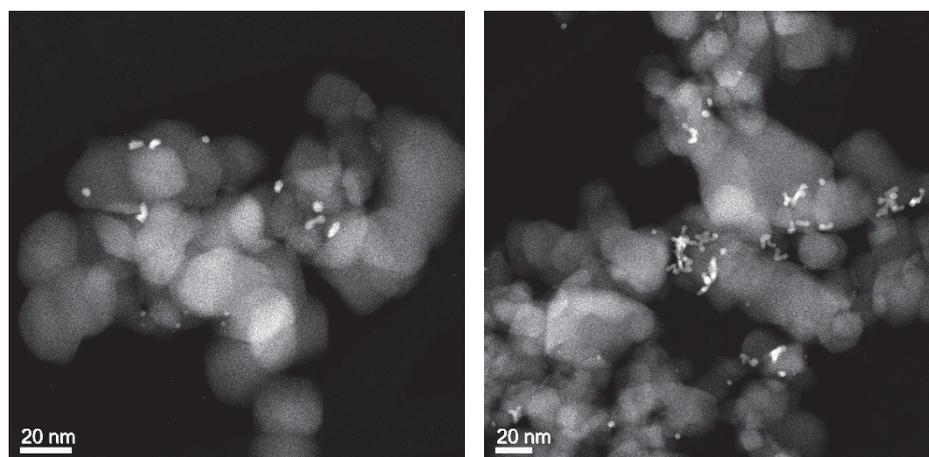


Figure 111. Images STEM représentatives du catalyseur de référence 0,5 %m Pt/TiO₂-P25 préparé par photodépôt de H₂PtCl₆.

Tableau 26. Récapitulatif des populations présentes et de la taille moyenne des particules pour tous les catalyseurs Pt/TiO₂ en fonction de leur traitement thermique. Le terme « multimères » regroupe les clusters de quelques atomes, donc de très petite taille (> 0,3 nm mais < 0,6-0,7 nm environ). NPs signifie « nanoparticules ».

Catalyseur	Traitement thermique	Population principale	Population secondaire	Taille moyenne des particules (nm)
0,2 Pt/nanotubes	C300	Atomes isolés	Multimères et clusters	-
	R300	Clusters	Multimères et NPs	1,54 ± 0,42
0,2 Pt/nanoceintures	C300	Atomes isolés	Multimères et clusters	-
	R300	Clusters	Multimères et NPs	1,73 ± 0,81
0,2 Pt/nanofils	C300	Atomes isolés	Multimères	-
	R300	Clusters	Multimères et NPs	1,37 ± 0,31
0,2 Pt/P25	C300	Clusters	Atomes isolés et multimères	1,02 ± 0,3
	R300	Clusters	Multimères et NPs	1,20 ± 0,32
0,2 Pt/P90	C300	Atomes isolés	Multimères et clusters	-
	R200	Clusters	Multimères et NPs	0,99 ± 0,25
	R300	Clusters	Multimères et NPs	1,04 ± 0,30
	R400	Clusters	Multimères et NPs	0,97 ± 0,34
1,0 Pt/P90	C300	Multimères	Atomes isolés et clusters	0,65 ± 0,30
	R450	Clusters	NPs	1,25 ± 0,31
	R600	Clusters	NPs	1,64 ± 0,42
0,5 Pt/P25 (réf.)	Photodépôt	NPs	-	2,83 ± 0,85

3. Photogénération d'hydrogène

Le terme « photogénération » désigne ici la production d'hydrogène activée au moyen d'une source de lumière. Il s'agit plus précisément ici d'une déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en hydrogène et acétaldéhyde. Cette réaction a été réalisée en phase gaz et en phase liquide au moyen des catalyseurs Pt/TiO₂ présentés au début de ce chapitre.

Quelle que soit le milieu dans lequel a lieu la réaction (liquide ou gazeux), la vitesse de production de H₂ est proportionnelle au flux de photons incidents.³⁰¹ Ainsi, pour pouvoir comparer les résultats photocatalytiques de différents échantillons, nous avons normalisé les vitesses de production de H₂ par le flux de photons incidents, pour obtenir le rendement photonique.

3.1. Déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz

3.1.1. Détermination des conditions de la réaction

La mise en œuvre de la déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz implique l'utilisation de masses de catalyseurs très faibles, à hauteur de quelques milligrammes. Avant de tester les catalyseurs, deux paramètres inhérents à la réaction et au système catalytique utilisé doivent être déterminés : la masse de catalyseur et la proportion eau/éthanol.³⁰¹ Les autres paramètres expérimentaux sont supposés constants : température, flux de photons, longueur d'onde de la lampe. La détermination de ces deux paramètres a été réalisée à partir du catalyseur 0,14 %m Pt/TiO₂-P90 R300. Ce catalyseur a été choisi selon plusieurs critères : il s'agit d'un catalyseur (i) stable, qui ne risque donc pas d'évoluer au cours des expériences ; (ii) avec une charge proche de celles considérées ensuite ; (iii) avec un support supposé être lui-même actif en photocatalyse.

Pour déterminer la masse de catalyseur optimale à déposer sur la membrane (permettant de supporter le catalyseur, section II.4.2.2), sept masses ont été testées, de 0,5 à 3,9 mg. Pour chaque masse, la quantité d'hydrogène après 1 h de réaction est reportée sur le graphe de la Figure 112a. Il apparaît que la production d'hydrogène se stabilise à partir de 3 mg de catalyseur, le « réactif » limitant devenant donc le flux de photons. Puisqu'il n'existe aucun intérêt à utiliser un excès de catalyseur, la masse idéale se situe au début du plateau, c'est-à-dire aux alentours de 2 mg.

Le second paramètre est la proportion éthanol/eau dans le mélange. L'absence de compétition d'adsorption supposée entre ces deux composés permet de ne pas avoir de sites actifs bloqués préférentiellement par l'une des deux molécules. Ce paramètre est important car, si le milieu ne contient pas assez d'éthanol, les sites ne sont pas tous recouverts et le facteur limitant devient alors la quantité de molécules d'éthanol disponibles pour être oxydées. Pour déterminer ce paramètre, le catalyseur 0,14 %m Pt/TiO₂-P90 R300 a été testé dans cinq mélanges composés de différentes proportions d'éthanol : 0, 10, 50, 75 et 100 %mol. La production d'hydrogène a été mesurée à t = 50 min. Le graphe Figure 112b montre qu'entre 10 et 100 % d'éthanol dans le milieu, la quantité d'hydrogène produit reste inchangée. Le rapport molaire éthanol/eau a donc été fixé à 10/90 de manière à ne pas charger inutilement la solution en solvant organique.

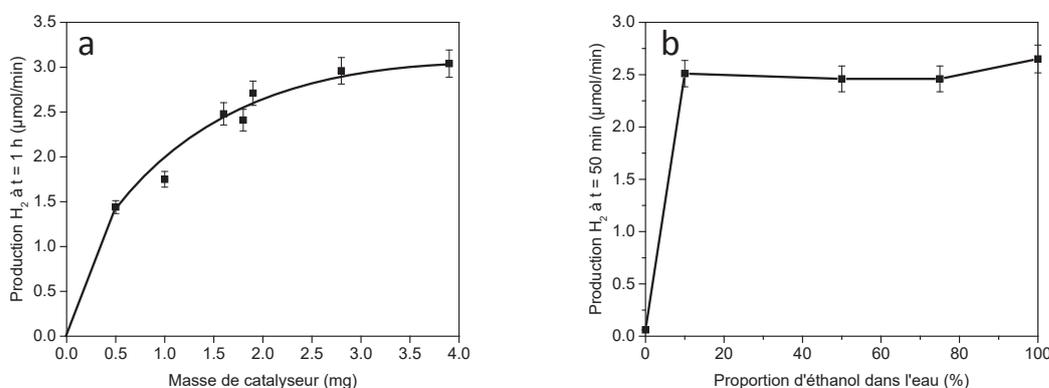


Figure 112. Détermination de (a) la masse de catalyseur et (b) de la proportion d'éthanol adaptées à l'étude des catalyseurs en déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz sur le catalyseur 0,14 %m Pt/TiO₂ P90 R300.

Un autre paramètre, cette fois lié au catalyseur, a également été rapidement étudié sur la déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz. L'impact de la charge en co-catalyseur, c'est-à-dire en platine dans notre cas, sur la production d'hydrogène. Pour une masse de catalyseur Pt/TiO₂-P90 calciné à 300 °C égale à 1,8 mg, la production d'hydrogène moyennée sur la période de 0,3 à 0,9 h de test est de $90 \pm 9 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ pour une charge en platine de 0,2 %m et de $84 \pm 8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ pour 1,0 %m. Ces valeurs très proches de production de H₂ indiquent que, pour le catalyseur Pt/TiO₂-P90 C300, la charge en platine ne présente pas un impact significatif sur la réactivité. Par extrapolation, quelle que soit la charge en platine, les catalyseurs Pt/TiO₂ peuvent être comparés.

3.1.2. Influence de la morphologie de TiO₂ sur les propriétés photocatalytiques

En photocatalyse, la taille et la forme des nanoparticules de TiO₂ contrôlent la nature et le nombre de sites actifs, et donc les performances catalytiques (section I.5). Les différentes phases présentes et leurs proportions jouent également un rôle. De plus, la taille et la forme des particules de platine, et l'état d'oxydation du platine, peuvent aussi influencer les propriétés catalytiques. Pour des clusters de petites tailles, voire des atomes isolés, l'effet quantique de taille (apparition de niveaux d'énergie discrets limitant le déplacement des électrons et des trous) aussi bien pour TiO₂ que pour Pt est non négligeable. Cela influence la position des niveaux énergétiques dans l'architecture Pt/TiO₂ et favorise ou non le transfert des électrons du TiO₂ au platine. L'effet quantique apparaît vers 200 nm dans les semi-conducteurs et autour de 1 nm dans les métaux.³⁰²

Pour chaque test, la masse de catalyseur est d'environ 1,8 mg. Les catalyseurs comparés ont tous une charge d'environ 0,2 %m de platine, sauf le catalyseur 1 %m sur TiO₂-P90 et le catalyseur de référence préparé par photodépôt, chargé à 0,5 %m. Ils restent cependant comparables puisqu'il a été déterminé ci-dessus que l'impact de la charge sur la production d'hydrogène en phase gaz était négligeable.

L'incertitude expérimentale sur les mesures a été déterminée à partir du catalyseur 0,14 Pt/TiO₂-P90 R300 testé quatre fois dans les mêmes conditions opératoires (Tableau 27). Les erreurs sont comprises entre 7,7 et 9,2 %, que nous avons arrondi à 10%.

Tableau 27. Calcul de l'incertitude expérimentale (« erreur ») sur la vitesse de déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Vitesse de production moyenne de H ₂ ($\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)	94,4	84,2	85,1	100,4
Ecart-type de la série	7,8			
Erreur	8,2 %	9,2 %	9,1 %	7,7 %

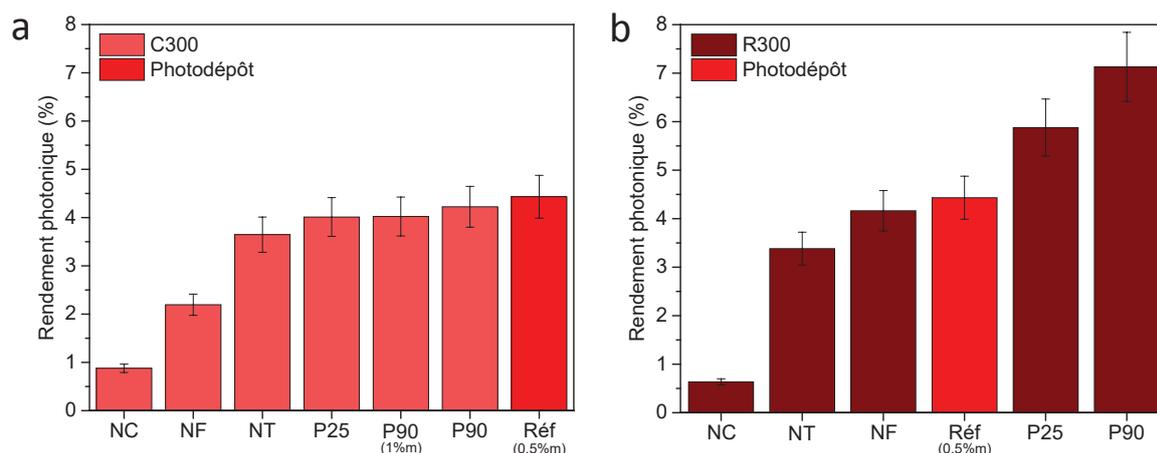


Figure 113. Influence de la morphologie du TiO₂ sur le rendement photonique pour les catalyseurs 0,2 %m Pt/TiO₂ avec TiO₂-NC (nanocintures), nanofils (NF), TiO₂-NT (nanotubes), TiO₂-P25 et TiO₂-P90, (a) calcinés à 300 °C ou (b) réduits à 300 °C. Le flux de photons est de 2125 μmol.h⁻¹. Pour comparaison, les performances du catalyseur 0,5 %m Pt/TiO₂-P25 préparé par photodépôt de H₂PtCl₆ sont également indiquées.

Dans la déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol, la production d'hydrogène est accompagnée d'une production d'acétaldéhyde (1 pour 1). Bien qu'aucune étude n'ait encore été réalisée dans le cadre de ce projet, l'acétaldéhyde, ou d'autres produits intermédiaires non-identifiés, pourrait s'adsorber sur le photocatalyseur et limiter son activité.

La Figure 113 permet de comparer les performances des différents catalyseurs Pt/TiO₂. Premièrement, la comparaison des échantillons calcinés (a) montre que les catalyseurs à base de supports commerciaux P25 et P90, largement utilisés en photocatalyse, sont aussi actifs que le 0,5 %m Pt/TiO₂-P25 de référence et plus actifs que les catalyseurs supportés sur nanotubes, nanofils et nanocintures de TiO₂. Deux catalyseurs calcinés se distinguent par leur faible activité : 0,2 %m Pt/TiO₂-NC C300 et, dans une moindre mesure, 0,2 %m Pt/TiO₂-NF C300.

Il faut noter que pour ces catalyseurs initialement composés principalement d'atomes isolés, la comparaison de leurs performances photocatalytiques en fonction de leur dispersion initiale peut être trompeuse. En effet, le platine est instable comme le montre la Figure 114, où le platine dans 0,2 %m Pt/TiO₂-NF C300, initialement sous la forme d'atomes et de petits clusters, s'est agrégé au cours de la réaction jusqu'à former de grosses nanoparticules (2,8 nm). Ce phénomène d'agrégation, également observée sur le catalyseur 0,2 %m Pt/TiO₂-P25 C300 (Figure 115), est certainement présent sur tous les catalyseurs et montre qu'on ne compare pas des SACs à proprement parler, mais des catalyseurs prétraités par calcination ou réduction, avec une dispersion initiale et un état d'oxydation déterminés.

Nous ne disposons pas des images STEM post-réaction pour tous les catalyseurs. Cependant, celles des catalyseurs 0,2 %m Pt/TiO₂-NF C300 (Figure 114) et 0,2 %m Pt/TiO₂-P25 C300 (Figure 115) montrent que l'agrégation du platine est, pour une raison inconnue, beaucoup plus importante pour le catalyseur à base de nanofils (initialement composés d'atomes isolés et multimères), ce qui pourrait expliquer leur faible activité. En STEM, la présence d'atomes isolés sur les catalyseurs C300 après réaction n'a pas été prise en compte dans les distributions de taille à cause du faible contraste. D'autres facteurs, tels que la nature et la morphologie du support pourraient également en être la cause. Notamment dans le cas du catalyseur à base de TiO₂-NC, composé d'un mélange des phases anatase (9 %) et B (91 %). La présence de la phase B, intrinsèquement moins active en photocatalyse que la phase anatase, pourrait également expliquer le rendement photonique faible sur 0,2 %m Pt/TiO₂-NC.

Tableau 28. Récapitulatif des tailles moyennes des particules présentes sur les catalyseurs étudiés avant et après déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz.

Catalyseur	Traitement thermique	Taille moyenne des particules avant réaction (nm)	Taille moyenne des particules après réaction (nm)
0,2 Pt/TiO ₂ -NT	C300	Pas d'agrégat	Pas observé
	R300	1,54 ± 0,42	2,53 ± 0,76
0,2 Pt/TiO ₂ -NC	C300	Pas d'agrégat	Pas observé
	R300	1,73 ± 0,81	Pas observé
0,2 Pt/TiO ₂ -NF	C300	Pas d'agrégat	2,79 ± 0,95
	R300	1,37 ± 0,31	Pas observé
0,2 Pt/TiO ₂ -P25	C300	1,02 ± 0,3	1,67 ± 0,51
	R300	1,20 ± 0,32	1,49 ± 0,29
0,2 Pt/ TiO ₂ -P90	Frais	Pas observé	2,10 ± 0,42
	C300	Pas d'agrégat	Pas observé
	R200	0,99 ± 0,25	Pas observé
	R300	1,04 ± 0,30	1,32 ± 0,37
1,0 Pt/ TiO ₂ -P90	R400	0,97 ± 0,34	Pas observé
	Frais	Pas observé	1,36 ± 0,38
	C300	0,65 ± 0,30	2,34 ± 0,64
	R450	1,25 ± 0,31	Pas observé
0,5 Pt/ TiO ₂ -P25 (réf)	R600	1,64 ± 0,42	Pas observé
	Photodépôt	2,83 ± 0,85	3,10 ± 0,97

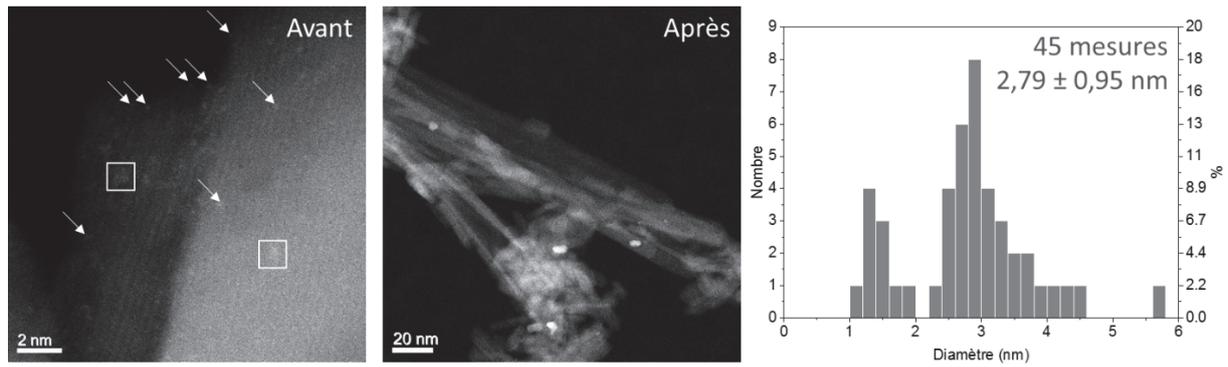


Figure 114. Images STEM avant et après la réaction de déshydrogénation de l'éthanol et histogramme de taille après réaction du catalyseur 0,2 %m Pt/TiO₂-NF C300.

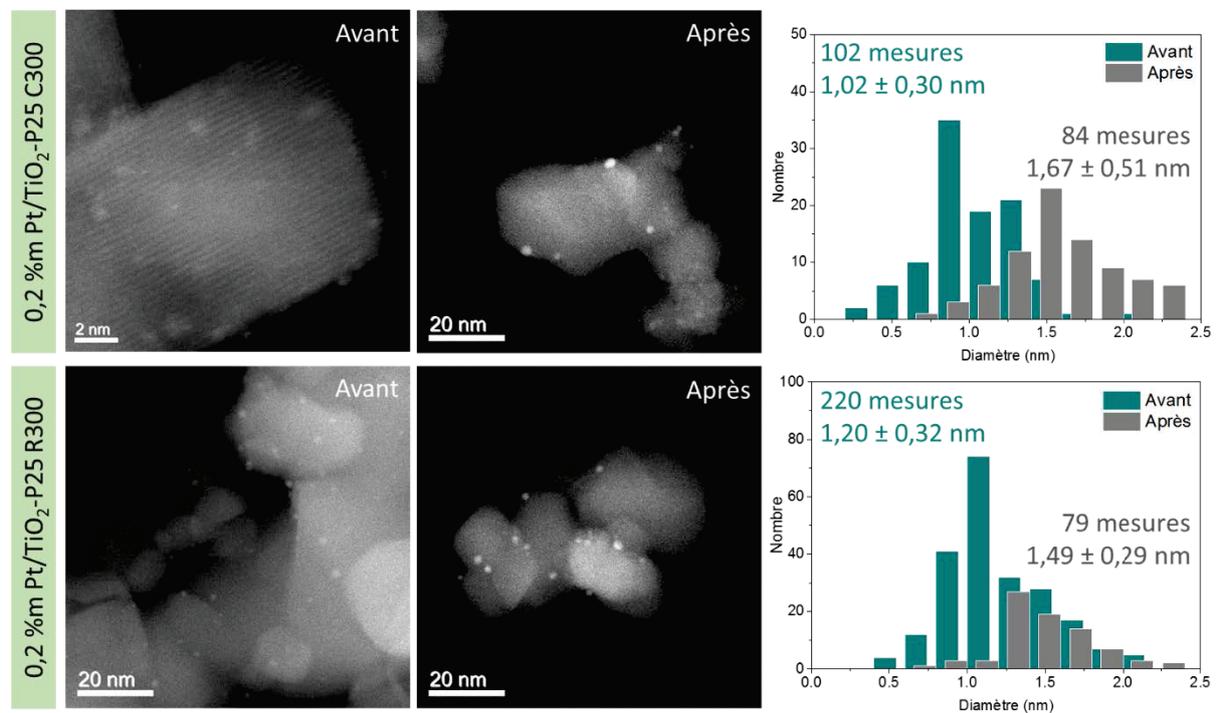


Figure 115. Images STEM et histogrammes de taille avant et après la réaction de déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz des catalyseurs 0,2 %m Pt/TiO₂-P25 C300 et 0,2 %m Pt/TiO₂-P25 R300.

D'autre part, la comparaison des différents catalyseurs Pt/TiO₂ réduits montre que les catalyseurs sur supports commerciaux P90 et P25 sont plus actifs que la référence 0,5 %m Pt/TiO₂-P25 et les catalyseurs à base de nanofils et nanotubes (Figure 113b). Comme dans le cas du traitement de calcination, 0.2 %m Pt/TiO₂-NC R300 est très peu actif. Dans ces systèmes pré-réduits, qui ont donc déjà été en contact avec de l'hydrogène et contiennent des entités stables (clusters), le phénomène d'agrégation au cours de la réaction, bien que présent, est moins important (Figure 115).

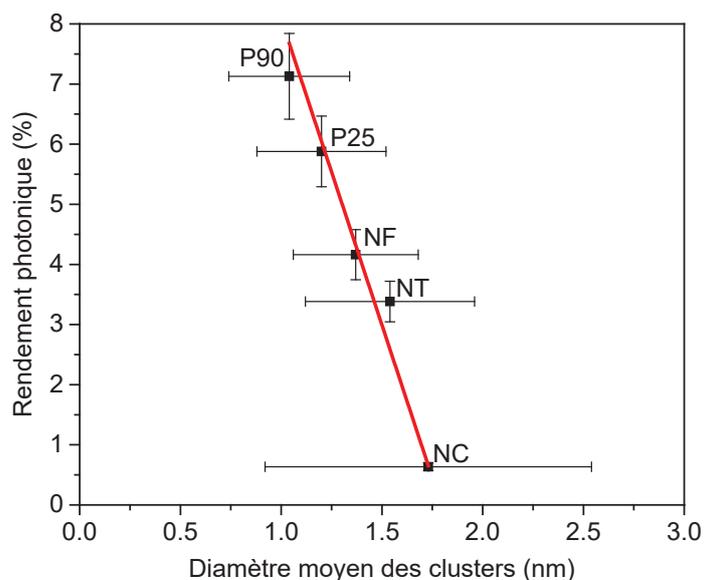


Figure 116. Rendement photonique pour les catalyseurs 0,2 %m Pt/TiO₂ P90, P25, nanofils (NF), nanotubes (NT) et nanoceintures (NC) réduits à 300 °C, en fonction de la taille moyenne des clusters. Droite tracée par ajustement linéaire.

La Figure 116 montre qu'il existe une corrélation inverse entre le diamètre moyen des clusters formés après réduction à 300 °C et les performances catalytiques. Le catalyseur 0,2 %m Pt/TiO₂ P90 est le plus performant, avec des clusters d'environ 1 nm de diamètre. L'effet de taille des clusters sur les performances photocatalytiques a déjà été observé.³⁰³

Schweinberger *et al.* étudient l'effet de taille des clusters de platine supportés sur des nanobâtonnets de CdS sur la production d'hydrogène. Il existe d'après eux une taille de cluster optimale pour le transfert électronique.³⁰³ Leurs résultats montrent que les clusters Pt₄₆ sont les plus performants (par rapport aux clusters Pt₈, Pt₂₂, Pt₃₄ et Pt₆₈) du fait de leurs propriétés électroniques et notamment de la position de leur plus bas niveau énergétique inoccupé (LUMO), en-dessous de la bande de conduction du CdS. Plus la différence d'énergie entre la bande de conduction du support et la LUMO du platine est grande, plus le transfert des électrons sera favorisé et plus le phénomène de recombinaison des charges sera limité. Cependant, si la LUMO devient inférieure au potentiel de réduction du couple H⁺/H₂, le transfert de l'électron vers H⁺ est défavorisé. Il existe donc une taille de cluster optimale pour l'étape : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^\bullet$.

Wang *et al.* montrent par calculs DFT que les clusters d'environ 1 nm sont, théoriquement, les plus efficaces en HER.³⁰⁴ Les très petits clusters (≤ 1 nm), généralement composés de moins de deux couches atomiques complètes, sont très efficaces comme collecteurs de photoélectrons grâce à leur niveaux énergétiques favorables. À l'inverse, les clusters plus gros, composés de plus de deux couches atomiques, comportent les sites actifs permettant la recombinaison $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$. Ainsi, les clusters de

1 nm, considérés comme des agrégats *quasi*-bicouches sont de bons catalyseurs pour la réduction des protons et pour la recombinaison des radicaux en dihydrogène.

Dans notre cas, le catalyseur le plus actif est 0,2 %m Pt/TiO₂-P90 R200, initialement composé de clusters de $0,99 \pm 0,25$ nm, c'est-à-dire de taille idéale d'après les calculs de D. Wang *et al.* La taille post-réaction de ces clusters n'a pas encore été observée en STEM. Cependant, les clusters du catalyseur R300, similaires à ceux du catalyseur R200, évoluent en taille, en passant de 1,0 à 1,3 nm. Une agrégation similaire peut être imaginée pour le R200. La corrélation entre taille de clusters et rendement photonique mise en avant Figure 116, est donc en adéquation avec les résultats des auteurs précédents. Cependant, l'optimum décrit par Schweinberger *et al.* n'a pas été mis en évidence par nos expériences.

En conclusion, l'utilisation de TiO₂ à morphologie contrôlée présente ici un intérêt limité puisque cela ne permet ni d'augmenter la dispersion du platine, ni de le stabiliser au cours de la réaction, ni d'augmenter les performances en déshydrogénation de l'éthanol. Les supports de référence P25 et P90 restent les plus intéressants car ils favorisent une dispersion du platine supérieure, ce qui est corrélé à une activité de production d'hydrogène supérieure. Le catalyseur 0,2 %m Pt/TiO₂-P90 R300 étant le plus actif, d'autres traitements thermiques lui ont été appliqués avant de le tester en photocatalyse.

3.1.3. Influence du traitement thermique sur les propriétés photocatalytiques

Nous avons vu tout au long de ce manuscrit que la nature (gaz oxydant ou réducteur) et la température du traitement thermique avaient un impact sur la dispersion et l'état d'oxydation du platine, quel que soit le système. De plus, nous avons montré précédemment que la diminution de la taille des clusters conduisait à un rendement photonique supérieur. Cependant, les supports étaient différents, ce qui ne permettait pas d'éliminer l'hypothèse d'un effet de surface de TiO₂ (aire, structure). Ici, le catalyseur Pt/TiO₂-P90, chargé à 0,2 ou 1,0 %m, a été calciné ou réduit à différentes températures avant d'être testé en déshydrogénation de l'éthanol. Il a également été testé frais, sans traitement thermique, sous la forme Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/TiO₂-P90. Le support seul a été testé dans les mêmes conditions afin de mettre en évidence l'impact du traitement subi par la phase métallique en photocatalyse.

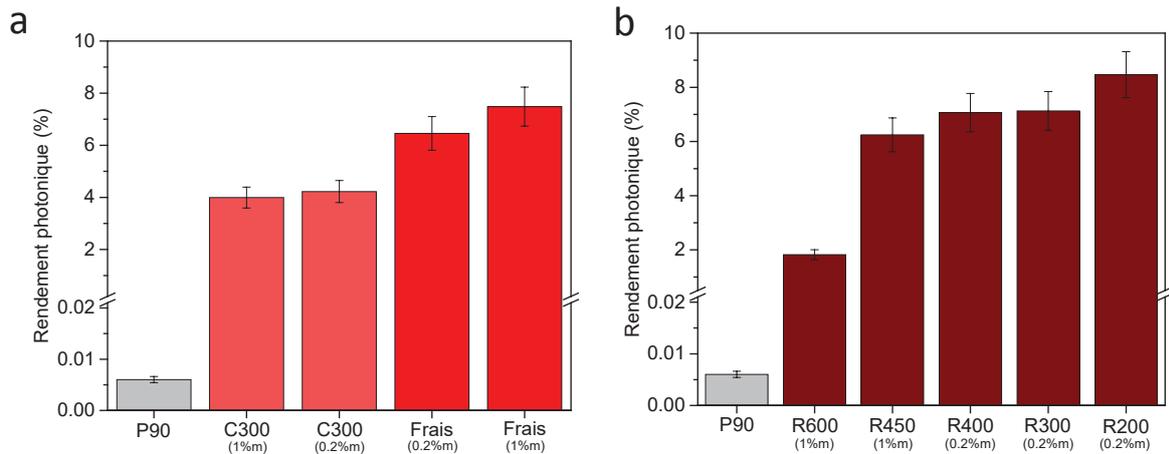


Figure 117. Influence du traitement thermique des catalyseurs Pt/TiO₂-P90, (a) calcinés et frais et (b) réduits, sur le rendement photonique obtenu pour la déshydrogénation de l'éthanol en phase gaz (durée d'environ 1 h). Le flux de photons est de 2125 $\mu\text{mol/h}$. C300 correspond à une calcination de 2 h sous air à 300 °C. RX00 correspond à une réduction de 2 h sous hydrogène à X00 °C.

D'après la Figure 117, de façon évidente, le platine a un effet co-catalytique sur le P90 puisqu'il existe un facteur compris entre 800 et 1600 entre le rendement photonique du P90 seul et des systèmes Pt/TiO₂-P90. L'analyse de la Figure 117a montre que les catalyseurs initialement frais sont plus actifs que ceux qui ont été pré-calcinés. Dans les deux cas, la charge en Pt a une importance mineure. L'analyse des images STEM présentées à la Figure 118 montre, après réaction, la présence de clusters et de nanoparticules dans les catalyseurs initialement frais ou calcinés. La vitesse de production d'hydrogène étant stable au cours de la réaction (Annexe 11), on peut supposer que le phénomène d'agrégation intervienne dès les premières minutes de test, et donc que la Figure 117a montre en fait une comparaison des catalyseurs post-agrégation. Si l'on considère que plus la taille des particules formées est petite, plus grande est l'activité catalytique, nos résultats suggèrent que la photoréduction du précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ présent dans le catalyseur frais (les électrons photogénérés dans TiO₂ sont utilisés pour réduire Pt⁴⁺ en Pt⁰) conduit à la formation de plus petites particules par rapport au catalyseur déjà calciné. Cette hypothèse est validée par la Figure 118. Post-réaction, le platine est présent sous la forme de clusters de 1,36 nm pour le catalyseur initialement frais contre 2,34 nm pour le catalyseur initialement calciné.

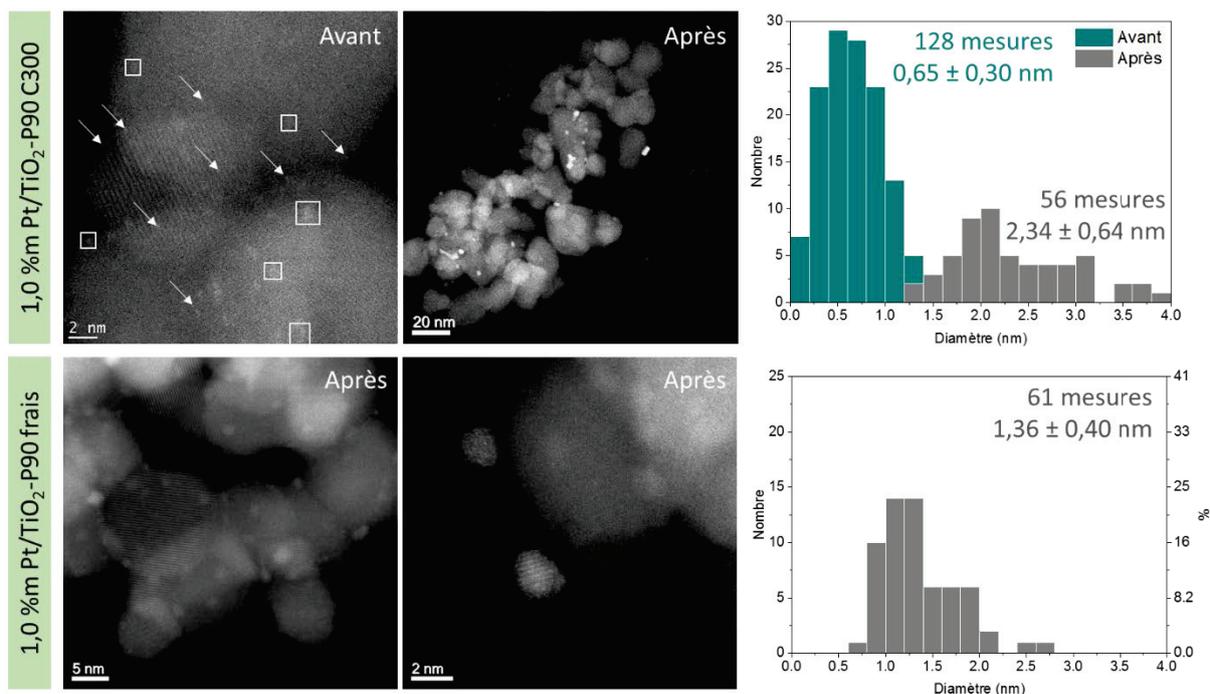


Figure 118. Images STEM et histogrammes de taille des catalyseurs 1,0 %m Pt/TiO₂-P90 C300 et frais, avant et après la réaction de déshydrogénation de l'éthanol.

La Figure 117b semble confirmer l'analyse précédente (Figure 113b et Figure 116) et montre une fois de plus que l'augmentation de la taille des agrégats, via l'augmentation de la température de réduction, conduit à une diminution du rendement photonique. La Figure 119 permet de mieux visualiser cette tendance de corrélation inverse entre la taille des clusters et le rendement photonique. Le rendement photonique semble donc être contrôlé *directement* par la taille des particules de platine, et non uniquement indirectement via l'influence positive de la surface spécifique de TiO₂, qui favoriserait les petites tailles de clusters.

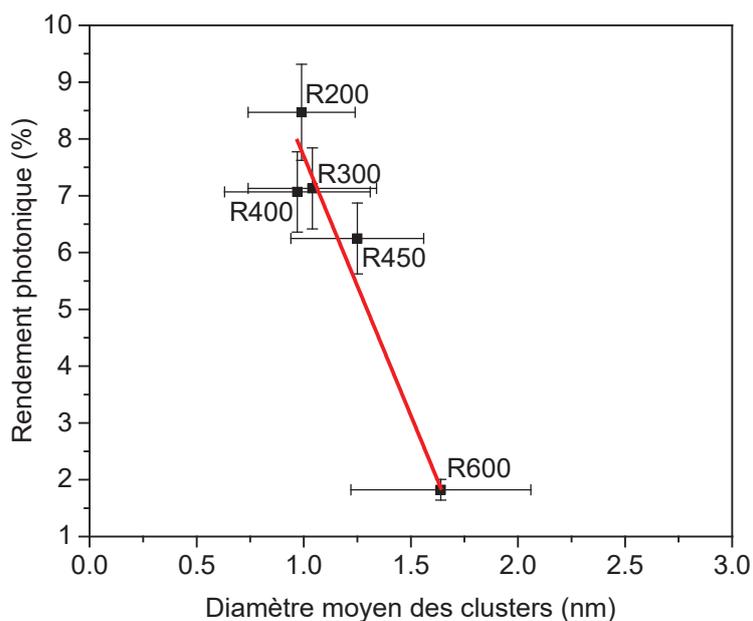


Figure 119. Rendement photonique pour les catalyseurs 0,2 %m Pt/TiO₂ P90 réduits à 200, 300 et 400 °C et 1,0 %m Pt/TiO₂ P90 réduits à 450 et 600 °C, en fonction de la taille moyenne des clusters.

3.2. Déshydrogénation de l'éthanol en phase liquide

Certains des catalyseurs testés en phase gaz l'ont aussi été en phase liquide, à l'IRCELYON. Le but était de déterminer si les tendances étaient similaires d'une phase à l'autre, pour une même réaction. Les catalyseurs Pt/TiO₂-P90, chargés à 0,2 ou 1,0 %m calcinés et réduits à 300 °C ont été testés en déshydrogénation de l'éthanol en phase liquide. Le choix s'est porté sur le système Pt/TiO₂-P90, car il a obtenu les meilleurs résultats en phase gaz. Les analyses STEM post-réaction n'ont, à ce jour, pas été réalisées. Contrairement à la réaction réalisée en phase gaz, la charge en platine des catalyseurs semble avoir une influence non négligeable dans ces expériences en phase liquide (Figure 120).

La Figure 120 montre l'évolution de l'activité des catalyseurs au cours du temps. La quantité d'hydrogène produite est plus élevée lorsque le catalyseur est réduit. Ces courbes mettent en avant la différence de comportement du catalyseur 1,0 %m Pt/TiO₂-90 C300. Alors que les autres catalyseurs atteignent un état stationnaire, c'est-à-dire une production d'hydrogène constante, après environ 1h de réaction, le catalyseur 1,0 %m C300 continue de « s'activer » tout au long de la réaction (durée totale de 6h45). De plus, après environ 45 min de réaction, une rupture dans la courbe de production suggère un changement au sein du catalyseur.

Sur ce graphe, on observe que pour le catalyseur réduit chargé à 1,0 %m une plus grande quantité de H₂ est produite que pour le catalyseur réduit chargé à 0,2 %m. Ce résultat est peu surprenant puisque l'augmentation de la charge conduit à une plus grande interface métal/support et donc à une plus grande vitesse de production. En revanche, l'inverse est observé quand ils sont calcinés : pour le moment, aucune explication n'a été trouvée. Des analyses STEM post-réaction nous apporteraient des informations sur les changements subis par les catalyseurs durant la réaction.

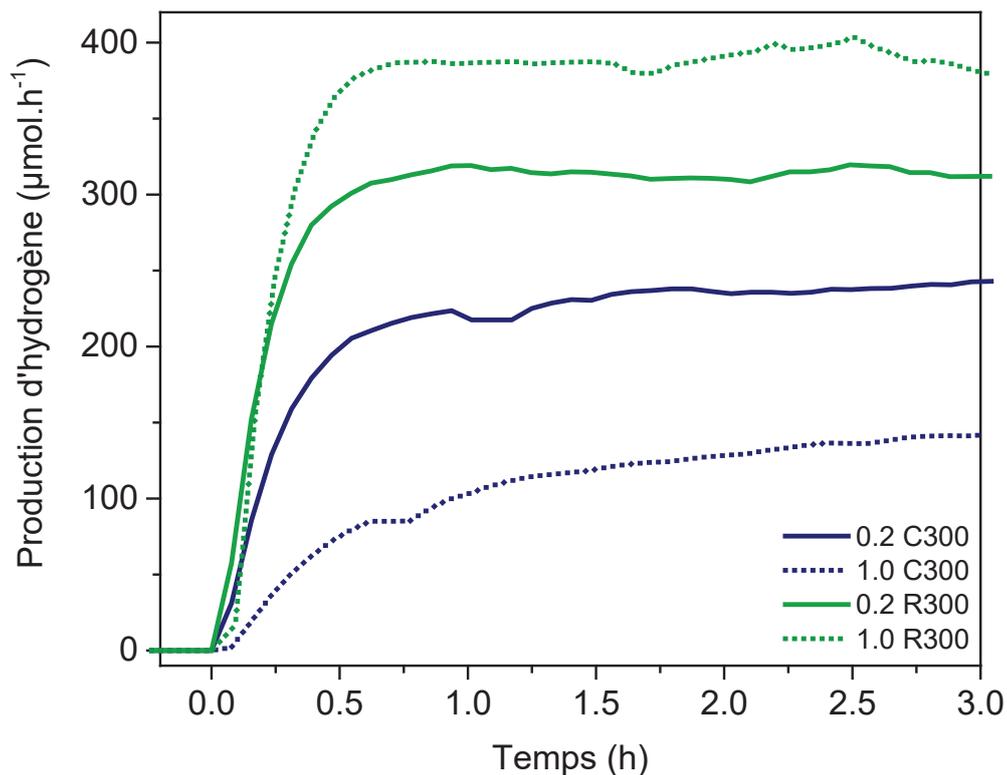


Figure 120. Courbes de production d'hydrogène en fonction du temps des catalyseurs étudiés en déshydrogénation de l'éthanol en phase liquide.

La Figure 121 permet de comparer les performances des différents catalyseurs. Les rendements photoniques ont été calculés à partir d'une moyenne de la production d'hydrogène lors du plateau (30 min), excepté pour le catalyseur 1,0 %m Pt/TiO₂-P90 C300 qui s'active légèrement au cours de l'expérience. Pour ce dernier, seule la dernière valeur mesurée (à t = 6h40) a été considérée. L'erreur sur les résultats est estimée à 12 % en considérant 5 % provenant du µ-GC et 7 % du flux de photons délivré par la lampe.

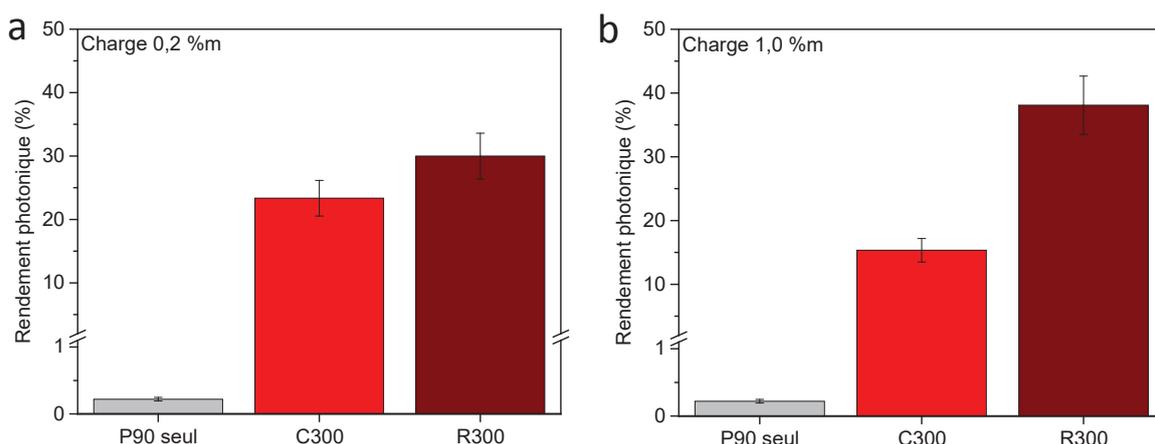


Figure 121. Influence du traitement thermique des catalyseurs (a) 0,2 et (b) 1,0 %m Pt/TiO₂-P90 sur le rendement photonique de déshydrogénation de l'éthanol en phase liquide. Le flux de photons est de 1020 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$.

La Figure 121 montre qu'en phase liquide, le platine a également un effet co-catalytique sur le P90, mais inférieur à celui mesuré en phase gazeuse puisque le rendement photonique des systèmes Pt/TiO₂-P90 est entre 60 et 140 fois supérieur à celui de P90 seul (contre un facteur entre 800 et 1600 en phase gazeuse). Le calcul des rendements photoniques montre que, quelle que soit la charge de platine, le catalyseur réduit est plus performant que le catalyseur calciné, pour les deux charges en platine testées (Figure 121).

3.3. Discussion : gaz vs liquide

Les conditions très différentes d'une expérience à l'autre rendent la comparaison des résultats délicate. Premièrement, la masse de catalyseur est près de 50 fois plus importante dans le test en phase liquide. La mise en œuvre du catalyseur et du test photocatalytique sont également différentes, avec (i) un dépôt du catalyseur sur une membrane dans le cas de la phase gaz et une suspension dans le mélange éthanol/eau pour la phase liquide, (ii) des lampes délivrant un flux de photon différent, (iii) des différences de diffusion de l'hydrogène (voire de dissolution dans le milieu dans le cas de la phase liquide). À noter que la proportion éthanol/eau est également différente (10/90 %vol en phase gaz contre 50/50 %vol en phase liquide).

Malgré la difficulté à comparer les deux expériences, la Figure 122 met en évidence une corrélation, indiquant une tendance similaire des catalyseurs étudiés en phases gaz et liquide. L'existence d'un facteur 10 entre les rendements en phase liquide et en phase gaz, outre les grandes différences au niveau des phénomènes prenant place, est liée à la masse de catalyseur mise en jeu. Par manque de

temps, la détermination de la masse utile pour nos catalyseurs n'a pas pu être réalisée pour l'expérience en phase liquide. En effet, si par exemple en phase liquide la vitesse de production d'hydrogène n'évolue plus en fonction de la masse au-delà de 10 mg, le rendement photonique sera alors bien supérieur pour 10 mg de catalyseur au lieu des 50 mg utilisés ici. Pour la suite du projet il serait nécessaire d'étudier l'influence dans la masse de catalyseur en phase liquide.

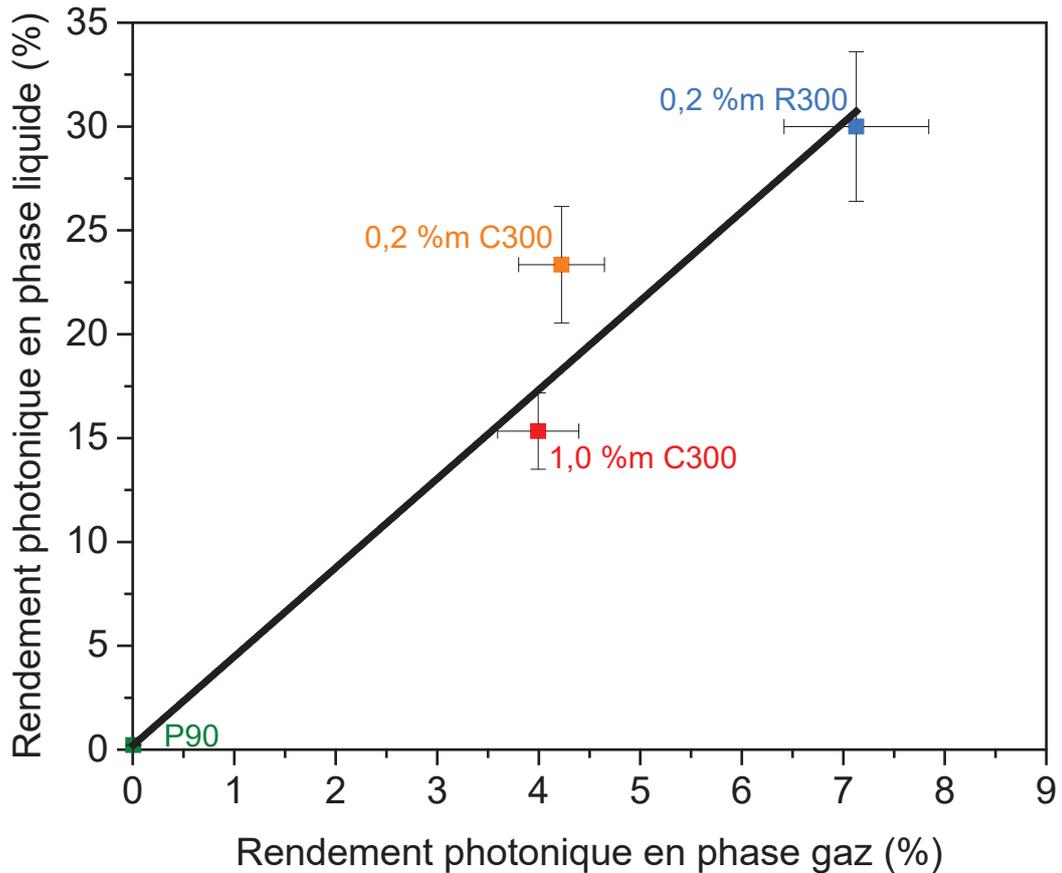


Figure 122. Corrélation entre les rendements photoniques des catalyseurs étudiés en phases liquide et gazeuse.

En plus de la corrélation, un résultat intéressant ressort : le SAC 0,2 %m Pt/TiO₂-P90 est celui qui s'écarte le plus de la linéarité (positivement). Autrement dit, la phase liquide semble favoriser davantage le pseudo-SAC que la phase gaz. Les futures caractérisations structurales des catalyseurs permettront de savoir si la phase liquide est moins déstabilisante que la phase gaz pour les SACs.

4. Conclusions

Le travail sur la préparation des SACs Pt₁/γ-Al₂O₃ effectué en amont (chapitre III) a également servi à la synthèse des catalyseurs Pt/TiO₂ (IWI à partir de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂). Ces catalyseurs ont été testés en déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase gaz (collaboration INTE, UPC) et en phase liquide. Des supports TiO₂ à morphologie contrôlée (nanotubes, nanofils, nanoceintures) ont été comparés aux supports commerciaux TiO₂-P25 et P90. Quel que soit le support, une dispersion 100 % atomique du platine après calcination est plus difficile à obtenir, même à faible charge. Trois principaux facteurs ont un impact sur la taille des clusters : la surface spécifique du support, la charge métallique et la température de réduction. La comparaison des performances catalytiques obtenues en phase gaz montre une corrélation inverse entre la taille des agrégats de platine après réduction et le rendement photonique. Cette supériorité catalytique des petits clusters est attribuée à un meilleur transfert de charges lié à l'augmentation de l'interface Pt/TiO₂ et à une vitesse de recombinaison accrue des radicaux H[•] en hydrogène, liée à la plus grande quantité de sites actifs. À dispersion de platine égale, c'est finalement le support commercial TiO₂-P90 qui s'avère le plus performant.

Les expériences de déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol menées en phase gaz montrent donc que les catalyseurs réduits à base de platine supporté sur TiO₂-P90 sont les plus performants. Les catalyseurs calcinés affichent dans la majorité des cas des performances moindres. L'analyse STEM des catalyseurs après réaction a permis de mettre en lumière l'instabilité du platine au cours de la réaction, avec l'agrégation des atomes et des clusters et la formation d'agrégats plus gros (jusqu'à quelques nanomètres). L'absence d'oxygène dans le milieu et la production d'hydrogène, gaz favorisant la mobilité et l'agrégation du platine, placent le catalyseur dans des conditions chimiques défavorables.

L'étude du système Pt/TiO₂-P90 en déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol en phase liquide montre des tendances similaires à celles observées en phase gazeuse. Les catalyseurs initialement réduits (à base de clusters) sont plus actifs que les calcinés (à base d'atomes isolés). Néanmoins, l'absence de caractérisation STEM des catalyseurs post-réaction limite l'interprétation des résultats obtenus.

Ces résultats préliminaires montrent que, même si le platine s'agrège au cours de la réaction photocatalytique, la dispersion initiale du platine a un impact sur le rendement photonique. Les données de XAS en conditions de réaction, récemment acquises à l'ESRF, seront peut-être en mesure de fournir des informations sur l'évolution du platine au cours de la réaction et de mieux comprendre les différences de performances entre les différents catalyseurs étudiés, notamment en lien avec la dispersion et l'état d'oxydation du platine.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de systèmes catalytiques prototypes, largement étudiés et utilisés dans de nombreuses applications, couplée au concept d'ultradispersion et de *single-atom catalysts* (SACs). Il s'agit de la première thèse sur ce sujet à l'IRCELYON, et probablement l'une des premières en France.

Des catalyseurs à base d'atomes de platine isolés (Pt_1) supportés sur $\gamma-Al_2O_3$ et TiO_2 ont été préparés à partir d'une simple calcination sous flux d'air d'une faible quantité de précurseur imprégnée. Au cours de cette calcination, la formation de liaisons $Pt-O_{support}$ et $Pt-O_{ads}-Al_{support}$, mise en évidence par calculs DFT (collaboration IFPEN), permet de les stabiliser à la surface du support. La coordinance élevée de Pt_1 permet d'assimiler l'ensemble à un complexe où les atomes d'oxygène coordonnés jouent le rôle de ligands (pont entre les catalyses homogène et hétérogène) : Pt_1 n'est finalement pas si isolé que ça ! Le support fait finalement partie intégrante du site actif et va influencer les mécanismes et performances des réactions catalytiques effectuées.

L'instabilité de ces atomes isolés de platine dans un milieu réducteur (H_2 , CO) a été expérimentalement mise en évidence sur Pt/Al_2O_3 par (E)-STEM, XAS *operando* et DRIFTS *operando*, et théoriquement par calculs DFT. L'adsorption d'hydrogène entraîne la rupture progressive des liaisons Pt-O, suivie de l'agrégation irréversible des atomes de platine sous la forme de clusters mobiles d'environ 1 nm. Une déstabilisation similaire est également observée dans le cas de Pt/TiO_2 . Au cours de ce travail, nos catalyseurs ont été testés dans deux réactions, l'oxydation de CO (COOX) et la déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol. Les réactions choisies étaient donc peu favorables (présence de CO) ou défavorables (milieu riche en H_2) pour la stabilité des SACs.

Les performances catalytiques associées aux atomes isolés Pt_1 et aux clusters Pt_n en COOX ont été comparées et ont mené à la conclusion que les premiers étaient moins actifs que ces derniers. Par la suite, une série d'expériences COOX *operando* réalisées en XAS et DRIFTS a démontré l'inactivité des atomes isolés en COOX. Les interactions Pt_1-CO étant très fortes, CO reste adsorbé sur les atomes isolés, même à haute température, tandis que l'oxygène présent dans le milieu permet de limiter leur agrégation. L'activité catalytique mesurée provient en fait de la déstabilisation d'une fraction des Pt_1 , qui s'agrègent dès le début de la réaction. Si ces clusters d'environ 1 nm s'avèrent environ deux fois moins actifs (en TOF) que le platine « massif » (nanoparticules de taille > 15 nm), le gain en termes d'activité massique est évident.

Les premiers résultats de l'étude des atomes isolés en déshydrogénation photocatalytique de l'éthanol montrent un phénomène d'agrégation rapide et important lié à la production d'hydrogène dans le

milieu. Le photocatalyseur évolue mais son état initial a un impact sur la production d'hydrogène. Les catalyseurs pré-réduits supportés sur TiO_2 -P90 et P25, composés de petits clusters (autour de 1 nm), sont très actifs et plus actifs que leurs homologues frais, calcinés ou supportés sur TiO_2 à morphologie contrôlée, aussi bien en phase gazeuse que liquide. De plus, une corrélation inverse entre la taille des clusters et la performance catalytique a été mise en évidence.

L'ensemble de cette étude, dans une approche fondamentale et systématique, a donc permis, notamment au moyen d'expériences *operando*, de mettre en avant la complexité des SACs et de comprendre les différents phénomènes prenant place lors de la préparation et des réactions catalytiques sélectionnées. Bien que, dans le cas de nos systèmes, et avec le regard exigeant sur la stabilité qui a été le nôtre, les résultats concernant les SACs imposent un constat mitigé, il existe de nombreux exemples où leur utilisation conduirait à de réels bénéfices du point de vue catalytique.^{12,16,37,172}

En perspective immédiate, ce travail pourra être utilement complété par l'application des techniques environnementales ou *operando* utilisées avec $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à l'étude des SACs Pt/TiO_2 . De plus, l'utilisation de la diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS) via l'utilisation d'objets plasmoniques tels que $\text{Au}@/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ (projet initié lors de ma thèse, avec un soutien financier à celle-ci par le LabEx iMUST) devrait apporter des informations supplémentaires sur la chimie de l'interface molécule/SAC.

Enfin, dans la continuité de ce travail, le projet ANR UltraCat, mettant cette fois également en jeu des métaux non-nobles ultradispersés et d'autres applications, a débuté en mars 2018 (<http://www.agence-nationale-recherche.fr/Projet-ANR-17-CE06-0008>). Différents aspects, en lien direct avec ce travail de thèse, seront explorés. Il s'agira notamment de tester de nouvelles stratégies pour augmenter la dispersion et la stabilité des atomes : utiliser des supports à plus haute surface spécifique, créer des points d'ancrage à la surface des supports par dopage ou alliage, etc. L'objectif final de tous ces travaux est l'obtention de matériaux peu coûteux et performants pour relever les défis environnementaux et énergétiques actuels, dans lesquels la catalyse hétérogène a toute sa place.

Références

1. Armor, J. N. A history of industrial catalysis. *Catal. Today* **163**, 3–9 (2011).
2. ANTONIOTTI, S. Catalyse par des nanoparticules métalliques (2016).
3. Zhang, W. & Zheng, W. Single Atom Excels as the Smallest Functional Material. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2988–2993 (2016).
4. Bennett, R. A., McCavish, N. D., Basham, M., Dhanak, V. R. & Newton, M. A. Structure of Adsorbed Organometallic Rhodium: Model Single Atom Catalysts. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 056102 (2007).
5. Copéret, C., Chabanas, M., Saint-Arroman, R. P. & Basset, J.-M. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Bridging the Gap through Surface Organometallic Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 156–181 (2003).
6. Thomas, J. M. & Raja, R. The advantages and future potential of single-site heterogeneous catalysts. *Top Catal* **40**, 3–17 (2006).
7. Thomas J. Meurig, Raja Robert & Lewis Dewi W. Single-Site Heterogeneous Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6456–6482 (2005).
8. Chen, F., Jiang, X., Zhang, L., Lang, R. & Qiao, B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. *Chin. J. Catal.* **39**, 893–898 (2018).
9. Qiao, B. *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. *Nat. Chem.* **3**, 634–641 (2011).
10. Liu, J. Catalysis by Supported Single Metal Atoms. *ACS Catal.* **7**, 34–59 (2017).
11. Qiao, B. *et al.* Highly Efficient Catalysis of Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Stream by Gold Single-Atom Catalysts. *ACS Catal.* **5**, 6249–6254 (2015).
12. Lin, J. *et al.* Remarkable Performance of Ir₁/FeO_x Single-Atom Catalyst in Water Gas Shift Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15314–15317 (2013).
13. Vilé, G. *et al.* A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11265–11269 (2015).
14. Pei, G. X. *et al.* Ag Alloyed Pd Single-Atom Catalysts for Efficient Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Excess Ethylene. *ACS Catal.* **5**, 3717–3725 (2015).
15. Pei, G. X. *et al.* Performance of Cu-Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for Semihydrogenation of Acetylene under Simulated Front-End Conditions. *ACS Catal.* **7**, 1491–1500 (2017).
16. Yan, H. *et al.* Single-Atom Pd₁/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10484–10487 (2015).
17. Franke, R., Selent, D. & Börner, A. Applied Hydroformylation. *Chem. Rev.* **112**, 5675–5732 (2012).
18. Li, C. *et al.* Single atom dispersed Rh-biphephos@PPH₃@porous organic copolymers: highly efficient catalysts for continuous fixed-bed hydroformylation of propene. *Green Chem.* **18**, 2995–3005 (2016).
19. Han, D. *et al.* Heterogeneous asymmetric hydroformylation of olefins on chirally modified Rh/SiO₂ catalysts. *J. Catal.* **243**, 318–328 (2006).
20. Lang, R. *et al.* Hydroformylation of Olefins by a Rhodium Single-Atom Catalyst with Activity Comparable to RhCl(PPh₃)₃. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 16054–16058 (2016).
21. Zhang, H., Liu, G., Shi, L. & Ye, J. Single-Atom Catalysts: Emerging Multifunctional Materials in Heterogeneous Catalysis. *Adv. Energy Mater.* **8** (2018).
22. Boucher, M. B. *et al.* Single atom alloy surface analogs in Pd_{0.18}Cu₁₅ nanoparticles for selective hydrogenation reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12187–12196 (2013).

23. Kistler, J. D. *et al.* A Single-Site Platinum CO Oxidation Catalyst in Zeolite KLTL: Microscopic and Spectroscopic Determination of the Locations of the Platinum Atoms. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8904–8907 (2014).
24. Yang, X.-F. *et al.* Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1740–1748 (2013).
25. Hu, P. *et al.* Electronic Metal–Support Interactions in Single-Atom Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3418–3421 (2014).
26. Qiao, B. *et al.* Ultrastable single-atom gold catalysts with strong covalent metal-support interaction (CMSI). *Nano Research* **8**, 2913–2924 (2015).
27. Qin, R., Liu, P., Fu, G. & Zheng, N. Strategies for Stabilizing Atomically Dispersed Metal Catalysts. *Small Methods* **2**, 1700286 (2018).
28. Knops-Gerrits, P.-P., Vos, D. D., Thibault-Starzyk, F. & Jacobs, P. A. Zeolite-encapsulated Mn(II) complexes as catalysts for selective alkene oxidation. *Nature* **369**, 543–546 (1994).
29. Ray, S. & Vasudevan, S. Encapsulation of Cobalt Phthalocyanine in Zeolite-Y: Evidence for Nonplanar Geometry. *Inorg. Chem.* **42**, 1711–1719 (2003).
30. Bogaerts, T. *et al.* Mn-salen@MIL101(Al): a heterogeneous, enantioselective catalyst synthesized using a ‘bottle around the ship’ approach. *Chem. Commun.* **49**, 8021–8023 (2013).
31. Palkovits, R., Antonietti, M., Kuhn, P., Thomas, A. & Schüth, F. Solid catalysts for the selective low-temperature oxidation of methane to methanol. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48**, 6909–6912 (2009).
32. Zhang, W. *et al.* Bottom-up approach to engineer a molybdenum-doped covalent-organic framework catalyst for selective oxidation reaction. *RSC Adv.* **4**, 51544–51547 (2014).
33. Li, C. *et al.* Designing highly efficient Rh/CPOL-bp&PPh₃ heterogenous catalysts for hydroformylation of internal and terminal olefins. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 2143–2149 (2016).
34. Hong Do-Young, Hwang Young Kyu, Serre Christian, Férey Gérard & Chang Jong-San. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1537–1552 (2009).
35. Fierro-Gonzalez, J. C. & Gates, B. C. Evidence of active species in CO oxidation catalyzed by highly dispersed supported gold. *Catal. Today* **122**, 201–210 (2007).
36. Xu, G. *et al.* Chemoselective hydrogenation of 3-nitrostyrene over a Pt/FeO_x pseudo-single-atom-catalyst in CO₂-expanded liquids. *Green Chem.* **18**, 1332–1338 (2016).
37. Lin, J. *et al.* Little do more: a highly effective Pt₁/FeO_x single-atom catalyst for the reduction of NO by H₂. *Chem. Commun.* **51**, 7911–7914 (2015).
38. Qiao, B. *et al.* Highly active Au₁/Co₃O₄ single-atom catalyst for CO oxidation at room temperature. *Chin. J. Catal.* **36**, 1505–1511 (2015).
39. Wei, H. *et al.* FeO_x-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes. *Nat. Commun.* **5**, 5634 (2014).
40. Liu, P. *et al.* Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts. *Science* **352**, 797–800 (2016).
41. Kwak, J. H. *et al.* Coordinatively unsaturated Al³⁺ centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on gamma-Al₂O₃. *Science* **325**, 1670–1673 (2009).
42. Yang, M. *et al.* Catalytically active Au-O(OH)_x- species stabilized by alkali ions on zeolites and mesoporous oxides. *Science* 1260526 (2014).

43. Yang, M. *et al.* A Common Single-Site Pt(II)–O(OH)_x– Species Stabilized by Sodium on “Active” and “Inert” Supports Catalyzes the Water-Gas Shift Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 3470–3473 (2015).
44. Zhai, Y. *et al.* Alkali-Stabilized Pt–OH_x Species Catalyze Low-Temperature Water-Gas Shift Reactions. *Science* **329**, 1633–1636 (2010).
45. Zugic, B., Zhang, S., Bell, D. C., Tao, F. (Feng) & Flytzani-Stephanopoulos, M. Probing the Low-Temperature Water–Gas Shift Activity of Alkali-Promoted Platinum Catalysts Stabilized on Carbon Supports. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3238–3245 (2014).
46. Peterson, E. J. *et al.* Low-temperature carbon monoxide oxidation catalysed by regenerable atomically dispersed palladium on alumina. *Nat Commun* **5**, (2014).
47. Wang, H., Maiyalagan, T. & Wang, X. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal.* **2**, 781–794 (2012).
48. Stambula, S. *et al.* Chemical Structure of Nitrogen-Doped Graphene with Single Platinum Atoms and Atomic Clusters as a Platform for the PEMFC Electrode. *J. Phys. Chem. C* **118**, 3890–3900 (2014).
49. Ding Wei *et al.* Space-Confinement-Induced Synthesis of Pyridinic- and Pyrrolic-Nitrogen-Doped Graphene for the Catalysis of Oxygen Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 11755–11759 (2013).
50. Lee Won Jun, Lim Joonwon & Kim Sang Ouk. Nitrogen Dopants in Carbon Nanomaterials: Defects or a New Opportunity? *Small Methods* **1**, 1600014 (2017).
51. Yang, H. *et al.* Structural Evolution of Atomically Precise Thiolated Bimetallic [Au_{12+n}Cu₃₂(SR)_{30+n}]⁴⁻ (n = 0, 2, 4, 6) Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 7197–7200 (2014).
52. Yang, H. *et al.* All-thiol-stabilized Ag₄₄ and Au₁₂Ag₃₂ nanoparticles with single-crystal structures. *Nat. Commun.* **4**, 2422 (2013).
53. Elliott, E. W., Glover, R. D. & Hutchison, J. E. Removal of Thiol Ligands from Surface-Confined Nanoparticles without Particle Growth or Desorption. *ACS Nano* **9**, 3050–3059 (2015).
54. Kim Yong-Tae *et al.* Fine Size Control of Platinum on Carbon Nanotubes: From Single Atoms to Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 407–411 (2006).
55. Ivanova, S., Petit, C. & Pitchon, V. A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support. *Appl. Catal. A: Gen.* **267**, 191–201 (2004).
56. Ivanova, S., Pitchon, V., Zimmermann, Y. & Petit, C. Preparation of alumina supported gold catalysts: Influence of washing procedures, mechanism of particles size growth. *Appl. Catal. A: Gen.* **298**, 57–64 (2006).
57. Xu, Q., Kharas, K. C. C. & Datye, A. K. The Preparation of Highly Dispersed Au/Al₂O₃ by Aqueous Impregnation. *Catal. Lett.* **85**, 229–235 (2003).
58. Li, W.-C., Comotti, M. & Schüth, F. Highly reproducible syntheses of active Au/TiO₂ catalysts for CO oxidation by deposition–precipitation or impregnation. *J. Catal.* **237**, 190–196 (2006).
59. Sun, S. *et al.* Single-atom Catalysis Using Pt/Graphene Achieved through Atomic Layer Deposition. *Sci. Rep.* **3**, (2013).
60. Vajda, S. & White, M. G. Catalysis Applications of Size-Selected Cluster Deposition. *ACS Catal.* **5**, 7152–7176 (2015).
61. Tyo, E. C. & Vajda, S. Catalysis by clusters with precise numbers of atoms. *Nat Nano* **10**, 577–588 (2015).
62. U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, and & Schneider, W.-D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum Clusters: Each Atom Counts. (1999).

63. Munnik, P., de Jongh, P. E. & de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews* **115**, 6687–6718 (2015).
64. Wielers, A. F. H., Zwolsman, G. J., Van der Grift, C. J. G. & Geus, J. W. The preparation and characterization of silica-supported PtNi catalysts. *Appl. Catal.* **19**, 187–202 (1985).
65. Van Der Grift, C. J. G., Elberse, P. A., Mulder, A. & Geus, J. W. Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation. *Appl. Catal.* **59**, 275–289 (1990).
66. Ertl, G. & Knoezinger, H. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 5 Volume Set. (1997).
67. Gu, X.-K. *et al.* Supported Single Pt₁/Au₁ Atoms for Methanol Steam Reforming. *ACS Catal.* **4**, 3886–3890 (2014).
68. Zhang, Z. *et al.* Thermally stable single atom Pt/*m*-Al₂O₃ for selective hydrogenation and CO oxidation. *Nat. Commun.* **8**, ncomms16100 (2017).
69. Marceau Eric, Carrier Xavier & Che Michel. Impregnation and Drying. *Synthesis of Solid Catalysts* (2009).
70. Ou, M., Wan, S., Zhong, Q., Zhang, S. & Wang, Y. Single Pt atoms deposition on g-C₃N₄ nanosheets for photocatalytic H₂ evolution or NO oxidation under visible light. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 27043–27054 (2017).
71. Kwak, J. H., Kovarik, L. & Szanyi, J. Heterogeneous Catalysis on Atomically Dispersed Supported Metals: CO₂ Reduction on Multifunctional Pd Catalysts. *ACS Catal.* **3**, 2094–2100 (2013).
72. Yang, S., Kim, J., Tak, Y. J., Soon, A. & Lee, H. Single-Atom Catalyst of Platinum Supported on Titanium Nitride for Selective Electrochemical Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 2058–2062 (2016).
73. Choi, C. H. *et al.* Tuning selectivity of electrochemical reactions by atomically dispersed platinum catalyst. *Nat Commun* **7**, 10922 (2016).
74. J.P. Brunelle, Preparation of Catalysts by Adsorption of Metal Complexes on Mineral Oxides, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **3**, 211–232 (1979).
- 75a. Regalbuto, J. R. Preparation of supported metal catalysts by strong electrostatic adsorption (SEA). in *Handbook of Catalyst Preparation* chap. 18 (2006).
- 75b. Regalbuto, J. R. A scientific method to prepare supported catalysts, *Surface and Nanomolecular Catalysis* chap. 6 (2006).
76. Jiao, L. & Regalbuto, J. R. The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: I. Amorphous silica. *Journal of Catalysis* **260**, 329–341 (2008).
77. DeRita, L. *et al.* Catalyst Architecture for Stable Single Atom Dispersion Enables Site-Specific Spectroscopic and Reactivity Measurements of CO Adsorbed to Pt Atoms, Oxidized Pt Clusters, and Metallic Pt Clusters on TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14150–14165 (2017).
78. Flytzani-Stephanopoulos, M. Gold Atoms Stabilized on Various Supports Catalyze the Water–Gas Shift Reaction. *Acc. Chem. Res.* **47**, 783–792 (2014).
79. Chen, P. *et al.* Atomically Dispersed Iron–Nitrogen Species as Electrocatalysts for Bifunctional Oxygen Evolution and Reduction Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 610–614 (2017).
80. Zheng, Y. *et al.* Molecule-Level g-C₃N₄ Coordinated Transition Metals as a New Class of Electrocatalysts for Oxygen Electrode Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3336–3339 (2017).
81. Wenderich, K. & Mul, G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chem. Rev.* **116**, 14587–14619 (2016).
82. Sui, Y. *et al.* Atomically dispersed Pt on specific TiO₂ facets for photocatalytic H₂ evolution. *Journal of Catalysis* **353**, 250–255 (2017).
83. Crewe, A. V., Wall, J. & Langmore, J. Visibility of Single Atoms. *Science* **168**, 1338–1340 (1970).

84. Smith, D. J. & Dahmen, U. Introduction: The Otto Scherzer Special Issue on Aberration-Corrected Electron Microscopy. *Microsc. Microanal.* **16**, 365 (2010).
85. Hetherington, C. Aberration correction for TEM. *Mater. Today* **7**, 50–55 (2004).
86. Batson, P. E., Dellby, N. & Krivanek, O. L. Sub-ångstrom resolution using aberration corrected electron optics. *Nature* **418**, 617–620 (2002).
87. Dellby, N., Krivanek, L., Nellist, D., Batson, E. & Lupini, R. Progress in aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *Microscopy* **50**, 177–185 (2001).
88. Treacy, M. M. J. & Rice, S. B. Catalyst particle sizes from Rutherford scattered intensities. *J. Microsc.* **156**, 211–234 (1989).
89. Rice, S. B., Koo, J. Y., Disko, M. M. & Treacy, M. M. J. On the imaging of Pt atoms in zeolite frameworks. *Ultramicroscopy* **34**, 108–118 (1990).
90. Liu, J. & Cowley, J. M. High-angle ADF and high-resolution SE imaging of supported catalyst clusters. *Ultramicroscopy* **34**, 119–128 (1990).
91. Liu, J. Advanced Electron Microscopy Characterization of Nanostructured Heterogeneous Catalysts. *Microsc. Microanal.* **10**, 55–76 (2004).
92. Liu, J. Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticle systems. *J Electron Microsc (Tokyo)* **54**, 251–278 (2005).
93. Liu, J. (Jimmy). Advanced Electron Microscopy of Metal–Support Interactions in Supported Metal Catalysts. *ChemCatChem* **3**, 934–948 (2011).
94. Yang, M., Allard, L. F. & Flytzani-Stephanopoulos, M. Atomically Dispersed Au–(OH)_x Species Bound on Titania Catalyze the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3768–3771 (2013).
95. Wang, L. *et al.* Catalysis and In Situ Studies of Rh₁/Co₃O₄ Nanorods in Reduction of NO with H₂. *ACS Catal.* **3**, 1011–1019 (2013).
96. Gu, X.-K. *et al.* Supported Single Pt₁/Au₁ Atoms for Methanol Steam Reforming. *ACS Catal.* **4**, 3886–3890 (2014).
97. Liang, J.-X. *et al.* Theoretical and Experimental Investigations on Single-Atom Catalysis: Ir₁/FeOx for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **118**, 21945–21951 (2014).
98. Guo, X. *et al.* Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen. *Science* **344**, 616–619 (2014).
99. Duarte, R. B., Krumeich, F. & van Bokhoven, J. A. Structure, Activity, and Stability of Atomically Dispersed Rh in Methane Steam Reforming. *ACS Catal.* **4**, 1279–1286 (2014).
100. Qiao, B. *et al.* Ultrastable single-atom gold catalysts with strong covalent metal-support interaction (CMSI). *Nano Res.* **8**, 2913–2924 (2015).
101. Fei, H. *et al.* Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation. *Nat Commun* **6**, 8668 (2015).
102. Zhang, S. *et al.* Catalysis on singly dispersed bimetallic sites. *Nat Commun* **6**, (2015).
103. Ardenne, M. V. & Beischer, D. Untersuchung von Metalloxyd-Rauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **46**, 270–277 (1940).
104. Lane, W. C. The environmental control stage. *Scanning Electron Microscopy* 43–48 (1970).
105. MacLaren, D. A. Electron microscopy under pressure: towards atomic-resolved imaging of catalysts in realistic conditions. *Annalen der Physik* **525**, A101–A102 (2013).
106. Donald, A. M. Environmental scanning electron microscopy for the study of ‘wet’ systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **3**, 143–147 (1998).

107. Wagner, J. B., Cavalca, F., Damsgaard, C. D., Duchstein, L. D. L. & Hansen, T. W. Exploring the environmental transmission electron microscope. *Micron* **43**, 1169–1175 (2012).
108. Liu, X. *et al.* Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM) Studies of Single Iron Nanoparticle Carburization in Synthesis Gas. *ACS Catal.* **7**, 4867–4875 (2017).
109. Jinschek, J. R. Advances in the environmental transmission electron microscope (ETEM) for nanoscale in situ studies of gas–solid interactions. *Chem. Commun.* **50**, 2696–2706 (2014).
110. Boyes, E. D. *et al.* In-situ Visualization and Analysis of Single Atom Dynamics in Chemical Reactions using Novel Environmental-Scanning Transmission Electron Microscopy (ESTEM). *Microsc. Microanal.* **24**, 1506–1507 (2018).
111. Boyes, E. D. & Gai, P. L. Visualising reacting single atoms under controlled conditions: Advances in atomic resolution in situ Environmental (Scanning) Transmission Electron Microscopy (E(S)TEM). *Comptes Rendus Physique* **15**, 200–213 (2014).
112. Gai, P., Lari, L., Ward, M. & Boyes, E. Visualisation of single atom dynamics and their role in nanocatalysts under controlled reaction environments. *Chem. Phys. Lett.* **592**, 355–359 (2014).
113. Liu, J., Duan, S. & Wang, R. The Stability of High Metal-Loading Pt₁/Fe₂O₃ Single-Atom Catalyst Under Different Gas Environment. *Microsc. Microanal.* **23**, 1898–1899 (2017).
114. Ding, K. *et al.* Identification of active sites in CO oxidation and water-gas shift over supported Pt catalysts. *Science* **350**, 189–192 (2015).
115. Lou, Y. & Liu, J. CO Oxidation on Metal Oxide Supported Single Pt atoms: The Role of the Support. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 6916–6925 (2017).
116. Gao, H. CO oxidation mechanism on the γ -Al₂O₃ supported single Pt atom: First principle study. *Appl. Surf. Sci.* **379**, 347–357 (2016).
117. Valero, M. C., Sautet, P. & Raybaud, P. DFT Study of the Interaction of a single Palladium Atom with γ -Alumina Surfaces: the Role of Hydroxylation. *Oil Gas Sci. Technol.* **61**, 11 (2006).
118. Yang, T. *et al.* A Theoretical Investigation on CO Oxidation by Single-Atom Catalysts M₁/ γ -Al₂O₃ (M=Pd, Fe, Co, and Ni). *ChemCatChem* **9**, 1222–1229 (2017).
119. Huang, W. *et al.* Low-Temperature Transformation of Methane to Methanol on Pd₁O₄ Single Sites Anchored on the Internal Surface of Microporous Silicate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 13441–13445 (2016).
120. Chen, Y., Huang, Z., Ma, Z., Chen, J. & Tang, X. Fabrication, characterization, and stability of supported single-atom catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 4250–4258 (2017).
121. Aydin, C., Lu, J., Browning, N. D. & Gates, B. C. A “Smart” Catalyst: Sinter-Resistant Supported Iridium Clusters Visualized with Electron Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5929–5934 (2012).
122. Farmer, J. A. & Campbell, C. T. Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding. *Science* **329**, 933–936 (2010).
123. Parkinson, G. S. *et al.* Carbon monoxide-induced adatom sintering in a Pd–Fe₃O₄ model catalyst. *Nat Mater* **12**, 724–728 (2013).
124. Bliem, R. *et al.* Dual role of CO in the stability of subnano Pt clusters at the Fe₃O₄(001) surface. *PNAS* **113**, 8921–8926 (2016).
125. Liu, W. *et al.* Single-atom dispersed Co–N–C catalyst: structure identification and performance for hydrogenative coupling of nitroarenes. *Chem. Sci.* **7**, 5758–5764 (2016).
126. Kyriakou, G. *et al.* Isolated Metal Atom Geometries as a Strategy for Selective Heterogeneous Hydrogenations. *Science* **335**, 1209–1212 (2012).

127. Gänzler, A. M. *et al.* Tuning the Structure of Platinum Particles on Ceria In Situ for Enhancing the Catalytic Performance of Exhaust Gas Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 13078–13082 (2017).
128. Liu, L. *et al.* Evolution and stabilization of subnanometric metal species in confined space by in situ TEM. *Nat. Commun.* **9**, 574 (2018).
129. Kettler, P. B. Platinum Group Metals in Catalysis: Fabrication of Catalysts and Catalyst Precursors. *Org. Process Res. Dev.* **7**, 342–354 (2003).
130. Rao, C. R. M. & Reddi, G. S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **19**, 565–586 (2000).
131. Medford, A. J. *et al.* From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. *J. Catal.* **328**, 36–42 (2015).
132. M.A, W. R. G. E. LVI. On a new voltaic combination. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **13**, 430–431 (1838).
133. Thomas, J. M. W.R. Grove and the fuel cell. *Philosophical Magazine* **92**, 3757–3765 (2012).
134. Degobert, P. *Automobile et pollution*. (Editions OPHRYS).
135. Parkins, A. W. CHAPTER 5 - Recent Developments in Platinum Group Metal Catalysts in the Petrochemical Industry. in *Studies in Inorganic Chemistry* (ed. Hartley, F. R.) **11**, 106–123 (Elsevier, 1991).
136. <http://www.mineralinfo.fr/ecomine/platine-moins-cher-lor-malgre-fondamentaux-solides>.
137. Talapin, D. V., Lee, J.-S., Kovalenko, M. V. & Shevchenko, E. V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem. Rev.* **110**, 389–458 (2010).
138. Somorjai, G. A. & Borodko, Y. G. Research in Nanosciences – Great Opportunity for Catalysis Science. *Catal. Lett.* **76**, 1–5 (2001).
139. Chen, J., Lim, B., Lee, E. P. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today* **4**, 81–95 (2009).
140. Semagina, N. & Kiwi-Minsker, L. Recent Advances in the Liquid-Phase Synthesis of Metal Nanostructures with Controlled Shape and Size for Catalysis. *Catal. Rev.* **51**, 147–217 (2009).
141. Li, J. *et al.* The redispersion behaviour of Pt on the surface of Fe₂O₃. *RSC Advances* **6**, 25894–25899 (2016).
142. <https://www.chemistryworld.com/news/catalytic-converters-go-nano/3000781.article>.
143. Holton, O. T. & Stevenson, J. W. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Platin. Met. Rev.* **57**, 259–271 (2013).
144. Chen, A. & Holt-Hindle, P. Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **110**, 3767–3804 (2010).
145. Zhai, D. *et al.* Highly Sensitive Glucose Sensor Based on Pt Nanoparticle/Polyaniline Hydrogel Heterostructures. *ACS Nano* **7**, 3540–3546 (2013).
146. Mädler, L. *et al.* Sensing low concentrations of CO using flame-spray-made Pt/SnO₂ nanoparticles. *J. Nanopart Res* **8**, 783–796 (2006).
147. Lee, I., Delbecq, F., Morales, R., Albiter, M. A. & Zaera, F. Tuning selectivity in catalysis by controlling particle shape. *Nat. Mater.* **8**, 132–138 (2009).
148. Lee, I. *et al.* New nanostructured heterogeneous catalysts with increased selectivity and stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2449–2456 (2011).
149. Shao, M., Peles, A. & Shoemaker, K. Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity. *Nano Lett.* **11**, 3714–3719 (2011).
150. Xing, J. *et al.* Stable Isolated Metal Atoms as Active Sites for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemistry - A European Journal* **20**, 2138–2144 (2014).

151. Chang, T.-Y. *et al.* Direct Imaging of Pt Single Atoms Adsorbed on TiO₂ (110) Surfaces. *Nano Lett.* **14**, 134–138 (2014).
152. Aaron Deskins, N., Mei, D. & Dupuis, M. Adsorption and diffusion of a single Pt atom on γ -Al₂O₃ surfaces. *Surf. Sci.* **603**, 2793–2807 (2009).
153. Moses-DeBusk, M. *et al.* CO Oxidation on Supported Single Pt Atoms: Experimental and ab Initio Density Functional Studies of CO Interaction with Pt Atom on θ -Al₂O₃ (010) Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12634–12645 (2013).
154. Therrien, A. J. *et al.* An atomic-scale view of single-site Pt catalysis for low-temperature CO oxidation. *Nat. Catal.* **1**, 192–198 (2018).
155. Jones, J. *et al.* Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. *Science* **353**, 150–154 (2016).
156. Nie, L. *et al.* Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO₂ for low-temperature CO oxidation. *Science* **358**, 1419–1423 (2017).
157. Asakura, K., Nagahiro, H., Ichikuni, N. & Iwasawa, Y. Structure and catalytic combustion activity of atomically dispersed Pt species at MgO surface. *Appl. Catal. A: Gen.* **188**, 313–324 (1999).
158. Narula, C. K., Allard, L. F., Stocks, G. M. & Moses-DeBusk, M. Remarkable NO oxidation on single supported platinum atoms. *Scientific Reports* **4**, 7238 (2014).
159. Gao, G., Jiao, Y., Waclawik, E. R. & Du, A. Single Atom (Pd/Pt) Supported on Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Visible-Light Reduction of Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 6292–6297 (2016).
160. Cheng, N. *et al.* Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.* **7**, 13638 (2016).
161. Li, X. *et al.* Single-Atom Pt as Co-Catalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. *Adv. Mater.* **28**, 2427–2431 (2016).
162. Koo, K. Y., Jung, U. H. & Yoon, W. L. A highly dispersed Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared via deposition–precipitation method for preferential CO oxidation. *Int. J. Hydrog. Energy* **39**, 5696–5703 (2014).
163. Lin, L. *et al.* Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts. *Nature* **544**, 80–83 (2017).
164. Chorkendorff, I. & Niemantsverdriet, J. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*.
165. Sattler, J. J. H. B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E. & Weckhuysen, B. M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chem. Rev.* **114**, 10613–10653 (2014).
166. Nellist, P. D. & Pennycook, S. J. Atomic resolution Z-contrast imaging of ultradispersed catalysts. *Inst. Phys. Conf. Ser. No 153 : Section 9* (1997).
167. Zhang, Z. *et al.* Thermally stable single atom Pt/*m*-Al₂O₃ for selective hydrogenation and CO oxidation. *Nat. Commun.* **8**, 16100 (2017).
168. Newton, M. A., Ferri, D., Smolentsev, G., Marchionni, V. & Nachtegaal, M. Room-temperature carbon monoxide oxidation by oxygen over Pt/Al₂O₃ mediated by reactive platinum carbonates. *Nat. Commun.* **6**, 8675 (2015).
169. Sinkler, W. *et al.* Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy and In Situ XAFS Structural Characterization of Pt/ γ -Al₂O₃ Nanoparticles. *ChemCatChem* **7**, 3779–3787 (2015).
170. Mager-Maury, C., Chizallet, C., Sautet, P. & Raybaud, P. Platinum Nanoclusters Stabilized on γ -Alumina by Chlorine Used As a Capping Surface Ligand: A Density Functional Theory Study. *ACS Catal.* **2**, 1346–1357 (2012).

171. Hu, C. H. *et al.* Modulation of catalyst particle structure upon support hydroxylation: Ab initio insights into Pd₁₃ and Pt₁₃/γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis* **274**, 99–110 (2010).
172. Cui, X. *et al.* Synthesis of Single Atom Based Heterogeneous Platinum Catalysts: High Selectivity and Activity for Hydrosilylation Reactions. *ACS Central Science* **3**, 580–585 (2017).
173. Jones, H. A. & Taylor, H. S. The Reduction of Copper Oxide by Carbon Monoxide and the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Copper and Copper Oxide. *J. Phys. Chem.* **27**, 623–651 (1922).
174. Merrill, D. R. & Scalione, C. C. The catalytic oxidation of carbon monoxide at ordinary temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1982–2002 (1921).
175. Rogers, T. H., Piggot, C. S., Bahlke, W. H. & Jennings, J. M. The catalytic oxidation of carbon monoxide.1. *J. Am. Chem. Soc.* **43**, [1973]-1982 (1921).
176. Whitesell, W. A. & Frazer, J. C. W. Manganese oxide in the catalytic oxidation of carbon monoxide 1. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2841–2851 (1923).
177. Engelder, C. J. & Miller, L. E. Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide. I. *J. Phys. Chem.* **36**, 1345–1352 (1931).
178. Yao, Y.-F. Y. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: II. α-Cr₂O₃. *J. Catal.* **28**, 139–149 (1973).
179. Yao, Y.-F. Y. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: III. Co₃O₄. *J. Catal.* **33**, 108–122 (1974).
180. Yao, Y.-F. Y. & Kummer, J. T. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: I. NiO crystals. *J. Catal.* **28**, 124–138 (1973).
181. Jansson, J. Low-Temperature CO Oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃. *J. Catal.* **194**, 55–60 (2000).
182. Li, P., Miser, D. E., Rabiei, S., Yadav, R. T. & Hajaligol, M. R. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. *Appl. Catal. B: Environm.* **43**, 151–162 (2003).
183. Trimm, D. L. & Önsan, Z. I. Onboard Fuel Conversion for Hydrogen-Fuel-Cell-Driven Vehicles. *Catal. Rev.* **43**, 31–84 (2001).
184. http://www.staff.uni-giessen.de/~ge1125/Homepage_Over/Aktuelles/Mars_Van_Krevelen_Mech.html.
185. Okumura, M., Masuyama, N., Konishi, E., Ichikawa, S. & Akita, T. CO Oxidation below Room Temperature over Ir/TiO₂ Catalyst Prepared by Deposition Precipitation Method. *J. Catal.* **208**, 485–489 (2002).
186. Conrad, H., Ertl, G. & Küppers, J. Interactions between oxygen and carbon monoxide on a Pd(111) surface. *Surf. Sci.* **76**, 323–342 (1978).
187. Lee, H.-I. & White, J. M. Carbon monoxide oxidation over Ru (001). *J. Catal.* **63**, 261–264 (1980).
188. Berlowitz, P. J., Peden, C. H. F. & Goodman, D. W. Kinetics of carbon monoxide oxidation on single-crystal palladium, platinum, and iridium. *J. Phys. Chem.* **92**, 5213–5221 (1988).
189. Engel, T. & Ertl, G. A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111). *J. Chem. Phys.* **69**, 1267–1281 (1978).
190. http://www.staff.uni-giessen.de/~ge1125/Homepage_Over/Aktuelles/LH_Mech.html.
191. Oh, S. H., Fisher, G. B., Carpenter, J. E. & Goodman, D. W. Comparative kinetic studies of CO-O₂ and CO-NO reactions over single crystal and supported rhodium catalysts. *J. Catal.* **100**, 360–376 (1986).
192. Harold, M. P. & Garske, M. E. Kinetics and multiple rate states of CO oxidation on Pt II. Linking UHV and atmospheric pressure kinetic behavior. *J. Catal.* **127**, 553–575 (1991).

193. Peden, C. H. F. *et al.* Kinetics of carbon monoxide oxidation by oxygen or nitric oxide on rhodium(111) and rhodium(100) single crystals. *J. Phys. Chem.* **92**, 1563–1567 (1988).
194. Hopstaken, M. J. P. & Niemantsverdriet, J. W. Structure sensitivity in the CO oxidation on rhodium: Effect of adsorbate coverages on oxidation kinetics on Rh(100) and Rh(111). *J. Chem. Phys.* **113**, 5457–5465 (2000).
195. Xu, X., Szanyi, J., Xu, Q. & Goodman, D. W. Structural and catalytic properties of model silica-supported palladium catalysts: a comparison to single crystal surfaces. *Catal. Today* **21**, 57–69 (1994).
196. Oh, S. H. & Eickel, C. C. Influence of metal particle size and support on the catalytic properties of supported rhodium: CO-O₂ and CO-NO reactions. *J. Catal.* **128**, 526–536 (1991).
197. Sarkany, J. & D. Gonzalez, R. Support and dispersion effects on silica- and alumina-supported platinum catalysts: II. Effect on the CO-O₂ reaction. *Applied Catalysis* **5**, 85–97 (1983).
198. McCarthy, E., Zahradnik, J., Kuczynski, G. C. & Carberry, J. J. Some unique aspects of CO oxidation on supported Pt. *J. Catal.* **39**, 29–35 (1975).
199. Cant, N. W., Hicks, P. C. & Lennon, B. S. Steady-state oxidation of carbon monoxide over supported noble metals with particular reference to platinum. *J. Catal.* **54**, 372–383 (1978).
200. Akubuiro, E. C., Verykios, X. E. & Lesnick, L. Dispersion and support effects in carbon monoxide oxidation over platinum. *Appl. Catal.* **14**, 215–227 (1985).
201. Bunluesin, T., Gorte, R. J. & Graham, G. W. CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental*. **14**, 105–115 (1997).
202. Mariño, F., Descorme, C. & Duprez, D. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). *Appl. Catal. B: Environmental* **54**, 59–66 (2004).
203. Allian, A. D. *et al.* Chemisorption of CO and Mechanism of CO Oxidation on Supported Platinum Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4498–4517 (2011).
204. Zhang, X. *et al.* Single Pt atom stabilized on nitrogen doped graphene: CO oxidation readily occurs via the tri-molecular Eley–Rideal mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 20006–20013 (2015).
205. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Top Catal* **34**, 49–65 (2005).
206. Cazoir, D., Fine, L., Ferronato, C. & Chovelon, J. M. Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis. *J Hazard Mater* **235–236**, 159–168 (2012).
207. Helali, S., Puzenat, E., Perol, N., Safi, M.-J. & Guillard, C. Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation—Adsorption isotherms and kinetics. *Appl. Catal. A: General* **402**, 201–207 (2011).
208. Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C. & Herrmann, J. M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen. *Appl. Catal. B: Environmental* **51**, 183–194 (2004).
209. Bourgeois, P.-A. *et al.* Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air. *Appl. Catal. B: Environmental* **128**, 171–178 (2012).
210. Aïssa, A. H. *et al.* Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO₂. Case study of formaldehyde removal. *Applied Catalysis B: Environmental* **107**, 1–8 (2011).

211. Vildoza, D., Portela, R., Ferronato, C. & Chovelon, J.-M. Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. *Appl. Catal. B: Environmental* **107**, 347–354 (2011).
212. Zafra, A., Garcia, J., Milis, A. & Domènech, X. Kinetics of the catalytic oxidation of nitrite over illuminated aqueous suspensions of TiO₂. *J. Mol. Catal.* **70**, 343–349 (1991).
213. Frank, S. N. & Bard, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.* **81**, 1484–1488 (1977).
214. Sano, T., Puzenat, E., Guillard, C., Geantet, C. & Matsuzawa, S. Degradation of C₂H₂ with modified-TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **284**, 127–133 (2008).
215. Deveau, P.-A. *et al.* Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO₂-adsorbed phases. *J. Hazard. Mater.* **144**, 692–697 (2007).
216. Sakata, T. & Kawai, T. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. *Chem. Phys. Lett.* **80**, 341–344 (1981).
217. Preethi, V. & Kanmani, S. Photocatalytic hydrogen production. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 561–575 (2013).
218. Bhatt, M. D. & Lee, J. S. Nanomaterials for photocatalytic hydrogen production: from theoretical perspectives. *RSC Adv.* **7**, 34875–34885 (2017).
219. Christoforidis, K. C. & Fornasiero, P. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. *ChemCatChem* **9**, 1523–1544
220. Herrmann, J. M. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. *Top Catal* **39**, 3–10 (2006).
221. Kollmannsberger, S. L., Walenta, C. A., Courtois, C., Tschurl, M. & Heiz, U. Thermal control of selectivity in photocatalytic, water-free alcohol photo-reforming. *ACS Catal.* (2018).
222. Jing, D. *et al.* Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 7087–7097 (2010).
223. Duprez, D., Bion, N. & Epron, F. Production d'hydrogène par reformage du bioéthanol. *Ref: TIP452WEB - 'Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique'* (2014).
224. Kim, J., Choi, W. J. K., Choi, J., Hoffmann, M. R. & Park, H. Electrolysis of urea and urine for solar hydrogen. *Catal. Today* **199**, 2–7 (2013).
225. Yanagisawa, K. & Ovenstone, J. Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7781–7787 (1999).
226. Di Paola, A. *et al.* Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **317**, 366–376 (2008).
227. Cassaignon, S., Koelsch, M. & Jolivet, J.-P. From TiCl₃ to TiO₂ nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. *J. Phys. Chem. Sol.* **68**, 695–700 (2007).
228. Zhang, J., Xiao, X. & Nan, J. Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO₂ with an adjustable crystalline structure. *J. Hazard. Mater.* **176**, 617–622 (2010).
229. Koelsch, M., Cassaignon, S., Guillemoles, J. & Jolivet, J. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method. *Thin Solid Films* **403–404**, 312–319 (2002).
230. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).

231. Bischoff, B. L. & Anderson, M. A. Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂). *Chem. Mater.* **7**, 1772–1778 (1995).
232. Yin, H. *et al.* Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *J. Mater. Chem.* **11**, 1694–1703 (2001).
233. Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z. & Qi, L. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Chem. Mater.* **7**, 663–671 (1995).
234. Krýsa, J., Keppert, M., Jirkovský, J., Štengl, V. & Šubrt, J. The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst. *Mater. Chem. Phys.* **86**, 333–339 (2004).
235. Yin, H. *et al.* Novel synthesis of phase-pure nano-particulate anatase and rutile TiO₂ using TiCl₄ aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* **12**, 378–383 (2002).
236. Li, Y. *et al.* Synthesis and Characterization of Nano Titania Powder with High Photoactivity for Gas-Phase Photo-oxidation of Benzene from TiOCl₂ Aqueous Solution at Low Temperatures. *Langmuir* **20**, 10838–10844 (2004).
237. Testino, A. *et al.* Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO₂ by the Control of Phase Composition and Particle Morphology. A Systematic Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3564–3575 (2007).
238. Sun, J., Gao, L. & Zhang, Q. Synthesizing and Comparing the Photocatalytic Properties of High Surface Area Rutile and Anatase Titania Nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1677–1682 (2003).
239. Ohno, T., Sarukawa, K. & Matsumura, M. Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New J. Chem.* **26**, 1167–1170 (2002).
240. D’Elia, D. *et al.* Impact of three different TiO₂ morphologies on hydrogen evolution by methanol assisted water splitting: Nanoparticles, nanotubes and aerogels. *Int. J. of Hydrog. Energy* **36**, 14360–14373 (2011).
241. Kho, Y. K. *et al.* Photocatalytic H₂ Evolution over TiO₂ Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2821–2829 (2010).
242. Abrahams, J., Davidson, R. S. & Morrison, C. L. Optimization of the photocatalytic properties of titanium dioxide. *J. Photochem.* **29**, 353–361 (1985).
243. Ohtani, B., Iwai, K., Nishimoto, S. & Sato, S. Role of Platinum Deposits on Titanium(IV) Oxide Particles: Structural and Kinetic Analyses of Photocatalytic Reaction in Aqueous Alcohol and Amino Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B* **101**, 3349–3359 (1997).
244. Kozlova, E. A. *et al.* Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate. *Catal. Commun.* **7**, 597–601 (2011).
245. Xing, J. *et al.* Active sites on hydrogen evolution photocatalyst. *J. Mater. Chem. A* **1**, 15258 (2013).
246. Li, F. *et al.* Hydrogen evolution from aqueous-phase photocatalytic reforming of ethylene glycol over Pt/TiO₂ catalysts: Role of Pt and product distribution. *Appl. Surf. Sci.* **391**, 251–258 (2017).
247. Tong, T., Zhu, B., Jiang, C., Cheng, B. & Yu, J. Mechanistic insight into the enhanced photocatalytic activity of single-atom Pt, Pd or Au-embedded g-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **433**, 1175–1183 (2018).
248. Siah, W. R., Lintang, H. O., Shamsuddin, M. & Yulianti, L. High photocatalytic activity of mixed anatase-rutile phases on commercial TiO₂ nanoparticles. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **107**, 012005 (2016).
249. Park, J. & Regalbuto, J. R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. *J. Colloid Interface Sci.* **175**, 239–252 (1995).

250. Schreier, M., Feltes, T. E., Schaal, M. T. & Regalbuto, J. R. The determination of oxide surface charging parameters for a predictive metal adsorption model. *J. Colloid Interface Sci.* **348**, 571–578 (2010).
251. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
252. Wirth, E., Guitteny, F. & Mathonat, C. Thermogravimétrie. *Ref: TIP630WEB - 'Techniques d'analyse'* (2014).
253. <https://emresolutions.com/product/holey-carbon-film-on-copper-400-mesh-25/>.
254. Dalibart, M. & Servant, L. Spectroscopie dans l'infrarouge. *Ref: TIP630WEB - 'Techniques d'analyse'* (2000).
255. Accardo, G. *et al.* Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy for the Determination of Asbestos Species in Bulk Building Materials. *Materials* **7**, 457–470 (2014).
256. Zereini, F. & Wiseman, C. L. S. *Platinum Metals in the Environment*. (Springer, 2014).
257. La Fontaine, C., Barthe, L., Rochet, A. & Briois, V. X-ray absorption spectroscopy and heterogeneous catalysis: Performances at the SOLEIL's SAMBA beamline. *Catal. Today* **205**, 148–158 (2013).
258. Genuit, D. Développement d'une nouvelle génération de catalyseurs d'hydrotraitement à haute teneur en phase active. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2005).
259. Ankudinov, A. L., Ravel, B., Rehr, J. J. & Conradson, S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B* **58**, 7565–7576 (1998).
260. Klementev, K. V. Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 209 (2001).
261. Muñoz, M., Argoul, P. & Farges, F. Continuous Cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: A qualitative approach. *Am. Mineral.* **88**, 694–700 (2003).
262. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal--amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **49**, 14251–14269 (1994).
263. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
264. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
265. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
266. Molins, E. *et al.* Au/TiO₂ Lyogels for Hydrogen Production. *MRS Advances* **2**, 3499–3504 (2017).
267. Yoshida, H., Nonoyama, S., Yazawa, Y. & Hattori, T. Quantitative determination of platinum oxidation state by XANES analysis. *Phys. Scr.* **2005**, 813 (2005).
268. Huang, B., Bartholomew, C. H., Smith, S. J. & Woodfield, B. F. Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous γ -alumina with controlled pore structures. *Micropor. Mesopor. Mat.* **165**, 70–78 (2013).
269. Szetu, J. L., Frost, R. L., Klopogge, J. T., Russell, S. C. & Martens, W. Dehydration and dehydroxylation of alumina gels prepared from tri-sec-butoxyaluminium modified with short chain aliphatic acids. *Thermochimica Acta* **362**, 37–48 (2000).
270. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C10024972&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>.
271. Biamino, S. & Badini, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA–TGA–MS. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 3021–3034 (2004).

272. Ianoul, A., Coleman, T. & Asher, S. A. UV Resonance Raman Spectroscopic Detection of Nitrate and Nitrite in Wastewater Treatment Processes. *Anal. Chem.* **74**, 1458–1461 (2002).
273. Ide, M. S. & Davis, R. J. The Important Role of Hydroxyl on Oxidation Catalysis by Gold Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **47**, 825–833 (2014).
274. Bradley, S. A. *et al.* Behavior of Pt Atoms on Oxide Supports During Reduction Treatments at Elevated Temperatures, Characterized by Aberration Corrected Stem Imaging. *Catal Lett* **142**, 176–182 (2012).
275. Tabib Zadeh Adibi, P. Studies of catalyst sintering during operating conditions. (Chalmers University of Technology, 2014).
276. Hejral, U., Müller, P., Balmes, O., Pontoni, D. & Stierle, A. Tracking the shape-dependent sintering of platinum–rhodium model catalysts under operando conditions. *Nat. Commun.* **7**, 10964 (2016).
277. Zanella, R. & Louis, C. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catal. Today* **107–108**, 768–777 (2005).
278. Le Page, J. F. *Catalyse de contact : Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels.* (1978).
279. Jentys, A. Estimation of mean size and shape of small metal particles by EXAFS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4059–4063 (1999).
280. Kale, M. J. & Christopher, P. Utilizing Quantitative in Situ FTIR Spectroscopy To Identify Well-Coordinated Pt Atoms as the Active Site for CO Oxidation on Al₂O₃-Supported Pt Catalysts. *ACS Catal.* **6**, 5599–5609 (2016).
281. Renouprez, A. J. & Jobic, H. J. *G. Bergeret in Catalysis by Metals: Les Houches School.* (Springer Science, 1996).
282. Lahmani, M. & Brechignac, C. *Les nanosciences (Tome 2) - Nanomatériaux et nanochimie.* Chapitre 10, (Humensis, 2015).
283. Déronzier, T., Morfin, F., Lomello, M. & Rousset, J.-L. Catalysis on nanoporous gold–silver systems: Synergistic effects toward oxidation reactions and influence of the surface composition. *J. Catal.* **311**, 221–229 (2014).
284. Muraki, H., Matunaga, S.-I., Shinjoh, H., Wainwright, M. S. & Trimm, D. L. The effect of steam and hydrogen in promoting the oxidation of carbon monoxide over a platinum on alumina catalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **52**, 415–424 (1991).
285. Raj, R., Harold, M. P. & Balakotaiah, V. Steady-state and dynamic hysteresis effects during lean co-oxidation of CO and C₃H₆ over Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **281**, 322–333 (2015).
286. Casapu, M. *et al.* Origin of the Normal and Inverse Hysteresis Behavior during CO Oxidation over Pt/Al₂O₃. *ACS Catal.* **7**, 343–355 (2017).
287. Abedi, A., Hayes, R., Votsmeier, M. & Epling, W. S. Inverse Hysteresis Phenomena During CO and C₃H₆ Oxidation over a Pt/Al₂O₃ Catalyst. *Catalysis Letters* **142**, 930–935 (2012).
288. Figueroba, A., Kovács, G., Bruix, A. & Neyman, K. M. Towards stable single-atom catalysts: strong binding of atomically dispersed transition metals on the surface of nanostructured ceria. *Catal. Sci. Technol.* (2016).
289. Wallace, W. T., Min, B. K. & Goodman, D. W. The stabilization of supported gold clusters by surface defects. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **228**, 3–10 (2005).
290. Wang, Y. *et al.* Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM-22 catalysts for n - hexadecane hydroisomerization. *J. Catal.* **322**, 1–13 (2015).

291. Hu, L., Boateng, K. A. & Hill, J. M. Sol-gel synthesis of Pt/Al₂O₃ catalysts: Effect of Pt precursor and calcination procedure on Pt dispersion. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **259**, 51–60 (2006).
292. Mager-Maury, C., Bonnard, G., Chizallet, C., Sautet, P. & Raybaud, P. H₂-Induced Reconstruction of Supported Pt Clusters: Metal-Support Interaction versus Surface Hydride. *ChemCatChem* **3**, 200–207 (2011).
293. Gorczyca, A. *et al.* Monitoring Morphology and Hydrogen Coverage of Nanometric Pt/γ-Al₂O₃ Particles by In Situ HERFD-XANES and Quantum Simulations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 12426–12429
294. Mei, D. *et al.* Unique Role of Anchoring Penta-Coordinated Al³⁺ Sites in the Sintering of γ-Al₂O₃-Supported Pt Catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2688–2691 (2010).
295. Stewart, C. *et al.* Unraveling the H₂ Promotional Effect on Palladium-Catalyzed CO Oxidation Using a Combination of Temporally and Spatially Resolved Investigations. *ACS Catal.* **8**, 8255–8262 (2018).
296. Jbir, I. *et al.* Heat of adsorption of CO on EUROPT-1 using the AEIR method: Effect of analysis parameters, water and sample mode. *Appl. Catal. A: General* **505**, 309–318 (2015).
297. Nagai, Y. *et al.* In Situ Redispersion of Platinum Autoexhaust Catalysts: An On-Line Approach to Increasing Catalyst Lifetimes? *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9303–9306 (2008).
298. Lee, T. J. & Kim, Y. G. Redispersion of supported platinum catalysts. *J. Catal.* **90**, 279–291 (1984).
299. Wu, N. *et al.* Shape-Enhanced Photocatalytic Activity of Single-Crystalline Anatase TiO₂ (101) Nanobelts. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6679–6685 (2010).
300. Kustiningsih, I., . S. & Purwanto, W. W. Synthesis of Titania Nanotubes and Titania Nanowires by Combination Sonication-hydrothermal Treatment and their Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. *Int. J. Technol.* **5**, 133 (2014).
301. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* **34**, 49–65 (2005).
302. . <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/glossaire/mot/confinement.htm>.
303. Schweinberger, F. F. *et al.* Cluster Size Effects in the Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13262–13265 (2013).
304. Wang, D., Liu, Z.-P. & Yang, W.-M. Revealing the Size Effect of Platinum Cocatalyst for Photocatalytic Hydrogen Evolution on TiO₂ Support: A DFT Study. *ACS Catal.* **8**, 7270–7278 (2018).

Annexes

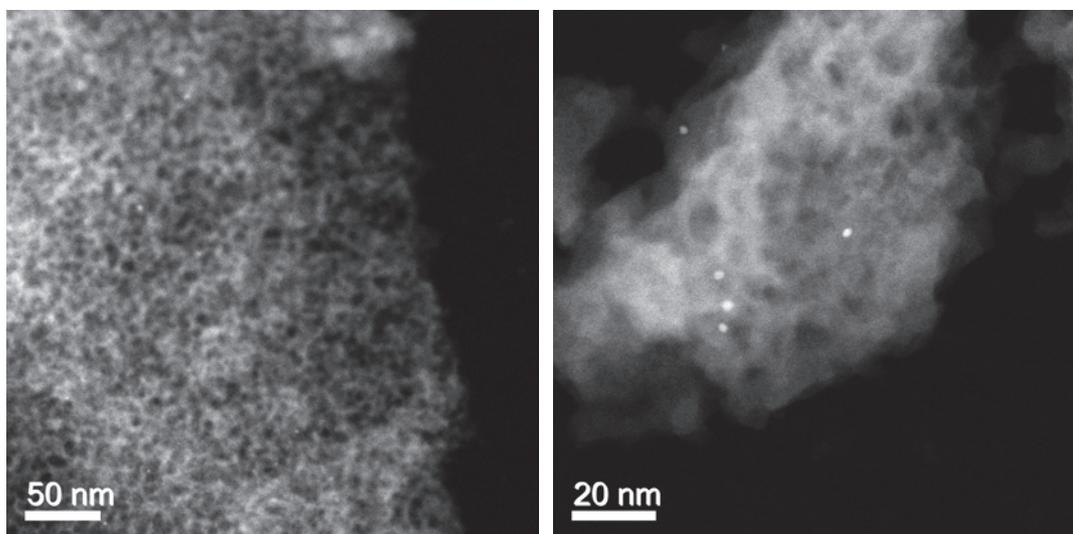
ANNEXE 1. Préparation de catalyseurs Pt/*m*-Al₂O₃ (alumine mésoporeuse) à partir d'une méthode sol-gel modifiée⁶⁸ – Résultats STEM

Protocole expérimental :

Préparer une solution de 2,15 g de Pluronic-P123 dans 20 mL d'éthanol (Solution n°1). Préparer une solution de Al(iOPr)₃ (4,0 g) dans 20 mL d'éthanol, ajouter 3,2 mL d'acide nitrique (HNO₃ 65 %) (Solution n°2). Si la dissolution du Al(iOPr)₃ est incomplète après environ 12h d'agitation, ajouter quelques gouttes de HNO₃ pur et poursuivre l'agitation quelques heures. Après dissolution complète, ajouter la Solution n°2 sur la Solution n°1 puis additionner la solution de H₂PtCl₆ (masse désirée dans un très faible volume d'éthanol). Agiter vigoureusement pendant 48h. Sécher le gel obtenu à 60 °C pendant 72h (étuve). Broyer le solide. Le calciner à X00 °C (1 °C/min) sous air (30 mL/min) pendant 4h puis le réduire à X00 °C (5 °C/min) sous 5% H₂/N₂ (30 mL/min) pendant 1h.

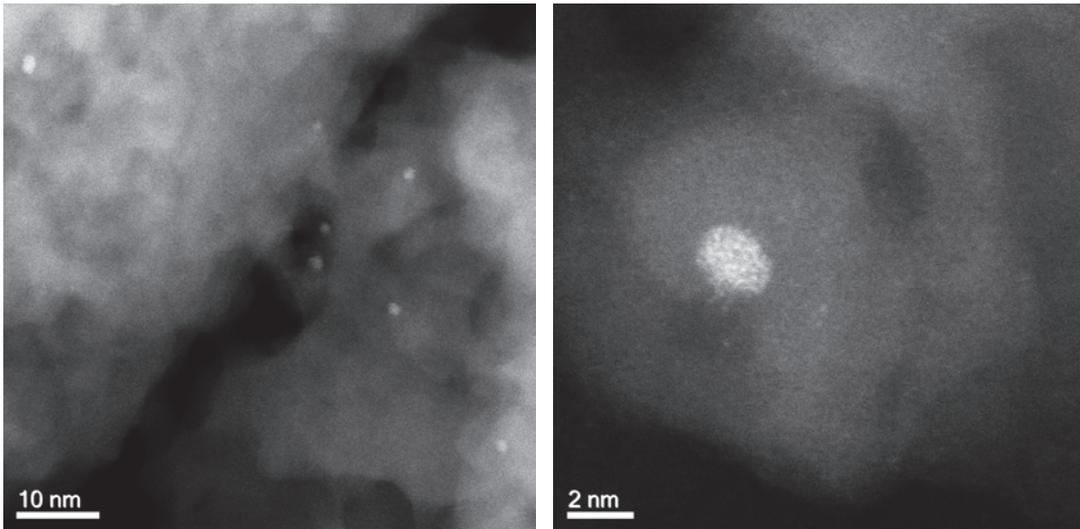
Essai n°1 : Traitement thermique C400R400.

Obtention de clusters et nanoparticules de platine sur une alumine mésoporeuse de surface spécifique égale à 305 m²/g.



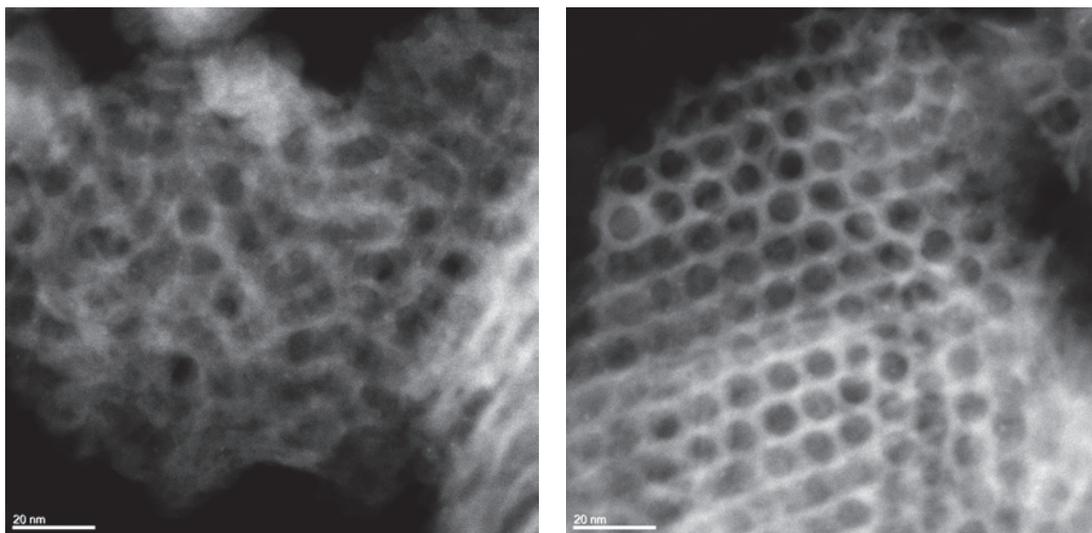
Essai n°2 : Traitement thermique C400R400.

Obtention d'atomes isolés, clusters et nanoparticules de platine sur une alumine mésoporeuse de surface spécifique égale à 468 m²/g.



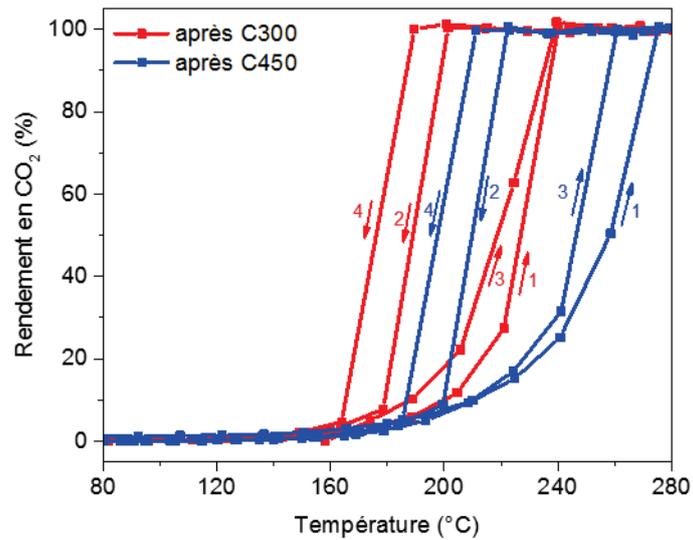
Essai n°3 : Traitement thermique C700R400.

Obtention d'atomes isolés et clusters de platine sur une alumine mésoporeuse de surface spécifique égale à 468 m²/g.

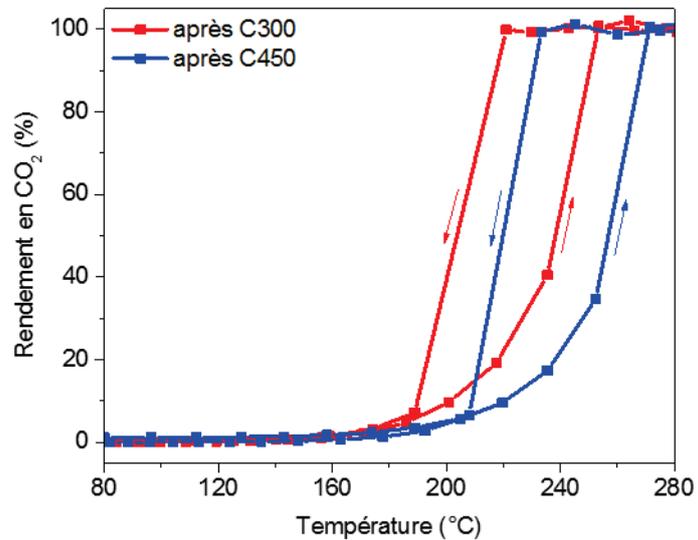


ANNEXE 2. Influence de la température de calcination sur l'oxydation du CO

Les catalyseurs 0,3 et 0,1 %m Pt/ γ -Al₂O₃ ont été calcinés sous air à deux températures différentes (300 et 450 °C) avant d'être testés en COOX10.



Catalyseur 0,3 %m Pt/ γ -Al₂O₃



Catalyseur 0,1 %m Pt/ γ -Al₂O₃

Le catalyseur calciné à 450 °C est, dans les deux cas, moins actif que celui calciné à 300 °C.

ANNEXE 3. Calcul du diamètre de Sauter

Un ensemble de particules de tailles inégales peut être représenté par un système de particules de tailles égales, qui permet de conserver deux caractéristiques (et deux seulement) de l'ensemble initial, choisies parmi les suivantes : le nombre total de particules ainsi que leur longueur totale, surface totale et volume total. La formule du diamètre de Sauter est la suivante :

$$d_s = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i \cdot x_i^3)}{\sum_{i=1}^n (n_i \cdot x_i^2)}$$

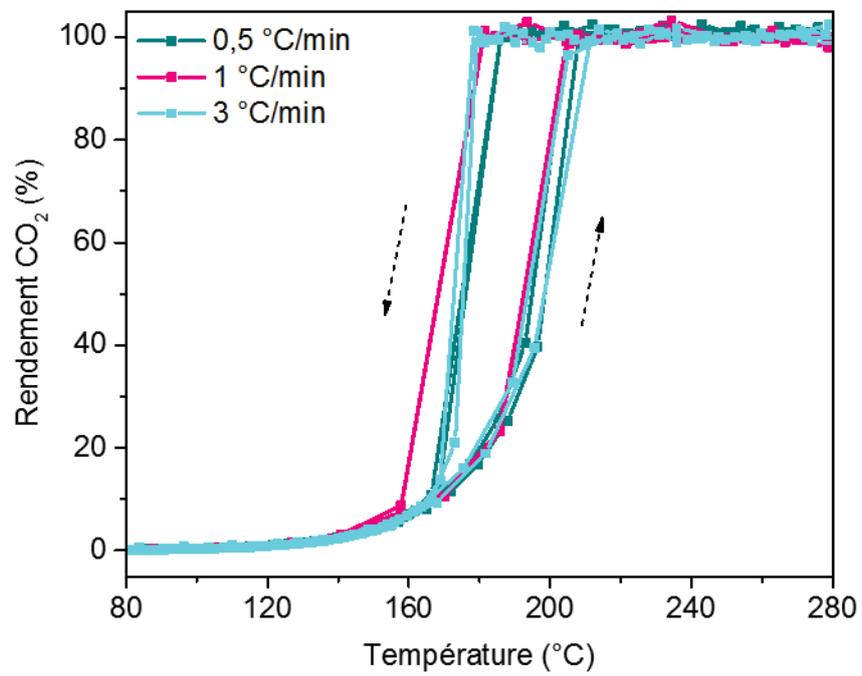
Où n_i est le nombre de particules de diamètre x_i .

Ce diamètre conserve deux caractéristiques de la distribution réelle des particules de départ : la surface totale et le volume total.

À cause du caractère discret de la taille des atomes, cette formule est inadaptée aux nanoparticules

Dont le diamètre est inférieur à 1,2 nm environ.

ANNEXE 4. Influence de la rampe de température en COOX



Courbes d'oxydation de CO (10 % O₂, 2 % CO) avec différentes rampes de température sur le catalyseur 1 %m Pt/ γ -Al₂O₃ R300.

ANNEXE 5. Interprétation des données EXAFS de la décomposition sous air des précurseurs adsorbés suivie d'une réduction sous H₂.

5.1. Catalyseur 0,3 %m Pt(NH₃)₄(NO₃)₂/γ-Al₂O₃

Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
O₂ RT R=0.04				
O(N) ^a	4.7(5)	2.01(2)	0.004(1)	16(2)
O₂-50 R=0.03				
O	4.6(5)	2.01(2)	0.004(1)	16(2)
O₂-100 R=0.06				
O	4.2(5)	2.01(2)	0.004(1)	16(2)
O₂-150 R=0.05				
O	4.2(5)	2.02(1)	0.004(1)	15(2)
O₂-200 R=0.06				
O	4.1(5)	2.01(1)	0.005(1)	15(2)
O₂-250 R=0.05				
O	4.7(5)	2.00(1)	0.006(1)	15(2)
O₂-300 R=0.06				
O	5.0(3)	2.02(2)	0.007(1)	15(1)
H₂ RT-50 R=0.03 (idem H₂ 50-100)				
O	4.4(3)	2.01(1)	0.005(1)	16(2)
H₂ 100-150 R=0.09				
O	2.7(5)	2.01(2)	0.005(1)	16(2)
Pt	1.3(5)	2.71(3)	0.008(2)	3(3)
H₂ 150-200 R=0.11				
O	1.2(3)	2.00(1)	0.006(1)	16(1)
Pt	1.7(3)	2.69(2)	0.008(2)	2(2)
H₂ 200-250 R=0.16				
O	0.6(3)	1.96(4)	0.015(5)	13(3)
Pt	4.7(7)	2.69(3)	0.018(6)	3(2)
H₂ 250-300 R=0.18				
O ^b	0.2(4)	2.00(1)	0.015(5)	16(1)
Pt	6.1(5)	2.70(4)	0.015(3)	4(3)
H₂ 300 R=0.16				
Pt	6.6(3)	2.70(2)	0.019(6)	6(3)
H₂ RT_{fin} R=0.17				
Pt	6.8(3)	2.72(3)	0.013(2)	7(3)

^a O et N trop proches pour être distingués

^b Données de mauvaise qualité, présence suspectée

CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins ; σ^2 facteur de Debye-Waller ; ΔE_0 variance énergétique ; R facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

5.2. Catalyseur 0,3 %m H₂PtCl₆/γ-Al₂O₃

Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
O₂ RT R=0.03				
O	2.5(5)	2.01(2)	0.005(1)	16(2)
Cl	1.2(2)	2.35(1)	0.006(2)	16(2)
O₂ 300 R=0.03				
O	3.8(5)	2.01(1)	0.006(1)	16(1)
Cl	1.1(2)	2.35(3)	0.007(1)	15(1)
O₂ 300-400 R=0.04				
O	3.8(5)	2.02(1)	0.007(1)	15(2)
Cl	0.9(2)	2.34(2)	0.007(1)	17(2)
O₂ 450 R=0.04				
O	4.0(5)	2.02(1)	0.008(1)	16(2)
Cl	0.7(2)	2.33(2)	0.006(1)	18(2)
O₂ RT_{fin} R=0.04				
O	4.0(5)	2.01(1)	0.006(1)	15(2)
Cl	0.8(2)	2.35(2)	0.008(1)	16(2)
H₂ RT-50 R=0.08				
O	4.0(5)	2.01(1)	0.007(1)	15(1)
Cl	0.5(2)	2.35(2)	0.006(1)	16(2)
H₂ 100-150 R=0.06				
O	1.1(3)	2.02(2)	0.006(1)	14(1)
Cl	0.4(2)	2.38(2)	0.006(1)	15(1)
H₂ 150-200 R=0.11				
O	1.0(2)	2.03(3)	0.005(1)	16(1)
Cl	0.4(2)	2.38(5)	0.006(1)	15(1)
Pt	1.6(5)	2.69(5)	0.007(2)	0(0.5)
H₂ 200-250 R=0.11				
O	1.0(4)	2.04(5)	0.009(2)	15(1)
Pt	3.5(5)	2.71(3)	0.011(8)	-1(0.4)
H₂ 250-300 R=0.20				
Cl	0.7(5)	2.42(3)	0.007(2)	14(2)
Pt	3.8(8)	2.63(3)	0.011(9)	2(0.4)
H₂ 300 R=0.31				
Pt	4.6(8)	2.63(4)	0.014(4)	3(0.2)

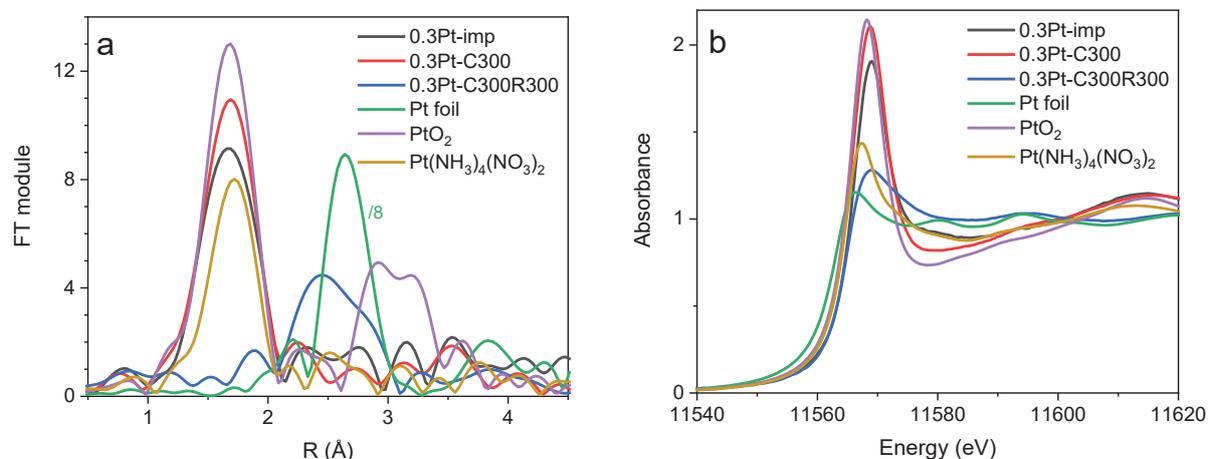
CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins; σ^2 facteur de Debye-Waller ; ΔE_0 variance énergétique ; R facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

5.3. Catalyseur 0,5 %m Pt(acac)₂/γ-Al₂O₃

Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV) ^b
O₂ RT R=0.07				
O	5.2(5)	2.01(1)	0.004(1)	14(2)
O₂ RT-50 R=0.04				
O	4.9(5)	2.01(1)	0.005(1)	16(1)
O₂ 250-300 R=0.06				
O	4.3(5)	2.01(1)	0.006(1)	15(1)
O₂ 300 R=0.04				
O	4.9(5)	2.01(1)	0.005(1)	16(2)
O₂ 300-400 R=0.03				
O	4.8(5)	2.01(1)	0.006(1)	15(2)
O₂ 450 R=0.06				
O	4.2(5)	2.01(1)	0.006(1)	15(1)
H₂ RT-50 R=0.07				
O	4.8(3)	2.02(2)	0.0055(5)	15(1)
O	6.3(8)	3.25(4)	0.006(1)	16(1)
H₂ 50-100 R=0.09				
O	4.0(4)	2.01(1)	0.007(1)	16(1)
O	4.3(5)	3.25(5)	0.006(2)	18(5)
H₂ 100-150 R=0.11				
O	0.9(2)	2.01(2)	0.005(2)	15(1)
Pt	3.5(5)	2.65(2)	0.010(2)	10(1)
H₂ 150-200 R=0.14				
O	0.5(2)	2.02(2)	0.004(1)	16(1)
Pt	4.8(5)	2.68(2)	0.012(2)	9(1)
H₂ 200-250 R=0.16				
O	0.2(1)	2.02(2)	0.005(1)	17(1)
Pt	6.2(5)	2.67(2)	0.014(2)	9(1)
H₂ 250-300 R=0.16				
O	0.2(1)	2.02(2)	0.005(1)	17(1)
Pt	6.2(5)	2.67(2)	0.014(2)	9(1)
H₂ 300 R=0.18				
Pt	4.9(8)	2.64(4)	0.016(4)	3(2)
H₂ RT_{fin} R=0.14				
Pt	5.5(5)	2.74(2)	0.010(2)	7(2)

CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins ; σ^2 facteur de Debye-Waller ; ΔE_0 variance énergétique ; R facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

ANNEXE 6. XAS des catalyseurs 0,3 %m Pt/ γ -Al₂O₃ frais, calciné et calciné-réduit comparés aux références.



Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV) ^b
Pt(NH₃)₄(NO₃)₂: R = 0.027				
N	4 ^a	2.03(2)	0.0028(4)	8.0(5)
PtO₂: R = 0.029				
O	6 ^a	2.04(2)	0.0051(4)	9.2(9)
Pt	3.5(9)	3.17(5)	0.0038(4)	9.2(9)
0.3Pt-imp: R = 0.047				
O	5.2(6)	2.04(3)	0.005(1)	9(2)
0.3Pt-C300: R = 0.06				
O	5.5(8)	2.03(3)	0.0055(7)	9(2)
0.3Pt-C300R300: R = 0.07				
O	1.4(7)	1.99(7)	0.007(4)	8(2)
Pt	4.2(8)	2.71(6)	0.008(4)	8(2)
Pt foil: R=0.015 (first shell only)				
Pt	11.6(5)	2.77(2)	0.0035(8)	9(1)

^a Nombre entier contraint. ^b Contraints d'être égaux pour le même ajustement. Le facteur de réduction d'amplitude $S_0^2 = 0,9$ pour tous les échantillons; CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins; σ^2 facteur de Debye-Waller ; ΔE_0 variance énergétique ; R facteur de qualité.

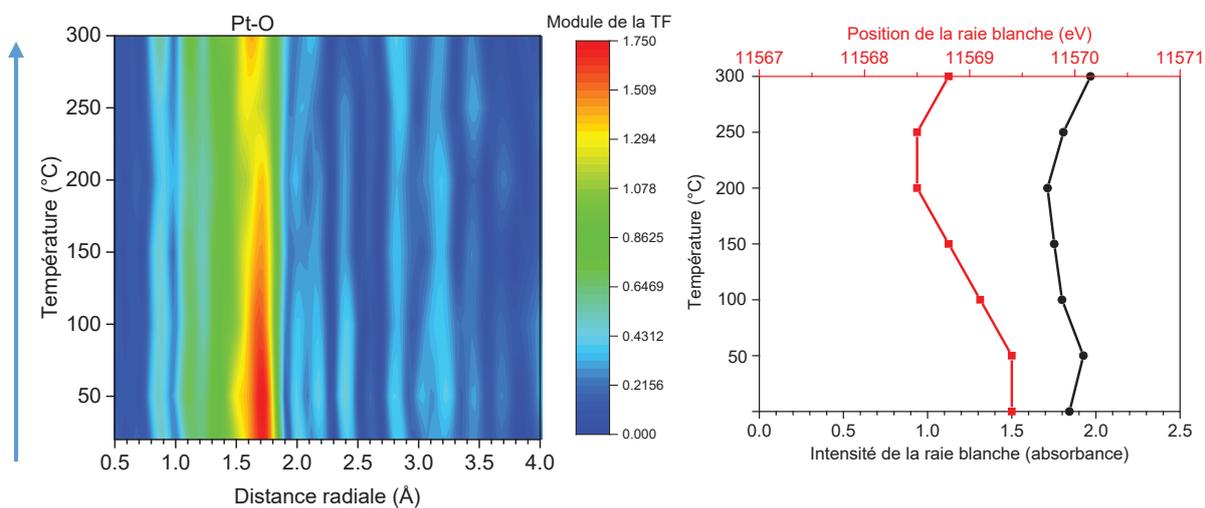
ANNEXE 7. Interprétation des données EXAFS du traitement sous CO du catalyseur 0,3 %m Pt/ γ -Al₂O₃.

Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
Calcination 300 °C R=0.15				
O	3.9(2)	2.00(5)	0.0042(6)	16(2)
Pt ^a	0.3(5)	2.76(2)	0.0040(fixé)	3(fixé)
Passage sous CO				
Sous CO RT-50 °C R=0.14				
O	3.0(1)	2.01(1)	0.0038(5)	15(2)
Pt ^a	0.8(5)	2.76(2)	0.0040(3)	4(2)
Sous CO 50-100 °C R=0.19				
O	3.1(2)	2.00(1)	0.0045(5)	15(2)
Pt	0.9(4)	2.77(1)	0.0042(6)	5(2)
Sous CO 100-150 °C R=0.19				
O	2.2(5)	2.01(1)	0.006(1)	15(2)
Pt	0.9(3)	2.77(2)	0.005(1)	5(2)
Sous CO 150-200 °C R=0.19				
O	1.5(3)	2.01(2)	0.006(1)	15(2)
Pt	2.8(5)	2.76(2)	0.008(1)	7(2)
Sous CO 200-250 °C R=0.18				
O	1.3(6)	2.00(3)	0.010(4)	17(3)
Pt	3.8(3)	2.76(2)	0.009(1)	8(2)
Sous CO 250-300 °C R=0.17				
Pt	5.4(2)	2.76(1)	0.010(1)	8(2)
Sous CO 300-350 °C R=0.16				
Pt	6.5(2)	2.74(1)	0.011(1)	6(2)
Sous CO 350-450 °C R=0.16				
Pt	7.6(3)	2.74(2)	0.013(2)	7(2)
Sous CO 450 °C R=0.15				
Pt	8.0(4)	2.73(2)	0.012(2)	6(2)
Sous CO 550 °C R=0.18				
Pt	7.8(4)	2.71(2)	0.014(2)	7(2)

^a Existence de voisin incertaine.

CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins ; σ^2 facteur de Debye-Waller ; ΔE_0 variance énergétique ; R facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

ANNEXE 8. Suivi XAS de la calcination sous air du catalyseur 0,3 %m Pt/ γ -Al₂O₃ pré-calciné



EXAFS (TF) et XANES (position et intensité de la raie blanche) operando sous 20 % O₂ dans He, de RT à 300 °C, d'un catalyseur 0,3 %m Pt/ γ -Al₂O₃ pré-calciné.

ANNEXE 9. Interprétation des données EXAFS pour le catalyseur 1,0 %m Pt/ γ -Al₂O₃ en COOX10

Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV) ^a
O₂ RT R=0.05				
O	4.3(5)	2.01(1)	0.0040(5)	15.4(8)
O₂ 100-200 °C R=0.05				
O	4.4(4)	2.01(1)	0.0045(5)	15(1)
O₂ 300 °C R=0.04				
O	1.5(1)	1.97(2)	0.0044(4) ^a	14.1(5)
O	3.6(3)	2.02(2)	0.0044(4) ^a	14.1(5)
O₂ RT (fin) R=0.05				
O	4.4(4)	2.01(1)	0.0044(8)	15.6(9)
COOX10 a#1 RT R=0.06				
O	3.6(4)	2.01(1)	0.0040(8)	16.1(9)
COOX10 a#1 RT-50 °C = 50-100 °C				
COOX10 a#1 50-100 °C R=0.06				
O	3.1(4)	2.01(1)	0.0040(9)	16(1)
COOX10 a#1 100-150 °C R=0.06				
O	2.6(4)	2.01(1)	0.005(1).	15(1)
Pt	1.0(3)	2.75(2)	0.006(1)	2(2)
COOX10 a#1 150-200 °C R=0.07				
O	2.5(5)	2.02(2)	0.005(1)	16(2)
Pt	2.4(7)	2.81(3)	0.010(2)	6(2)
COOX10 a#1 200-250 °C R=0.13				
O	3.1(4)	2.00(1)	0.005(1)	15(1)
Pt	0.5(5)	2.75(1)	0.008(2)	4(2)
COOX10 a#1 300 °C R=0.14				
O	3.2(5)	2.015(0.08)	0.0055(9)	16.2(9)
Pt	0.5(5)	2.75(1)	0.008(2)	4(2) ^b
COOX10 a#1 300-250 °C = COOX10 a#1 300 °C				
COOX10 a#1 250-200 °C = COOX10 a#1 300 °C				
COOX10 a#1 200-150 °C R=0.08				
O	3.4(4)	2.01(1)	0.005(1)	16(2)
Pt	0.5(5)	2.72(7)	0.012(4)	6(2) ^b
COOX10 a#1 150-100 °C R=0.12				
O	2.6(4)	2.01(1)	0.005(1)	16(2)
Pt	1.7(3)	2.75(2)	0.008(2)	7(2)
COOX10 a#1 100-50 °C R=0.12				
O	2.1(4)	2.01(1)	0.005(1)	16(2)
Pt	3.8(4)	2.75(2)	0.008(2)	4(2)
COOX10 a#1 50 °C-RT = COOX10 a#1 100-50 °C				
COOX10 a#1 RT (fin) R=0.09				
O	1.8(4)	2.02(1)	0.0040(7)	16(3)
Pt	3.7(4)	2.76(2)	0.007(1)	6(1)
H₂ 300 °C R=0.11				
Pt	7.3(5)	2.71(3)	0.015(4)	7(1)

H₂ RT (fin) R=0.10				
Pt	6.8(7)	2.75(2)	0.0077(8)	6(3)
COOX10 b#1 RT-50 °C = COOX10 b#1 50-100 °C				
COOX10 b#1 50-100 °C R=0.11				
O	0.8(5)	2.02(2)	0.010(2)	16(2)
Pt	6.7(4)	2.75(2)	0.009	5(2)
COOX10 b#1 100-150 °C = COOX10 b#1 150-200 °C				
COOX10 b#1 150-200 °C R=0.10				
O	1.9(5)	2.02(1)	0.008(2)	16(2)
Pt	4.8(4)	2.7(1)	0.009(3)	4(3)
COOX10 b#1 200-250 °C R=0.08				
O	2.2(4)	2.01(1)	0.006(1)	15(2)
Pt	0.9(4)	2.02(2)	0.09(2)	4(2)
COOX10 b#1 250-300 °C = COOX10 b#1 300 °C				
COOX10 b#1 300 °C R=0.08				
O	0.4(3)	2.1(1)	0.006(1)	16(2)
O	2.6(4)	1.99(1)	0.0050(7)	16(2)
Pt	0.5(4)	2.7(1)	0.010(8)	6(1)
COOX10 b#1 200-150 °C R=0.12				
O	2.8(5)	2.02(2)	0.005(1)	17(2)
Pt	0.6(5)	2.83(2)	0.006(1)	5(1) ^b
COOX10 b#1 150-100 °C R=0.13				
O	1.0(6)	1.99(3)	0.020(9)	16(2) ^b
Pt	5.6(5)	2.76(2)	0.009(2)	6(1)
COOX10 b#1 100-50 °C = COOX10 b#1 50 °C-RT				
COOX10 b#1 50 °C-RT R=0.11				
Pt	6.1(4)	2.75(1)	0.008(1)	6(1)
COOX10 b#1 RT R=0.12				
Pt	5.4(4)	2.75(1)	0.008(1)	7(1)

^a valeur contrainte

^b existence incertaine

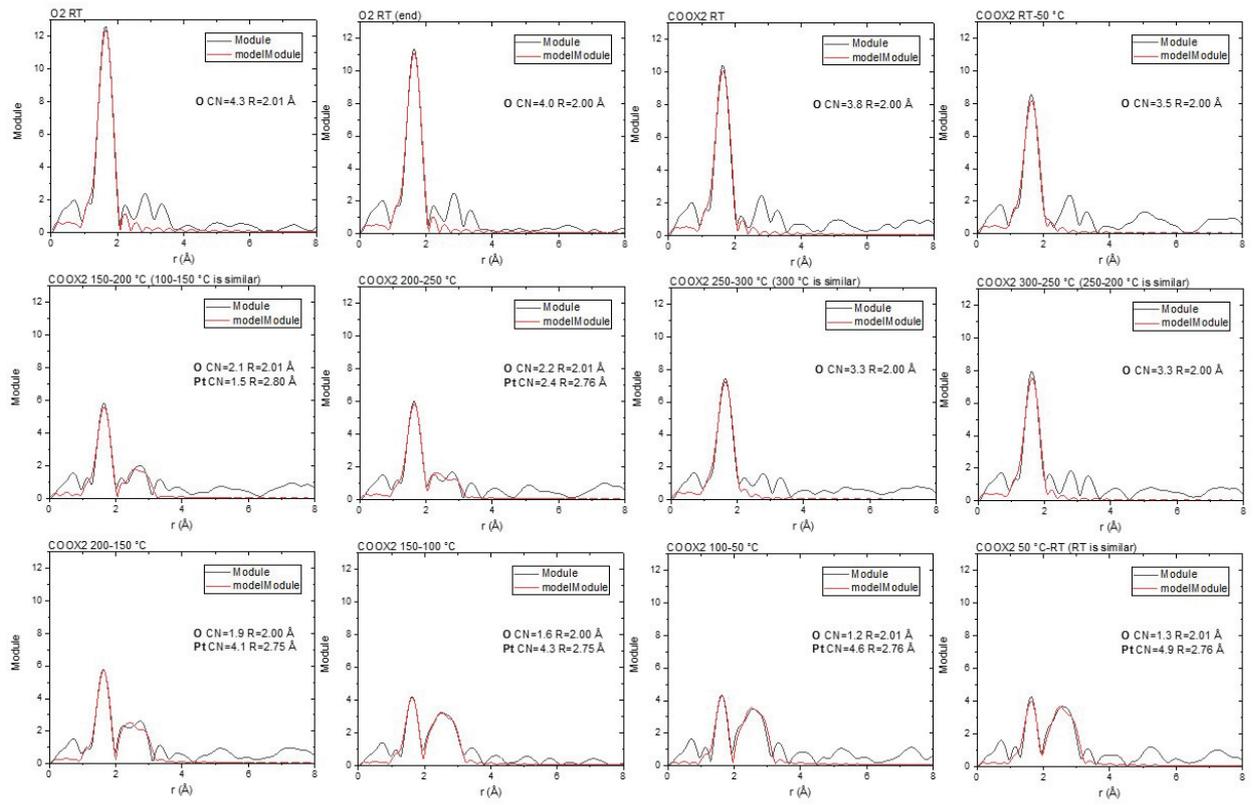
CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins ; σ^2 facteur de Debye-Waller ; ΔE_0 variance énergétique ; R facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

ANNEXE 10. Interprétation des données EXAFS pour le catalyseur 0,3 %m Pt/ γ - Al_2O_3 en COOX2 (+ *fits* EXAFS correspondants)

Atome diffuseur	CN	r (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
O₂ RT R=0.05				
O	4.3(4)	2.01(1)	0.004(1)	15(1)
O₂ RT (fin) R=0.07				
O	4.0(4)	2.00(1)	0.004(1)	16(1)
COOX a#1 RT R=0.08				
O	3.8(4)	2.00(1)	0.004(1)	16(1)
COOX a#1 RT-50 °C R=0.08				
O	3.5(5)	2.00(1)	0.005(1)	16(1)
COOX a#1 50-100 °C R=0.15				
O	3.0(4)	2.00(1)	0.005(1)	16(1)
COOX a#1 150-200 °C R=0.15				
O	2.1(3)	2.01(1)	0.005(1)	17(2)
Pt	1.5(3)	2.80(3)	0.007(2)	8(3)
COOX a#1 200-250 °C R=0.13				
O	2.2(3)	2.01(1)	0.004(1)	16(1)
Pt	2.4(4)	2.76(2)	0.007(3)	8(3)
COOX a#1 250-300 °C R=0.11				
O	3.3(4)	2.00(1)	0.006(1)	16(1)
COOX a#1 300-250 °C R=0.12				
O	3.3(3)	2.00(1)	0.005(1)	15(1)
COOX a#1 200-150 °C R=0.14				
O	1.9(4)	2.00(1)	0.004(1)	16(1)
Pt	4.1(5)	2.75(2)	0.010(2)	7(3)
COOX a#1 150-100 °C R=0.15				
O	1.6(4)	2.00(1)	0.005(1)	16(1)
Pt	4.3(5)	2.75(2)	0.009(2)	8(3)
COOX a#1 100-50 °C R=0.16				
O	1.2(3)	2.01(1)	0.004(1)	16(1)
Pt	4.6(5)	2.76(2)	0.010(2)	6(3)
COOX a#1 50 °C-RT R=0.15				
O	1.3(3)	2.01(1)	0.004(1)	18(1)
Pt	4.9(5)	2.76(2)	0.010(2)	7(3)

CN nombre de coordination ; r distance entre Pt et ses voisins ; σ^2 facteur de Debye-Waller ; ΔE_0 variance énergétique ; R facteur de qualité. Le chiffre entre parenthèse à côté de chaque valeur correspond à l'erreur sur le dernier chiffre (ex : 4.7(5) équivaut à 4.7 ± 0.5).

Annexes



ANNEXE 11. Vitesses de production en H₂ lors de la déshydrogénation photocatalytique en phase gaz des catalyseurs Pt/TiO₂-P90 chargés à 0,2 ou 1,0 %m.

