THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :
Nelly Hérault

Préparation contrôlée de catalyseurs bimétalliques Pt-Rh supportés

Directeur(s) de Thèse :
Florence Epron, Laurence Pirault-Roy

Soutenue le 24 novembre 2014 devant le jury

Jury :

Président	**Kouakou Boniface Kokoh**	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Rapporteur	**Claude Descorme**	Directeur de recherche CNRS, Université de Lyon 1
Rapporteur	**Éric Marceau**	Maître de conférences, Université Paris 6-Pierre Marie Curie
Membre	**Florence Epron**	Chargée de recherche CNRS, Université de Poitiers
Membre	**Laurence Pirault-Roy**	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	**Karine Thomas**	Maître de conférences, Université de Caen

Pour citer cette thèse :
Nelly Hérault. *Préparation contrôlée de catalyseurs bimétalliques Pt-Rh supportés* [En ligne]. Thèse Chimie organique, minérale et industrielle. Poitiers : Université de Poitiers, 2014. Disponible sur Internet <http://theses.univ-poitiers.fr>

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

UFR Sciences Fondamentales Et Appliquées

Diplôme national : arrêté du 7 Août 2006

Ecole doctorale : Science pour l'environnement Gay-Lussac
Secteur de recherche : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Présentée par :

Nelly HERAULT

Maitre ès Sciences

****

Préparation contrôlée de catalyseurs bimétalliques Pt-Rh supportés

****

Directrice de thèse : Florence EPRON

Co-directrice : Laurence PIRAULT-ROY

Soutenue le 24 Novembre 2014

****

Jury

Rapporteurs :

Claude DESCORME	Directeur de Recherche CNRS, Université de Lyon
Eric MARCEAU	Maître de Conférences, Université de Paris VI

Examinateurs :

Karine THOMAS	Maître de Conférences, Université de Caen
Boniface KOKOH	Professeur, Université de Poitiers
Laurence PIRAULT-ROY	Professeur, Université de Poitiers
Florence EPRON	Chargée de Recherche CNRS, Université de Poitiers

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP, UMR CNRS 7285) et plus précisément dans l'équipe « du Site Actif au Matériau Catalytique » (SAMCat) sous la direction de Florence EPRON et Laurence PIRAULT-ROY.

Je tiens tout d'abord à remercier Florence EPRON et Laurence PIRAULT-ROY pour m'avoir accueillie chaleureusement au sein de l'équipe, pour leur contribution à ma formation, leur encadrement, et leur disponibilité tout au long de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Claude DESCORME, Directeur de recherche au CNRS à l'université de Lyon et Eric MARCEAU, Maître de Conférences à l'université de Paris VI pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être devenu les rapporteurs mais aussi Karine THOMAS, Maître de Conférences à l'université de Caen, Boniface KOKOH, professeur à l'université pour avoir accepté de faire partie des membres du jury.

Je tiens à remercier la région Poitou-Charentes pour son soutien financier ainsi que Sabine PETIT, directrice de l'IC2MP pour m'avoir accueillie au sein de l'institut.

Je souhaite remercier tous les membres de l'équipe SAMCat et mes collègues d'enseignements ainsi que le pôle mesure physique et ingénierie de l'institut qui m'ont aidée dans mon travail. Un grand merci à Michel et Jean-Jacques pour les nombreuses réparations effectuées !

Une collaboration ECOS-Sud entre l'université de Santa Fe en Argentine et l'IC2MP a été établie et j'ai eu l'opportunité d'y participer. Je souhaite donc remercier l'université de Santa Fe et le CONICET pour m'avoir accueillie un mois dans leur laboratoire et pour leur aide financière ainsi que l'université de Paris 13 pour son soutien financier. Je tiens à remercier plus particulièrement les personnes avec qui j'ai travaillé sur ce projet : Carlos PIECK, Silvana D'IPPOLITO, Maria Ana VICERICH, Catherine ESPECEL et Laurence VIVIER, sans oublier les personnes qui m'ont accueillie en Argentine : Graziela PIECK, Lu, Maxi et sa famille.

D'autre part, il m'a été donné l'occasion de travailler avec l'équipe Eaux, Géochimie, Santé de l'IC2MP. Je tiens à remercier Nathalie KARPEL et Sahidou BOUKARI pour leur collaboration et leur aide.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai passé ces trois ans, avec qui j'ai vécu d'inénarrables moments, que cela soit les personnes du laboratoire ou non : Mickaël, Mélissandre, Ludovic, Soizic, Florent, Anna, Carmen, Caro, Henri-Joël, Alejandra, Saïd, Alejandro, Tuomas, Mathias, Vanessa, Halima, Davina, Fatima, Séverine, Christophe, Sylvain, Rémy, Mourad, Nadia, Lide, Alexandre, Fatima, Emilie, Vincent, Andy et François. Je ne me suis jamais ennuyée en votre présence, surtout pendant les repas avec Romain, Mika, Mélissandre, Soizic, et Florent et les pauses avec Ludo, Mika, Mélissandre, et fût un temps avec le Pox…

Merci aux trois personnes qui ont réalisé leur stage de licence sur mon sujet de thèse : Justine, Johanne et Maria.

Sans oublier, un énorme merci à mon amour et mon confident, Romain, avec qui j'ai évolué durant ces trois ans. Je n'aurais pas pu arriver jusque-là sans son soutien. Il a toujours été derrière moi, même quand j'avais des doutes ou que le moral n'était pas au rendez-vous. Merci aussi pour les nombreux moments inoubliables passés avec toi !

Je tiens à remercier profondément toute ma famille, ma mère, mon père, Walter, Aline, Cédric, Sarah, Manon, Alexis, et Loanne, avec une pensée particulière pour ma mère qui a toujours cru en moi, même dans les pires moments, et qui m'a permis d'être qui je suis. Merci !

Une pensée va à ma grand-mère qui n'est plus là et qui me manque tellement…

SOMMAIRE

Introduction 1

Chapitre I : Bibliographie 5

1 Le choix du support 10

2 Le choix des précurseurs métalliques utilisés 10

3 Méthodes de préparation des monométalliques 10

3.1 L'imprégnation 11

3.1.1 Par échange ionique 11

3.1.2 Par échange ligands-ligands 13

3.1.3 Paramètres influençant la distribution des particules métalliques 13

4 Méthodes de préparations des catalyseurs bimétalliques 15

4.1 Imprégnation 16

4.1.1 Co-imprégnation 17

4.1.2 Imprégnation successive 17

4.2 Les réactions de surface contrôlées 18

4.2.1 Greffage organométallique 18

4.2.2 Réaction d'oxydoréduction de surface 23

4.3 Les synthèses de particules métalliques en solution 29

4.3.1 Microémulsion 29

4.3.2 Microsuspension 34

4.4 Imprégnation assistée par radiolyse 39

5 Conclusion sur les techniques de préparation 43

6 Réaction d'ouverture du méthylcyclopentane 44

6.1 Réactions d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane 46

6.2 Réactions secondaires ou compétitives 49

6.2.1 Réactions de coupures de chaînes carbonées 49

6.2.2 Réaction d'isomérisation du MCP 49
6.3 Ouverture du méthylcyclopentane sur différents catalyseurs métalliques 50
Chapitre II : Partie expérimentale 59
1 Préparation des catalyseurs 61
1.1 Préparation du support 61
1.1.1 Granulométrie 61
1.1.2 Traitements thermiques 61
1.2 Préparation des catalyseurs monométalliques Pt et Rh 61
1.2.1 Imprégnations 62
1.2.2 Activation des catalyseurs par traitements thermiques 62
1.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh 63
1.3.1 Notation des catalyseurs 63
1.3.2 Imprégnations 64
1.3.3 Modification de surface d'un catalyseur monométallique parent 65
1.3.4 Synthèse des particules métalliques en solution 69
1.3.5 Imprégnation assistée par radiolyse 75
2 Caractérisation 79
2.1 Analyse élémentaire des teneurs métalliques (par ICP-OES) 79
2.1.1 Principe 79
2.1.2 Préparation de l'échantillon 79
2.1.3 Appareillage 79
2.2 Accessibilité métallique par adsorption de molécules sondes 80
2.2.1 Chimisorption d'hydrogène 80
2.2.2 Adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 84
2.2.3 Adsorption de NO puis de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 86
2.3 Microscopie électronique en transmission 87

2.3.1 Principe 87
2.3.2 Méthode 88
2.3.3 Distribution en taille des particules 88
2.4 Réduction en température programmée en présence d'hydrogène (RTP-H_2) 89
2.4.1 Principe 89
2.4.2 Méthode 89
2.4.3 Schéma du montage 90
2.4.4 Oxydes de platine et de rhodium 91
2.5 ATD – ATG 92
2.5.1 Principe 92
2.5.2 Méthode 92
2.6 Evaluation du potentiel redox des précurseurs métalliques en solution aqueuse 92
2.6.1 Principe 92
2.6.2 Méthode 93
2.6.3 Schéma du montage 93
1.1.1. Electrolytes utilisées 93
2.6.4 Exploitation des résultats 94
2.7 Evaluation de la cinétique de réduction des précurseurs métalliques dans les conditions de microémulsion et microsuspension 94
2.7.1 Principe 94
2.7.2 Méthode 95
2.8 Caractérisation par réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane 96
2.8.1 Principe 96
2.8.2 Méthode 97
2.8.3 Schéma du montage 97
2.8.4 Exploitation des résultats 98
2.9 Conversion du méthylcyclopentane 99

2.9.1 Mode opératoire 100
2.9.2 Conditions d'analyse chromatographique 101
2.9.3 Exploitation des résultats 102
Chapitre III : Catalyseurs monométalliques Pt et Rh supportés 105
1. Notation des catalyseurs monométalliques 110
2. Catalyseurs monométalliques sur alumine 110
2.1. Taille des particules métalliques des catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3 111
2.2. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP-H_2 113
2.2.1. Pt/Al_2O_3 114
2.2.2. Rh/Al_2O_3 115
2.2.3. Récapitulatif 118
2.3. Caractérisation par réaction modèle 118
2.4. Conclusion 120
Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques Pt-Rh supportés 123
1. Synthèses par imprégnation 126
1.1. Taille des particules métalliques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par imprégnation 126
1.2. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP-H_2 128
1.3. Caractérisation par réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane 131
1.4. Conclusion sur la préparation de catalyseurs bimétalliques par imprégnation 132
2. Synthèses par modification de surface d'un catalyseur monométallique parent 133
2.1. Préparation des catalyseurs par recharge 133
2.2. Préparation des catalyseurs par greffage organométallique 135
2.3. Taille des particules métalliques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par modifications de surface 136
2.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP-H_2 138
2.5. Caractérisation par réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane 140

2.6. Conclusion sur la préparation de catalyseurs bimétalliques par modification de surface 141

3. Synthèses des particules métalliques en solution puis dépôt sur le support..... 142

3.1. Etude sur le potentiel redox des couples $M(X)_n^{m+}/M$ à partir de différents précurseurs métalliques 142

3.1.1. Les complexes métalliques en solution aqueuse 143

3.1.2. Potentiels mesurés des couples redox dans le cas de précurseurs à base de platine 144

3.1.3. Potentiel du couple redox dans le cas des précurseurs à base de rhodium..... 146

3.1.4. Potentiel standard des agents réducteurs choisis pour la synthèse en microémulsion et microsuspension 147

3.1.5. Conclusion..... 148

3.2. Synthèses en microémulsion 149

3.2.1. Etude préliminaire : réduction des précurseurs métalliques par le borohydrure de sodium en milieu aqueux..... 149

3.2.2. Synthèse des catalyseurs en microémulsion..... 150

3.2.3. Synthèse de nanoparticules non supportées 152

3.3. Synthèse en microsuspension avec la polyvinylpyrrolidone comme agent stérique 153

3.3.1. Etude préliminaire : réduction des précurseurs métalliques par l'éthanol en milieu aqueux en absence et en présence de PVP 154

3.3.2. Elimination de la polyvinylpyrrolidone 157

3.3.3. Présence de la polyvinylpyrrolidone à la surface du catalyseur..... 159

3.4. Synthèse en microsuspension avec l'acide tannique comme agent stérique..... 160

3.4.1. Etude préliminaire : réduction des précurseurs métalliques par l'acide formique en milieu aqueux en absence et en présence d'acide tannique..... 161

3.4.2. Elimination de l'acide tannique par lavage 164

3.4.3. Conditions opératoires..... 166

3.4.4. Synthèses de nanoparticules non supportées..... 167

3.5. Taille des particules métalliques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par microsuspension et microémulsion 169

3.6. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP-H_2 173

3.7. Caractérisation par réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane 177

3.8. Conclusion sur la préparation de catalyseurs bimétalliques par synthèse des particules métalliques en solution 178

4. Synthèses par imprégnation assistée par radiolyse 180

4.1. Temps d'imprégnation avant exposition au faisceau d'électrons 181

4.2. Taille des particules métalliques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par imprégnation assistée par radiolyse 181

4.3. Caractérisation par réaction modèle 184

4.4. Conclusion sur la préparation de catalyseurs bimétalliques par imprégnation assistée par radiolyse 185

5. Conclusion 185

Chapitre V : Adsorption de CO, NO et NO-CO suivie par spectroscopie infrarouge ... 189

1 Adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 191

1.1 Adsorption de CO sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3 194

1.2 Adsorption de CO sur les catalyseurs Rh/Al_2O_3 199

1.3 Adsorption de CO sur des catalyseurs $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ 202

2 Adsorption de NO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 210

2.1 Adsorption de NO sur les catalyseurs Rh/Al_2O_3 210

2.1.1 Etude de la température d'adsorption du NO 213

2.1.2 Etude cinétique de l'adsorption de NO à 200 °C 214

2.1.3 Adsorption de NO à 200 °C sur les catalyseurs Rh/Al_2O_3 215

2.2 Adsorption de NO sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3 217

2.2.1 Adsorption de NO à 200 °C sur les Pt/Al_2O_3 218

2.3 Conclusion 219

3 Adsorption de NO puis de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 221
3.1 Adsorption de NO puis de CO sur les catalyseurs Rh/Al_2O_3 221
3.2 Adsorption de NO puis de CO sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3 224
3.3 Adsorption de NO puis de CO sur les catalyseurs $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ 229
4 Conclusion 241
Chapitre VI : ouverture sélective du méthylcyclopentane 247
1 Avant-propos 250
1.1 Mécanisme non sélectif : 251
1.2 Deux mécanismes sélectifs : 251
1.3 Appellation de ces mécanismes dans la suite du chapitre 251
2 Etude thermodynamique préliminaire 252
3 Catalyseurs monométalliques Rh et Pt en ouverture de cycle du MCP 255
3.1 Ouverture sélective du MCP sur des catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3 255
3.2 Ouverture sélective du MCP sur des catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 257
3.3 Comparaison entre les catalyseurs Rh/Al_2O_3 et Pt/Al_2O_3 259
4 Catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ en ouverture de cycle du MCP 259
4.1 Effet de la taille des particules métalliques sur la transformation du MCP 263
4.2 Effet de la composition de surface et des interactions Pt-Rh sur la transformation du MCP 264
5 Conclusion 267
Conclusion générale 269
Annexe : Etude sur la décomposition thermique des précurseurs métalliques I
2. Précurseurs nitrés III
2.1. Décomposition du diamminedinitritoplatine (II) III
2.2. Décomposition du nitrate de rhodium (III) V
3. Précurseurs chlorés VI
3.1. Décomposition de l'acide chloroplatinique hexahydraté VI

3.2. Décomposition du trichlorure de rhodium VII

4. Précurseurs organiques VIII

4.1. Décomposition du 2,4-pentanedionate de platine (II) VIII

4.2. Décomposition du 2,4-pentanedionate de rhodium (III) X

4.2.1. Conclusion XI

Introduction

Dans les années 1980 – 1990, une attention particulière a été portée au couple bimétallique Pt-Rh pour la post-combustion automobile. En effet, la catalyse trois voies a débuté à cette période, pour permettre à la fois la réduction des oxydes d'azote et l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrulés dégagés lors de la consommation des carburants. Les catalyseurs les plus adaptés étaient à base de métaux nobles supportés sur des oxydes tels que l'alumine. Le couple Pt-Rh était un choix judicieux car le rhodium permettait la réduction des NO_x tandis que le platine permettait l'oxydation du CO et des hydrocarbures. Depuis quelques années les convertisseurs automobiles ont évolué vers d'autres technologies, mais ce couple bimétallique peut être utilisé à d'autres fins. Dans les procédés de raffinage, le platine est un métal couramment utilisé en reformage catalytique. Dans certains cas, l'ajout de métaux actifs au métal de base permet, d'augmenter l'activité du catalyseur ou de limiter les réactions parasites. Récemment, il a été découvert un effet de synergie pouvant se produire entre le rhodium et le platine en ouverture de cycle de naphtènes sous pression, en fonction de la méthode de synthèse et des propriétés physico-chimiques du catalyseur utilisé. Cette réaction peut s'inscrire dans un *processus* de raffinerie pour l'amélioration des pools essence en permettant la diminution des produits aromatiques tout en conservant un bon indice d'octane par formation d'hydrocarbures ramifiés.

La morphologie, la taille des particules métalliques et l'interaction entre le platine et le rhodium ont un fort impact sur les propriétés catalytiques des catalyseurs. Généralement l'obtention de particules de la taille nanométrique est une priorité pour générer un maximum de sites actifs en surface. De plus, ces nanoparticules métalliques peuvent être un avantage en catalyse puisque leur niveau d'énergie électronique est modifié par rapport au métal massique. Les différentes interactions pouvant exister entre le platine et le rhodium au sein des particules sont susceptibles d'entrainer des changements significatifs dans le comportement du catalyseur : une forte interaction entre le platine et le rhodium peut induire des propriétés électroniques différentes de celles des métaux seuls et permettre une exaltation des propriétés de chaque métal. De nombreuses catégories de particules métalliques avec du platine et/ou du rhodium peuvent coexister au sein d'un catalyseur bimétallique Pt-Rh : des particules monométalliques aux particules bimétalliques, voire à un alliage Pt-Rh ou encore à des particules de type cœur-coquille où l'un des métaux se situe au cœur de particules et le second à la surface.

Le contrôle de ces paramètres est un enjeu majeur et un challenge à relever lors de la préparation de ces catalyseurs afin d'optimiser les propriétés catalytiques pour une réaction choisie. A l'heure actuelle, il n'existe pas de technique de préparation proposant de cibler une interaction Pt-Rh en particulier.

L'objectif principal de ces travaux concerne la préparation de particules Pt-Rh de faible diamètre (quelques nm) déposées sur de l'alumine selon différentes voies de synthèse, afin d'étudier dans un premier temps l'influence de celles-ci sur l'interaction Pt-Rh. Il conviendra ensuite de corréler les méthodes de préparation aux interactions Pt-Rh, à la distribution des atomes en surface et aux propriétés catalytiques en ouverture de cycles naphténiques.

De nombreuses voies de synthèse seront étudiées : Des plus courantes, comme celles les méthodes d'imprégnation, aux plus sophistiquées pour lesquelles un meilleur contrôle des caractéristiques du catalyseur est possible (greffage organométallique, recharge, microsuspension, microémulsion).

Un état de l'art sur les différentes méthodes de synthèse de catalyseurs ainsi que sur l'ouverture de cycle de naphtènes est résumé dans le chapitre I, puis la description des appareillages et des techniques expérimentales est réalisée dans le chapitre II. Le chapitre III concerne la préparation et la caractérisation des catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3 tandis que le chapitre IV s'intéresse aux catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$. L'adsorption de CO, NO et NO-CO suivie par spectroscopie infrarouge, utilisée pour caractériser la fonction métallique des catalyseurs et améliorer la connaissance de la composition de surface des particules est décrite dans le chapitre V. Dans un dernier chapitre VI, les catalyseurs sont caractérisés à l'aide de la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane utilisée comme réaction modèle pour caractériser la fonction métallique.

Chapitre I : Bibliographie

Les métaux du groupe VIII sont fortement utilisés dans l'industrie pour leurs performances en coupures et formations de liaisons de type C-C, C-H, C=O.

Depuis de nombreuses années, l'intérêt s'est porté sur la préparation de catalyseurs contenant ces métaux, à la taille nanométrique, déposés sur un support. En effet, des changements significatifs dans les performances en tests catalytiques ont été observés en fonction de la taille des particules et de la nature du support (ex : changement de sélectivité due à un changement de mécanisme). Malheureusement, les particules métalliques de petite taille ont une énergie de surface plus élevée et sont donc moins stables que des particules de taille plus importante. Il est donc nécessaire de stabiliser ces particules nanométriques par différents moyens comme par exemple par une interaction forte avec le support. Les particules métalliques peuvent également être stabilisées à l'aide de polymères avant leur dépôt sur le support.

L'association de plusieurs métaux au sein d'un même catalyseur, voire de particules bimétalliques, peut s'avérer intéressante puisque les propriétés catalytiques de chaque métal peuvent être complémentaires dans la réaction catalytique. Dans certains cas, lors de fortes interactions entre les différents métaux, les propriétés électroniques et géométriques des métaux peuvent être modifiées et mener à un effet de synergie qui peut améliorer l'activité, la sélectivité ou encore la stabilité du catalyseur.

Tous ces paramètres sont directement liés au mode de préparation et d'activation du catalyseur. Il faut prendre également en compte le fait qu'il peut y avoir des changements de taille (frittage) ou de morphologie liés à la mobilité des métaux en cours de réaction réalisée ou du prétraitement. La préparation apparaît comme une voie essentielle pour optimiser les performances des catalyseurs.

Cette thèse porte sur la préparation de catalyseurs bimétalliques Pt-Rh supportés constitués de nanoparticules métalliques.

Le choix s'est tourné vers le couple Pt-Rh déposé sur alumine pour les raisons suivantes :

- Le platine est connu pour sa forte tendance à hydro/déshydrogéner les molécules organiques et le rhodium pour hydrogénolyser les molécules.
- Ces deux métaux sont souvent associés pour améliorer les performances du catalyseur.

- Le couple Pt-Rh est un couple idéal pour étudier l'influence de la méthode de préparation car ces métaux sont miscibles en toutes proportions et ne présentent pas de composés définis. Le diagramme binaire du couple Pt-Rh déterminé par différentes équipes [1], [2] est donné dans la Figure 1.

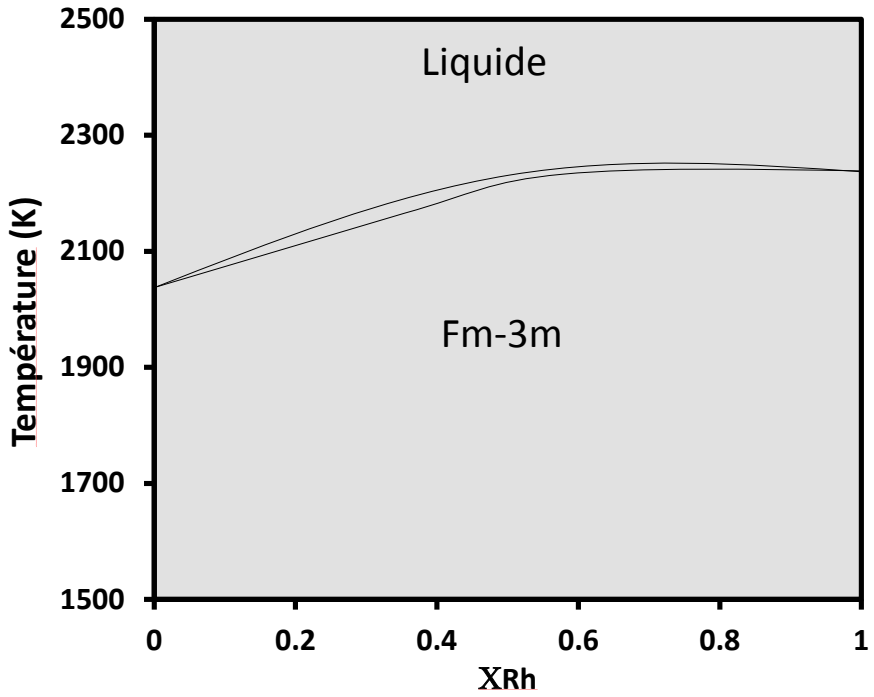


Figure 1 : Diagramme binaire Pt-Rh, inspiré de [3]

L'idéal serait d'obtenir un seul type d'interaction par catalyseur, de la plus faible (particules monométalliques de Pt et de Rh sur le support) à la plus forte comme l'obtention de particules de type alliage Pt-Rh ou encore des particules de type cœur-coquille c'est-à-dire un cœur composé du métal 1 avec la surface composée du métal 2. En effet, cela permettrait de discriminer les effets de chaque type d'interaction en tests catalytiques.

De nombreuses recherches se sont penchées sur ce couple métallique pour l'oxydation des molécules organiques comme l'éthanol [4], le propanol [5] ou inorganique comme l'ammoniac [6] ou encore pour la catalyse trois voies dans les pots catalytiques [7] par exemple. Les catalyseurs à base de platine-rhodium ont aussi été beaucoup étudiés pour le reformage catalytique. La transformation des molécules aromatiques par hydrogénation puis ouverture de cycle est une solution envisagée pour diminuer leur taux dans les pools essences et gazoles. Ainsi, l'étude de l'ouverture sélective des cycles naphténiques par des catalyseurs Pt-Rh a mené à quelques publications [8], [9]. De plus, des études menées au sein du

laboratoire ont montré la possibilité d'obtenir des effets de synergie entre le platine et le rhodium en ouverture de cycles naphténiques selon le mode de préparation du catalyseur pour une même composition atomique [10], [11], [12].

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la préparation des catalyseurs monométalliques et bimétalliques et sur l'étude des interactions entre les métaux et des tailles de particules selon les différentes méthodes de synthèse utilisées. Pour les catalyseurs bimétalliques, les voies suivantes seront développées :

- Imprégnations classiques : coimprégnation et imprégnations successives,
- Modification de surface d'un catalyseur monométalliques parent : greffage organométallique et dépôt par oxydoréduction de surface,
- Synthèse des particules bimétalliques en solution : microémulsion et microsuspension puis dépôt sur le support,
- Synthèse par imprégnation assistée par radiolyse.

La seconde partie sera dédiée à l'ouverture sélective du méthylcyclopentane qui est une molécule modèle pour étudier l'ouverture de cycle des molécules naphténiques. Ce test catalytique sera utilisé comme méthode de caractérisation de la fonction métallique des catalyseurs.

1 Le choix du support

Les caractéristiques structurales et texturales du support sont très importantes puisqu'elles déterminent l'activité du catalyseur. Le support est choisi pour :

- Ses caractéristiques texturales : la surface spécifique pour permettre une bonne dispersion des métaux, le volume poreux, le diamètre des pores,
- Ses caractéristiques intrinsèques : dans certaines réactions, les supports contenant des sites de Brønsted et/ou de Lewis ou encore des sites basiques jouent un rôle crucial sur l'activité et la sélectivité du catalyseur lors de la réaction. Il en va de même selon la réductibilité du support ou sa capacité de stockage en dioxygène,
- Son interaction avec le métal qui peut entraîner des modifications d'activité du métal par rapport au métal massique.

2 Le choix des précurseurs métalliques utilisés

Le précurseur métallique peut être soit organométallique, soit sous forme de sel, ce qui conditionne directement la nature du solvant utilisé durant l'imprégnation, ou le type de synthèse possible (greffage organométallique ou réaction d'oxydoréduction).

De plus, en milieu aqueux, la valeur du pH ouvrira la possibilité ou non de déposer l'espèce ionique du précurseur par échange ou non avec le support (cf. § 3.1.1).

3 Méthodes de préparation des monométalliques

Pour la synthèse des catalyseurs monométalliques, plusieurs méthodes sont couramment employées pour déposer les métaux à la surface du support comme la précipitation ou l'imprégnation des précurseurs métalliques. Cette dernière est facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Dans cette étude, les catalyseurs monométalliques étudiés seront préparés par imprégnation.

3.1 L'imprégnation

Cette synthèse consiste à imprégner les précurseurs métalliques à la surface du support avec plus ou moins d'interaction métal/support. Deux méthodologies existent : La première, appelée imprégnation à sec, consiste à solubiliser les précurseurs avec juste assez de solvant pour remplir les pores du support. La seconde, nommée imprégnation avec excès de solvant, consiste à mettre en contact les précurseurs métalliques avec le support avec un volume de solvant très supérieur au volume poreux du support [13].

Lors de l'imprégnation en présence d'un excès de solvant, trois étapes se réalisent successivement [13], [14] :

- Transport du soluté jusqu'aux pores du support
- Diffusion du soluté dans les pores du support
- Dépôt du précurseur à la surface du support

L'imprégnation peut également être réalisée par échange ionique ou échange ligands-ligands entre le support et le précurseur. Dans cette étude, les deux échanges seront utilisés.

3.1.1 Par échange ionique

L'échange ionique se fait en milieu aqueux. La plupart des supports oxydes sont amphotères ; c'est-à-dire, que la surface du support se retrouve chargée selon le pH de la solution et en fonction du point de charge nulle (Point of zero charge, PZC). A leur PZC les supports ne sont pas chargés électriquement et présentent à leur surface des groupements hydroxyles (-OH). Pour des pH inférieurs au PZC, la surface du support est chargée positivement ($-OH^{2+}$) alors que pour des pH supérieurs au PZC sa surface est chargée négativement ($-O^-$).

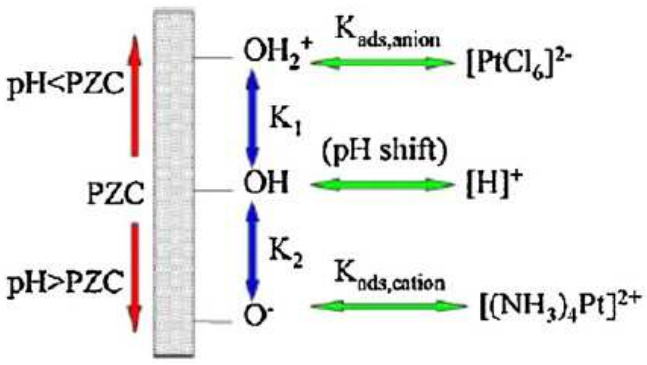


Figure 2 : Représentation schématique du mécanisme d'adsorption par échange ionique [14]

L'adsorption des sels anioniques est préférentielle lorsque le pH de la solution est inférieur au PZC du support (Figure 2), le schéma de réaction se produisant à l'interface support-solution s'écrit [15]:

$$S - OH_2^+ + A^- \rightarrow (S - OH_2^+ A^-)$$

Inversement, l'adsorption des cations métalliques (Figure 2) se fait préférentiellement lorsque le pH de la solution est supérieur au PZC du support [15]:

$$S - O^- + C^+ \rightarrow (S - O^- C^+)$$

Pour un pH correspondant au PZC du support, il n'y a pas d'adsorption des sels ioniques à sa surface. Par ailleurs, les supports peuvent se solubiliser en milieu très acide et/ou très basique (cf. Figure 3). Par conséquent, la définition du pH dans laquelle l'échange sera possible et la dissolution du support limitée est essentielle.

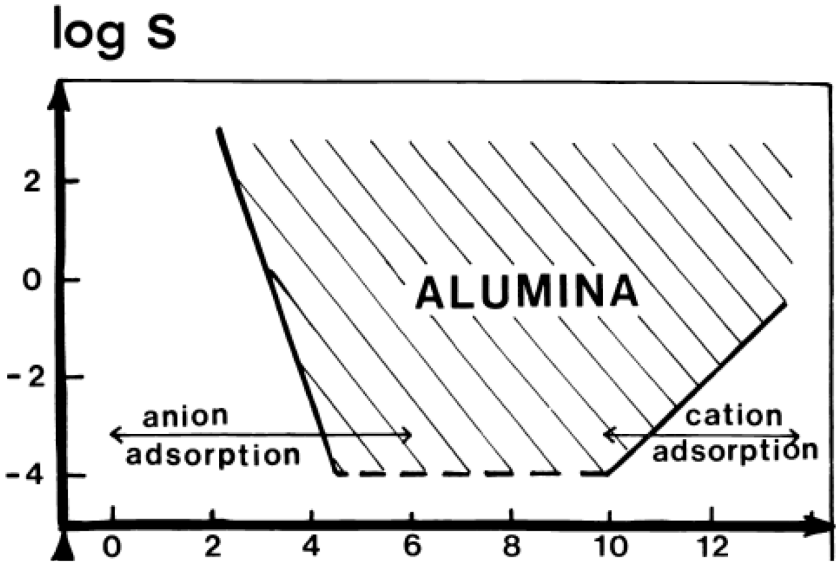


Figure 3 : Variation de la solubilité de l'alumine selon le pH de la solution [15]

Cas des complexes métalliques anioniques et cationiques

Bien souvent les anions et les cations métalliques existent dans l'eau sous forme de complexes.

Pour une adsorption des précurseurs anioniques, la famille des complexes chlorométalliques $M(Cl_n)^{x-}$ est souvent utilisée [15] (ex : $PtCl_6^{2-}$). Cependant, d'autres complexes anioniques peuvent être utilisés. De plus, la présence et la teneur en chlore sont des facteurs influençant

le dépôt des précurseurs métalliques en milieu acide par échange ionique. En effet, les précurseurs sous forme anionique entrent en compétition d'adsorption avec les ions chlorure à la surface du support ce qui favorise la dispersion. Cependant, il a été montré que la dispersion métallique diminuait si la teneur en chlorure en surface était trop importante [16]. Lors des traitements thermiques oxydants, l'influence des ions chlorure est dépendante du support : dans le cas de l'imprégnation du H_2PtCl_6 sur alumine, la calcination sous air mène à la formation d'espèces oxychlorées PtO_xCl_y qui favorisent la dispersion des particules de platine, contrairement à ce qui est observé sur silice.

Pour une adsorption des précurseurs cationiques, la famille des complexes amminométalliques est souvent utilisée (ex : $Pt(NH_3)_2^{2+}$).

3.1.2 Par échange ligands-ligands

En milieu organique, le support n'a pas de charge à sa surface mais seulement des groupements hydroxyles (-OH). Il se produit alors un échange ligands – ligands entre le métal et le support de la manière suivante :

$$S - OH + ML_n \rightarrow S - OML_{n-1} + LH$$

Le précurseur métallique vient se fixer sur l'oxygène du groupement hydroxyle par le métal. L'oxygène porte alors une charge positive. Par la suite, l'élimination simultanée de l'hydrogène et d'un ligand permet la stabilisation de l'ensemble.

3.1.3 Paramètres influençant la distribution des particules métalliques

Beaucoup de paramètres jouent sur la dispersion du métal comme le choix du précurseur métallique, la durée de l'agitation, la méthode d'évaporation du solvant, la température de séchage ainsi que les paramètres des traitements thermiques (type de traitement, température, durée et rampe de montée en température).

Temps de contact lors de l'imprégnation

Le temps de contact du solvant contenant le précurseur métallique avec le support joue un rôle sur la distribution des particules métalliques à la surface du support. Ainsi il a été montré que l'augmentation du temps de contact conduit à une distribution plus étroite de la taille des

particules métalliques dans le cas de la préparation de catalyseurs Pt/SiO_2 [17], comme le montre la Figure 4.

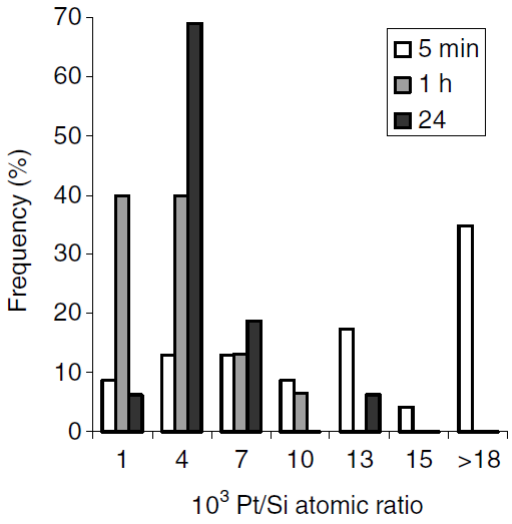


Figure 4 : Distribution du platine sur la silice après 5 min, 1 h et 24 h de temps de contact

Séchage du catalyseur [13]

Lors du séchage, l'évaporation du solvant entraine une sursaturation en solution à l'intérieur des cavités du support et la précipitation des précurseurs métalliques.

Une évaporation rapide est alors favorable à l'obtention de particules de petite taille. Cependant, une température d'évaporation trop élevée peut provoquer un phénomène d'ébullition du solvant à la surface du support ce qui entraine une distribution hétérogène du précurseur métallique. A l'opposé, une évaporation lente, entraine une cristallisation du précurseur à l'entrée des pores par migration du solvant par capillarité.

Traitement thermique

La préparation de catalyseurs métalliques par imprégnation nécessite un traitement thermique pour permettre l'élimination des ligands ou des groupements composant les précurseurs métalliques. Il s'agit généralement d'une calcination sous atmosphère oxydante de l'échantillon ou d'une décomposition sous atmosphère inerte. Toutefois, ce type de traitement conduit à l'oxydation des particules métalliques ce qui impose un second traitement thermique réducteur pour obtenir le métal au degré d'oxydation zéro. Malheureusement, ces traitements thermiques présentent beaucoup d'inconvénients.

La calcination est connue pour entrainer un frittage des particules métalliques à haute température ce qui entraine une diminution de la dispersion. Mais le support peut aider à la stabilisation des particules métalliques et lutter contre leur agglomération lors des traitements thermiques dans les cas où une forte interaction métal/support est obtenue [13].

Il a été montré [18] pour un Pt/SiO_2, que la température de calcination avait une influence sur la dispersion des particules métalliques. Pour un traitement à 200 °C, la dispersion obtenue est importante, puis lorsque la température augmente la dispersion décroit. A partir d'une certaine température, les oxydes de platine se décomposent sous air. Cette température dépend du support utilisé (475 °C sur l'alumine). De plus, une corrélation a été établie entre la fraction de Pt^{4+} formée et la température de calcination. Ainsi la dispersion diminue linéairement avec l'augmentation de Pt^{4+}. [19].

4 Méthodes de préparations des catalyseurs bimétalliques

Pour préparer un catalyseur plurimétallique, un grand nombre de méthodes existe, des plus simples au plus complexes. Il est possible de déposer les métaux simultanément ou successivement sur le support.

Ces différentes techniques mènent à de nombreux types de particules formées à la surface du catalyseur. Quelques exemples sont montrés sur la Figure 5. Ces différences conduisent à des propriétés physico-chimiques et catalytiques différentes.

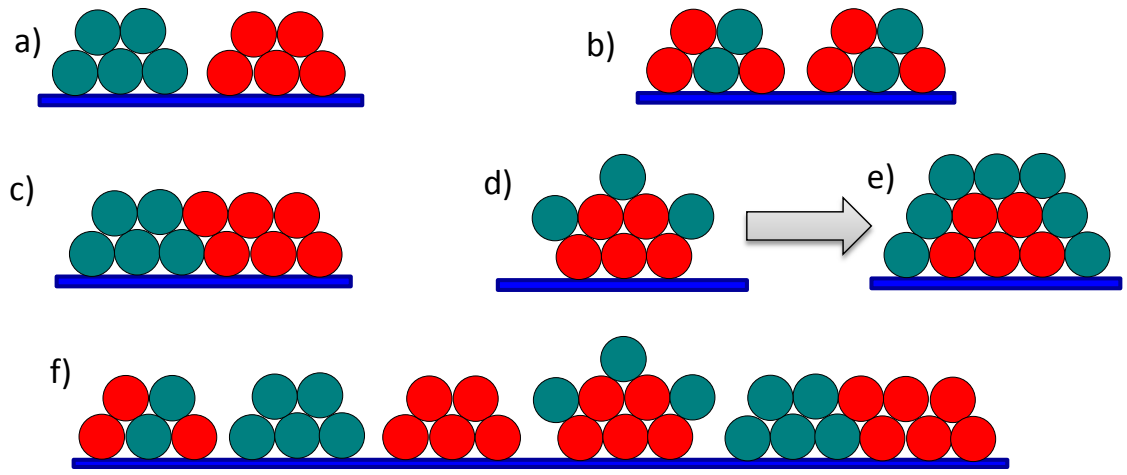


Figure 5: Exemples de différents types d'interaction pouvant se produire entre deux métaux à la surface d'un support a) particules monométalliques : pas d'interaction M-M ; b) particules bimétalliques avec bonne interaction entre les 2 métaux ; c) particules de types Janus ; d) particules avec M' en décoration sur M ; e) particules coeur-coquille : M' déposé sur M ; f) mélange de différents types de particules

Les techniques les plus classiques et les plus anciennes consistent à déposer les précurseurs métalliques par imprégnation. Ces méthodes comportent plusieurs désavantages dont le manque de contrôle sur la taille et la forme des particules ainsi que sur l'interaction entre les métaux déposés en surface (métal1/métal2).

Plus récemment, différentes techniques ont été développées permettant un meilleur contrôle de la taille et de la composition des particules métalliques. A partir d'un catalyseur monométallique parent, des catalyseurs bimétalliques peuvent être obtenus par réactions de surfaces contrôlées comme le greffage organométallique ou bien l'oxydoréduction de surface.

Des méthodes plus récentes encore permettent de synthétiser des catalyseurs plurimétalliques en une seule étape en réduisant les métaux en solution. Ces techniques permettent un contrôle sur la taille et l'interaction métallique par la formation des particules métalliques au sein de microémulsions ou de microsuspensions qui sont par la suite déposées sur le support. Enfin des techniques plus originales se développent comme la réduction directe des précurseurs métalliques par radiolyse.

Le principal défi de ces synthèses de catalyseurs bimétalliques que nous allons décrire est de réussir à obtenir un contact contrôlé entre les différents métaux (interaction M_1/M_2).

4.1 **Imprégnation**

L'imprégnation de plusieurs métaux sur un support se base sur le même principe que l'imprégnation d'un seul métal (voir § 3.1). Ceci sous-entend qu'elle est régie par les mêmes paramètres que pour l'imprégnation d'une seule espèce métallique. Deux méthodes sont possibles pour l'obtention d'un catalyseur plurimétallique par imprégnation : l'imprégnation simultanée (coimprégantion) ou bien l'imprégnation successive des précurseurs métalliques sur le support.

La formation des particules bimétalliques est alors aléatoire et mène à des particules de tailles plus ou moins élevées avec des diamètres généralement compris entre 0,5 et 5 nm, selon la nature du précurseur métallique et du support, la teneur métallique ainsi que des conditions opératoires.

4.1.1 Coimprégnation

La coimprégnation consiste à déposer les différents métaux simultanément. Les précurseurs métalliques utilisés doivent donc être compatibles et présenter les mêmes formes protonées au pH de préparation dans le cas d'une imprégnation en milieu aqueux. Dans le cas contraire, une co-précipitation des sels peut avoir lieu.

Lors de cette coimprégnation, l'adsorption des précurseurs métalliques est compétitive [20]. De plus, en présence d'acide chlorhydrique, l'adsorption des ions chlorures entre en compte.

Après imprégnation des précurseurs métalliques, des complexes entre les précurseurs peuvent se former et mener à une interaction forte entre les métaux déposés. Ainsi, Baronetti *et al* [21] ont montré la formation d'un complexe $(PtCl_2(SnCl_3)_2)^{2-}$ après coimprégnation des deux précurseurs. Par réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H_2) ils ont montré que ce complexe permettait au platine de catalyser la réduction de l'étain.

4.1.2 Imprégnation successive

Contrairement à la coimprégnation, les métaux sont déposés tour à tour sur le support avec entre chaque dépôt, l'élimination du solvant et les traitements thermiques nécessaires. Cette méthode n'a donc pas d'exigence par rapport à la compatibilité des précurseurs métalliques.

L'imprégnation du second précurseur se réalise sur un catalyseur monométallique avec les particules du premier métal déjà formées. Il n'existe pas d'adsorption compétitive de précurseurs par cette technique, le second métal peut alors se déposer aléatoirement à la surface du support ou sur les particules métalliques du premier métal.

Les métaux dans ce type de synthèse sont déposés sans interaction mutuelle. Marécot *et al* [22] ont comparé des Pt-Rh/Al_2O_3-CeO_2 issus de la coimprégnation et de l'imprégnation successive. Ils ont montré que par coimprégnation des particules de type bimétalliques étaient formées durant la synthèse alors que les métaux n'avaient pas d'interaction mutuelle par imprégnation successive. Des différences significatives ont été obtenues en oxydation du propane à partir de ces catalyseurs : Un effet néfaste sur l'activité a été observé pour le catalyseur bimétallique co-imprégné par rapport aux catalyseurs monométalliques contrairement aux catalyseurs bimétalliques issus de l'imprégnation successive. Cet effet

négatif est dû à la formation d'un alliage Pt-Rh pour les catalyseurs préparés par coimprégnation.

La séquence d'imprégnation, c'est-à-dire, le sens d'ajout des précurseurs peut aussi jouer un rôle sur les interactions obtenues entre les métaux. Shu *et al* [23] ont préparé des catalyseurs Pt-Ni/Al_2O_3 par coimprégnation et imprégnation successive en changeant la séquence d'imprégnation (Pt puis Ni ou Ni puis Pt). La distribution en taille obtenue était uniforme et comprise entre 2 et 3 nm pour chaque catalyseur. La différence majeure a été observée au niveau des interactions entre le nickel et le platine. En effet, ces auteurs ont montré que si le nickel était déposé en premier, il migrait dans le support et il n'y avait pas d'interaction entre le Pt et le Ni. Par contre, lorsque le platine était déposé en premier, les lacunes de l'alumine se trouvaient bloquées et le nickel se déposait sur le support, permettant ainsi une interaction avec le platine.

Généralement les particules sont de types différents : séparées, cœur coquille, alliage … Toutes les formes peuvent coexister.

4.2 Les réactions de surface contrôlées

Les réactions de surface consistent à déposer un métal sélectivement sur les particules métalliques d'un catalyseur monométallique appelé « parent ». Cela implique d'avoir un catalyseur monométallique parent bien caractérisé et notamment une connaissance précise de son accessibilité métallique. Il existe plusieurs sortes de réactions reposant sur différentes propriétés métalliques. Dans les deux exemples cités ici, l'une se base sur l'échange de ligands du second métal avec l'hydrogène adsorbé à la surface du premier métal et l'autre sur la réduction du second métal par réaction d'oxydoréduction, soit directe par le métal parent soit indirecte par l'intermédiaire d'un réducteur chimisorbé sur le métal parent.

4.2.1 Greffage organométallique

Cette méthode repose sur l'échange de ligands entre un précurseur organométallique (celui du second métal) et de l'hydrogène ou de l'oxygène préadsorbé à la surface des particules métalliques (celle du premier métal) d'un catalyseur monométallique parent. Le précurseur est introduit en phase liquide sur le catalyseur.

Il existe trois méthodologies pour cette synthèse [24], [25] :

- Le précurseur organométallique réagit sous atmosphère inerte avec l'hydrogène adsorbé à la surface des particules métalliques,
- Le précurseur organométallique réagit avec l'hydrogène adsorbé à la surface des particules métalliques sous une pression partielle de dihydrogène statique ou sous flux,
- Le précurseur organométallique réagit sous atmosphère inerte ou faiblement oxydante (O_2 dilué), à la surface des particules de métal sous forme oxydée.

Le greffage est suivi d'un traitement oxydant ou réducteur pour permettre la décomposition des ligands. Le greffage est dépendant de la réactivité du composé organométallique, de la quantité introduite, de la dispersion du premier métal et de la quantité d'hydrogène ou d'oxygène disponible.

A partir d'un catalyseur monométallique sous forme réduite, tous les auteurs s'accordent sur le schéma réactionnel se déroulant en deux étapes. La première consiste à ancrer le métal d'ajout sur le premier métal par échange de ligands avec l'hydrogène préadsorbé à la surface des particules du métal 1. La seconde correspond à l'hydrogénolyse du catalyseur par traitement thermique pour éliminer les ligands présents sur le catalyseur [25], [26]. Les équations générales pour ces deux étapes sont données ci-dessous :

- Etape d'échange de ligands (ancrage) :

$$M_1{}^0H_{ads} + M_2{}^{n+}R_x \rightarrow M_1{}^0M_2{}^{n+}R_{x-1} + HR$$

- Etape d'hydrogénolyse du catalyseur (perte des ligands organiques) :

$$M_1{}^0M_2{}^{n+}R_{x-1} + \frac{x-1}{2}H_2 \rightarrow M_1{}^0M_2{}^0 + (x-1)HR$$

M_1 : Premier métal déposé à la surface du support, M_2 : Second métal introduit, R : Ligands organiques

Pour cette méthode, en partant d'un catalyseur monométallique parent, un premier traitement réducteur est réalisé avant l'introduction du second métal pour s'assurer que celui-ci se trouve sous forme réduite et permettre la chimisorption de l'hydrogène à sa surface. Un second traitement réducteur est utilisé après greffage du second métal pour permettre l'élimination des ligands et la réduction du métal greffé.

Echange de ligands sous gaz inerte

La réaction d'ancrage peut se dérouler sous gaz inerte pour limiter la quantité d'hydrogène chimisorbé et permettre de mieux contrôler la quantité de métal ancré. Cette technique évite théoriquement les ancrages multiples sur le premier métal et les ancrages sur le second métal préalablement greffé. La quantité du second précurseur métallique déposée est limitée par la quantité de métal à la surface des particules du catalyseur parent ; il n'est possible de déposer au maximum qu'une monocouche du second métal sur le premier. En effet, théoriquement, seul l'hydrogène peut s'échanger avec les ligands du précurseur organométallique et la quantité d'hydrogène est fonction de la surface des particules métalliques.

Pour augmenter la quantité de métal greffé par cette technique, il est possible de procéder à des greffages successifs, c'est-à-dire, de recommencer les deux étapes (ancrage et hydrogénolyse) plusieurs fois jusqu'à atteindre la quantité de métal greffé désirée.

L'addition contrôlée de petites quantités du métal permet de le déposer sur des sites particuliers des particules métalliques du catalyseur [27]. Dans le cas de dépôt de germanium sur des particules de rhodium, Pirault-Roy *et al* [28] ont montré que le germanium se déposait en premier sur le sites de forte coordinence (faces), et que le germanium en excès se déposait ensuite sur les sites de faible coordinence (arêtes et coins) et pouvait diffuser dans les sous-couches des particules de rhodium. La même conclusion a été obtenue pour le greffage de l'étain sous gaz inerte sur des particules de rhodium ou de platine par Chamam *et al* [27].

Margitfalvi *et al* [25] ont étudié l'ancrage d'étain à la surface de particules de platine sous gaz inerte. Ils ont calculé par modélisation que pour des particules de platine de 2,2 nm de diamètre, le rapport maximal $Sn_{ancré}/Rh_{surface}$ était de 0,4. En pratique, ils ont montré que la quantité d'étain ancré était dépendante de la concentration initiale en étain et que le rapport $Sn_{ancré}/Rh_{surface}$ pouvait dépasser 0,4. Ce phénomène a été expliqué par la forte désalkylation des premières espèces d'étain ancré (monocouche) qui pouvait permettre l'ancrage d'espèces $SnR_{(4-y)}$. Ils ont étudié l'effet de la température lors de l'ancrage de l'étain (27 et 60 °C). De 27 à 55 °C, seule une monocouche d'étain a été obtenue alors qu'à 60 °C, la formation d'une seconde couche d'étain était notable.

Echange de ligands sous atmosphère de dihydrogène

La réaction d'ancrage peut se réaliser sous hydrogène (flux ou statique). Cette technique entraîne une augmentation de la quantité d'ancrages multiples sur le premier métal et/ou des ancrages sur le second métal. Elle permet donc d'avoir soit des particules modifiées soit par une monocouche soit par une multicouche de second métal selon la pression partielle d'hydrogène introduite et le régime choisi (statique ou sous flux).

Margitfalvi *et al* [26] ont proposé un mécanisme expliquant la désalkylation des premières espèces d'étain greffées comme le montre la Figure 6. Cette désalkylation se produit par réaction entre les groupements alkyls de l'étain et les particules de platine.

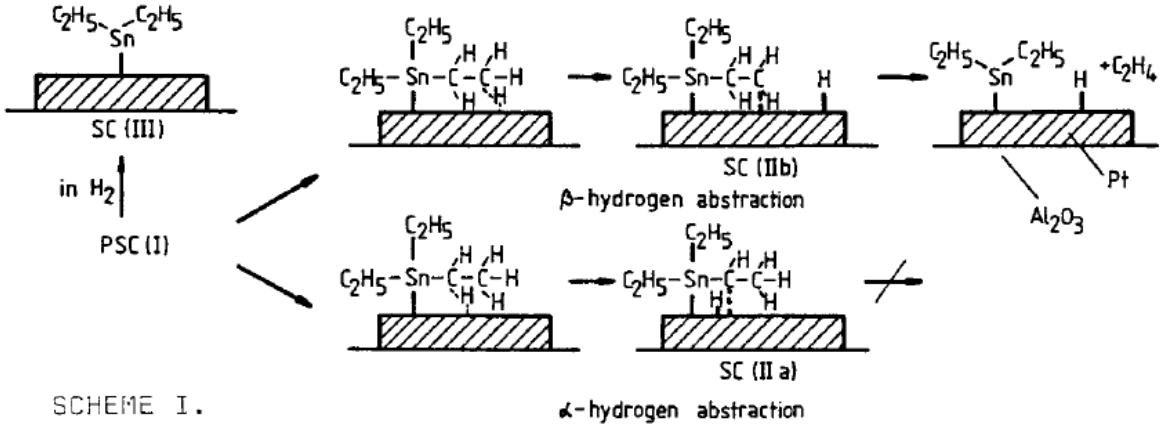


Figure 6 : Désalkylation des premières espèces d'étain ancré (PSC : primary surface complex) à la surface de particules de platine proposé [26]

Dans le cas d'étain déposé par greffage organométallique sur des particules de rhodium, certains auteurs [24], [29] ont montré que l'étain se déposait préférentiellement sur les sites de faible coordination (arêtes et coins). Candy *et al* [24] ont représenté ce recouvrement de l'étain par greffage organométallique sur des particules cuboctaèdrique, (Figure 7). Pour de faibles concentrations en étain, le greffage se réalise sur les coins et les arêtes du cuboctaèdre (Figure 7 représentation 1 et 2), puis peu à peu l'étain recouvre les faces de ces particules (Figure 7 représentation 3 et 4).

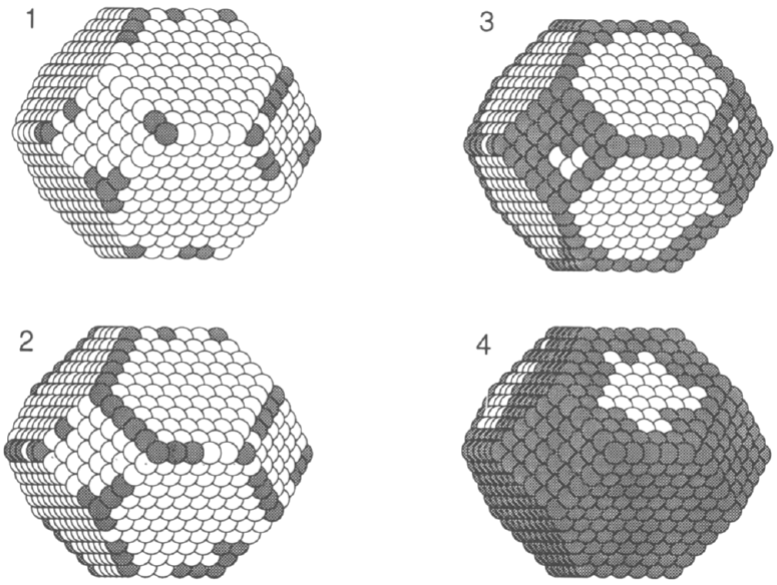


Figure 7 : particules cubooctaédrique recouvertes progressivement par de l'étain [24]

Margitfalvi *et al* [25] ont comparé le greffage d'étain sur du platine sous gaz inerte et sous hydrogène. La présence d'hydrogène lors de l'ancrage du second métal augmente la vitesse initiale de réaction et permet la formation de multicouches d'étain sur le platine. En effet, sous hydrogène, la perte des groupements alkyls est plus importante que sous gaz inerte.

La structure et la composition de la surface bimétallique des catalyseurs préparés par voie organométallique dépendent totalement des conditions opératoires. La quantité de précurseur introduit et l'atmosphère dans laquelle se déroule la réaction sont les paramètres clefs de cette synthèse. De nombreuses équipes [25], [27], [30] ont montré, quelle que soit la méthode de greffage, que le précurseur métallique ne pouvait que très faiblement se déposer sur le support seul et en présence de catalyseur. Le greffage du précurseur sur les particules métalliques du catalyseur est alors très fortement favorisé.

Effet de la localisation du métal greffé sur les performances catalytiques

Certains catalyseurs bimétalliques obtenus par greffage organométallique ont été testés dans l'ouverture de cycle du méthylcyclopentane (MCP). Des métaux, inactifs dans cette transformation (Sn et Ge par exemple), ont été greffés sur des métaux du groupe VIII qui, eux, sont actifs.

Chamam *et al* [27] ont constaté que l'ajout d'une petite quantité d'étain sur des particules de rhodium pouvait permettre la diminution des réactions de multi-coupures qui sont indésirables

dans cette réaction. En effet, l'étain bloque les sites de haute coordinence et supprime donc l'adsorption multiple qui permet la formation de produits de multi-coupures, ce qui implique que l'étain se situe sur des faces et non sur des arêtes. Les ratios en produits d'ouverture de cycle (c'est-à-dire 2-méthylcyclopentane/n-hexane et 2-méthylcyclopentane/3-méthylcyclo-pentane) ne sont pas affectés par l'ajout d'étain. Ils en ont conclu que les autres sites (du type coins arêtes, sites de faible coordinence) sont très actifs en ouverture sélective de cycle du MCP.

Pirault-Roy *et al* [28] ont obtenu les mêmes résultats pour la diminution des produits de multi-coupures sur des catalyseurs Rh-Ge/Al_2O_3 obtenus par greffage du germanium sur le rhodium.

4.2.2 Réaction d'oxydoréduction de surface

Cette technique se base sur le dépôt d'un métal sur les particules métalliques d'un catalyseur monométallique parent par oxydoréduction. En effet, le métal ajouté sous forme oxydée est réduit à la surface des particules soit directement par le métal ou bien par des espèces adsorbées à la surface des particules métalliques. Le métal ajouté est additionné sur le catalyseur en phase liquide.

Cette technique est basée sur la loi de Nernst pour permettre le dépôt du métal par oxydoréduction :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{a_{ox}}{a_{réd}}$$

E : Potentiel du couple rédox étudié, E_0 : Potentiel rédox dans les conditions standards, n : Nombre d'électrons échangés, a_{ox} : Activité de l'espèce oxydante, R : Constante des gaz parfaits , T : Température (K), F : Nombre de Faraday, $a_{réd}$: Activité de l'espèce réductrice.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction des métaux utilisés déterminent si la réaction est thermodynamiquement possible et donc si le dépôt du second métal sur le métal de base peut avoir lieu.

Il existe 5 types de réactions [31] :

- Réaction d'oxydation de surface directe : Réduction du second métal en solution par le métal du catalyseur monométallique.

- Réaction de recharge : Réduction du métal M_2 par un réducteur adsorbé à la surface du métal de base.
- Réduction catalytique : Utilisation du métal de base pour catalyser la réaction de réduction du M_2 en présence d'un réducteur sous forme gazeuse ou liquide.
- Dépôt sous tension : Dépôt de M_2 comme adatome par exemple par électrocatalyse par application d'un potentiel.
- Dépôt en décoration : Utilisation de la réductibilité du support pour le dépôt en couronne du M_2 autour du métal de base.

Les trois premières variantes seront développées.

Réactions d'oxydoréduction de surface directe

Le dépôt du M_2 se fait par réaction redox entre la forme oxydée de celui-ci et la forme réduite du métal de base. Cela exige que le potentiel du couple M_2^{n+}/ M_2 soit plus élevé que celui du couple redox du métal de base M_1^{m+}/ M_1. La concentration du M_2 déposée peut être ajustée mais la stœchiométrie de la réaction de réduction doit être prise en compte.

$$nM_1{}^0{}_{surf} + mM_2{}^{n+}{}_{sol} \rightarrow mM_2{}^0{}_{surf} + nM_1{}^{m+}{}_{sol}$$

Avec cette technique, le dépôt du métal de base se réalise préférentiellement sur des sites particuliers (bords, plans d'indice élevé …) [32]. Ce dépôt dépend donc de la morphologie des particules du métal du catalyseur parent.

Réactions de recharge

La forme oxydée du métal d'ajout est réduite à l'aide d'un réducteur adsorbé à la surface du métal de base, dans de nombreux cas, l'hydrogène. Cette synthèse est réalisée sous gaz inerte. Dans ce cas, le potentiel du couple redox du métal de base n'entre pas en compte dans la réaction d'oxydoréduction, car seul celui du réducteur adsorbé importe. Avec le bon choix du réducteur, les possibilités deviennent plus importantes. Ainsi il est possible de déposer M_2 sur les particules de M_1 mais aussi M_1 sur les particules de M_2 contrairement à la méthode directe.

$$nM_1{}^0H_{ads} + M_2{}^{n+} \rightarrow nM_1{}^0M_2{}^0 + nH^+$$

Des études cinétiques ont démontré que la réaction de recharge pouvait être de l'ordre de 100 fois plus rapide que la méthode directe [32].

Le nombre d'atomes métalliques de surface servant à adsorber le réducteur et l'état d'oxydation du métal dans le précurseur imposant la stœchiométrie sont les facteurs limitants de cette réaction [33]. Des réactions dites de multi-recharges peuvent être utilisées. Elles consistent à répéter la recharge plusieurs fois après une étape de réduction du catalyseur. Cette technique permet de réduire la contrainte de la quantité limitée de M_2 déposable. Pour chaque recharge, une nouvelle monocouche de M_2 sera alors déposée [33]. Ceci entraîne un élargissement du diamètre des particules.

Dans une étude précédente réalisée au laboratoire, il a été constaté que la teneur du métal ajouté est inférieure à celle attendue [34]. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la concentration du précurseur est élevée (Figure 8).

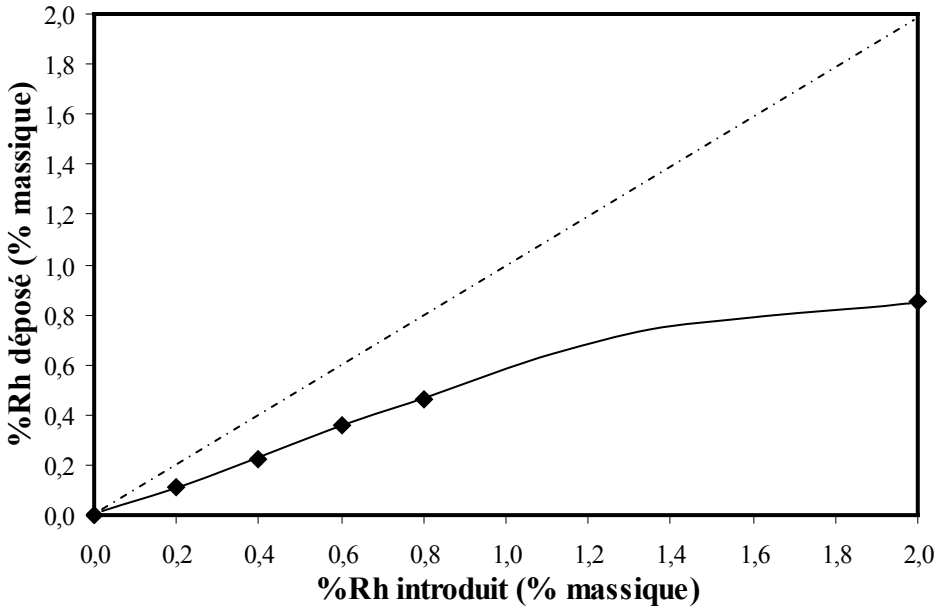


Figure 8 : Dépôt de rhodium par multi-recharge sur le catalyseur parent 0,6Pt(1,36Cl)/Al_2O_3 [34]

Par cette méthode, il a été montré [11], [35], [36] que le second métal était déposé préférentiellement sur les particules métalliques du catalyseur parent mais pouvait aussi se déposer en partie sur le support [33]. Cette quantité déposée sur le support dépend du support utilisé. Par exemple, pour des catalyseurs Rh-Ge et Pd-Sn, des études réalisés au laboratoire [37], [38] ont montré que le dépôt de germanium ou d'étain se réalisait sur l'alumine et non sur la silice. Ce résultat a été expliqué par la présence d'espèces anioniques sur l'alumine en milieu acide alors que sur la silice, le manque de sites d'adsorption diminue la quantité

maximale d'espèces adsorbées en milieu acide [31]. Pour réduire ce dépôt sur le support, plusieurs précautions peuvent être prises [31] :

- diminuer le temps de contact entre le précurseur métallique en solution et le catalyseur car la vitesse de recharge est plus élevée que la vitesse d'imprégnation sur le support,
- ajouter une molécule en compétition d'adsorption sur le support (comme l'acide citrique),
- choisir le bon précurseur métallique selon l'état d'oxydation du métal, ou choisir le bon agent réducteur adsorbé sur les particules métalliques.

Micheaud *et al* [36] ont montré que le dépôt de platine sur un Pd/Al_2O_3 se réalisait sur les sites de faible coordinence comme les arêtes ou les coins alors que pour la réduction catalytique (section suivante), le dépôt de Pt était préférentiellement réalisé sur les faces (111) des particules de palladium.

Barbier *et al* [32], ont réalisé la recharge d'or sur un platine/silice. Ils ont remarqué qu'à faible recouvrement, l'or était déposé statistiquement sur les particules de platine. Une fois l'introduction de l'or en excès (consommation de toutes les espèces H_{ads}), l'oxydoréduction directe prenait place, et cette fois ci, l'or était déposé sélectivement sur les coins et les arêtes des particules de platine.

Réaction de réduction catalytique

Tout comme pour la recharge, la forme oxydée du métal ajouté est réduite à l'aide d'un réducteur adsorbé à la surface du métal de base. Ce réducteur est renouvelé sous flux gazeux. Le métal parent catalyse la réaction car il se comporte comme une microélectrode vis-à-vis du réducteur. Cette technique permet d'augmenter la quantité de métal déposée. Avec l'apport constant de réducteur, il est possible de déposer le deuxième métal non seulement sur le métal de base mais aussi sur lui-même après un premier dépôt. Malheureusement, cet apport sous flux gazeux comporte deux désavantages :

- le métal ajouté peut se déposer plus facilement sur le support [31],
- la réduction du métal ajouté peut se faire en phase homogène par l'hydrogène dissous en solution [33]; dans ce cas, la méthode par multi-recharge sera privilégiée.

Cette méthode est très utile dans le cas où la réaction d'oxydoréduction dans les conditions de recharge est très lente (ex pour la réaction entre les ions cuivre et l'hydrogène) [39].

Tapin *et al* [40] ont étudié le dépôt de rhénium sur un catalyseur Pd/TiO_2 par réduction catalytique et comparé cette synthèse à l'imprégnation successive Pd puis Re. En réalisant la réduction catalytique, ils ont remarqué que la surface du palladium n'était pas recouverte de rhénium, ce qui pouvait s'expliquer par le dépôt de rhénium à l'interface des particules de palladium avec le support avec l'existence d'une interaction intime Pd-Re. Ils ont représenté dans un schéma (Figure 9), la localisation du rhénium sur le catalyseur Pd/TiO_2 après dépôt par réduction catalytique et par imprégnation successive.

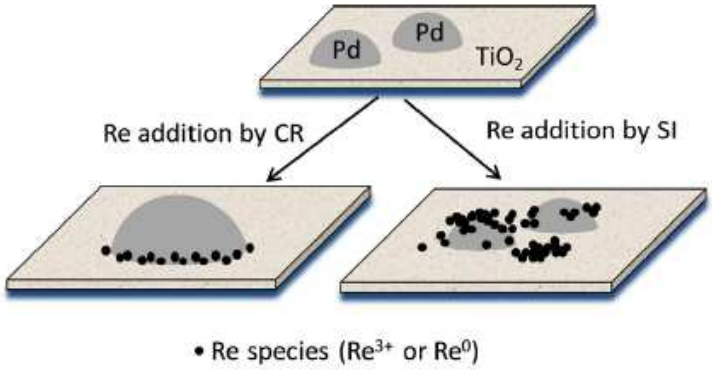


Figure 9 : Représentation du dépôt de rhénium après réduction catalytique et imprégnation successive [40]

La localisation du rhénium sur le Pd/TiO_2 est donc dépendante de la méthode de préparation. L'imprégnation du rhénium sur un Pd/TiO_2 mène à un dépôt aléatoire du rhénium sur les particules de palladium et sur le support alors que la réduction catalytique permet de déposer le rhénium sélectivement à l'interface Pd/TiO_2 (Figure 9).

La préparation de catalyseurs par réaction d'oxydoréduction permet une forte interaction entre les différents métaux quelle que soit la voie choisie. La distribution du second métal à la surface des particules métalliques dépend des conditions opératoires et de la concentration en précurseurs métalliques. Ainsi, selon les métaux et la voie de synthèse, il est possible de déposer le deuxième métal sur les sites de faible coordinence des particules métalliques, sur les sites de haute coordinence ou encore à l'interface entre le métal de départ et le support.

Effet de la préparation sur les performances catalytiques

Tapin *et al* [40] ont réalisé l'hydrogénation de l'acide succinique sur des catalyseurs Pd-Re/TiO_2 préparés par imprégnations successives et par réduction catalytique (Figure 9), L'introduction de 0,9 % de rhénium par réduction catalytique a augmenté la conversion de l'acide alors que par imprégnation successive cette augmentation était moins importante.

Les équipes qui ont étudié l'ouverture sélective du méthylcyclopentane (MCP) et méthylcyclohexane (MCH) sur des catalyseurs bimétalliques synthétisés par modification de surface par oxydoréduction ont trouvé les résultats ci-après :

Espinosa *et al* [35] ont étudié l'effet de l'ajout d'or par recharge sur du platine pour la transformation du MCP. Ils ont mis en évidence une forte interaction Pt-Au, et montré que l'or était déposé sur le platine, ce qui créait des sites de platine isolés à la surface des particules. En ouverture du MCP, ils ont montré que les catalyseurs bimétalliques Pt-Au/Al_2O_3 était moins actif au début de la réaction par rapport à un Pt/Al_2O_3, mais qu'au cours de la réaction, le platine seul se désactivait alors que les catalyseurs bimétalliques étaient plus stables. La stabilité de ces catalyseurs bimétalliques est due à la création de sites isolés qui limitent la formation de coke.

Une étude a été réalisée au laboratoire sur la transformation du méthylcyclopentane sur des catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3. Pour cela, Samoila *et al* [11] ont synthétisé des catalyseurs par coimprégnation du rhodium et du platine et par recharge du rhodium sur un catalyseur Pt/Al_2O_3. Des interactions entre le rhodium et le platine ont été mises en évidence quelle que soit la préparation. Il a été montré que seule la taille des particules métalliques avait un impact sur les phases Pt-Rh. Pour de faibles tailles de particules, la surface était enrichie en rhodium alors que pour des particules plus grosses, la surface présentait les mêmes quantités en rhodium et platine. Pour des particules de diamètre supérieures à 1,7 nm, la présence d'un alliage Pt-Rh a été mise en évidence par adsorption de CO suivie par infrarouge. Les résultats en ouverture de cycle du MCP ont montré que la réaction semblait sensible à la taille des particules métalliques. En effet, ce paramètre a une conséquence directe sur leur composition de surface, car les phénomènes d'enrichissement de surface ne peuvent se produire que pour des particules suffisamment grosses. Pour la transformation du méthylcyclohexane sur des catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3 et Pt-Rh/SiO_2 [12], un effet bénéfique a été obtenu sur la conversion lors de l'ajout de rhodium sur le platine comparé aux résultats obtenus pour le platine seul.

Cet effet positif était plus prononcé pour des particules bimétalliques de taille supérieure à 1,7 nm. Cependant, les conversions dépendaient des méthodes de préparation choisies. Pour le catalyseur issu de la recharge, l'activité dépassait celle du rhodium. En termes de sélectivité en produits d'ouverture de cycle, les catalyseurs issus de la recharge et de la coimprégnation en présence d'HCl, se rapprochent d'un catalyseur à base d'iridium qui est le métal le plus performant dans cette réaction.

4.3 Les synthèses de particules métalliques en solution

Depuis une trentaine d'années, l'intérêt s'est porté sur la préparation des particules métalliques en solution. L'objectif est d'obtenir des nanoparticules de tailles contrôlées et homogènes avec de fortes interactions entre les différents métaux dans le cas de catalyseurs plurimétalliques. Ces particules sont formées en solution avant d'être déposées sur le support.

Plusieurs voies de synthèses existent reposant sur des propriétés physico-chimiques différentes. Deux d'entre elles, les plus courantes, sont basées sur la formation de particules au sein de micelles par microémulsion et au sein d'une microsuspension.

4.3.1 Microémulsion

Une microémulsion correspond à un mélange de deux composés non miscibles (un composé aqueux correspondant à une phase polaire et l'autre organique correspondant à une phase apolaire) qui sont stabilisés à l'aide d'un tensioactif pour former une solution thermodynamiquement stable, isotropique et limpide d'un point de vue optique [41], [42]. Un tensioactif est un composé amphiphile muni d'une « tête » polaire soluble en milieu aqueux et d'une « queue » apolaire. Ce type de molécules permet de créer un film mixte à l'interface huile/eau qui permet de diminuer la tension interfaciale. D'un point de vue microscopique, une microémulsion correspond à la formation de micelles au sein de la solution.

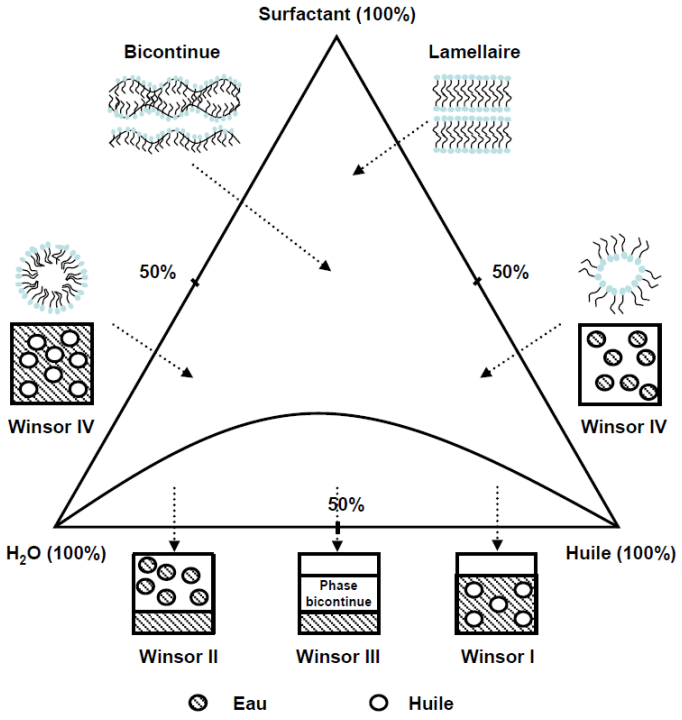


Figure 10 : Diagramme de phase ternaire d'un système eau/huile/tensioactif (surfactant) [43]

Comme le montre la Figure 10, pour un système ternaire eau/huile/tensioactif, la structure de la solution dépend du ratio entre les 3 composés. Ainsi, plusieurs types de microémulsion peuvent se former de type Winsor I, II, III ou IV mais aussi, pour certaines concentrations, des systèmes bicontinus ou bien lamellaires peuvent être observés [44].

Pour cette étude, la microémulsion de type Winsor IV est intéressante puisqu'elle est constituée de micelles pouvant contenir les précurseurs métalliques et servir de gabarit aux particules métalliques réduites à l'intérieur (cf. Figure 10). La structure interne de cette microémulsion est dirigée par le rapport entre la concentration du composé aqueux et la concentration du composé organique. Pour de faibles concentrations en eau par rapport à la phase huile, les micelles formées seront de types inverses w/o (water in oil) où l'eau se situe dans les « nanogouttelettes » alors que pour de fortes concentrations en eau, les micelles seront du type o/w (oil in water).

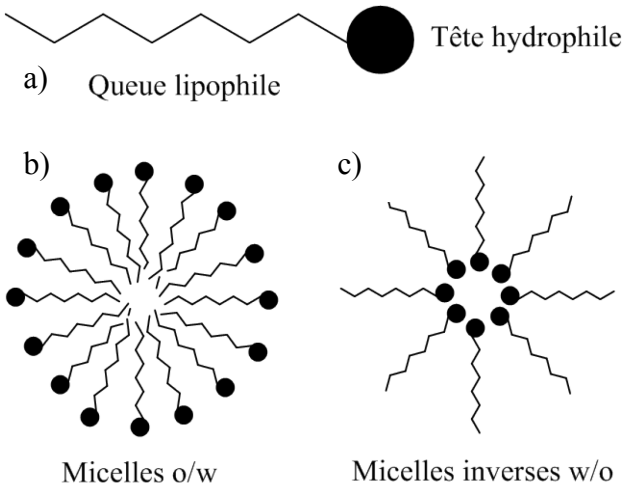


Figure 11 : schéma général de a) un tensioactif, b) une micelle oil in water et c) une micelle inverse water in oil

Ces micelles fournissent un environnement clos où une certaine concentration en composé soluble dans l'eau peut être dissoute. Dans ce cas, la microémulsion va pouvoir être utilisée dans le but de former des nanoparticules métalliques. Les micelles inverses sont utilisées en tant que « nanoréacteurs », au sein desquelles les précurseurs métalliques seront réduits [42]. Elles présentent plusieurs avantages tels que l'homogénéité de composition et des particules grâce au « template », la taille contrôlée des particules, imposée par la micelle. Cette taille dépend du rapport molaire eau/tensioactif appelé ω.

Pour de faibles valeurs ω, les nanogouttelettes ont une petite taille. Plus la valeur de ω augmente et plus la taille des nanogouttelettes augmente.

Il existe quatre types de tensioactifs : les tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères ou neutres. Les tensioactifs les plus couramment utilisés pour la préparation de catalyseurs monométalliques sont du type neutre où le groupement lipophile est une chaine carbonée et la tête hydrophile est composée de chaînes de type oxyéthylène.

Dans la littérature, les micelles inverses sont utilisées pour la préparation de différents catalyseurs tels que des catalyseurs métalliques supportés (Pt/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3), des nanoparticules métalliques sulfurées (CdS, PbS, CuS …), des sels métalliques (AgCl, AgBr) ou encore des oxydes métalliques (ZrO_2, SiO_2, TiO_2 …) [41].

Barkhuizen *et al* [45] ont préparé un catalyseur $Ru/\gamma Al_2O_3$ par émulsion inverse à partir d'un mélange ternaire eau/n-hexane/PEDGE (polyethylene dodecyl glycol ether) à partir d'un précurseur ruthénium en milieu aqueux ; l'élimination de ce précurseur et la réduction du

ruthénium sont obtenues par traitement thermique. Le catalyseur issu de cette synthèse a été comparé à un catalyseur issu d'une imprégnation conventionnelle. Les auteurs ont montré que la distribution en taille des particules métalliques (cf. Figure 12) estimée par MET était étroite et de forme gaussienne dans le cas de la microémulsion alors que pour le catalyseur préparé par imprégnation classique, la distribution est plus hétérogène. Ils ont postulé que l'origine de cette distribution pour le catalyseur obtenu par microémulsion résultait de la collision des micelles avec le support entrainant une adsorption rapide des micelles sur le support. En faisant varier le rapport ω et le rapport n-hexane/PEDGE, ils ont obtenu un panel de catalyseurs ayant différentes tailles de particules de Ru.

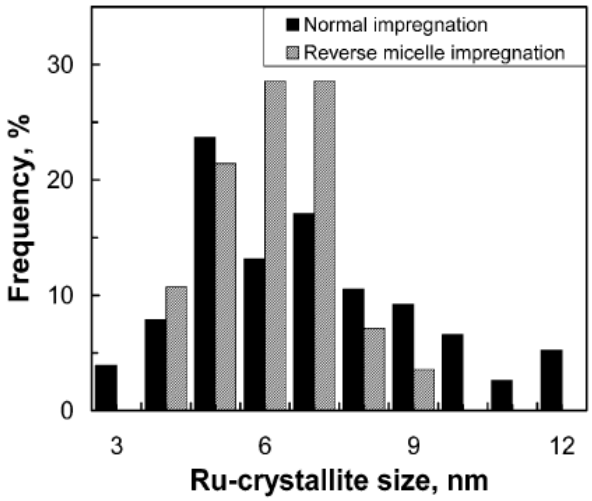


Figure 12 : Distribution en taille des cristallites d'un Ru/γAl_2O_3 préparés par imprégnation classique et par imprégnation d'une solution de micelles inverses [45]

Karatzas *et al* [46] ont réalisé des catalyseurs Rh/Al_2O_3 et Pt-Rh/Al_2O_3 par microémulsion et par imprégnation. Le mélange quaternaire utilisé lors de cette synthèse est le suivant : eau/cyclohexane/Triton X-100/1-hexanol, dans les proportions 1,5/7,2/1,0/1,2, le 1-hexanol étant un co-tensioactif. Dans ce cas, l'alumine a été synthétisée dans les micelles à partir du nitrate d'aluminium. En même temps, les précurseurs métalliques contenus dans ces mêmes micelles sont réduits par ajout d'ammoniaque. La plus grande différence obtenue dans ces synthèses concerne la surface spécifique du catalyseur. Que cela soit pour Rh/Al_2O_3 ou pour Pt-Rh/Al_2O_3, ces catalyseurs préparés par microémulsion ont montré des surfaces spécifiques plus importantes que celles préparés par imprégnation, alors que la taille des particules métalliques était semblable quelle que soit la préparation (entre 1,7 et 2,0 nm).

Cheney *et al* [42] ont préparé plusieurs catalyseurs : un Pt/Al_2O_3 par imprégnation classique, un Ni/Al_2O_3 préparé par microémulsion et deux $Pt\text{-}Ni/Al_2O_3$ par microémulsion, soit par imprégnation du Pt sur un Ni/Al_2O_3 soit par dépôt des deux métaux sur l'alumine. Dans le cas de la microémulsion, ils ont utilisé un mélange quaternaire eau/cyclohexane/triton X-100/2-propanol avec un rapport de 1,5/3,5/1,0/4,0. Pour la réduction des métaux, une autre microémulsion contenant de l'hydrazine a été ajoutée à la solution micellaire contenant les précurseurs métalliques dans le but d'entraîner la coalescence de ces micelles afin d'obtenir la réduction des métaux au sein de ces nanogouttelettes. Dans tous les cas, aucune agglomération des particules n'a été détectée en microscopie contrairement aux catalyseurs obtenus par imprégnation. De plus, la taille des particules de nickel non supportées était similaire à celle des particules supportées sur alumine, ce qui montre que le traitement thermique pour éliminer le tensioactif n'entraine pas de frittage des particules. Dans le cas de la synthèse par microémulsion pour le co-imprégné Ni-Pt, la réduction des précurseurs métalliques par l'hydrazine est préférentielle en milieu basique par rapport à un milieu acide, ce qui explique, en partie, la faible quantité de platine déposée à la surface du support. La seconde raison pouvant expliquer ce phénomène est que l'adsorption des cations et anions sur le support dépend du pH de la solution comme l'a montré Brunelle (cf. § 3.1).

D'autres équipes ont synthétisé des catalyseurs en utilisant des micelles inverses pour former des particules métalliques à partir d'autres systèmes ternaires ou quaternaires en modifiant les tensioactifs utilisés (tensioactifs neutres ou autres). Par exemple, Capek [47] a répertorié les résultats de différentes équipes, dans une revue, pour l'obtention de nanoparticules (NPs) de Fe, Cd, Pd, Ag, Cu, Ni et Au. Les systèmes utilisés sont soit des systèmes ternaires eau/n-hexane/tensioactif où plusieurs tensioactifs ont été testés tels que le Brij 30 (poly(éthylène glycol)monododecyl ethers), l'AOT (bis-(2-éthylhexylsulfosuccinate) de sodium) ou bien des mélanges d'alcools éthoxylates avec l'AOT. Des systèmes quaternaires ont aussi été répertoriés tels qu'un mélange eau/n-hexane/CTAB (bromure de triméthylcétyl ammonium) /1-hexanol. Dans le cas du fer, les paramètres tels que la concentration en tensioactif, en précurseurs métalliques et en réducteur ou encore le rapport ω ont été testés. La taille finale des NPs de fer dépend non seulement de la taille des nanogouttelettes (conditionnée par le rapport ω) mais aussi de la concentration des réactifs ou encore de la flexibilité du film constitué par le tensio-actif.

Beaucoup d'équipes se sont penchées sur cette méthode de synthèse en faisant varier les compositions des micelles, des rapports entre les différents réactifs, etc. Les recherches de Cheney *et al* [42] seront utilisées comme référence pour nos travaux.

4.3.2 Microsuspension

Les particules inorganiques de taille nanométrique (dans notre cas, des nanoparticules NPs bimétalliques Pt-Rh) peuvent être obtenues par différentes techniques mécanochimiques. Les nanoparticules existent généralement sous forme agglomérée. Plusieurs méthodes permettent de former et/ou de disperser ces NPs dans un milieu liquide ou solide par voie physique ou chimique, par exemple par sonication des NPs en solution. Malheureusement, avec ces techniques, après dispersion, les nanoparticules ont tendance à se « réagglomérer ». Pour enrayer ce phénomène, une solution chimique consiste à utiliser des polymères pour « encapsuler » ou créer une coquille protectrice autour des NPs qui résistent alors à l'agglomération, grâce à la diminution de l'énergie de surface par rapport aux NPs non protégées.

Pour cette technique, deux approches diffèrent, nommées respectivement *ex-situ* et *in-situ* [48].

L'approche *ex-situ* consiste à disperser les nanoparticules préalablement formées par d'autres techniques dans un milieu contenant un polymère qui va venir entourer et protéger les nanoparticules.

L'approche *in-situ* consiste à synthétiser les NPs métalliques en solution, par réduction physique ou chimique, dans la matrice formée par le polymère. Cette approche permet un contrôle de la forme et la taille des nanoparticules grâce au polymère. La réduction physique peut se faire par irradiation UV des métaux par exemple. La réduction chimique consiste à réduire en solution les métaux par ajout de réducteurs chimiques tels que le borohydrure de sodium, l'hydrazine ou encore l'éthanol.

Le rôle du polymère dans la stabilité colloïdale [48], [49] :

Dans le cas d'une approche *in-situ*, deux schémas sont proposés pour expliquer la stabilisation des NPs par le polymère basés sur les effets électrostatiques d'une part, et sur les effets stériques d'autre part.

La stabilisation électrostatique est basée sur la formation d'une double couche électronique qui va permettre à un polymère ionique de former la couche protectrice autour de la particule. Les facteurs influençant la formation et la taille des particules sont le potentiel zéta et la concentration en polymère. Pour de faibles concentrations en polymère, la double couche s'étend, l'énergie de répulsion entre les différentes particules est plus élevée que l'attraction ce qui va empêcher l'attraction des particules entre elles. Malheureusement, pour de fortes concentrations en polymère, l'énergie de répulsion ne pourra pas s'opposer à la force d'attraction ce qui entraînera une réagglomération des NPs.

La stabilisation stérique est basée sur la capacité d'adsorption d'un polymère non ionique à la surface des particules. Cette stabilisation et la taille des particules dépendent donc du polymère choisi. Cette adsorption est possible sur plusieurs sites du polymère séparés par des chaines solvatées dans le milieu réactionnel comme le montre la Figure 13. Pour rendre cela possible, le polymère doit changer de configuration dans l'espace pour permettre une perte d'entropie du système qui compense l'énergie d'adsorption totale.

Figure 13 : Schéma de l'adsorption d'un polymère à la surface d'une particule [49]

Lorsque les particules sont à une distance inférieure au double de l'épaisseur de la couche de polymère, les chaînes stabilisatrices (chaînes solvatées), se recouvrent entre elles ou bien se compressent (modification entrainant une augmentation de l'entropie configurationnelle). Dans le cas d'une solvatation efficace du polymère dans le milieu, le recouvrement devient défavorable et les particules seront repoussées pour revenir à une distance supérieure au double de l'épaisseur de la couche [48].

En résumé, dans le cas d'un polymère non ionique, trois types d'interactions doivent être prises en compte [48]:

- Interaction entre le solvant et les particules
- Interaction entre la chaîne polymérique et le solvant (solvatation : paramètre crucial)
- Interaction entre le polymère et la surface des particules.

De plus, un paramètre important est la conformation des polymères à l'interface de la particule. Le polymère peut adopter différentes configurations selon les conditions de synthèse (concentration, collisions …) qui lui sont propres. Contrairement au polymère ionique, une forte concentration du polymère et une haute température de synthèse ne conduisent pas à une déstabilisation des NPs.

Rozenberg *et al* [50] ont répertorié différents catalyseurs réalisés par la méthode *in situ*. Des nanoparticules d'or ont été synthétisées dans une solution contenant des monomères d'acrylamide. Par irradiation, la photoréduction de l'or ainsi que la photopolymérisation du monomère pour former le polyacrylamide (PAM) ont été obtenues et ont conduit à la formation des NPs PAM-Au. Cette synthèse mène à des nanoparticules d'or de petite taille, de l'ordre de 2,7 nm, avec une distribution étroite.

Plusieurs équipes ont réussi à obtenir des Ag-NPs par différentes techniques telles que la synthèse dans une solution de polyuréthane hyperbranché par irradiation UV à température ambiante [51]. La présence de polyuréthane a joué un rôle clef dans la réduction photochimique des nanoparticules et leur formation. On peut citer aussi la synthèse en une seule étape, où le glucose a été utilisé à la fois comme polymère et réducteur. Ces nanoparticules de type cœur-coquille ont montré des propriétés optiques prometteuses [52]. Une autre équipe a cherché à comprendre l'influence de la masse molaire du polymère utilisé (formaldéhyde comme réducteur, polyvinylpyrrolidone (PVP) avec différentes masses molaires comme polymère). Ils en ont déduit que la stabilisation n'était pas seulement due à la masse molaire du polymère mais aussi à la vitesse de formation des NPs [53].

Venezia *et al* [54] ont synthétisé des catalyseurs Au, Pd et Au-Pd sur silice à partir d'une microsuspension par réduction par un alcool avec de la polyvinylpyrrolidone comme agent stabilisant, dans un milieu eau/éthanol (1 : 1 v/v). Ils ont regardé l'influence de différents ratios Au/Pd. Pour certains ratios, la présence d'un alliage Au-Pd a été établie par DRX. En

comparant avec des catalyseurs Au-Pd/SiO_2 préparés par dépôt par précipitation, ils ont constaté que la taille des particules métalliques obtenues par microsuspension (d = 4-8 nm) était très inférieure à celle obtenue par précipitation (d = 13-45 nm).

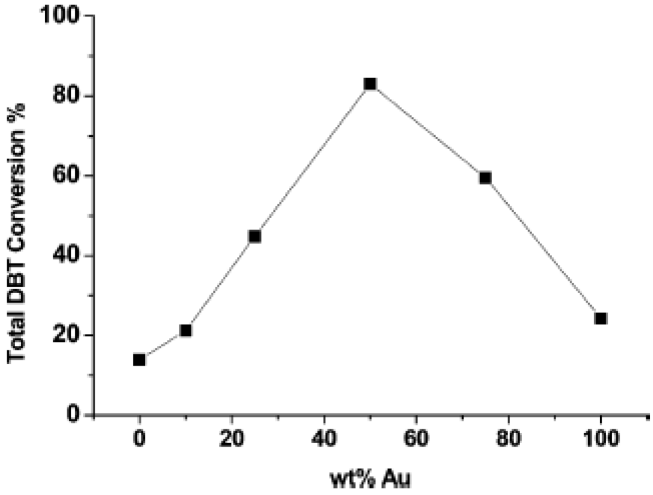


Figure 14 : Conversion totale du dibenzothiophène obtenue sur catalyseur Pd-Au pour différents ratios d'or à 593 K [54]

De plus, comme le montre la Figure 14, une augmentation de l'activité des catalyseurs a été observée lors de la présence de solution solide de Au-Pd lors de l'hydrodésulfuration du benzothiophène avec un maximum 6 fois supérieur à l'activité du Pd seul pour une composition d'alliage $Pd_{50}Au_{50}$. Ces résultats s'expliquent par la synergie due au contact proche des métaux et la résistance du catalyseur à l'empoisonnement au soufre grâce à l'or. Deux ans plus tard, Venezia *et al* [55] ont montré pour le même type de catalyseur, une augmentation de l'activité en hydrogénation des aromatiques due à la présence d'alliage de Pd-Au à la surface cette fois-ci d'une alumine.

Tu *et al* [56] ont synthétisé des nanoparticules de Pt-Rh à partir d'une micro-suspension dans de l'éthylène glycol. La réduction des métaux a été réalisée par micro-ondes. Deux approches ont été testées : l'agent stabilisant, ici la PVP, est inséré soit avant la réduction par micro-ondes (*in-situ*) ou bien après la formation des nanoparticules pour permettre leur redispersion (*ex-situ*). Dans les deux cas, les tailles moyennes de particules sont de l'ordre de 1,3 à 1,4 nm. Différents ratios Rh/Pt ont été testés tout en conservant la même quantité de métaux. Aucun changement en terme de taille de particules n'a été observé lors de ces variations. Par contre, d'un point de vue structural, l'introduction de la PVP avant réduction des métaux entraine un enrichissement de surface des particules en rhodium. Ceci s'explique par la présence de la

PVP qui entraine une diminution de la vitesse de réduction du rhodium car le polymère s'adsorbe plus fortement sur le précurseur de rhodium que sur le précurseur de platine.

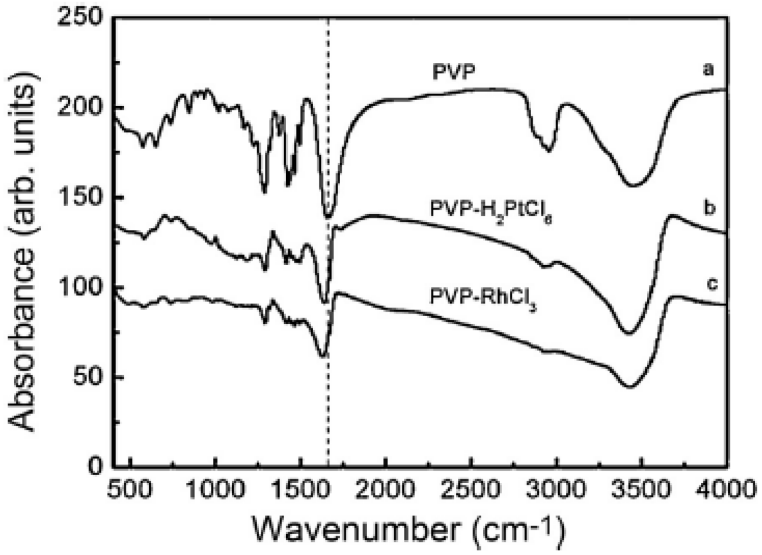


Figure 15 : Spectres IR de a) la PVP pure, et du mélange de la PVP avec les précurseurs b) H_2PtCl_6 et c) $RhCl_3$ [56]

Des analyses infrarouges sur la PVP seule ou bien en contact avec les précurseurs métalliques ont prouvé cette théorie (Figure 15). De plus, elles ont montré que la polyvinylpyrrolidone s'adsorbait sur les précurseurs par ses fonctions carbonyles (1660 cm^{-1}) comme le montre la Figure 15. Les analyses thermogravimétriques des particules Pt-Rh montrent deux pertes de masse; la première à 100 °C attribuée au solvant et la seconde entre 300 et 450 °C correspondant à la polyvinylpyrrolidone adsorbée à la surface des métaux. Une fois caractérisés, les catalyseurs ont montré des activités différentes en hydrogénation de l'o-chloronitrobenzène selon le mode de préparation. La préparation *in-situ* montre une synergie négative dans cette réaction contrairement à la préparation *ex-situ* qui montre une synergie positive. Cette étude a prouvé qu'il y avait un effet structural sur l'activité des catalyseurs en hydrogénation de l'o-CNB.

Habrioux *et al* [57] ont synthétisé des particules d'or par micro-suspension à l'aide de l'acide tannique comme agent stabilisant et réducteur et du citrate de sodium comme réducteur en solution aqueuse. Cette étude portait sur les paramètres influençant la formation des particules comme la quantité d'acide tannique, le pH de la solution et la température de réduction. La température de réduction des métaux est un paramètre clé qui influe sur la taille des particules car plus la température est élevée, plus la réduction est rapide et le diamètre des particules petit. Ceci met en évidence que la vitesse de nucléation augmente plus vite avec la

température que la vitesse de grossissement. L'augmentation du volume d'acide tannique, quant à lui, permet une diminution de la taille des particules due à son effet stérique. Pour de hautes valeurs de pH, l'acide tannique est probablement déshydraté ce qui empêche l'acide de jouer son rôle de stabilisant et les particules développent plus de facettes. D'après cette étude, un plan d'expériences a été réalisé permettant de prédire la taille des particules (entre 4 et 10 nm) selon les conditions opératoires.

La méthode de synthèse en microsuspension s'est beaucoup développée depuis quelques années. De nombreuses recherches ont été réalisées pour obtenir des catalyseurs à base de nanoparticules métalliques supportées ou non, de tailles contrôlées et avec de fortes interactions entre les métaux dans le cas de catalyseurs plurimétalliques. Les différentes études ont montré que les conditions opératoires étaient la clé pour atteindre ces objectifs.

Deux synthèses différentes s'appuyant sur les travaux de Habrioux *et al* [57] et de Venezia *et al* [54] ont été réalisées dans ce travail de thèse.

4.4 Imprégnation assistée par radiolyse

La radiolyse consiste en l'ionisation et en l'excitation de composés d'un milieu donné, par interaction de la matière avec un rayonnement ionisant. Ce phénomène mène à une recombinaison moléculaire de la matière exposée au rayonnement. Ce rayonnement peut être de différentes natures :

- Le rayonnement ionisant provenant de particules chargées comme les électrons ou les noyaux positifs,
- Le rayonnement ionisant provenant de particules neutres telles que le rayonnement électromagnétique (rayonnement gamma par exemple) ou encore les neutrons.

L'interaction de ces différentes particules avec la matière, peut se produire avec les électrons ou les noyaux de cette matière ce qui entraine un phénomène de freinage des particules et produit un rayonnement électromagnétique X. Dans le premier cas, la collision entraine un transfert d'énergie de ces particules vers l'électron permettant l'ionisation de la matière si l'énergie est supérieure à celle de l'énergie de liaison de l'électron, ou sinon à son excitation. Dans le second cas, l'interaction avec le noyau entraine un phénomène de radioactivité.

Le pouvoir de pénétration des particules chargées dans la matière est faible. Dans le cas des électrons, la pénétration est de quelques centimètres dans l'eau et quelques mètres dans l'air.

Pour cette étude, le pouvoir ionisant des particules peut permettre la réduction des précurseurs métalliques. La réduction des métaux peut se faire directement par collision des particules chargées avec les précurseurs métalliques ou bien indirectement par radiolyse de l'eau qui absorbe une grande partie de l'énergie du rayonnement [58]. Cette technique permet d'éliminer l'ajout d'agent réducteur en solution ou l'utilisation de traitements thermiques pour obtenir les métaux sous forme réduite.

Lorsqu'un rayonnement ionisant traverse l'eau, une multitude de réactions se produisent en chaîne. La formation des espèces radicalaires, ioniques et excitées par radiolyse de l'eau sont données dans la Figure 16 en fonction du temps [59].

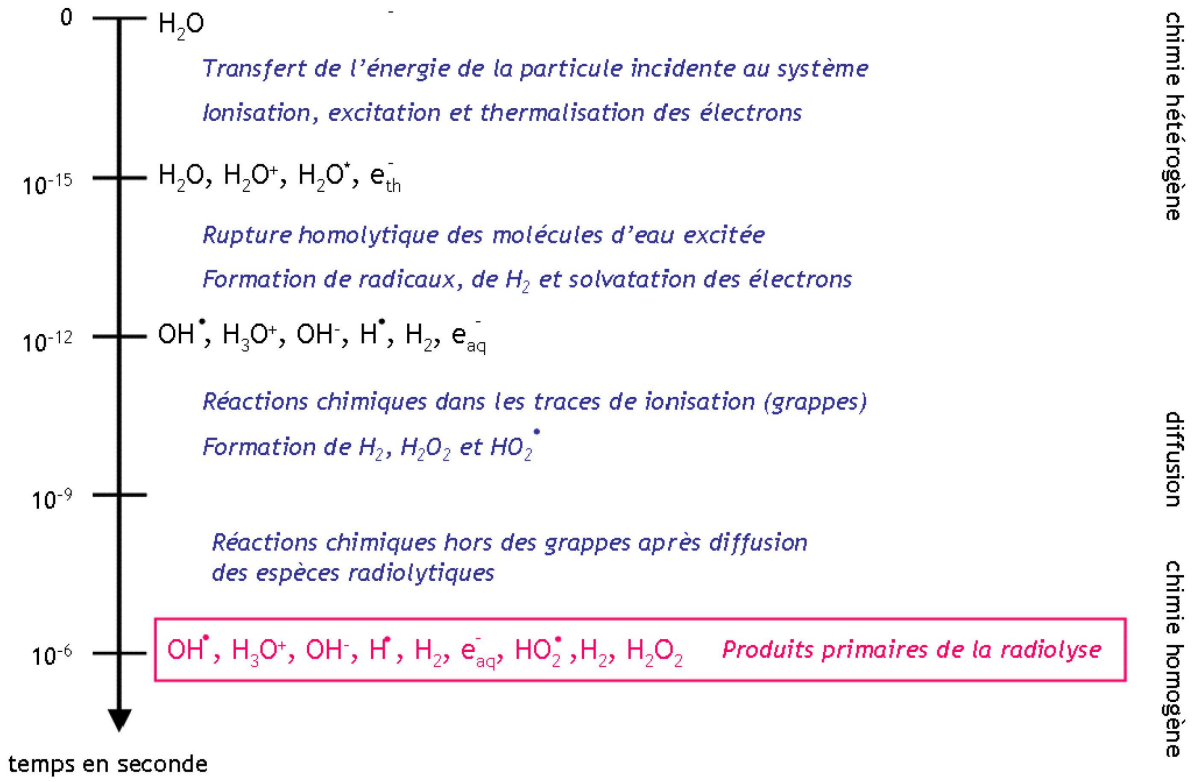


Figure 16 : Chronologie des espèces formées lors de la radiolyse de l'eau [59]

La radiolyse de l'eau permet de former de nombreux produits primaires tels que $HO^{\bullet}$, H_3O^+, HO^-, $H^{\bullet}$, H_2, e^-_{aq}, $HO_2^{\bullet}$et H_2O_2. Ces produits peuvent ensuite interagir avec les composés contenus en milieu aqueux. Les espèces radicalaires ont un temps de vie très court et elles se recombinent pour former des espèces plus stables.

Différentes réactions simultanées se produisent par réaction des produits primaires avec les précurseurs métalliques sous forme oxydée [58], [60] :

$$M^{n+} + ne^-_{aq} \rightarrow M^0 \quad (1)$$

$$M^{n+} + nH^{\cdot} \rightarrow M^0 + nH^+ \quad (2)$$

La forme réduite du métal peut ensuite réagir avec les HO$^{\bullet}$ présents, pour redonner le métal sous une forme oxydée [58] :

$$M^0 + nHO^{\cdot} \rightarrow M^{n+} + nHO^- \quad (3)$$

Pour éviter la réoxydation du métal, une solution consiste à ajouter un composé (comme les alcools) pouvant se combiner avec les radicaux HO$^{\bullet}$ présents dans le milieu en formant des espèces radicalaires réductrices en absence d'oxygène. La réaction doit se dérouler sous atmosphère inerte.

Le propan-2-ol a été utilisé par plusieurs équipes comme « piégeur » de radicaux HO$^{\bullet}$ [58], [60], [61], [62] (4) :

$$(CH_3)_2CH(OH) + HO^{\cdot} \rightarrow (CH_3)_2C^{\cdot}(OH) + H_2O \quad (4) \quad [58]$$

Le radical ainsi formé, peut par la suite réagir avec le métal oxydé (5) :

$$n(CH_3)_2C^{\cdot}(OH) + M^{n+} \rightarrow n(CH_3)_2CO + M^0 + nH^{\cdot} \quad (5) \quad [58]$$

L'éthylène glycol a aussi été utilisé comme piégeur de radicaux HO$^{\bullet}$ mais aussi comme agent stabilisant des particules métalliques formées [63].

La croissance des particules métalliques se produit soit par coalescence des nucléi (6), soit par liaisons des métaux réduits avec les ions métalliques (7) :

$$M^0 + M^0 \rightarrow M_2 \quad et \quad M_n + M_m \rightarrow M_{(n+m)} \quad (6) \quad [60]$$

$$M^0 + M^+ \rightarrow M_2^+ \quad ou \quad M_{m+x}^{x+} + M_{p+y}^{y+} \rightarrow M_{n+z}^{z+} \quad (7) \quad [60]$$

De nombreux auteurs ont choisi de mettre en contact le support et la solution contenant les précurseurs métalliques avant l'irradiation de l'échantillon [58], [62], [64], [65], mais certains préfèrent former les particules dans un premier temps puis, d'ajouter le support et laisser sous agitation pour permettre le dépôt des particules métalliques à la surface du support [61]. Cette

technique de synthèse a été utilisée pour réaliser des catalyseurs monométalliques Pd/Al_2O_3 [58], Ag/SiO_2 [64], Ni/Al_2O_3 et Ni/CeO_2 [65] ...

Vinod Kumar *et al* [58] ont montré que la synthèse du Pd/Al_2O_3 par radiolyse permettait d'augmenter fortement la dispersion du palladium par rapport à l'imprégnation classique (pour 0,5 % de Pd déposé, D_{rad} = 50 % et D_{imp} = 17 %) avec l'obtention de palladium à l'état métallique sans traitement thermique. Les nanoparticules de Pd obtenues par radiolyse étaient uniformes alors qu'à partir de l'imprégnation, des agglomérats de Pd étaient observés. Ils ont testé les catalyseurs en hydrodéchloration du chlorobenzène. Le catalyseur issu de la radiolyse était très stable pendant 8 h mais sa fréquence de rotation initiale était inférieure à celle obtenue pour le catalyseur réalisé par imprégnation. Chettibi *et al* [65] ont synthétisé Ni/Al_2O_3 en imprégnant préalablement le précurseur sur le support. Le nickel déposé par cette méthode est beaucoup plus réductible comparé à un Ni/Al_2O_3 conventionnel.

Des catalyseurs bimétalliques ont été synthétisés par radiolyse, comme le Pt-Cu/C [60], le Au-Pt/SiO_2 [61] ou encore Pt-Ru/XC72R [63].

Doherty *et al* [61] ont réalisé des nanoparticules Au-Pt par radiolyse en présence de polyvinylpyrrolidone et les ont déposé par la suite sur de la silice. La formation de particules bimétalliques Au-Pt a été mise en évidence pour tous les catalyseurs issus de cette synthèse. De plus, ces particules bimétalliques présentaient une structure cœur-coquille avec en son sein un alliage PtAu et une surface enrichie en or. La présence d'or dans les particules a conduit à une inhibition de l'hydrogénation du benzène mais une promotion de l'activité en oxydation du CO par du dioxygène pour une certaine teneur en or. Toutefois, lorsque cette teneur était augmentée le catalyseur devenait inactif, ce qui suggère une composition limite pour obtenir un effet promoteur.

Une série de catalyseurs Pt-Cu/XC72R a été synthétisée par radiolyse après imprégnation sur le support, par Kageyama *et al* [60]. Les résultats ont indiqué que, quel que soit le ratio entre les métaux, un alliage Pt_xCu_y était obtenu. De plus, la taille des particules était de l'ordre de 2,2 nm pour l'un d'entre eux, avec une distribution étroite. Ces résultats ont été comparés à ceux de travaux précédents sur des Pt-Ru par cette même synthèse et ont montré une distribution en taille similaires (<d> = 1,9 nm, déviation standard de 0,3 nm).

Cette méthode de synthèse récente a montré des résultats intéressants tant au niveau de la taille des particules que des interactions entre les différents métaux ou encore dans leur propriétés catalytiques.

5 Conclusion sur les techniques de préparation

Ces travaux de thèse se sont appuyées sur les études réalisées par Keghouche *et al* [62] et celles de Ramnani *et al* [64].

Dans cette partie, de nombreuses techniques ont été discutées permettant la synthèse de catalyseurs bimétalliques menant à des propriétés structurales et électronique diverses. Nos travaux porteront sur quelques synthèses sélectionnées parmi ces préparations récapitulées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Récapitulatif des synthèses réalisées dans ces travaux de thèse (✓)

Synthèses abordées dans ce chapitre	Synthèses réalisées dans ces travaux
Co-imprégnation	✓
Imprégnation successive	✓
Greffage organométallique sous H_2	✗
Greffage organométallique sous gaz inerte	✓
Réaction d'oxydoréduction directe	✗
Réaction de recharge	✓
Réduction catalytique	✗
Microémulsion	✓
Microsuspension	✓
Imprégnation assistée par radiolyse	✓

6 Réaction d'ouverture du méthylcyclopentane

Dans la société actuelle, il est nécessaire de réduire au maximum notre impact sur l'environnement.

Un des grands responsables de la pollution est l'automobile. Pour limiter ses impacts, la législation détermine des teneurs maximales en certains composés contenus dans les coupes essence et gazole. D'après la législation, la teneur en composés aromatiques est limitée à 35 % v/v maximum dans la coupe essence [66], [67] et 8% m/m pour les coupes gazoles [68].

Pour la coupe essence, la qualité est donnée par l'indice d'octane (IO). Cet indice (voir Figure 17) est d'autant plus élevé (et donc la qualité de la coupe plus importante) que l'essence contient des aromatiques, des alcanes ramifiés ou encore des liaisons insaturées. L'essence en France doit posséder un IO de 95 au minimum concernant le RON (Research Octan Number : IO de recherche) et de 85 concernant le MON (Motor Octan Number : IO du moteur (conditions sévères)).

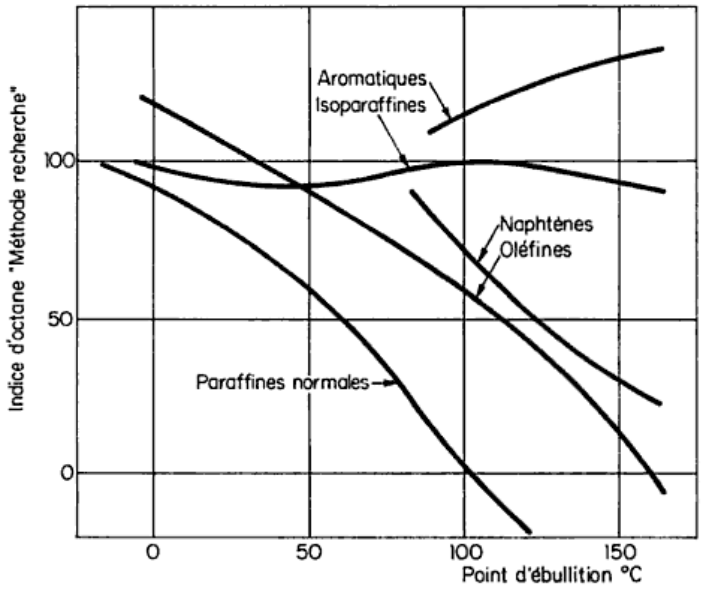


Figure 17 : Indice d'octane de différentes familles de composés en fonction de leur température d'ébullition [69]

Pour la coupe gazole, la qualité est donnée grâce à l'indice de cétane (IC). Cet indice est élevé pour des chaînes carbonées linéaires sans ramification ni insaturation donc en l'absence d'aromatiques.

Le problème lié à la diminution de la quantité d'aromatiques dans les essences est la diminution de l'indice d'octane (mauvaise qualité et faible rendu énergétique de l'essence). La transformation des aromatiques en iso-parrafines (qui ont aussi des IO élevés) est donc recherchée. Pour le gazole, les paraffines linéaires non ramifiées sont souhaitées à partir des groupements aromatiques.

Dans un premier temps, l'hydrogénation des aromatiques en naphtènes est réalisée. Malheureusement, les conditions d'utilisation des moteurs peuvent entraîner la déshydrogénation des cycles naphténiques en aromatiques. Pour enrayer cela, une des solutions envisagées est d'ouvrir les cycles carbonés pour donner des paraffines. Cette étape doit être sélective pour permettre l'obtention essentiellement d'iso-paraffines pour la coupe essence comme le montre la Figure 17 et de paraffines linéaires pour la coupe gazole.

Pour cette étude, la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane (MCP) est utilisée comme réaction modèle. Cette réaction, qui a lieu sur la fonction métallique est très sensible à la structure du catalyseur et à la composition de surface, ce qui va permettre de caractériser les différents catalyseurs préparés.

Les métaux Pt, Ir, Ru, Ni et Rh sont actifs pour ce type de réaction mais leur comportement est différent et est influencé par les paramètres de préparation tels que les méthodes de synthèses, les traitements thermiques, les précurseurs métalliques ainsi que leurs caractéristiques issues des différentes synthèses telles que la taille des particules et l'interaction avec le support qui peut modifier leur état électronique.

A partir du méthylcyclopentane, plusieurs produits sont possibles découlant de différents types de réactions. La Figure 18 montre les grandes familles de réactions qui peuvent avoir lieu. Ces réactions mènent à :

- Des produits d'ouverture de cycle (POC) qui sont les produits recherchés. Ils sont produits par hydrogénolyse d'une liaison C-C endocyclique sur les fonctions métalliques,
- Des produits de multi-coupures de liaison C-C (PMC) obtenus par hydrogénolyses multiples sur le métal ou bien par craquage sur les fonctions acides du support,
- Au produit d'isomérisation du MCP pour former du cyclohexane (CH),

- Au produit aromatique (PA) obtenus par déshydrogénation du cyclohexane pour former le benzène.

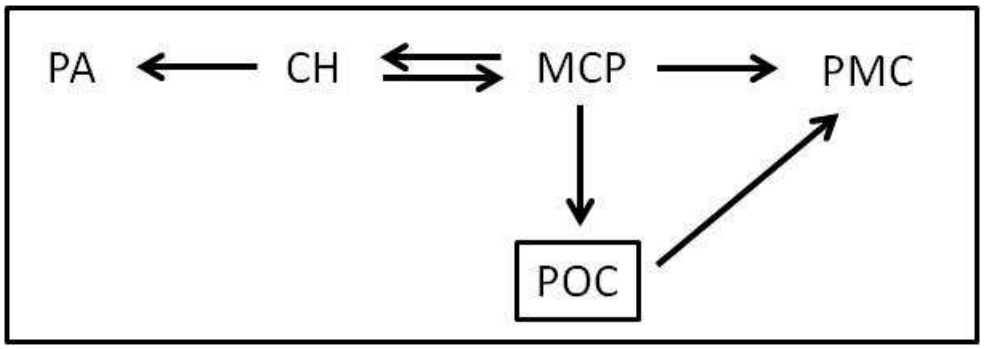


Figure 18 : Schéma général de réaction du méthylcyclopentane avec MCP : méthylcyclopentane, PMC : Produits de multi-coupures, POC : Produits d'ouverture de cycle, CH : cyclohexane et PA : Produit aromatique

Pour chaque réaction illustrée dans la Figure 18, un ou plusieurs mécanismes sont en jeu qui seront explicités par la suite.

6.1 Réactions d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane

La réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane mène à trois produits possibles (POC) comme le montre la Figure 19 ; deux sont intéressants pour la coupe essence : le 2-méthylpentane (2MP) et le 3-méthylpentane (3MP), et le troisième intéressant pour la coupe gazole : le *n*-hexane (nC6).

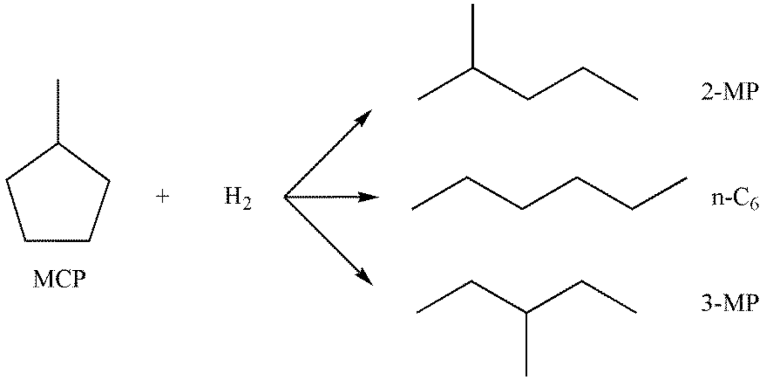


Figure 19 : Schéma de réaction de l'ouverture de cycle du méthylcyclopentane (MCP)

Trois mécanismes sont proposés pour l'ouverture de cycle du méthylcyclopentane, dans la littérature [70], pour expliquer la sélectivité en produits (Figure 20 et Figure 22). Le premier mécanisme, correspondant à un mécanisme « non sélectif », mène à une distribution statistique en produits (2MP : 3MP : nC6 = 2 : 1 : 2). Dans ce cas, le méthylcyclopentane

s'adsorbe de façon parallèle à la surface du catalyseur. Les carbones du cycle sont localisés dans les interstices du plan métallique. Pour un cycle à 5 carbones, cela induit qu'une liaison C-C endocyclique doit s'étirer pour permettre cette configuration. Cette liaison est alors fragilisée menant à l'ouverture du cycle [70]. Ce mécanisme fait intervenir un intermédiaire α,β-diadsorbé ou encore α,β,γ-triadsorbé [71].

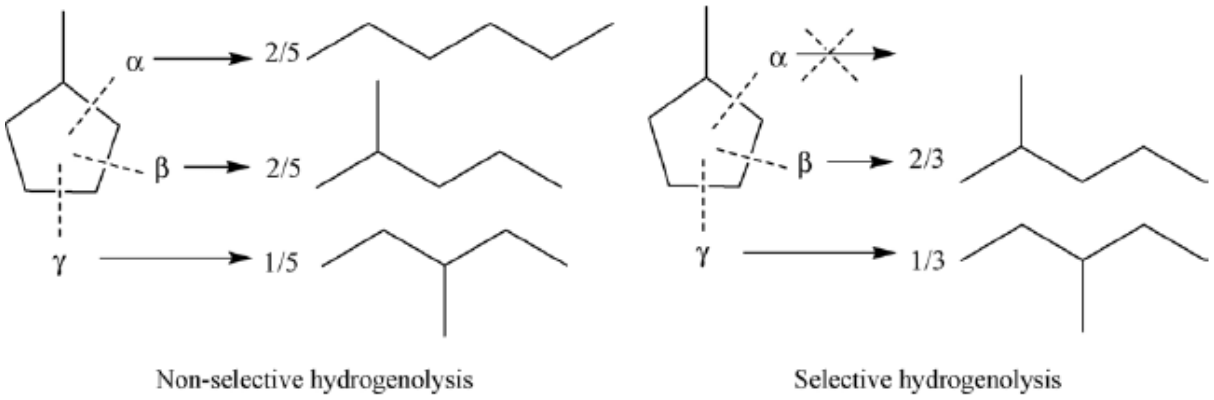


Figure 20 : Réactions d'ouverture de cycle du MCP a) hydrogénolyse non sélective, b) hydrogénolyse sélective [70]

Le second mécanisme, appelé « sélectif » dans la littérature, ne permet pas la formation de n-hexane, ce qui conduit à une distribution statistique en 2MP : 3MP : nC6 de 2 : 1 : 0. Le mécanisme proposé par Gault *et al* [71] passe par un intermédiaire dicarbène, c'est-à-dire la formation d'une espèce α,α,β,β,-tétraadsorbée. Plusieurs propositions sont énoncées pour l'obtention d'un mécanisme sélectif. Du *et al* [70] expliquent que le méthylcyclopentane s'adsorbe perpendiculairement à la surface du support et seuls deux carbones secondaires adjacents sont adsorbés sur les métaux pour former l'intermédiaire dicarbène (Figure 21a). D'après eux, ce mécanisme se déroule sur des particules de faibles diamètres. Hayek *et al* [72] ont expliqué que le mécanisme sélectif passe par une adsorption du méthylcyclopentane de façon plan. Un atome métallique interagissant avec le carbone tertiaire maintient le cycle de façon couché. Un second atome métallique interagissant avec une liaison C-C éloignée du carbone tertiaire permet ensuite de scinder en deux cette liaison et entraine l'ouverture du cycle (Figure 21b).

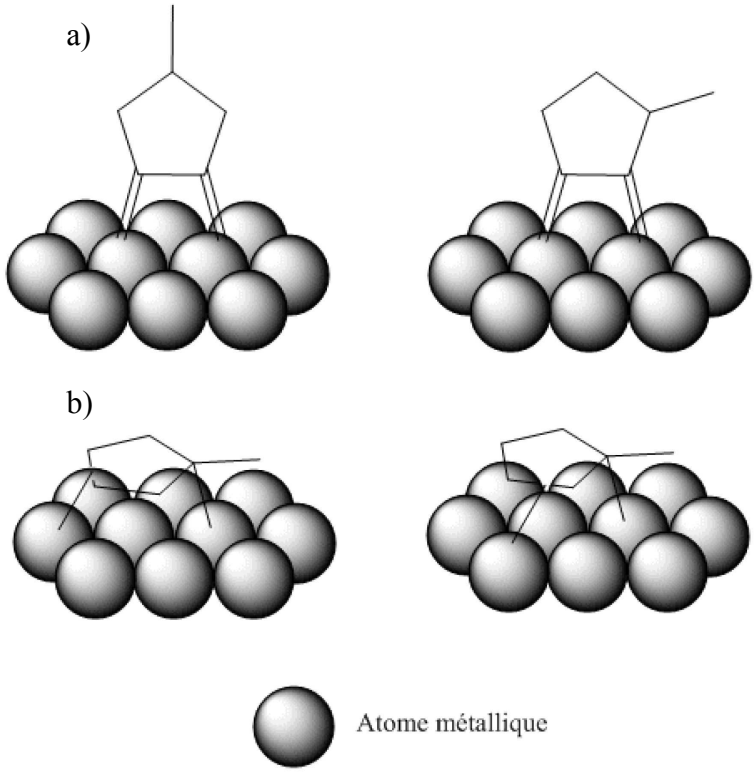


Figure 21 : Différentes propositions pour le mécanisme sélectif d'ouverture de cycle du MCP

Le troisième mécanisme appelé « partiellement sélectif » fait intervenir un intermédiaire métallocyclobutane comme le montre la Figure 22. Dans ce cas, seul le n-hexane peut être produit.

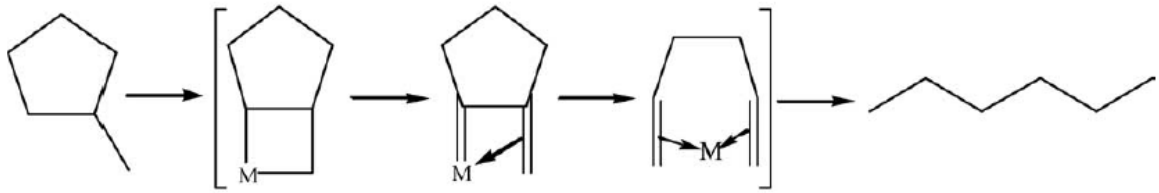


Figure 22 : Proposition pour le mécanisme partiellement sélectif [70]

D'autres réactions sont susceptibles de se produire en parallèle de ces réactions ou successivement à celles-ci, comme l'isomérisation du squelette carboné, la déshydrogénation / hydrogénation, l'hydrogénolyse, l'ouverture de cycle ou bien la cyclisation. Ces réactions sont à éviter.

6.2 Réactions secondaires ou compétitives

6.2.1 Réactions de coupures de chaînes carbonées

Ces réactions peuvent se produire après la formation des produits primaires montrés par la Figure 23 à partir du n-hexane. La formation de produits légers (nombre de carbone faible) n'est pas valorisable et est donc à éviter.

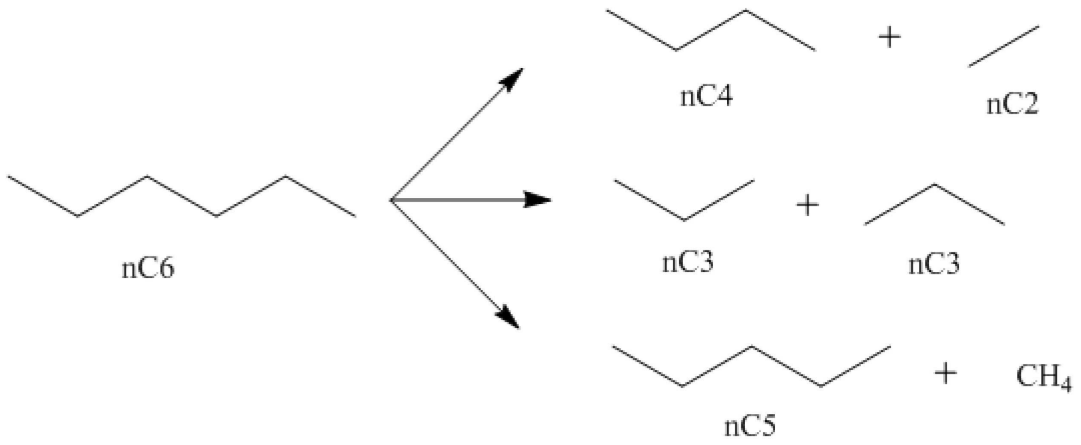


Figure 23 : Réactions de coupures de chaînes carbonées de l'hexane avec nC6 : n-hexane, nC5 : n-pentane, nC4 : n-butane, nC3 : propane, nC2 : éthane et CH4 : méthane

6.2.2 Réaction d'isomérisation du MCP

L'isomérisation du MCP en cyclohexane est à éviter car une déshydrogénation du cyclohexane, possible sur les métaux nobles, peut former le benzène, produit toxique et soumis à de fortes limitations.

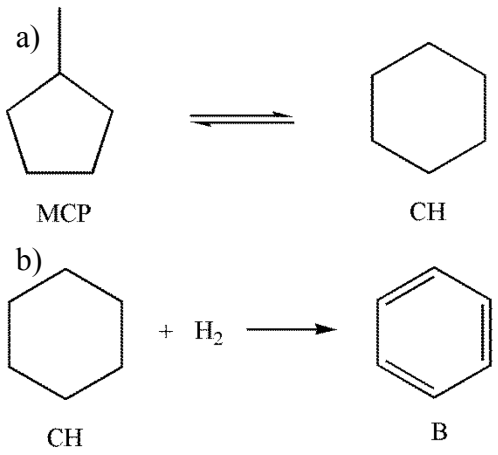


Figure 24 : Réactions a) isomérisation du MCP en CH, b) déshydrogénation du CH

6.3 Ouverture du méthylcyclopentane sur différents catalyseurs métalliques

De nombreuses recherches ont été menées sur différents catalyseurs monométalliques et bimétalliques. Il en résulte des différences significatives sur le mécanisme d'ouverture de cycle et les activités selon la nature du métal, la taille des particules métalliques et leur morphologie, l'acidité et la taille des pores du support, la distance et la force d'interaction entre le métal et le support ainsi que les conditions expérimentales telles que la température ou la pression en dihydrogène.

Le platine, le palladium, l'iridium, le ruthénium ainsi que le rhodium sont actifs pour ouvrir le cycle donnant des paraffines linéaires ou ramifiés conservant le même nombre de carbone que le naphtène initial.

L'activité et la sélectivité en produits finals pour l'ouverture de cycle (Figure 20) dépendent d'un grand nombre de paramètres liés aux propriétés du support et du métal utilisés, ainsi que des conditions expérimentales.

Gault *et al* [71] ont réalisé une étude sur ces métaux pour connaître leur affinité pour les mécanismes d'OC (cf. Figure 20 et Figure 22).

Le classement obtenu pour l'affinité pour le mécanisme non sélectif est le suivant :

- Pd > Pt > Ni

Dans le cas du mécanisme sélectif, le classement est le suivant :

- Rh > Ni > Pt > Pd

Dans le cas du platine, l'influence de la taille des particules sur le mécanisme d'ouverture de cycle a été mise en évidence : pour de petites particules de Pt, le mécanisme préférentiel d'ouverture du MCP est non-sélectif (2-MP : 3-MP : n-C_6 =2 : 1 : 2) [70]. Le grossissement des particules entraîne un changement de mécanisme vers le mécanisme sélectif. Pour certains chercheurs, le mécanisme non-sélectif sur le platine se produit lorsque la réaction a lieu à l'interface métal/support car le contact métal/support augmente lors de la diminution de la taille des particules métalliques alors que le mécanisme sélectif se produit sur les « sites de métal pur » [73].

Dans le cas de catalyseurs à base de rhodium supporté, le comportement est différent du platine et privilégie la formation de composés ramifiés (2MP et 3MP) [70], [73]. Sur alumine, la taille des particules de rhodium joue beaucoup sur la sélectivité en n-hexane (de 3 à 8 %) alors que sur silice l'ouverture du MCP est très sélective car la quantité en n-hexane ne varie que de 1 à 3 % [73]. De plus, sur silice, les petites particules de rhodium présentent une fréquence de rotation plus importante que les plus grosses. Les différences remarquées en fonction du support sont expliquées par la morphologie des particules : l'alumine a la capacité de stabiliser de petites particules de rhodium sous forme de cuboctaèdre (14 faces) alors que sur la silice, les particules de rhodium ont une structure icosaédrique (20 faces). Avec des catalyseurs à base de rhodium supporté, les supports ont donc une grande influence sur l'abondance de surface plane de rhodium et donc sur les propriétés de ces particules [73]. Contrairement à cela, l'iridium a montré la meilleure activité en OC avec un mécanisme sélectif, quelle que soit la taille des particules métalliques [74].

Les conditions de réaction, telles que le rapport H_2/MCP ou la température de réaction vont influer sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs. Une étude sur le ratio H_2/MCP a été réalisée par Vaarkamp *et al* [75] sur des Pt supportés, pour comprendre l'influence sur la sélectivité. Ils ont fait varier ce ratio de 8 à 200 et ont remarqué qu'à partir de 20, un palier en sélectivité était obtenu. Dans le cas de catalyseurs à base de rhodium, la sélectivité en produits de multi-coupures de liaison C-C augmente avec la température et avec une diminution de la pression en dihydrogène [76].

Des études ont été menées sur la transformation du méthylcyclopentane à partir de catalyseurs Pt-Rh. Györffy *et al* [9] ont synthétisé des catalyseurs Pt-Rh/SiO_2 par dépôt en sous tension du rhodium sur un Pt/SiO_2. Pour la réaction du méthylcyclopentane, les catalyseurs bimétalliques ont montré un comportement compris entre le platine et le rhodium avec une tendance proche du rhodium en termes de sélectivité. Ils ont montré qu'un prétraitement oxydant permettait de tendre vers le comportement du rhodium.

Paàl *et al* [8] ont déposé du rhodium sur du platine massique (dépôt en sous tension). Leur catalyseur était composé principalement de platine avec des ilots de rhodium à sa surface. Plusieurs zones distinctes ont été repérées : des zones riches en platine, en rhodium et des sites Pt-Rh. L'activité de ces catalyseurs bimétalliques en ouverture de cycle du MCP, était inférieure à l'activité du rhodium ou du platine seul. La sélectivité en ouverture de cycle pour

les bimétalliques était comprise entre celle du rhodium et du platine avec une tendance vers le platine. La meilleure activité a été obtenue après traitement oxydant alors que la meilleure sélectivité en ouverture de cycle a été obtenue après traitement réducteur à température dite « basse » (200 °C).

Samoila *et al* [10] ont montré que l'activité augmentait avec l'ajout de rhodium par recharge sur des catalyseurs Pt/Al_2O_3 comparés au Pt/Al_2O_3 parent et tendait vers le comportement du rhodium pour de fortes teneurs en rhodium. Ils ont prouvé que grâce à leur synthèse par recharge, le rhodium était en interaction avec le platine. La faible teneur en produits de multi-coupures a montré que l'ajout de rhodium modifiait profondément la sélectivité. La sélectivité des catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ était complètement différente de celle des catalyseurs monométalliques parents et se rapprochait de la sélectivité obtenue sur un Ir/Al_2O_3. Ce comportement a été expliqué par un effet de synergie entre les deux métaux. Dans une autre étude, Samoila *et al* [11] ont montré pour des catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ préparés par recharge de rhodium sur un Pt/Al_2O_3 que l'activité des bimétalliques était comprise entre celle des monométalliques correspondants. Ils ont aussi étudié l'influence de la taille des particules métalliques, grâce à différents types de préparation, sur la sélectivité en transformation du MCP des catalyseurs. Ils ont montré que la sélectivité était fortement influencée par la méthode de préparation. En effet, les catalyseurs $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ et $Pt\text{-}Rh/SiO_2$ synthétisés par recharge en présence d'HCl montraient les meilleures sélectivités. En revanche, pour le catalyseur $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ préparé par coimprégnation la sélectivité était inférieure à celle des catalyseurs monométalliques. Après frittage des particules de ce catalyseur, la sélectivité en produits de craquage diminuait pour des conversions élevées. Ils en ont conclu que la performance des catalyseurs bimétalliques était liée à la préparation qui modulait la taille et la structure des particules. Trois catalyseurs bimétalliques avec des diamètres de particules métalliques comprises entre 1,7 et 2,3 nm (à savoir un $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ par recharge et par coimprégnation après frittage en présence d'HCl ainsi que $Pt\text{-}Rh/SiO_2$ préparé par coimprégnation) ont montré un comportement similaire à un Ir/Al_2O_3 en termes de sélectivités.

D'après ces différentes études sur la transformation du MCP par des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh, la taille et la structure des particules, conditionnées par différentes techniques de préparations, influent sur les performances des catalyseurs. De plus, les prétraitements thermiques réalisés ont un impact sur les performances des catalyseurs. Alors que certains

catalyseurs bimétalliques montrent des performances inférieures à celles des catalyseurs monométalliques, d'autres montrent, au contraire, un effet de synergie entre les deux métaux qui mènent à des sélectivités différentes par rapport aux catalyseurs monométalliques correspondants.

L'étude de l'ouverture de cycle du MCP sera utilisée pour évaluer l'interaction Pt-Rh et l'influence des tailles des particules puisque cette réaction fait intervenir la fonction métallique seule à partir des activités et des mécanismes mis en jeu en ouverture de cycle.

Dans ce chapitre, de nombreuses synthèses ont été détaillées. Malheureusement, à l'heure actuelle, il n'existe pas de technique de préparation proposant de cibler une interaction Pt-Rh en particulier. Nous nous proposons, de préparer des catalyseurs à partir du couple Pt-Rh via une multiplicité de méthodes, évaluer leurs performances catalytiques et les caractériser pour mettre en évidence les interactions obtenues. Cette étude pourrait permettre, par la suite, de choisir la technique de préparation la plus adéquate pour obtenir une interaction Pt-Rh ciblée.

La suite de ce manuscrit s'oriente donc sur la préparation de catalyseurs monométalliques Rh et Pt et bimétalliques Pt-Rh sur alumine à partir des différentes synthèses décrites dans ce chapitre :

- Imprégnation classique
- Modification de surface
- Synthèse des particules en solution
- Imprégnation assistée par radiolyse

Ces catalyseurs seront caractérisés en profondeur par des techniques physico-chimiques mais aussi catalytiques dans le but de déterminer la taille des particules, l'interaction Pt-Rh, la réductibilité des métaux et la composition de surface des particules.

[1] L. Muller, *Annalen der Physik, Vol. 7*, 1930, 9.
[2] J.S. Acken, *J. Res. Bur. Stand., Vol 12*, 1934, 249.
[3] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria, Vol. 13*, 1992, 223.
[4] K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 4396.
[5] I.A. Rodrigues, F.C. Nart, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, **590**, 145.
[6] L. Hannevold,O. Nilsen, A. Kjekshus, H. Fjellvàg, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **284**, 163.
[7] P.J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *Journal of Catalysis*, 1998, **178**, 363.
[8] Z. Paal, N. Gyorffy, L. Toth, I. Bakos, S. Szabo, U. Wild, R. Shlogl, *Journal of Catalysis*, 2007, **250**, 254.
[9] N. Győrff, A. Wootsch, S. Szabo, I. Bakos, L: Toth, Z. Paàl, *Topics in Catalysis*, 2007, **46**, 57.
[10] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **369**, 104.
[11] P. Samoila M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, *Journal of Catalysis*, 2010, **276**, 237.
[12] P. Samoila, M. Boutzeloit, I. Salem, D. Uzio, G. Mabilon, F. Epron, P. Marécot, C. Especel, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **415-416**, 80.
[13] G. Mul, J.A. Moulijn, in *Supported Metals in Catalysis*, James A Anderson, Marcos Fernàndez Garcia, 2005, **5**, 380.
[14] P. Mäki-Arvela, D.Y. Murzin, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **451**, 251.
[15] J. Brunelle, *Pure and Applied Chemistry*, **50**, 1211.
[16] P. Samoila, F. Epron, P. Marécot, C. Especel, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **462-463**, 207.
[17] A. Goguet, *Journal of Catalysis*, 2002, **209**, 135.
[18] J. Miller, *Journal of Catalysis*, 2004, **225**, 203.
[19] T. Huizinga, J. Van Grondelle, R. Prins, *Applied catalysis*, 1984, **10**, 199.
[20] D.R. Ardiles, S.R. De Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis*, 1986, **24.**
[21] G.T. Baronetti, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, A.A. Castro , *Applied Catalysis*, 1986, **24**, 109.
[22] P. Marécot, A. Fakche, L. Pirault, C. Geron, G. Mabilon, M. Prigent, J. Barbier, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, **5**, 43.
[23] Y. Shu,L.E. Murillo, J.P. Bosco, W. Huang, A.I. Frenkel, J.G. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 2008, **339**, 169.
[24] J.-P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Shay, J-M. Basset, *Journal of Molecular Catalysis,*1994, **86,** 179.
[25] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, E. Tfirst, A. Tompos, *Catalysis today*, 1998, **43**, 29.
[26] J.. Margitfalvi, E. Talas, S. Gobolos, *Catalysis Today*, 1989, **6**, 73.
[27] M. Chamam, K. Lázár, L. Pirault-Roy, I. Boghian, Z. Paál, A. Wootsch, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **332**, 27.
[28] L. Pirault-Roy, D. Teschner, Z. Paál, M. Guérin, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **245**, 15.
[29] B. Coq, F. Figueras, *Coordination chemistry reviews*, 1998, **178**, 1753.
[30] M. Chamam, A. Wootsch, L. Pirault-Roy, I. Boghian, Z. Paál,*Catalysis Communications*, 2007, **8**, 686.
[31] F. Epron, C. Especel, G. Lafaye and P. Marécot, in *Nanoparticles and Catalysis*, Didier Astruc, 2008, 279.

[32] J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schiftef, G. Espmosa, *Applied Catalysis A: General*, 1994, **116**, 179.
[33] C.L. Pieck, P. Marecot, J. Barbier, *Applied Catalysis A: General*, 1996, **134**, 319.
[34] P. Samoila, 2009.
[35] G. Espinosa, G. Del Angel, J. Barbier, P. Bosch, V. Lara, D. Acosta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **164**, 253.
[36] C. Micheaud, P. Marécot, M. Guerin, J. Barbier, *Journal de chimie physique*, 1996, **93**, 1394.
[37] G. Lafaye, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marecot, *Applied Catalysis A: General*, 2002, **230**, 19.
[38] A. Garron, K. Lázár, F. Epron, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **59**, 57.
[39] R. Melendrez, G. Del Angel, V. Bertin, M.A. Valenzuela, J. Barbier, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **157**, 143.
[40] B. Tapin, F. Epron, C. Especel, B. Khanh Ly, C. Pinel, M. Besson, *Catalysis Today*, 2014, **235**, 127.
[41] M.A. Malik, M.Y. Wani, M.A. Hashim, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, **5**, 397.
[42] B.A. Cheney, J.A. Lauterbach, J.G. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **394**, 41.
[43] M. El Kass, Thèse, Université de Grenoble, 2011.
[44] B.K. Paul, S.P. Moulik, *Current Science*, 2001, **80**, 990.
[45] D. Barkhuizen,I. Mabaso, E. Viljoen, C. Welker, M. Claeys, E. van Steen, J. C.Q. Fletcher, *Pure and Applied Chemistry*, 2006, **78**,1759.
[46] X. Karatzas, K. Jansson, J. Dawody, R. Lanza, L. J. Pettersson, *Catalysis Today*, 2011, **175**, 515.
[47] I. Capek, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, **110**, 49.
[48] B.A. Rozenberg, R. Tenne, *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, 40.
[49] P.F. Luckham, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, **111**, 29.
[50] C. Bao, M. Jin, R. Lu, T. Zhang, Y.Y. Zhao , *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **81**, 160.
[51] H.W. Lu, S.H. Liu, X.L. Wang, X.F. Qian, J. Yin, Z.K. Zhu, *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **81**, 104.
[52] X. Sun, Y. Li, *Langmuir*, 2005, **21**, 6019.
[53] K.-S. Chou, Y.-S. Lai, *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **83**, 82.
[54] A. Venezia, *Journal of Catalysis*, 2003, **215**, 317.
[55] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Applied Surface Science*, 2005, **242**, 380.
[56] W. Tu, T. Hou, K. Qi, D. Chen, S. Cao., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **428**, 47.
[57] A. Habrioux, S. Hebié, T.W. Napporn, J. Rousseau, K. Servat, B. Kokoh , *Electrocatalysis*, 2011, **2**, 279.
[58] J. Vinod Kumar, N. Lingaiah, K.S. Rama Rao, S.P. Ramnani, S. Sabharwal, P.S. Sai Prasad, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 1149.
[59] C. Guipponi, Thèse, Université Claude Bernard Lyon I, 2009.
[60] S. Kageyama, N. Tamon, J. Kugai, Y. Ohkubo, S. Seino, T. Nakagawa, K. Ueno, T. A. Yamamoto, *Materials Letters*, 2012, **82**, 33.
[61] R.P. Doherty, J-M. Krafft, C. Méthivier, S. Casale, H. Remita, C. Louis, C. Thomas, *Journal of Catalysis*, 2012, **287**, 102.
[62] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latrèche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier, *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, **74**, 185.

[63] A. Esmaeilifar, S. Rowshanzamir, M.H. Eikani, E. Ghazanfari , *Energy*, 2010, **35**, 3941.
[64] S.P. Ramnani, J. Biswal, S. Sabharwal, *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, **76**, 1290.
[65] S. Chettibi, Y. Benguedouar, N. Keghouche, *Physics Procedia*, 2009, **2**, 707.
[66] Gazole, CRS 4-0-03, *Comité professionnel du pétrole*, 2008.
[67] Supercarburant sans plomb 95, CRS 1-2-01, *Comité professionnel du pétrole*, 2008.
[68] Supercarburant sans plomb 98, CRS 1-3-00, *Comité professionnel du pétrole*, 2011.
[69] G. Lefebvre, Chimie des hydrocarbures. 1978.
[70] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **294**, 1.
[71] G. Maire, G. Plouidy, J.C. Prudhomme, F.G. Gault, *Journal of Catalysis*, 1965, **4**, 556.
[72] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, *Applied Catalysis A: General*, 1997, **162**, 1.
[73] D. Teschner, K. Matusek, Z. Paal, *Journal of Catalysis*, 2000, **192**, 335.
[74] G. McVicker, *Journal of Catalysis*, 2002, **210**, 137.
[75] M. Vaarkamp, P. Dijkstra, J. vanGrondelle, J.T. Miller, F.S. Modica, D.C. Koningsberger, R.A. van Santen, *Journal of Catalysis*, 1995, 330.
[76] D. Teschner, L. Pirault-Roy, D. Naud, M. Guérin, Z. Paál, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **252**, 421.

Chapitre II : Partie expérimentale

1 Préparation des catalyseurs

1.1 Préparation du support

Une alumine commerciale a été utilisée pour cette étude, l'AluminumoxidC (Degussa) avec une surface spécifique d'environ 100 $m^2.g^{-1}$.

1.1.1 Granulométrie

Ce support se présente sous forme pulvérulente. Un traitement est nécessaire pour permettre l'agglomération des grains. En effet, les supports sous forme pulvérulente ne sont pas utilisés pour les tests catalytiques car cela peut entrainer des problèmes de surpression. La granulométrie doit être contrôlée car une taille trop importante des grains pourrait entraîner une limitation diffusionnelle lors des tests catalytiques.

L'alumine est humidifiée par deux fois sa masse en eau ultra-pure, et se retrouve sous la forme d'une pâte appelée « dentifrice ». Ce dentifrice est séché une nuit à 120 °C dans une étuve. Le support est ensuite broyé dans un mortier puis tamisé pour obtenir la granulométrie souhaitée. La granulométrie recherchée pour ces supports est comprise entre 0,1 et 0,25 mm.

1.1.2 Traitements thermiques

Avant son utilisation pour la synthèse de catalyseurs monométalliques ou bimétalliques, l'alumine subit un traitement thermique : Une calcination sous air reconstitué (80 % N_2 + 20 % O_2) à 500 °C pendant quatre heures suivie d'un traitement réducteur à 500 °C sous H_2 pur pendant quatre heures.

1.2 Préparation des catalyseurs monométalliques Pt et Rh

Les catalyseurs monométalliques de rhodium et de platine sont synthétisés soit par imprégnation par échange ionique pour les précurseurs minéraux, ou par échange de ligands pour les précurseurs organiques.

Dans tous les cas, la teneur métallique nominale massique est de 0,5 % en rhodium pour les catalyseurs Rh/Al_2O_3 et de 1,0 % en platine pour les catalyseurs Pt/Al_2O_3.

Les précurseurs métalliques ainsi que le type d'imprégnation sont listés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Récapitulatif des précurseurs métalliques ainsi que le type d'imprégnation

Précurseurs métalliques	Imprégnation	Milieu
H_2PtCl_6	Echange ionique	Eau + HCl, pH = 1
$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	Echange ionique	Eau + NH_4OH, pH = 10
$Pt(acac)_2$*	Echange de ligands	Toluène
$RhCl_3$	Echange ionique	Eau + HCl, pH = 1
$Rh(NO_3)_3$	Echange ionique	Eau + HNO_3, pH = 2
$Rh(acac)_3$**	Echange de ligands	Toluène

*2,4-pentanedionate de platine II, **2,4-pentanedionate de rhodium III

1.2.1 Imprégnations

Le support est mis en contact au préalable avec le solvant. Dans le cas de milieu aqueux, le pH est ajusté à l'aide de solutions acides ou basiques selon le précurseur. Puis, la quantité voulue de précurseur métallique est ajoutée dans la solution. Après une nuit sur banc d'agitation, le solvant est évaporé dans un évaporateur rotatif (60 à 70 °C, 150 rpm).

Les catalyseurs sont ensuite séchés une nuit en étuve à 70 °C.

1.2.2 Activation des catalyseurs par traitements thermiques

Les catalyseurs sont soumis à des traitements thermiques dans le but d'éliminer les ligands ou les groupements anioniques ou cationiques des précurseurs métalliques et de réduire les métaux sous leur forme métallique.

Les traitements thermiques ont été choisis (Tableau 3) à partir de la littérature mais une étude de la dégradation des précurseurs métalliques sous air par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle a été réalisée par la suite pour vérifier que les conditions permettaient bien l'élimination complète des groupements constituants les précurseurs métalliques (Annexe).

Tableau 3 : Traitements thermiques selon les précurseurs utilisés

Précurseurs métalliques	Calcination	Réduction
$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	500 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1}	500 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1}
$Rh(NO_3)_3$	300 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1}	300 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1}
H_2PtCl_6 et $RhCl_3$	300 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1}	300 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1}
$Pt(acac)_2$*	ø	175 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1}
$Rh(acac)_3$**	ø	300 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1}

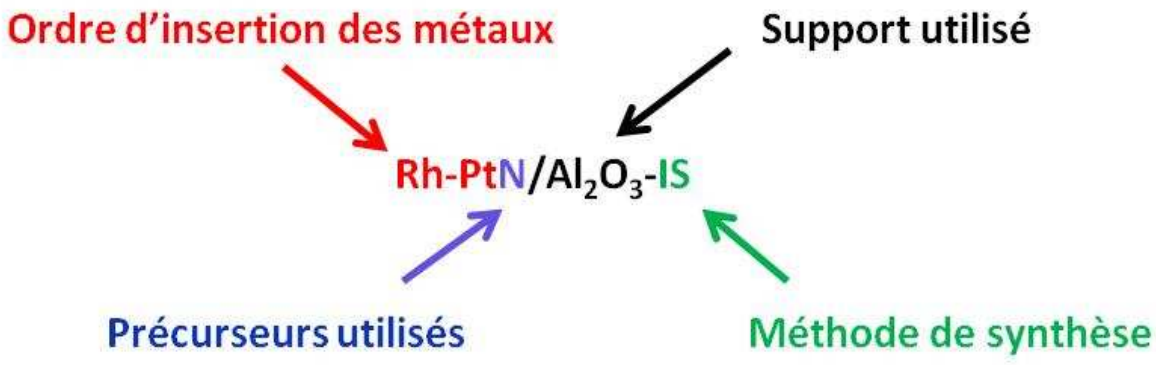
*2,4-pentanedionate de platine II, **2,4-pentanedionate de rhodium III

1.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh

Pour la préparation des catalyseurs bimétalliques, plusieurs voies de synthèses sont utilisées : les imprégnations classiques (coimprégnation et imprégnation successives), les synthèses par modification de surface (greffage organométallique et recharge catalytique), les synthèses des particules en solution (microémulsion et microsuspension) et les imprégnations assistées par radiolyse. Les teneurs métalliques nominales massiques sont de 1,0 % en platine et 0,5 % en rhodium, ce qui correspond à un rapport molaire Pt/Rh de 1.

1.3.1 Notation des catalyseurs

La notation des catalyseurs bimétalliques est donnée ci-dessous :



Avec :

Ordre d'insertion des métaux : (PtRh) = Pt + Rh simultané ; Pt-Rh = Pt puis Rh ; Rh-Pt = Rh puis Pt

Précurseurs utilisés : O = organiques ; C = chlorés ; N = nitrés

Méthode de synthèse : lettres correspondant aux initiales du nom de la synthèse (CI = Co-Imprégnation ; IS = Imprégnations Successives ; GO = greffage organométallique ; RR = recharge revisitée ; ME = MicroEmulsion ; ST = microSuspension avec acide Tannique ; SP = microSuspension avec Polyvinylpyrrolidone ; RAD = RADiolyse)

1.3.2 Imprégnations

1.3.2.1 Co-imprégnation

Des catalyseurs bimétalliques ont été préparés par coimprégnation, c'est-à-dire imprégnation simultanée des précurseurs de rhodium et de platine sur le support.

2 g de support est recouvert par 30 mL de solvant (dans le cas du milieu aqueux, le pH est ajusté comme pour les monométalliques) puis les précurseurs sont ajoutés.

Les précurseurs nitrés n'ont pas été retenus pour réaliser ces synthèses car l'un étant stable en milieu basique ($Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$) et l'autre en milieu acide ($Rh(NO_3)_3$), leur mélange conduit à leur précipitation.

Cette méthode de préparation conduit à un dépôt aléatoire des précurseurs métalliques à la surface du support.

Tous les catalyseurs sont activés par traitement thermique.

1.3.2.2 Imprégnations successives

Certains catalyseurs ont été synthétisés par imprégnations successives, méthode qui consiste à imprégner un second métal sur un catalyseur monométallique préalablement préparé et activé. Cette méthode de préparation conduit à un dépôt aléatoire du second métal à la surface du catalyseur monométallique : il peut se déposer sur le support et/ou sur les particules métalliques.

Comme pour la coimprégnation, tous les catalyseurs sont activés par traitement thermique.

1.3.3 Modification de surface d'un catalyseur monométallique parent

Les techniques de modification de surface consistent à déposer un second métal de manière contrôlée sur les particules métalliques d'un catalyseur monométallique parent. Deux techniques ont été choisies, à savoir le greffage organométallique et la recharge.

1.3.3.1 Greffage organométallique

Le second métal est ancré, sous flux d'argon, sur les particules métalliques du catalyseur monométallique parent par échange de ligand avec l'hydrogène préadsorbé sous flux d'argon. Une hydrogénolyse du catalyseur est ensuite effectuée sous flux d'hydrogène pour éliminer les ligands du second métal. Les réactions mises en jeu et un schéma explicatif du procédé sont présentés dans la Figure 25.

$$\text{Ancrage : } {M_1}^0 H_{ads} + {M_2}^{n+} R_x \rightarrow {M_1}^0 {M_2}^{n+} R_{x-1} + HR$$

$$\text{Hydrogénolyse : } {M_1}^0 {M_2}^{n+} R_{x-1} + \frac{x-1}{2} H_2 \rightarrow {M_1}^0 {M_2}^0 + (x-1)HR$$

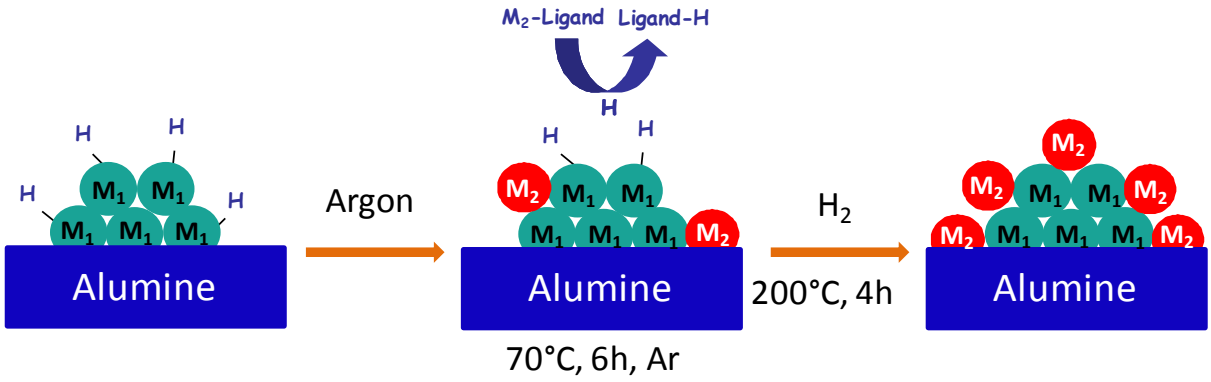


Figure 25 : Réactions et schéma du procédé du greffage organométallique d'un second métal sur un catalyseur monométallique parent

La teneur en second métal est limitée par la quantité d'hydrogène chimisorbée, et donc l'accessibilité métallique du métal parent. Ce protocole est donc réalisé dans certains cas plusieurs fois afin de déposer la quantité désirée du second métal à la surface du catalyseur.

Les conditions opératoires sont détaillées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres utilisés pour le greffage organométallique

	Pt-RhO/Al_2O_3 - GO	**Rh-PtO/Al_2O_3 - GO**
Monométallique parent	**Pt/Al_2O_3**	**Rh/Al_2O_3**
Précurseur métallique	**$Rh(acac)_3$**	**$Pt(acac)_2$**
Nombre de greffage	**1**	**3**
Température d'activation	**200 °C, 4h, H_2**	**200 °C, 4h, H_2**

1.3.3.1.1 Montage

Le montage pour réaliser le greffage organométallique est composé de deux parties :

- Réacteur dynamique à lit fixe
- Ampoule d'addition munie d'un système de purge (vannes 5 et 6)

Un système de vannes est présent pour permettre les changements de gaz ainsi que l'addition et l'élimination du solvant.

Le montage est représenté Figure 26.

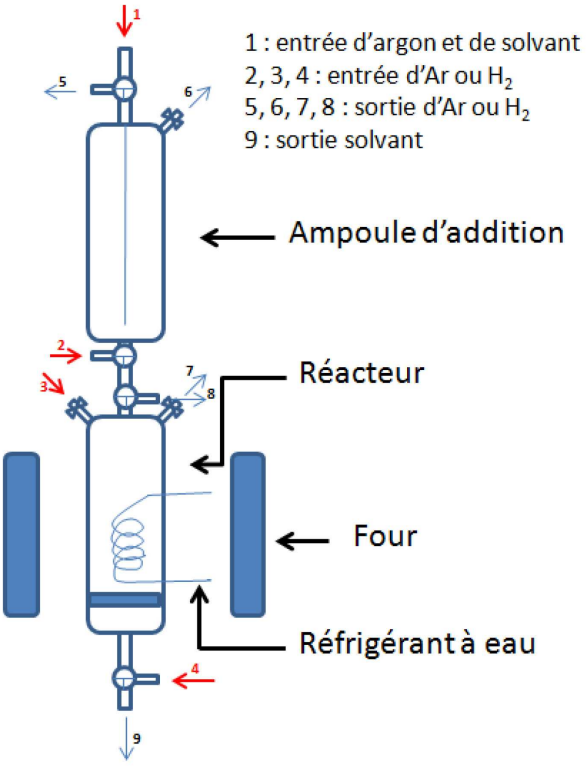


Figure 26 : Montage de greffage organométallique

1 g de catalyseur est introduit sur le lit fixe du réacteur. Après montage du réacteur, le catalyseur est purgé sous argon et réduit sous hydrogène à 400 °C pendant 2 h.

A température ambiante, le toluène, après purge sous argon, est introduit sur le catalyseur sous hydrogène par l'ampoule d'addition puis l'ensemble est mis sous argon. 50 mL d'une solution de toluène contenant le précurseur métallique organique (0,97 mmol.L^{-1} de $Rh(acac)_3$ ou 1,03 mmol.L^{-1} de $Pt(acac)_2$) est purgée dans l'ampoule d'addition, puis ajoutée sur le catalyseur sous flux d'argon. Le réacteur est chauffé à 70 °C pendant 6 h. Le toluène est filtré à température ambiante et le catalyseur est séché sous argon à 120 °C puis l'hydrogénolyse est effectuée à 200 °C sous hydrogène pendant 4 h.

Lors de synthèses à plusieurs greffages, le même processus est réitéré à partir de la solution de toluène/précurseur après filtration.

1.3.3.2 Recharge

Le principe de cette technique repose sur la réduction du second métal par l'hydrogène adsorbé à la surface des particules métalliques du catalyseur monométallique.

Comme pour le greffage organométallique, chaque recharge dépose au maximum une monocouche du second métal à la surface des particules métalliques. Il est donc nécessaire de faire plusieurs recharges successives pour déposer la totalité du second métal. L'addition du second métal se fait en 10 fois.

La réaction mise en jeu et un schéma explicatif du procédé sont présentés dans la Figure 27.

$$nM_1{}^0H_{ads} + M_2{}^{n+} \rightarrow nM_1{}^0M_2{}^0 + nH^+$$

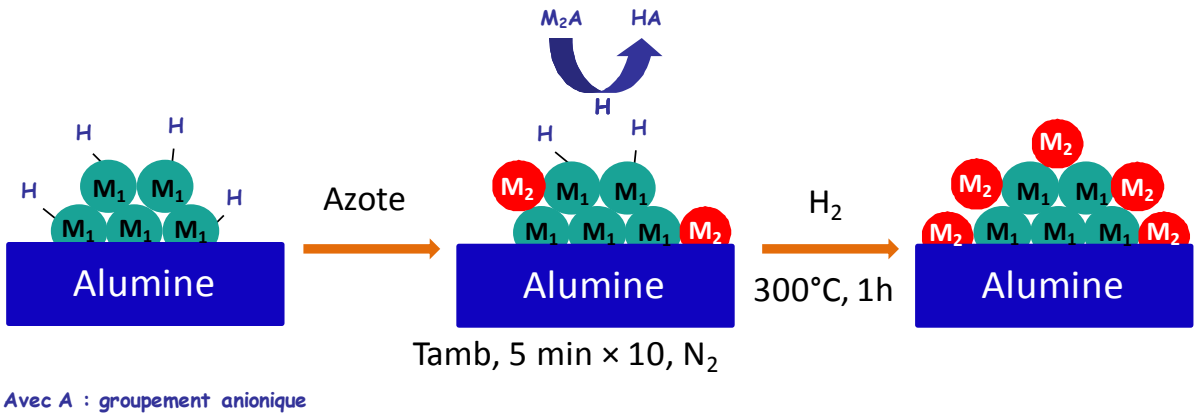


Figure 27 : Réactions et schéma du procédé dude recharge d'un second métal sur un catalyseur monométallique parent

Un seul catalyseur est synthétisé par cette voie, à partir d'un platine sur alumine. Le précurseur utilisé est le chlorure de rhodium.

1.3.3.2.1 Montage

Ce montage se compose de deux parties :

- Réacteur dynamique à lit fixe
- Ampoule d'addition munie d'un système de purge

Un système de vannes est présent pour permettre les changements de gaz ainsi que l'addition et l'élimination des solutions.

Le montage est représenté Figure 28.

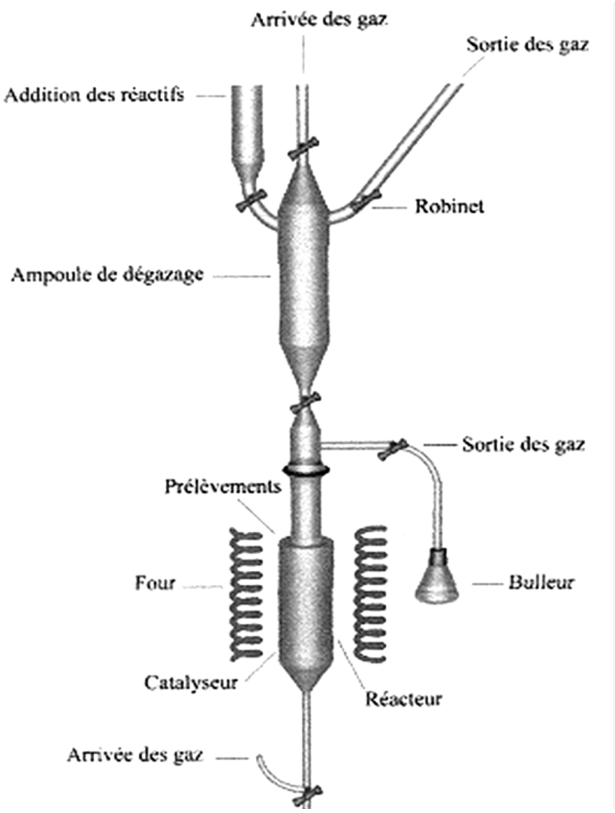


Figure 28 : Montage de recharge catalytique

1.3.3.2.2 Mode opératoire

1 g de catalyseur est introduit dans un réacteur à lit fixe. Une fois purgé sous azote, le catalyseur est réduit à 300 °C pendant 1 h sous hydrogène. A température ambiante, une solution d'acide chlorhydrique à pH = 1 est ajoutée après purge sur le catalyseur par l'ampoule d'addition. Le catalyseur est laissé en suspension pendant 5 minutes sous flux d'hydrogène puis l'ensemble est purgé sous azote pour éliminer l'excédant d'hydrogène. La solution est filtrée puis 50 mL d'une solution acide contenant 1,75 mmol.L^{-1} de $RhCl_3$ est installée dans l'ampoule. Une fois dégazée, la solution est versée en 10 fois sur le catalyseur. Entre chaque ajout, le catalyseur est laissé 4 min 30 s sous azote puis 25 s sous hydrogène et remis sous azote avant l'ajout suivant. Après avoir versé la totalité de la solution contenant le sel précurseur, l'agitation sous azote est laissée pendant 30 min avant l'élimination de la solution. Le catalyseur est ensuite séché puis réduit à 300 °C sous hydrogène pendant 1 h.

1.3.4 Synthèse des particules métalliques en solution

Les particules bimétalliques sont préparées en microsuspension ou microémulsion par réduction chimique des métaux puis sont déposées sur le support.

1.3.4.1 Microémulsion

1.3.4.1.1 Principe

Cette synthèse se base sur les travaux de Cheney *et al* [1]. Les microémulsions sont formées à partir d'un mélange quaternaire eau/cyclohexane/triton X-100/2-propanol avec le triton X-100 comme tensioactif et le 2-propanol comme co-tensioactif. Dans les proportions utilisées, les micelles sont du type inverse (eau dans huile). Les précurseurs métalliques contenus dans les micelles sont réduits par un agent de réduction après coalescence des micelles contenant le réducteur avec celles contenant les métaux. Le principe de formation est expliqué dans la Figure 29.

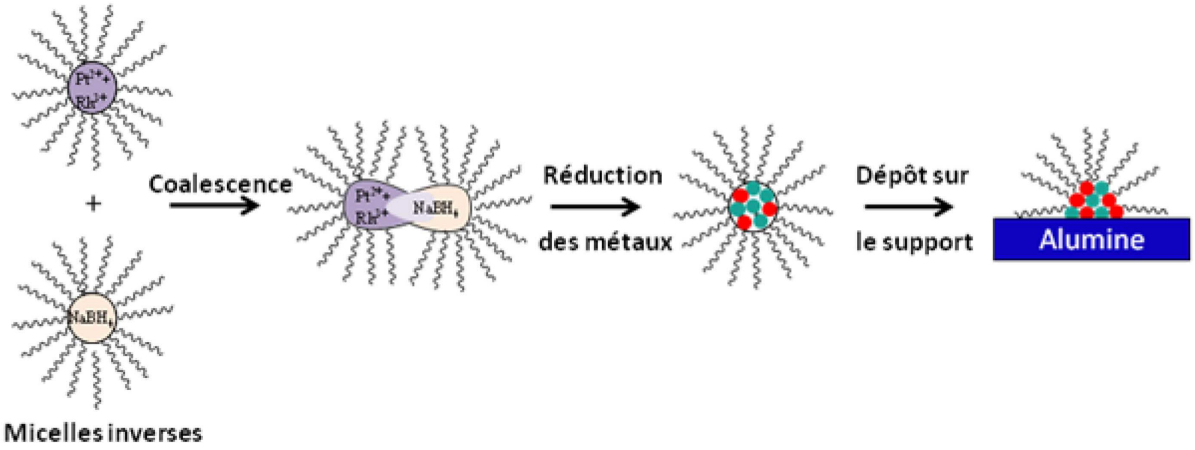


Figure 29 : Principe de formation des particules bimétalliques au sein d'une micelle puis dépôt sur le support

1.3.4.1.2 Mode opératoire

Deux microémulsions sont préparées séparément :

- Une microémulsion (41 mL) contenant une concentration totale de 4,9 mmol.L^{-1} en précurseur métallique est réalisée à partir d'un mélange eau/cyclohexane/triton X-100/2-propanol (15 : 35 : 10 : 40 vol/vol). Le rapport ω, correspondant au ratio eau/tensio-actif ([eau] / ([triton X-100] + [2-propanol])), est égale à 1.
- Une microémulsion (41 mL) contenant une concentration totale de 0,3 mol.L^{-1} en borohydrure de sodium ($NaBH_4$: agent réducteur) est réalisée à partir d'un mélange eau/cyclohexane/triton X-100/2-propanol (15 : 35 : 10 : 40 vol/vol). Le rapport

ω, correspondant au ratio eau/tensio-actif ([eau] / ([triton X-100] + [2-propanol])), est égal à 1.

Ces préparations sont passées, chacune, 1 h dans un homogénéiseur Ultra Turrax avec une vitesse de 17500 rpm. Cette étape importante augmente non seulement la dispersion des micelles dans le milieu organique mais surtout permet de réduire leur taille.

Les deux microémulsions sont alors mélangées et de nouveau agitées pendamt 1 h avec l'homogénéiseur pour permettre la coalescence des micelles qui entraîne la rencontre de l'agent réducteur avec les précurseurs métalliques et ainsi la réduction en solution des métaux. La microémulsion devient foncée quand la réduction se produit. 2 g de support est ajouté lorsque cette réduction est amorcée. Une fois les particules bimétalliques formées au sein de cette microémulsion, soit elles décantent et se déposent sur le support soit elles restent stables dans les micelles. La microémulsion contenant le support est laissée sous agitation sur plaque pendant une nuit. De l'acétone est ensuite ajouté pour déstabiliser les micelles et ainsi déposer toutes les particules métalliques sur le support. Le surnageant est enlevé par centrifugation puis le catalyseur est lavé à l'acétone pour éliminer au maximum les tensioactifs de la surface du catalyseur. Le catalyseur est séché à 70 °C dans une étuve.

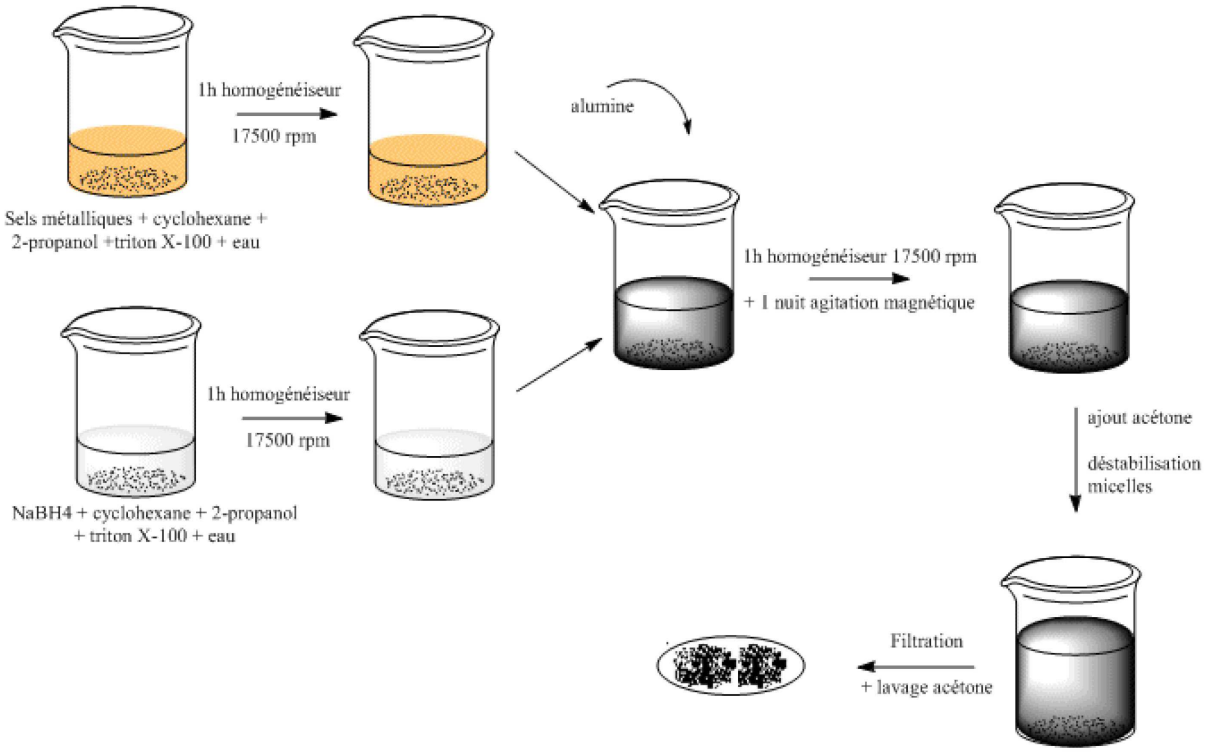


Figure 30 : Mode opératoire pour la synthèse par microémulsion

Le Tableau 5 récapitule les paramètres utilisés lors de la synthèse par microémulsion.

Tableau 5 : Paramètres utilisés pour les synthèses réalisées par microémulsion

	(RhPt)N/Al_2O_3-ME	**(RhPt)C/Al_2O_3-ME**
Précurseur de platine	**$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$**	**H_2PtCl_6**
Précurseur de rhodium	**$Rh(NO_3)_3$**	**$RhCl_3$**
Lavage par centrifugation	**Acétone**	**Acétone**
Traitement thermique	**H_2, 300 °C, 4h**	**ø**

1.3.4.2 Microsuspension

1.3.4.2.1 Principe

Trois méthodes de synthèse par microsuspension sont étudiées. Deux d'entre elles utilisent la polyvinylpyrrolidone comme agent stabilisateur, synthèses inspirées des travaux de Venezia *et al* [2] et de Zhao *et al* [3]. Pour la troisième synthèse, de l'acide tannique est utilisé comme agent stabilisant, le protocole étant basé sur les travaux de Habrioux *et al* [4].

Pour les trois préparations, le principe reste le même : les particules bimétalliques sont formées par réduction chimique dans un milieu contenant des polymères qui permettent la stabilisation des particules et évitent leur grossissement. Le schéma général est montré dans la Figure 31 ci-dessous.

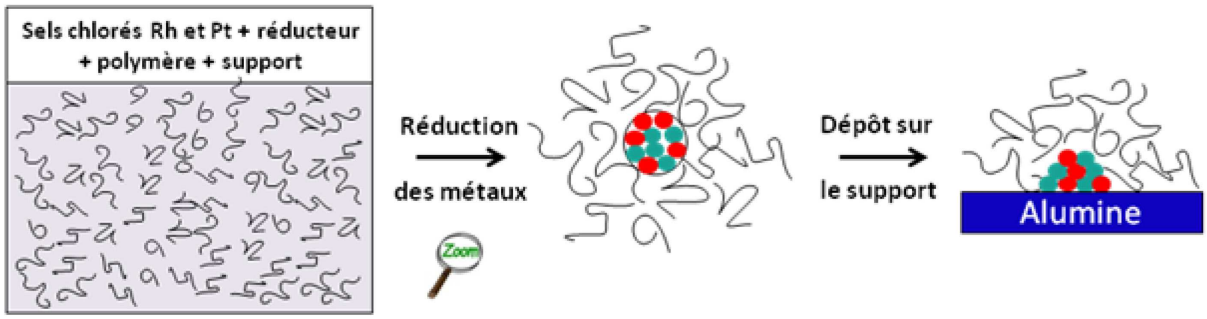


Figure 31 : Principe de formation des particules dans une microsuspension et dépôt sur le support

1.3.4.2.2 Mode opératoire 1 [2]

Dans un montage à reflux purgé sous argon, les précurseurs métalliques sont ajoutés dans 20 mL d'eau ultra-pure ; 150 mg de polyvinylpyrrolidone sont ensuite ajoutés (rapport massique PVP/métaux = 5) puis 20 mL d'éthanol, utilisé comme réducteur (rapport volumique eau/éthanol = 1). La concentration finale en métaux correspond à 0,75 $g.L^{-1}$. La solution est chauffée à environ 83 °C. Une fois cette température atteinte, la réduction est amorcée et le support peut être ajouté. La solution est laissée sous reflux pendant 14 h. Le surnageant est éliminé par centrifugation et le catalyseur est lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol pour éliminer le maximum de polyvinylpyrrolidone. Le catalyseur est séché à 70 °C dans une étuve (cf. Figure 32).

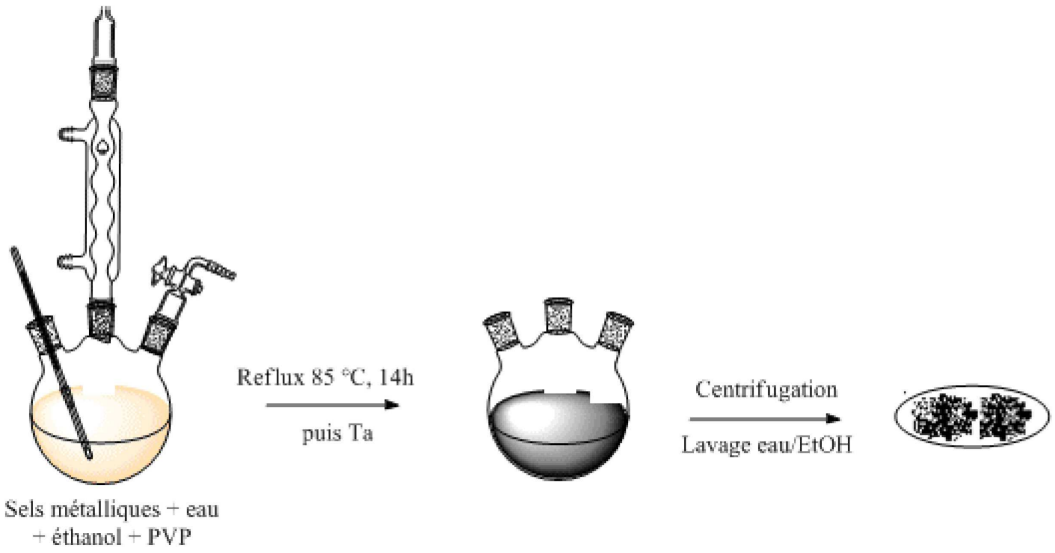


Figure 32 : Mode opératoire 1 pour la synthèse par microsuspension

1.3.4.2.3 Mode opératoire 2 [3]

Dans 38,5 mL d'eau ultra-pure, les précurseurs métalliques sont additionnés ainsi que 7,55 mL de solution à 20 g/L de polyvinylpyrrolidone. Après 3 min d'agitation, environ 4 mL de solution contenant 15 mg de borohydrure de sodium est ajoutée. La concentration métallique finale est de 48,7 $mg.L^{-1}$, la masse de PVP est 5 fois supérieure à celle des métaux et le rapport molaire entre les métaux et le $NaBH_4$ est de 2. La solution change de couleur immédiatement après l'ajout du réducteur ($NaBH_4$), ce qui signifie que la réduction est instantanée. Le support est introduit directement après la réduction et le pH est abaissé à 2 grâce à l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 $mol.L^{-1}$. Après 2 h d'agitation, le surnageant est éliminé par centrifugation et le catalyseur est lavé avec de l'eau puis de

l'éthanol. Le catalyseur est séché à l'étuve à 70 °C. Le schéma du mode opératoire est indiqué dans la Figure 33.

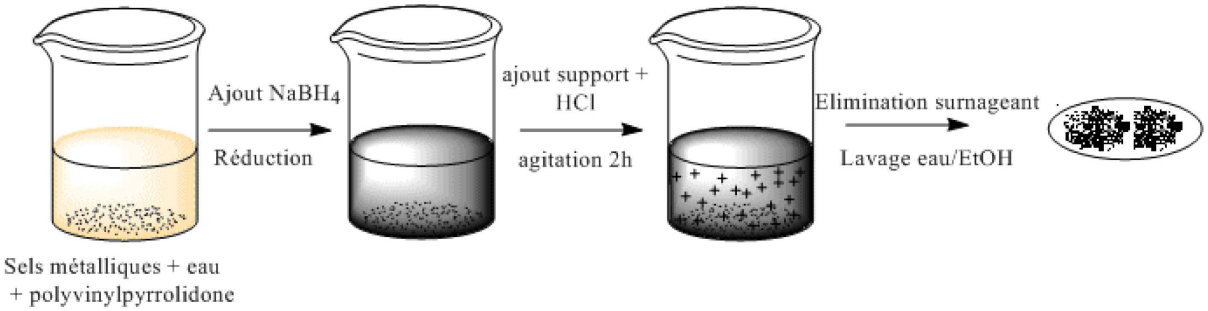


Figure 33 : Mode opératoire 2 pour la synthèse par microsuspension

1.3.4.2.4 Mode opératoire 3 [4]

Dans 71 mL d'eau ultra-pure, les solutions de précurseurs métalliques (2,5 mL de H_2PtCl_6 et 4,0 mL de $RhCl_3$), d'acide tannique (18 mL à 0,1 mol/L) et d'acide formique (5 mL) sont additionnées. La concentration totale en métal est de 0,3 $g.L^{-1}$, le rapport molaire acide tannique / métaux est de 9 et le rapport molaire acide formique / métaux est de 663. La solution est chauffée à 60 °C pendant 2 h puis, à température ambiante, le support est ajouté. Après 1 h d'agitation, le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le catalyseur est ensuite lavé avec de l'eau puis de l'éthanol. Le catalyseur est séché dans une étuve à 70 °C. Le schéma du mode opératoire est reporté dans la Figure 34.

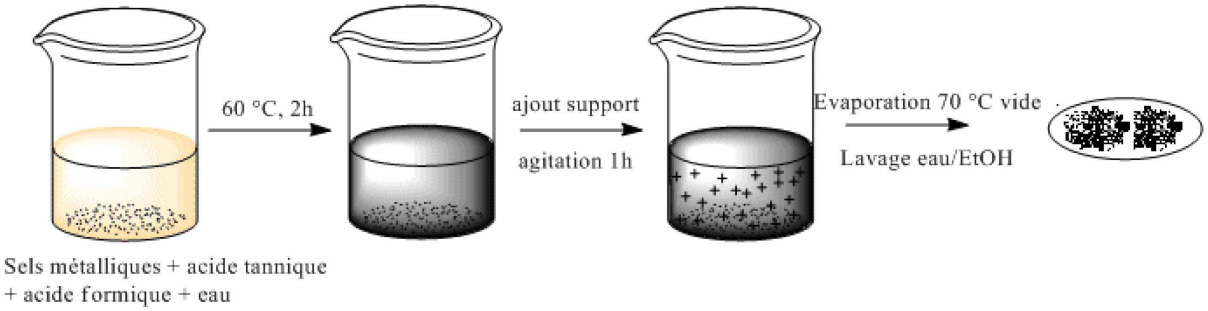


Figure 34 : Schéma de la synthèse par microsuspension du mode opératoire 3

1.3.5 Imprégnation assistée par radiolyse

1.3.5.1 Principe

Le principe de l'imprégnation assistée par radiolyse consiste à réduire les métaux en solution par des espèces radicalaires formées par radiolyse de l'eau après imprégnation des précurseurs sur le support. Les espèces radicalaires réductrices et les électrons hydratés, formés lors de la radiolyse, permettent la réduction des précurseurs métalliques préadsorbés sur le support. La radiolyse de l'eau est réalisée à partir d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaff.

1.3.5.2 Mode opératoire

4 mL d'eau ultra-pure, les précurseurs métalliques, et 1 mL de propan-2-ol (piégeur des radicaux $HO^{\bullet}$) sont additionnés dans un flacon en verre de diamètre interne 2,6 cm. La concentration totale en métal est de 1,5 $g.L^{-1}$ et le rapport volumique eau/propan-2-ol est de 4. Une fois cette solution préparée, l'alumine est ajoutée. La suspension est désoxygénée par bullage d'argon puis du parafilm est installé sur le flacon entre deux joints en viton et le tout est vissé à l'aide d'un capuchon (SVL 42) comme le montre la Figure 35. Cette suspension dans le flacon sous argon est agitée sur banc d'agitation à 150 rpm pendant 1h30.

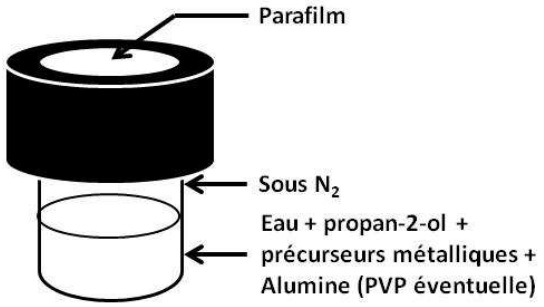


Figure 35 : Schéma de la synthèse par imprégnation assistée par radiolyse

Une fois l'imprégnation terminée, le flacon est installé sous l'accélérateur électrostatique. L'accélérateur est monté à une tension de 2,1 MeV, et l'échantillon est exposé aux électrons accélérés avec une intensité de 100 µA pendant 27 secondes. Après exposition aux électrons, la suspension est agitée pendant une nuit sur plaque. Après décantation, le surnageant est éliminé. Une fois récupéré, le catalyseur est séché en étuve à 70 °C pendant 16 h.

Remarque : pour permettre la radiolyse de l'eau dans tout le volume de la solution, le niveau de la suspension ne doit pas dépasser 1 cm car les électrons accélérés ne peuvent pénétrer qu'à une profondeur de 1 cm dans l'eau pour une énergie de 2,1 MeV (cf. § 1.3.5.4).

1.3.5.3 Accélérateur électrostatique de type Van de Graaff

Un générateur d'électron de type Van De Graaff est basé sur le principe triboélectrique. Ce phénomène repose sur le transfert de charges par frottement entre deux matériaux.

Le générateur est monté en tension à l'aide d'une courroie tournante transportant les charges électriques produites par différence de potentiel entre une série d'électrodes isolantes et conductrices. Ces charges électriques permettent de mettre sous haute tension négative un filament de tungstène chauffé. Ce filament va ensuite produire un faisceau d'électron ayant une énergie pouvant atteindre quelques MeV. Ce faisceau d'électron percute, par la suite, l'échantillon.

Les caractéristiques du générateur Van de Graaff (3MeV, VIVIRAD) de Poitiers sont données dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Caractéristique du générateur Van de Graaff

Puissance maximum	**3000 kW**
Energie des électrons	**De 1 à 3 MeV**
Courant	**De 50 à 500 µA**
Longueur de balayage de l'échantillon	**40 cm**
Largeur de balayage de l'échantillon	**3 cm**

1.3.5.4 Calcul de l'énergie reçue par l'échantillon

Débit de dose et dose totale :

Le débit de dose correspond à l'énergie transférée du faisceau vers la matière irradiée par unité de volume et de temps.

$$Débit\ de\ dose\ (Gy/s) = \frac{U \times I}{V \times \rho}$$

La dose totale correspond à la dose reçue pendant X temps par l'échantillon :

$$Dose\ totale\ (Gy) = Débit\ de\ dose\ \times t$$

Où U : tension délivrée en MV ; I : intensité du faisceau d'électron (µA) ; V : volume total sous le scanneur (L) ; ρ : masse volumique ($g.cm^{-3}$) et t : temps d'irradiation (s)

Profondeur de pénétration :

La pénétration est proportionnelle à la densité de la matière. L'équation reliant ces deux paramètres pour des énergies supérieures à 1 MeV est donnée par :

$$Profondeur\ de\ pénétration\ (cm) = \frac{0{,}524\ \times E - 0{,}1337}{\rho}$$

Où E = énergie du faisceau (MeV) et ρ = masse volumique de la matière.

1.3.5.5 Condition de radiolyse

L'accélérateur électrostatique de type Van de Graaff dont est équipé l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (Equipe E1 : Eaux, Géochimie, Santé), est un générateur Van de Graaff 3MeV de VIVIRAD.

Les caractéristiques du générateur imposent les conditions de radiolyse, car l'énergie des électrons est comprise entre 1 et 3 MeV et l'intensité entre 50 et 500 µA. De plus, la largeur du faisceau arrivant sur l'échantillon est de 3 cm.

D'après ces conditions, le design du réacteur doit être conçu pour que la totalité de la solution soit soumise à l'énergie du faisceau. Ceci impose d'avoir un réacteur de diamètre externe de 3 cm de diamètre, donc un diamètre interne de 2,6 cm à partir d'un verre Pyrex©.

Le générateur est utilisé avec une énergie de 2,1 MeV, sachant que le faisceau d'électron est ralenti selon le milieu, la profondeur de pénétration du faisceau est déterminée par l'équation :

$$Profondeur\ de\ pénétration\ (cm) = \frac{0{,}524\ \times E - 0{,}1337}{\rho}$$

Avec E = 2,1 MeV, ρ = 1 $g.cm^{-3}$ (masse volumique de l'eau)

La profondeur maximale de pénétration dans l'eau pour un faisceau d'une énergie de 2,1 MeV est de 0,97 cm.

D'après ces conditions le réacteur présente un diamètre interne de 2,6 cm avec une hauteur de solution maximale de 0,97 cm. Le volume maximal de solution pouvant être exposé par réacteur est donc de 5,2 mL.

Pour éviter la formation de radicaux oxydants à partir de l'air, le réacteur est purgé sous argon avant d'être exposé au faisceau d'électrons. Le réacteur est donc équipé d'un capuchon avec un diamètre interne supérieur à 3 cm pouvant refermer le réacteur avec le matériau de notre choix.

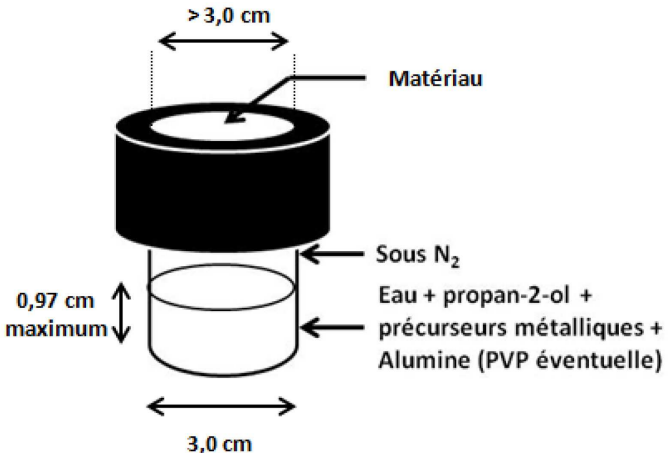


Figure 36 : Design du réacteur imposé par les caractéristiques du générateur Van de Graaff

Dans un premier temps, des catalyseurs ont été préparés par radiolyse en utilisant une pièce en verre pour refermer le réacteur. Avec l'énergie délivrée (2,1 MeV), le verre stoppait le faisceau avant même d'atteindre la solution car la densité du verre était trop élevée. Le verre a été remplacé par la suite par du parafilm fixé par le capuchon, permettant ainsi au faisceau d'atteindre la solution et donc de réduire les précurseurs métalliques à partir des espèces réductrices formées par radiolyse de l'eau.

Dans ces conditions, la dose totale délivrée est estimée à 20 et 50 kGy bien qu'il y ait une imprécision due à la présence de parafilm.

2 Caractérisation

2.1 Analyse élémentaire des teneurs métalliques (par ICP-OES)

L'analyse des teneurs métalliques est obtenue par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES). Cette technique permet l'analyse élémentaire de plus de 70 éléments différents avec des limites de détection très basses dépendant de l'élément analysé.

Cette technique permet la quantification du platine et du rhodium déposés sur le support et ainsi de déterminer la teneur métallique de chaque catalyseur.

2.1.1 Principe

L'échantillon est vaporisé dans une chambre de nébulisation, puis est introduit dans un plasma induit qui entraîne à la fois l'atomisation, l'ionisation et l'excitation thermique de chaque élément présent. A l'aide du spectromètre d'émission optique, la lumière émise avec une longueur d'onde caractéristique pour chaque élément est mesurée et permet la quantification élémentaire de l'échantillon.

2.1.2 Préparation de l'échantillon

Les catalyseurs sont sous forme de poudres de 0,1 à 0,25 mm de granulométrie. Pour l'analyse ICP-OES, l'échantillon doit être sous forme liquide. Pour cela, le catalyseur subit une minéralisation par attaque acide couplée à un chauffage par micro-onde pour permettre la solubilisation totale de l'échantillon dans le milieu acide.

2.1.3 Appareillage

Les mesures sont réalisées à partir d'un spectromètre d'émission par plasma à couplage induit ICP-OES « Perkin Elmer Optima 2000 DV ». Il s'agit d'un spectromètre d'émission optique à double visée, axiale et radiale, équipé d'un passeur d'échantillons.

2.2 Accessibilité métallique par adsorption de molécules sondes

Cette méthode est basée sur la capacité de certains métaux à chimisorber des molécules gazeuses sélectivement. Cette technique renseigne sur le nombre d'atomes métalliques de surface (accessible par les molécules). Il est donc possible de connaître la surface métallique accessible et d'estimer la dispersion métallique en considérant que la distribution en taille des particules est homogène à la surface du support.

Différentes molécules peuvent être utilisées comme, par exemple, le dihydrogène, le dioxygène ou bien le monoxyde de carbone.

2.2.1 Chimisorption d'hydrogène

2.2.1.1 Principe

L'hydrogène s'adsorbe de manière dissociative ou non-dissociative à la surface de certains métaux, ce qui permet une évaluation de la dispersion du métal à la surface d'un catalyseur, c'est-à-dire le pourcentage de métal accessible du catalyseur. Avec cette méthode, la taille des particules de métal peut être estimée si celle-ci est homogène. Pour corroborer ces résultats, des études complémentaires peuvent être réalisées par microscopie électronique en transmission ou encore par adsorption de molécules sonde suivie par infrarouge.

2.2.1.2 Méthode : Par chimisorption volumétrique

Le catalyseur est purgé une nuit sous vide secondaire puis subit une réduction à 300°C afin d'obtenir les métaux sous leur forme métallique. Après réduction, une purge est réalisée sous vide secondaire à la même température pour éliminer l'hydrogène adsorbé à la surface du catalyseur. Le réacteur est ensuite refroidi à température ambiante. De faibles pressions de dihydrogène (10 à 70 mbar) P_0 sont envoyées dans un tube de volume connu V_0 puis détendues dans le volume V_r du réacteur. La variation de pression observée, après chaque volume de gaz envoyé, correspond à la détente du gaz dans le volume du réacteur et l'adsorption de H_2 sur le catalyseur. Après avoir purgé le montage sous vide secondaire pour éliminer l'hydrogène adsorbé de manière réversible, une seconde série est réalisée pour obtenir la quantité d'hydrogène adsorbé réversible.

A l'aide de ces deux séries, des isothermes sont tracés pour permettre, par différence, l'obtention de la quantité d'hydrogène chimisorbé de manière irréversible à la surface des particules métalliques.

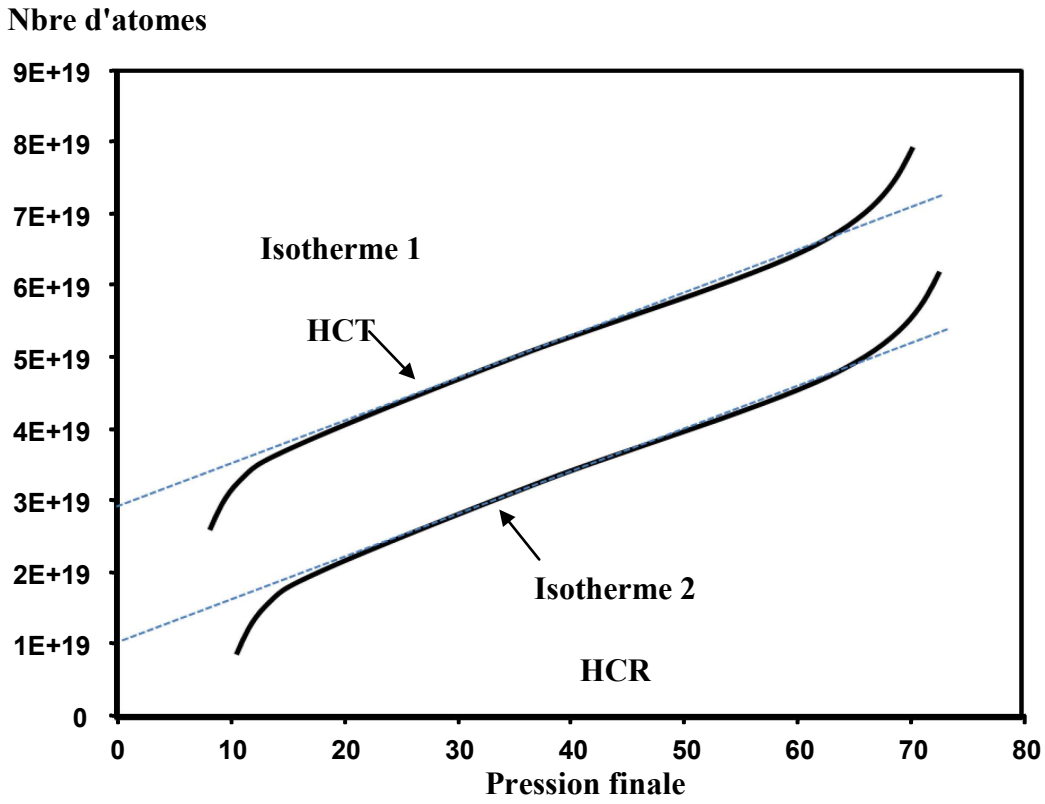


Figure 37 : Exemple d'isothermes d'adsorption HCT: hydrogène adsorbé total (réversible + irréversible) et HCR : hydrogène adsorbé réversible

Après l'obtention de la quantité d'hydrogène chimisorbé (N_{Hads}) sur les métaux par soustraction des valeurs de l'ordonnée à l'origine de HCT par HCR (cf. Figure 37), et sachant que pour les métaux utilisés (Rh et Pt), l'adsorption est dissociative et de stœchiométrie H/M = 1, la dispersion est donnée par :

$$D\ (\%) = \frac{N_S}{N_T} \times 100$$

$$\text{Soit } D\ (\%) = \frac{N_{Hads}}{N_T} \times 100$$

Où :

- N_S : nombre d'atomes métalliques de surface
- N_T : nombre d'atomes métalliques total
- N_{Hads} : nombre d'atomes d'hydrogène adsorbé sur les sites métallique

A partir de la dispersion, il est possible de calculer l'aire métallique et donc de déterminer le diamètre moyen des particules <d>.

En considérant, à la surface du support, les particules comme cubiques ou sphériques, deux relations peuvent être utilisées :

Particules cubiques	Particules sphériques
$S_{métallique} = \frac{D.Na.Sat.10^{-20}}{M}$	$S_{métallique} = \frac{D.Na.Sat.10^{-20}}{M}$
$< d > = \frac{5.10^{-4}}{S.\rho}$	$< d > = \frac{6.10^{-4}}{S.\rho}$
$< d > = \frac{500 \times M}{\rho \times \alpha \times N_A \times D}$	$< d > = \frac{600 \times M}{\rho \times \alpha \times N_A \times D}$

Avec :

- <d> : diamètre moyen des particules (Å)
- D : dispersion du métal (%)
- Na : nombre d'Avogadro
- Sat : Surface d'un atome de métal (Å²)
- M : masse molaire ($g.mol^{-1}$)
- S : $S_{métallique}$: surface métallique (Å²)
- ρ : masse volumique du métal ($g.cm^{-3}$)
- α : encombrement surfacique (Å²)

Tableau 7 : Valeurs de la masse molaire, masse volumique et de l'encombrement surfacique pour le rhodium et le platine

Métal noble	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm^3) [5]	Encombrement surfacique ($Å^2$) [5]	D.<d> pour sphère (d en nm)
Pt	**195,08**	**21,45**	**8,07**	**93.6**
Rh	**102,9**	**12,41**	**7,58**	**90.8**

Dans les cas du rhodium et du platine, l'adsorption est dissociative et la stœchiométrie est généralement H/M = 1. Malheureusement, dans certaines conditions cette hypothèse est erronée. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs comme la capacité du métal à adsorber un ou plusieurs atomes d'hydrogène par site métallique ou encore à la diffusion de l'hydrogène vers le support (spillover d'H_2). Ces deux phénomènes donnent une valeur de dispersion supérieure à la réalité et sont augmentés lorsque les particules métalliques sont fortement dispersées : plus la particule est petite, plus il y a d'atomes métalliques en contact avec le support et cela entraîne une augmentation du phénomène de spillover. Le spillover peut être limité en travaillant à plus basse température.

2.2.1.3 Schéma du montage de chimisorption volumétrique

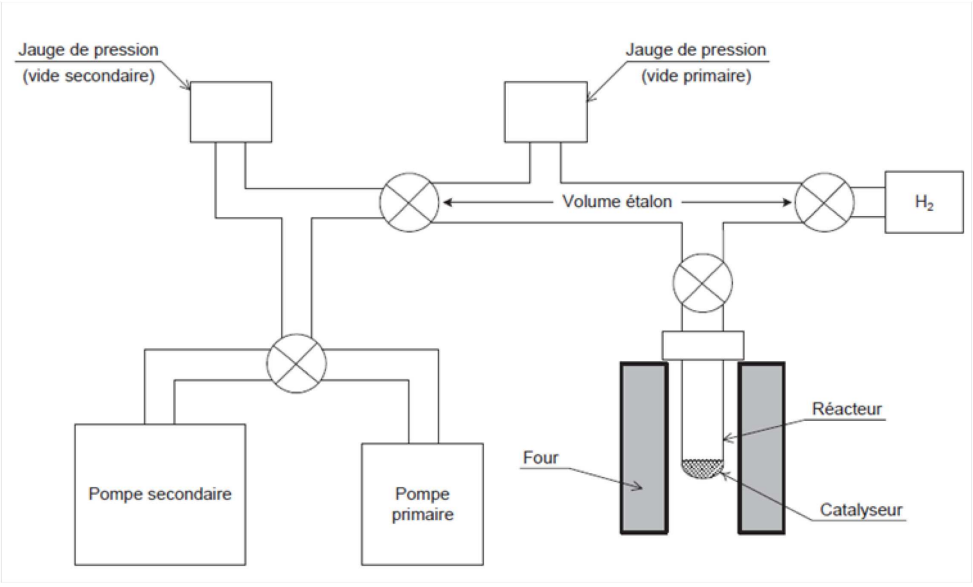


Figure 38: Schéma du montage de chimisorption volumétrique de H_2

2.2.2 Adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

2.2.2.1 Principe

Le monoxyde de carbone est un excellent vibrateur, et son adsorption à la surface des métaux de transition présente des vibrations dont la fréquence peut être reliée à la nature des sites métalliques [6]. L'interaction du CO avec les métaux de transition conduit à :

- Une liaison de type σ entre le CO et le métal par recouvrement d'électrons 5σ du CO avec une orbitale d vide du métal,
- Une liaison de type π par transfert des électrons d du métal vers l'orbitale 2π* antiliante du CO par rétrodonation. Cette rétrodonation dépend donc fortement des propriétés électroniques du métal. Elle conduit à un affaiblissement de la liaison entre le carbone et l'oxygène et donc à une diminution de la fréquence de vibration de CO.

L'adsorption de CO sur les métaux peut se faire de plusieurs façons, soit une adsorption linéaire du CO par le carbone sur le métal, l'adsorption pontée d'une molécule de CO sur plusieurs sites métalliques ou encore plusieurs molécules de CO sur le même site métallique appelé gem-dicarbonyl comme le montre la Figure 39. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de suivre l'adsorption de ces molécules de CO sur les sites métalliques et de distinguer les différents types d'adsorption selon le nombre d'onde des bandes associées. Cette méthode permet aussi, pour certains métaux, d'obtenir des informations sur le nombre d'atomes de surface.

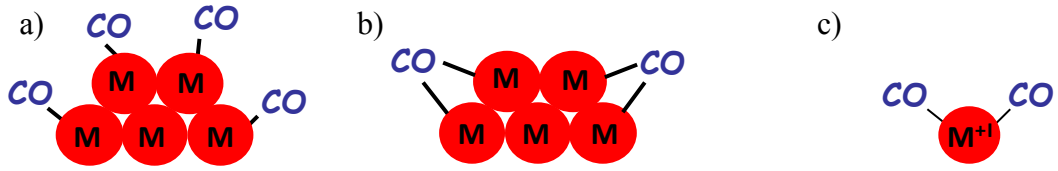


Figure 39 : Adsorption de CO de façon a) M^0-CO linéaire, b) M^0_x-CO ponté, et c) M^{+1}-$(CO)_2$ gem-dicarbonyl

2.2.2.2 Méthode

Une quantité connue de catalyseur (m = 20 mg) est broyée puis installée dans une presse hydraulique pour obtenir une pastille de diamètre 16 mm et une surface de 2 cm².

Cette pastille est introduite dans le montage et prétraitée sous flux d'azote à T_{amb} pendant 15 min, puis sous flux d'hydrogène à 300 °C pendant 1h. L'hydrogène gazeux adsorbé sur le catalyseur est éliminé par dégazage pendant 45 min à 300 °C.

Après refroidissement à température ambiante, un spectre de référence correspondant au catalyseur réduit et propre est enregistré.

Deux procédures ont été utilisées par la suite :

- Un excès de monoxyde de carbone est introduit sur le catalyseur (27 mbar de CO dans l'ensemble de la cellule), après dégazage sous vide secondaire, le spectre du catalyseur avec le CO adsorbé est enregistré.
- De faibles pressions de monoxyde de carbone (0,5 à 100 mbar) P_0 sont envoyées dans un petit tube de volume connu V_0 (0,97 cm²) puis détendues dans le volume V_{cell} de la cellule contenant la pastille. Un spectre est enregistré après chaque détente de gaz. A la fin de la totalité des détentes, le catalyseur est laissé sous vide secondaire pendant 30 minutes et un nouveau spectre est enregistré.

De façon à observer uniquement les bandes de vibrations correspondant au CO adsorbé sur le catalyseur, le spectre de référence est soustrait à chaque spectre enregistré.

2.2.2.3 Schéma du montage

Le spectromètre infrarouge utilisé est un NICOLET 6700 *FTIR* équipé d'un détecteur MCT (Tellurure de Mercure-Cadmium) refroidi par de l'azote liquide.

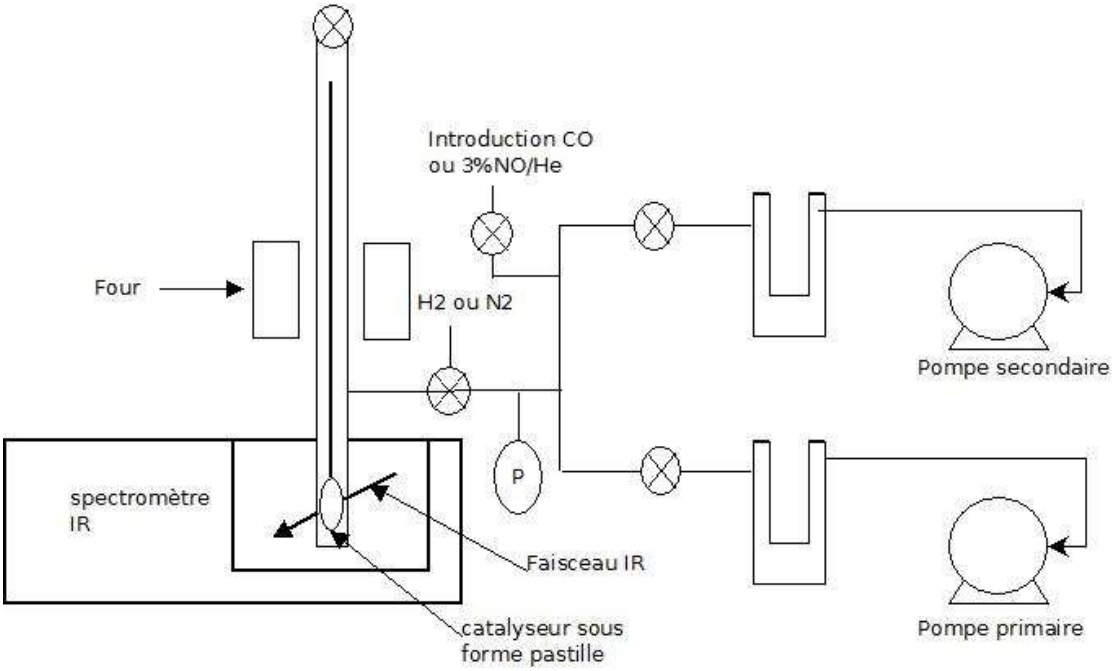


Figure 40 : Montage d'adsorption de molécules sondes

2.2.2.4 Exploitation des résultats

Le monoxyde de carbone peut s'adsorber de façon linéaire ou ponté sur les particules de platine et le rhodium. De plus, sur les particules de rhodium, des espèces gem-dicarbonyles peuvent se former (Figure 39). Ceci mène à différentes bandes d'adsorption visibles en infrarouge dans la zone 2000 à 2100 cm^{-1} pour les espèces CO linéaires sur ces métaux, entre 1840 à 1885 cm^{-1} pour les espèces pontées et à 2030 et 2100 cm^{-1} pour les espèces gem-dicarbonyles.

Dans le cas des catalyseurs bimétalliques les bandes d'adsorption de CO sur le platine et le rhodium sont très proches. Il est donc difficile de décomposer ces spectres pour isoler les bandes de platine et de rhodium.

2.2.3 Adsorption de NO puis de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

2.2.3.1 Principe

Pour simplifier le spectre d'adsorption de CO, l'utilisation de monoxyde d'azote avant l'ajout de CO est une solution qui permet d'oxyder totalement les atomes de rhodium de surface. A partir du spectre obtenu après l'ajout de NO à 200 °C sur le catalyseur, l'obtention d'une bande isolée correspondante à l'espèce Rh^{I}-NO^{+} permet l'évaluation de la quantité de rhodium de surface. Après élimination du NO gazeux puis introduction du CO à température

ambiante, le spectre ne montre plus de monoxyde de carbone adsorbé linéairement sur le rhodium métallique puisque le rhodium a été totalement oxydé en surface. Il reste dans la région de 2000 à 2100 cm^{-1}, les bandes à 2100, 2030 cm^{-1} attribuées aux espèces Rh^{+1}-$(CO)_2$, les bandes de Pt^0-CO comprises entre 2000 et 2100 cm^{-1} ainsi que la bande d'adsorption de CO sur l'alliage Pt-Rh [8].

2.2.3.2 Méthode

La préparation de l'échantillon et le prétraitement de la pastille sont similaires à ceux subi pour l'étude de l'adsorption de CO.

Après le prétraitement, la température est abaissée à 200 °C. 240 mbar d'un mélange cristal 3% NO / He est ajouté et laissé pendant 10 min au contact du catalyseur. Le dégazage du NO sous vide secondaire est réalisé à température ambiante. Un spectre correspondant à l'adsorption de NO sur le catalyseur est acquis. Puis, 27 mbar de CO sont introduits sur le catalyseur pendant 3 minutes. Après le dégazage du CO, le spectre après adsorption de NO suivi de CO est enregistré.

De façon à observer uniquement les bandes de vibrations correspondant au NO et CO adsorbés sur le catalyseur, le spectre de référence est soustrait à chaque spectre enregistré.

2.2.3.3 Schéma du montage

Le montage est identique à celui illustré dans la Figure 40 utilisé pour l'adsorption de CO suivi par FTIR.

2.3 Microscopie électronique en transmission

2.3.1 Principe

Le microscope électronique en transmission repose sur les interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électron produit par un canon à électron accéléré par une tension élevée bombarde l'échantillon à analyser. La tension appliquée au faisceau permet la traversée d'un échantillon de faible épaisseur. Le contraste d'image dépend du numéro atomique (Z) de chaque élément présent au sein de l'échantillon car la facilité du faisceau à traverser un élément diminue quand le numéro atomique Z augmente.Pour obtenir des informations sur la morphologie d'un catalyseur, le mode image est utilisé.

Cet appareillage est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDAX).

Plusieurs informations sont accessibles par cette méthode, comme par exemple :

- La morphologie du catalyseur analysé,
- La distribution en taille des particules déposées sur le support,
- L'identification et le dosage des éléments d'une zone ciblée (EDAX).

2.3.2 Méthode

Une préparation préalable de l'échantillon est nécessaire avant son introduction dans le microscope. Pour obtenir une poudre fine et homogène, le catalyseur est préalablement broyé puis dispersé dans de l'éthanol. Cette solution est déposée sur une grille de cuivre, l'éthanol est évaporé puis le catalyseur est recouvert d'un film carboné transparent aux électrons.

Une fois installé dans le microscope, un vide très poussé est requis pour obtenir des images nettes et sans interférences.

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un microscope de type TEM/STEM JEOL 2100 UHR de résolution 0,19 nm, équipé d'une caméra CCD Gatan, d'un détecteur à champ sombre annulaire de grand angle (HAADF) et d'un spectromètre à dispersion d'énergie.

2.3.3 Distribution en taille des particules

Un histogramme de distribution en taille des particules est établi à partir de l'analyse des clichés de microscopie. Le logiciel ImageJ permet de calculer le diamètre de chaque particule métallique présente sur le cliché ayant un diamètre supérieur à 0,19 nm (résolution). Le diamètre moyen des particules de l'échantillon est calculé à partir des données récoltées à l'aide du logiciel. Le diamètre moyen numérique (<d>) est établi à l'aide de la relation suivante, pour un échantillon, dans lequel est contenu n_i particules de diamètre d_i :

$$< d > = \frac{\sum(n_i \times d_i)}{\sum n_i}$$

La taille moyenne surfacique est déterminée par

$$< d >_{surf} = \frac{\sum(n_i \times {d_i}^3)}{\sum(n_i \times {d_i}^2)}$$

Et la taille moyenne volumique par

$$< d >_{vol} = \frac{\sum(n_i \times {d_i}^4)}{\sum(n_i \times {d_i}^3)}$$

2.4 Réduction en température programmée en présence d'hydrogène (RTP-H_2)

2.4.1 Principe

La réduction en température programmée sous dihydrogène (RTP-H_2), permet de suivre l'évolution de la réduction des métaux et du support en fonction de la température. Les informations tirées de cette méthode renseignent sur la nature des phases métalliques, le degré d'oxydation des métaux ainsi que l'interaction des métaux entre eux ou avec le support.

Dans le cas d'une forte interaction entre les métaux, la réduction des deux métaux peut conduire à l'obtention d'un seul pic de réduction, dans le cas d'un alliage par exemple.

Le degré d'oxydation et la réductibilité des métaux oxydés dépendent de plusieurs paramètres tels que l'environnement chimique du métal ainsi que la taille des particules métalliques. Ainsi la réduction des catalyseurs est fortement influencée par la méthode de préparation, le support, les précurseurs et les traitements thermiques.

2.4.2 Méthode

Une quantité connue de catalyseur (m = 250 mg) est introduite dans un réacteur en U contenant en sortie du perchlorate de sodium pour piéger l'eau formée pendant la réduction. Le catalyseur est préoxydé à 400 °C pour former les oxydes de métaux, puis toujours à cette température, le système est purgé par de l'azote pour éliminer l'excédant d'oxygène. La température est ensuite abaissée à -20 °C. Un flux d'hydrogène (1 % H_2/Ar) est envoyé sur le catalyseur, qui est soumis à une rampe de température de 5 °C.min^{-1}. La consommation de dihydrogène est déterminée à l'aide d'un détecteur TCD.

Les réactions lors de l'étape d'oxydation et de réduction sont décrites comme suit :

Etape d'oxydation $$xM + \frac{y}{2}O_2 \rightarrow M_xO_y$$

Etape de réduction $M_xO_y + yH_2 \rightarrow xM + yH_2O$

En utilisant le rapport H_2/M et en considérant que la réduction de l'oxyde est totale dans la gamme de température étudiée, l'état d'oxydation peut être déduit. La comparaison de l'analyse RTP-H_2 des catalyseurs bimétalliques avec les catalyseurs monométalliques permet, également, d'estimer la force de l'interaction des métaux entre eux.

Une température de 400 °C a été choisie pour le prétraitement oxydant car il a été montré que, sur alumine, (i) les oxydes de platine se décomposent pour former du platine métallique à partir de 475 °C [9] et (ii) une oxydation à cœur des particules de rhodium sans pour autant former des aluminates de rhodium, était obtenue entre 300 et 500 °C [12].

2.4.3 Schéma du montage

Le montage utilisé est un Micromeritics AutoChem II RS232 équipé d'un refroidisseur à azote liquide de type CryoCooler II.

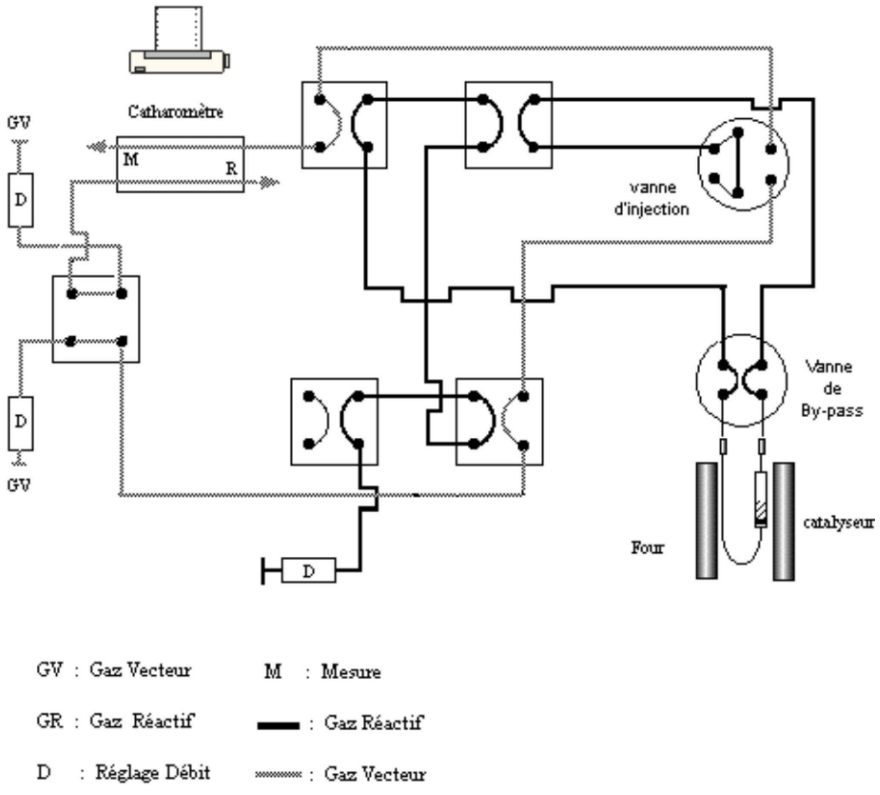


Figure 41 : Schéma du montage de réduction en température programmée en présence d'hydrogène

2.4.4 Oxydes de platine et de rhodium

D'après la littérature, l'état d'oxydation du platine sous la forme Pt_xO_y dépend des conditions de traitement thermique et de la dispersion des particules de platine [10] :

$$Pt_xO_y + yH_2 \rightarrow xPt^0 + yH_2O$$

Dans le cas des Pt/Al_2O_3, les oxydes formés après traitement oxydant sont de la forme PtO_x avec x = 1 ou 2 [11]. La température de réduction du Pt dépend donc des différents oxydes formés lors du prétraitement oxydant.

$$PtO + H_2 \rightarrow Pt + H_2O \quad (\frac{H_2}{Pt} = 1)$$

$$PtO_2 + 2H_2 \rightarrow Pt + 2H_2O \quad (\frac{H_2}{Pt} = 2)$$

Dans le cas de présence de chlore à la surface du catalyseur, des espèces de platine oxychlorés PtO_xCl_y peuvent être formées, espèces plus stables et plus difficiles à réduire.

Dans le cas du rhodium, quatre espèces d'oxydes ont été référencés dans la littérature : RhO, Rh_2O, Rh_2O_3 et RhO_2. Comme pour le platine, les espèces formées dépendent du traitement oxydant préalable et de la taille des particules.

Les valeurs de H_2/Rh dépendent de l'oxyde formé :

$$Rh_2O + H_2 \rightarrow 2Rh + H_2O \quad (\frac{H_2}{Rh} = 0.5)$$

$$RhO + H_2 \rightarrow Rh + H_2O \quad (\frac{H_2}{Rh} = 1)$$

$$Rh_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Rh + 3H_2O \quad (\frac{H_2}{Rh} = 1.5)$$

$$RhO_2 + 2H_2 \rightarrow Rh + 2H_2O \quad (\frac{H_2}{Rh} = 2)$$

2.5 ATD – ATG

2.5.1 Principe

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et l'analyse thermique différentielle mesure la différence de température entre l'échantillon et l'environnement. En couplant ces deux techniques, plusieurs informations sont déduites comme les transitions de phase (pas de perte de masse mais pic endo/exothermique selon la nature de la transition) ou bien la dégradation des composés avec une information sur la nature du composé grâce à la perte de masse et sa température de décomposition/combustion selon les gaz utilisés.

2.5.2 Méthode

Deux creusets sont introduits dans un four, l'un contenant le composé et l'autre servant de référence pour la mesure de la masse et de la différence de température. Le logiciel contrôle la rampe ainsi que la température du four. L'analyse se fait toujours sous flux gazeux. Le gaz est choisi en fonction des informations voulues (air, gaz inerte ou hydrogène).

Ici, les informations recherchées sont la température de dégradation des ligands, des sels précurseurs ainsi que la décomposition des composés organiques utilisés pour la stabilisation des nanoparticules métalliques (agents de stabilisation ou tensioactif par exemple).

Deux méthodes ont été utilisées, une sous air pour simuler une calcination et une sous hydrogène pour simuler une réduction.

2.6 Evaluation du potentiel redox des précurseurs métalliques en solution aqueuse

2.6.1 Principe

Le potentiel redox d'un couple métallique M^{m+}/M^0 est déterminé par mesure du potentiel d'une électrode du métal M^0 étudié plongée dans une solution d'électrolyte contenant le précurseur métallique M^{m+}.

2.6.2 Méthode

Les potentiels redox des différents précurseurs étudiés ont été déterminés expérimentalement par la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode du métal plongé dans une solution d'électrolyte contenant le précurseur et une électrode de référence au calomel (E = +0,241 V/ESH) plongée dans une solution ne contenant que l'électrolyte, le tout relié par un pont salin équipé d'un capillaire de Luggin.

2.6.3 Schéma du montage

Pour éviter des réactions redox parasites avec l'oxygène de l'air, le montage est maintenu sous flux d'azote pendant tout le temps de la manipulation.

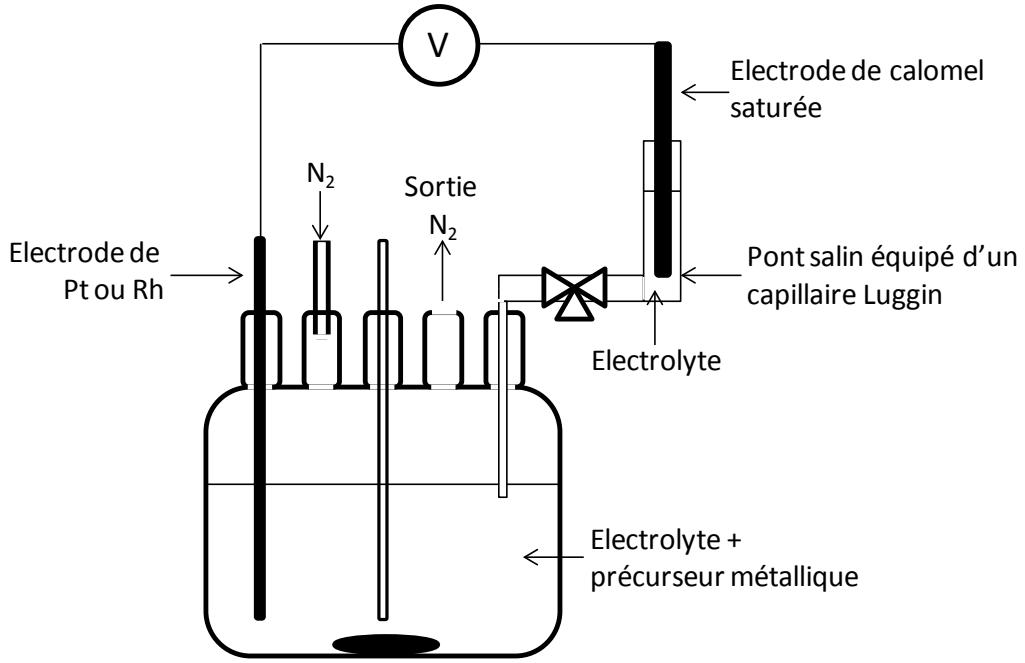


Figure 42 : Schéma du montage pour l'évaluation des potentiels redox d'un couple M^{m+}/M^0

1.1.1. Electrolytes utilisées

Pour déterminer le potentiel redox correspondant aux différents précurseurs métalliques sous forme de complexes en solution, dans les conditions de préparation, différentes solutions d'électrolytes sont réalisées selon le précurseur utilisé pour garder le même environnement chimique que celui-ci. Toutes les conditions sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions opératoires pour la mesure de la différence de potentiel

	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	$Rh(NO_3)_3$	$H_2PtCl_6,6H_2O$	$RhCl_3$
Electrolyte	**$NaNO_3$ (0,5 M)**	**$NaNO_3$ (0,5 M)**	**NaCl (0,5 M)**	**NaCl (0,5 M)**
pH1	**9**	**1**	**1**	**1**
pH2	**10**	**2**	**2**	**2**
Acide/base pour ajuster le pH	**NH_4OH**	**HNO_3**	**HCl**	**HCl**

2.6.4 Exploitation des résultats

La détermination des valeurs de potentiel redox standard se complique lorsqu'il existe des équilibres d'association, de dissociation, de complexation ou encore de solvatation qui implique toutes espèces figurant dans l'équation de Nernst.

Dans notre cas, les précurseurs métalliques mis en solution forment des complexes qui dépendent du pH de la solution, des espèces présentes et de leur concentration. Si l'on disposait des constantes de formation de ces divers complexes, il serait alors possible d'appliquer des corrections adéquates. Malheureusement, de telles données sont plutôt rares et peu fiables.

Lors de cette étude, les potentiels utilisés seront les potentiels mesurés en solution aux pH et aux concentrations des précurseurs métalliques utilisés dans ces synthèses.

2.7 Evaluation de la cinétique de réduction des précurseurs métalliques dans les conditions de microémulsion et microsuspension

2.7.1 Principe

La cinétique de réduction des précurseurs métalliques par les agents réducteurs en solution est évaluée selon deux paramètres : le temps d'activation, c'est-à-dire le temps que met la réduction à être amorcée et le temps de demi-vie correspondant au temps pour lequel 50 % des précurseurs métalliques sont réduits. Cette étude se base sur un critère visuel. En effet, le début de la réduction est évalué par la formation de particules noires au sein de la solution.

2.7.2 Méthode

L'évaluation de la réduction des précurseurs métalliques est réalisée dans les conditions de préparation des catalyseurs bimétalliques au sein d'une microémulsion et microsuspension. L'étude est réalisée en l'absence puis en présence du polymère utilisé lors des synthèses pour estimer les changements cinétiques provoqués par cet ajout.

Les précurseurs métalliques et le solvant sont ajoutés puis la solution est chauffée jusqu'à la température utilisée dans la synthèse. Le réducteur préalablement chauffé est ajouté à la solution. Un chronomètre est déclenché pour suivre l'évolution de la réduction métallique en fonction du temps. Une fois la réduction amorcée (apparition de particules noires établie visuellement), la réduction est réalisée pendant un temps donné. Puis, la solution est refroidie pour stopper la réduction et filtrée pour récupérer le métal sous sa forme métallique. Pour obtenir une évolution de la réduction en fonction du temps, la manipulation est réalisée de nouveau avec un temps de réduction différent.

Synthèse par microsuspension : mode opératoire 1 (cf. § 1.3.4.2.2)

Tableau 9 : Conditions opératoires pour la réduction des métaux par l'éthanol

Rapport volumique eau/éthanol	**50 : 50**
Concentration métallique ($g.L^{-1}$)	**1,0 (Pt)** **0,5 (Rh)**
Température de réduction (°C)	**83**
Concentration PVP ($g.L^{-1}$)	**0 ou 3,75**

Synthèse par microsuspension : mode opératoire 3 (cf. § 1.3.4.2.2)

Tableau 10 : Conditions opératoires pour la réduction des métaux par l'acide formique

Rapport volumique eau/acide formique	**95 : 5**
Concentration métallique ($g.L^{-1}$)	**0,4 (Pt)** **0,2 (Rh)**
Température de réduction (°C)	**60**
Concentration acide tannique ($g.L^{-1}$)	**0 ou 1,8**

Synthèse par microémulsion (cf. § 0)

Tableau 11 : Conditions opératoires pour la réduction des métaux par le borohydrure de sodium

Concentration $NaBH_4$ ($g.L^{-1}$)	**1,43**
Concentration métallique ($g.L^{-1}$)	**0,4 (Pt)** **0,2 (Rh)**
Température de réduction (°C)	**T_{amb}**

2.8 Caractérisation par réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane

2.8.1 Principe

La réaction de déshydrogénation du cyclohexane mène à la formation de benzène (cf. Figure 43). Cette réaction est connue pour se dérouler seulement sur les sites métalliques du catalyseur. De plus, cette réaction modèle est insensible à la taille et à la structure des particules métalliques : elle est seulement sensible au métal utilisé et à la quantité de métal accessible par le cyclohexane.

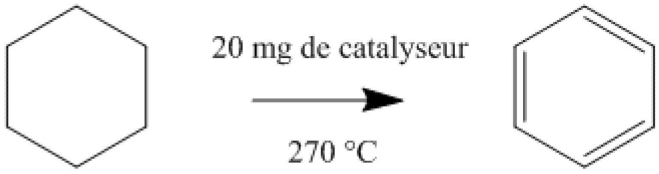


Figure 43 : Réaction de déshydrogénation du cyclohexane

2.8.2 Méthode

Une quantité connue de catalyseur (m = 20 mg) est introduite dans un réacteur à lit fixe et placé dans un four tubulaire.

Avant de réaliser la déshydrogénation, il est important de réduire le catalyseur à 300 °C pendant une heure pour s'assurer qu'il est à l'état d'oxydation 0. La température est ensuite fixée à 270 °C précisément (condition importante : stabilité de la température). Le cyclohexane, dilué dans un flux d'hydrogène, est envoyé sur le catalyseur, puis les gaz sont analysés toutes les 10 minutes par GC (détecteur FID). 10 injections sont réalisées pour déterminer l'activité ainsi que le TOF du catalyseur.

2.8.3 Schéma du montage

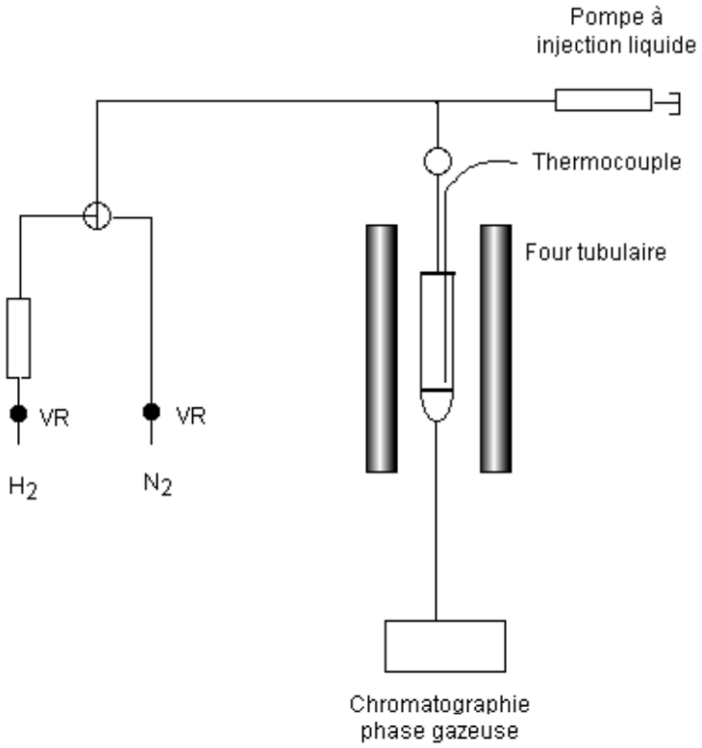


Figure 44 : Schéma du montage de déshydrogénation

Tableau 12 : Conditions opératoires de la déshydrogénation du cyclohexane

Masse de catalyseur (mg)	**20**
Débit de H_2 ($mL.min^{-1}$)	**100**
Rapport H_2/cyclohexane	**15**
Température réaction (°C)	**270**

2.8.4 Exploitation des résultats

L'activité spécifique d'un catalyseur correspond à la vitesse de réaction par unité de masse exprimée en $mol.h^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$:

$$a_s = \frac{D_{mol\ CH} \times \tau}{m_{cata}}$$

Où, $D_{mol\ CH}$ = débit molaire du cyclohexane ($mol.h^{-1}$) ; τ = taux de conversion du cyclohexane ; m_{cata} = masse du catalyseur

La vitesse de rotation (TOF) exprime le nombre de substrat, ici le cyclohexane, converti par moles de métaux de surface présent par heure exprimé en h^{-1} ou par seconde (s^{-1}):

$$TOF\ (h^{-1}) = \frac{a_s}{D} / (\frac{\%Rh}{M_{Rh}} + \frac{\%Pt}{M_{Pt}})$$

Où a_s = activité du catalyseur ; M_{Pt} et M_{Rh} = masse molaire du platine et du rhodium ; D = dispersion métallique, %Pt et %Rh = pourcentage massique du platine et du rhodium.

Pour des catalyseurs bimétalliques, si l'on considère que chaque métal garde ses propriétés catalytiques, le TOF obtenu correspond à la somme des deux TOF des métaux ramenée en fonction de leur pourcentage à la surface tel que :

$$TOF_{bimétallique} = TOF_{Pt} \times x_{Pt} + TOF_{Rh} \times x_{Rh}$$

Avec cette caractérisation, la composition de surface entre le Pt et le Rh peut être évaluée car la réaction est insensible à la taille et structure des particules et n'est donc sensible qu'au métal utilisé et au nombre d'atomes de métal de surface.

2.9 **Conversion du méthylcyclopentane**

Les catalyseurs ayant des caractéristiques physico-chimiques intéressantes ont été testés en conversion du méthylcyclopentane à pression atmosphérique. Ces tests sous pression atmosphérique ont été réalisés à l'université de Santa Fe en Argentine dans le cadre d'une collaboration ECOS-Sud.

La réaction est réalisée à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en verre sous flux d'hydrogène. Le montage est constitué de trois parties distinctes qui sont montrées dans la Figure 45 :

- Circuit d'alimentation en réactifs (H_2 + MCP)
- Réacteur contenant le catalyseur
- Système d'analyse en ligne avec injection manuelle (chromatographie phase gaz)

Le réacteur contient en son centre, un fritté sur lequel est déposé le catalyseur. Il est muni d'un puits thermométrique qui permet un suivi de la température au sein même du catalyseur. Le réactif (MCP) est injecté à l'aide d'une seringue d'injection liquide puis dilué dans le flux d'hydrogène. Les effluents sont directement envoyés dans l'évent sous forme gazeuse.

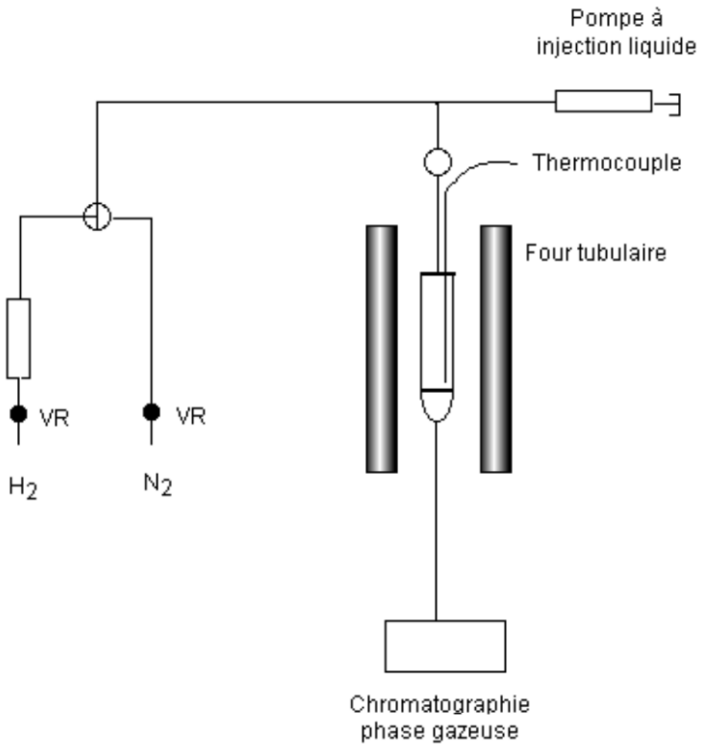


Figure 45 : Dispositif expérimental pour la conversion du MCP à pression atmosphérique

2.9.1 Mode opératoire

Le catalyseur est introduit sur le fritté du réacteur puis est installé dans le four tubulaire. Le catalyseur est préréduit pendant 1h à 500 °C sous flux d'hydrogène. La température est abaissée pour la réaction. Le réactif (MCP) est ajouté dans le flux d'hydrogène à l'aide d'un

pousse-seringue (modèle sage instruments 341B). 5 prélèvements sont analysés par chromatographie en phase gaz. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Conditions opératoires pour la conversion du méthylcyclopentane à pression atmosphérique

Conditions opératoires	Méthylcyclopentane
Masse catalyseur (mg)	135
Température de réaction (°C)	260
Débit d'hydrogène ($mL.min^{-1}$)	36
Débit de réactif ($mL_{liq}.h^{-1}$)	0,362
PPH (h^{-1})	2,0
H_2/réactif (mol/mol)	27,5

2.9.2 Conditions d'analyse chromatographique

La conversion des réactifs est suivie par chromatographie en phase gaz en fonction du temps de réaction.

Les conditions d'analyses sont représentées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Conditions opératoires de la chromatographie dans la conversion du MCP

Conditions	Méthylcyclopentane
Chromatographe	Varian 3400CX series
Colonne capillaire	PONA
Température de l'injecteur (°C)	150
Température de la colonne (°C)	40-200
Température du détecteur (°C)	200
Pression en tête de colonne (psi)	7

2.9.3 Exploitation des résultats

Le taux de conversion du méthylcyclopentane correspond au pourcentage de méthylcyclopentane converti par rapport au méthylcyclopentane total :

$$\tau\ (\%) = \frac{moles\ de\ MCP\ converti}{moles\ de\ MCP\ total} \times 100$$

La sélectivité d'un produit correspond au nombre de moles de ce produit formé sur la quantité de MCP converti :

$$Sélectivité\ (\%) = \frac{moles\ de\ produit\ formé}{moles\ de\ MCP\ converti} \times 100$$

[1] B.A. Cheney, J.A. Lauterbach, J.G. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **394**, 41.
[2] A. Venezia, *Journal of Catalysis*, 2003, **215**, 317.
[3] Y. Zhao, L. Jia, J.A.Medrano, J.R.H. Ross, L. Lefferts , *ACS Catalysis*, 2013, **3**, 2341.
[4] A. Habrioux, S. Hebié, T.W. Napporn, J. Rousseau, K. Servat, B. Kokoh , *Electrocatalysis*, 2011, **2**, 279.
[5] G. Bergeret, P. Gallezot, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schûth, J. Weitkamp, 2008, **2**, 721.
[6] Y. Soma-Noto, W.M.H. Sachtler, *Journal of Catalysis*, 1974, **32**, 315.
[7] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, *Journal of Catalysis*, 2010, **276**, 237.
[8] P.J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *Journal of Catalysis*, 1998, **178**, 363.
[9] T. Huizinga, J. Van Grondelle, R. Prins, *Applied catalysis*, 1984, **10**, 199.
[10] C.-P. Hwang, C-T. Yeh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, **112**, 295.
[11] C.-P. Hwang, C-T. Yeh, *Journal of Catalysis*, 1999, **182**, 48.
[12] C.-P. Hwang, C-T. Yeh, Q. Zhu, *Catalysis Today*, 1999, **51**, 93.

Chapitre III : Catalyseurs monométalliques Pt et Rh supportés

En catalyse, de nombreux paramètres influent sur l'activité et la sélectivité du catalyseur comme la taille des particules métalliques, leur morphologie, les types de faces exposées à la surface ou encore l'interaction M/support. Pour des particules plurimétalliques, la façon dont sont agencés les métaux les uns par rapport aux autres peut changer entièrement les performances du catalyseur en termes d'activité et/ou de sélectivité de la réaction.

Les supports peuvent aussi intervenir dans les réactions catalytiques grâce à leur basicité ou leur acidité de surface par exemple.

Dans ce manuscrit, plusieurs voies de synthèse sont étudiées pour réaliser des catalyseurs à base de rhodium et de platine sur alumine. Ces différentes synthèses ont pour but d'obtenir un large panel de particules métalliques de différentes tailles, différentes interactions avec le support mais aussi différentes interactions entre le rhodium et le platine, puis d'associer ces propriétés structurales aux propriétés catalytiques. Avant d'étudier les catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al_2O_3, il est d'une importance capitale d'étudier les catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3 comme catalyseurs de référence. Des catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3 ont donc été synthétisés par imprégnation dans le but de déterminer le comportement du rhodium seul et du platine seul sur ce support avant d'étudier les comportements des catalyseurs bimétalliques.

Dans la préparation de catalyseurs monométalliques déposés sur un support, le choix des précurseurs métalliques utilisés joue un rôle primordial sur les propriétés physico-chimiques du catalyseur obtenu telles que la taille des particules ou encore l'interaction métal-support. Les précurseurs choisis doivent, de plus, être adaptés au protocole de synthèse choisi.

Six précurseurs métalliques, un chloré, un nitré et un organométallique, à base de platine ou à base de rhodium, ont été sélectionnés pour cette étude.

- Précurseurs chlorés :

Les deux précurseurs choisis sont l'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6, $6H_2O$, Alfa Aesar) et le trichlorure de rhodium ($RhCl_3$, Johnson Matthey).

En solution, l'acide hexachloroplatinique se dissocie totalement pour former l'anion $PtCl_6^{2-}$ et des protons. Ces ions pourront être déposés à la surface de l'alumine par échange ionique. En effet, le point isoélectrique de ce support se situe autour de pH = 7. Par conséquent,

l'adsorption des anions sera aisée. Le trichlorure de rhodium en solution forme tout d'abord un complexe métallique hexahydraté $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ puis par équilibres acido-basiques successifs, un ion $[Rh(H_2O)_2(OH^-)_4]^-$, et ensuite par échange de ligands des ions OH^- par les ions Cl^- un ion $[Rh(Cl)_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)}$ en présence d'acide chlorhydrique, dépendant du pH. De même que pour le platine, le dépôt par échange ionique sera possible sur l'alumine.

- Précurseurs nitrés :

La présence de chlore peut avoir un effet bénéfique ou non, sur la taille des particules [1], par exemple. Par conséquent, pour évaluer son effet, des précurseurs nitrés ont été étudiés : le diamminedinitritoplatine (II) ($Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, Alfa Aesar 1,7% en Pt) et le nitrate de rhodium (III) ($Rh(NO_3)_3$ Alfa Aesar 10-15% Rh).

Le précurseur de platine forme en solution le cation $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ stabilisé par ajout d'ammoniaque. La solution initiale a donc un pH basique de l'ordre de 9 à 10. Ces conditions autorisent un dépôt des cations sur l'alumine ($pH_{solution} > 9 >$ PIE). En revanche, le nitrate de rhodium forme le même complexe de départ que celui observé pour le chlorure de rhodium puis, par équilibres acido-basiques successifs, un ion $[Rh(H_2O)_2(OH^-)_4]^-$. L'anion formé ne peut se déposer par échange ionique qu'à des pH inférieurs au point isoélectrique de l'alumine. Il est même possible d'observer la précipitation d'un des deux complexes lorsqu'ils sont mis en contact.

- Précurseurs organiques

Les deux précurseurs choisis sont le 2,4-pentanedionate de rhodium (III) ($Rh(acac)_3$, Alfa Aesar, pureté 99.99 %) et le 2,4-pentanedionate de platine (II) ($Pt(acac)_2$, Alfa Aesar 48,0 % de Pt). La formule semi-développée de ces précurseurs est donnée dans la Figure 46.

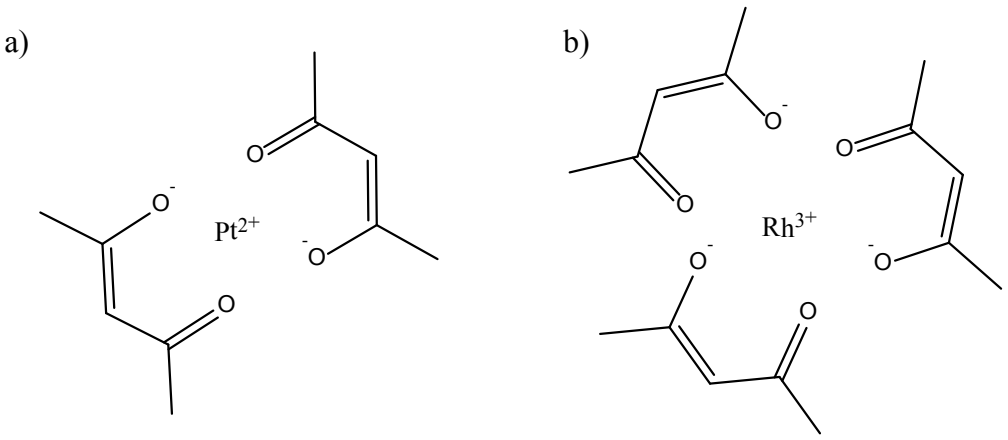


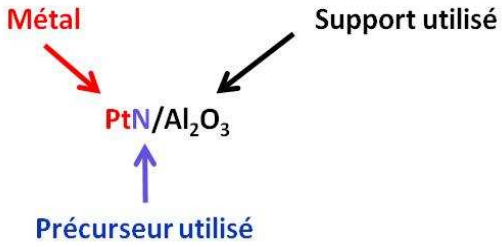
Figure 46 : Précurseurs organiques a) 2,4-pentanedionate de platine (II) et b) 2,4-pentanedionate de rhodium (III)

L'utilisation de ce type de précurseurs permet de varier la méthode de préparation en utilisant l'échange de ligands. Pour cette technique, la présence d'hydroxyles en surface de l'alumine favorisera cet échange.

Ce chapitre sera focalisé sur la détermination des propriétés physico-chimiques des catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3 telles que la taille des particules métalliques, l'interaction métal/alumine, la réductibilité métallique, ou encore l'acidité de Brønsted de l'alumine selon les catalyseurs. Ceci permettra d'avoir une base pour l'étude des catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ développées par la suite.

1. Notation des catalyseurs monométalliques

La notation des catalyseurs monométalliques est donnée ci-dessous :



Avec :

Métal : Pt ou Rh

Précurseur utilisé : O = organique ; C = chloré ; N = nitré

2. Catalyseurs monométalliques sur alumine

Six catalyseurs monométalliques sur alumine ont été synthétisés, trois à base de rhodium et trois à partir du platine. Un récapitulatif des synthèses réalisées est présenté dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Conditions opératoires et traitements thermiques utilisés lors de la préparation des catalyseurs monométalliques par imprégnation

Catalyseur	Précurseur métallique	Milieu	Calcination	Réduction
PtN/Al_2O_3	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	Eau + NH_4OH pH = 11	500 °C, 4 h 5 °C.min^{-1}	500 °C, 4 h 5 °C.min^{-1}
PtC/Al_2O_3	H_2PtCl_6	Eau + HCl pH = 1	300 °C, 4 h 2 °C.min^{-1}	300 °C, 4 h 5 °C.min^{-1}
PtO/Al_2O_3	$Pt(acac)_2$	toluène	ø	175 °C, 4 h 2 °C.min^{-1}
RhN/Al_2O_3	$Rh(NO_3)_3$	Eau + HNO_3 pH = 2	300 °C, 4 h 2 °C.min^{-1}	300 °C, 4 h 5 °C.min^{-1}
RhC/Al_2O_3	$RhCl_3$	Eau + HCl pH = 1	300 °C, 4 h 2 °C.min^{-1}	300 °C, 4 h 5 °C.min^{-1}
RhO/Al_2O_3	$Rh(acac)_3$	Toluène	ø	300 °C, 4 h 2 °C.min^{-1}

Les traitements thermiques ont été sélectionnés à partir de la littérature. Pour s'assurer de l'élimination totale des groupements composant les précurseurs métalliques, une étude par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle a été réalisée ; cette étude est décrite en annexe.

2.1. Taille des particules métalliques des catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3

Les pourcentages métalliques massiques sont obtenus par analyse ICP. Les tailles des particules sont évaluées par chimisorption volumétrique d'hydrogène et certaines seront contrôlées par MET.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Teneur métallique, dispersion et diamètre des particules des catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3

Catalyseur	% M nominal	%M mesuré	D (%)	<d> (nm)	
				Chimisorption H_2	MET
PtN/Al_2O_3	1,0	0,9	54 ± 3	1,7 ± 0,1	1,7***
PtC/Al_2O_3	1,0	1,1	80 ± 3	1,2 ± 0,1	nv*
PtO/Al_2O_3	1,0	1,0	46 ± 3	2,0 ± 0,1	2,1***
RhN/Al_2O_3	0,5	0,6	40 ± 3	2,3 ± 0,2	na**
RhC/Al_2O_3	0,5	0,6	27 ± 2	3,4 ± 0,3	nv*
RhO/Al_2O_3	0,5	0,5	50 ± 3	1,8 ± 0,1	na**

*nv : particules non visibles, **na : échantillon non analysé par MET, ***moyenne arithmétique des diamètres des particules.

Pour les calculs, les teneurs nominales sont utilisées car celles déterminées par ICP sont proches des teneurs ciblées.

Pour les catalyseurs à base de platine, les diamètres des particules évalués par chimisorption volumétrique d'hydrogène et par microscopie sont concordants contrairement au catalyseur RhC/Al_2O_3. En effet, pour les catalyseurs PtC/Al_2O_3 et RhC/Al_2O_3, les particules métalliques ne sont pas visibles sur les clichés de microscopie, mais leur présence a été démontré par analyse EDAX sur les zones analysées. Pour le RhC/Al_2O_3, ce résultat est différent de celui obtenu en chimisorption qui montre que les particules ont un diamètre moyen de 3,4 nm. Des particules de ce diamètre devraient être visibles sur les clichés de microscopie.

Les petites particules de rhodium peuvent être en forte interaction avec le support (interaction M/S). De plus, le rhodium peut migrer dans les espaces lacunaires de l'alumine. Ces petites particules ne sont pas visibles en MET et l'interaction M/S pourrait entrainer la formation d'espèces Rh oxydées et donc de perturber voire empêche la chimisorption d'hydrogène. Cela pourrait expliquer l'absence de concordance entre les résultats des deux techniques utilisées.

On observe une grande variabilité de taille des particules pour un même métal selon le précurseur utilisé. Pour le platine, l'utilisation du précurseur chloré lors de l'imprégnation permet d'obtenir une meilleure dispersion. Ceci peut être dû à l'adsorption compétitive du chlore à la surface du support [1]. Peu de différences sont remarquées entre les précurseurs métalliques organiques et nitrés pour un même métal, ce qui renforce l'hypothèse concernant le rôle du chlore.

Les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission ainsi que les distributions en taille des particules métalliques sont donnés pour les catalyseurs PtN/Al_2O_3 et PtO/Al_2O_3 dans la Figure 47.

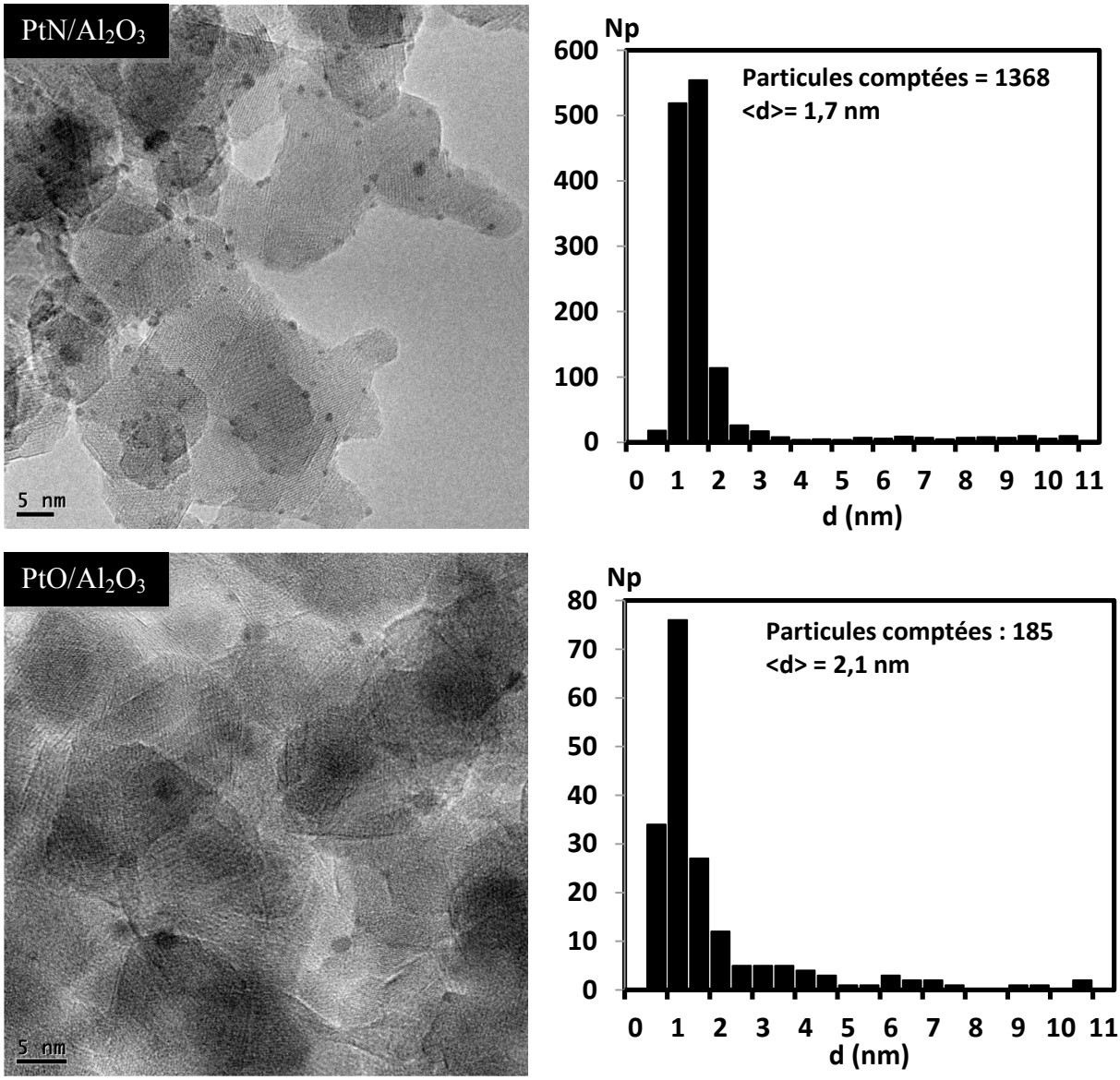


Figure 47: Clichés MET et distribution en taille du PtN/Al_2O_3 et du PtO/Al_2O_3

La distribution en taille est relativement étroite pour les PtO/Al_2O_3 et PtN/Al_2O_3 malgré la présence de quelques particules plus grosses. De plus, les particules sont bien dispersées à la surface du support comme en témoignent les clichés MET (Figure 47).

2.2. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP-H_2

La réductibilité des différents catalyseurs monométalliques est comparée pour déterminer les oxydes métalliques formés selon le métal lors du prétraitement et le précurseur utilisés, ainsi que la température de réduction de ces oxydes. Ces données pourront ensuite être utilisées comme référence pour l'étude de catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$. Certaines RTP-H_2 n'ont pas pu être réalisé à cause d'un problème d'appareillage.

2.2.1. Pt/Al_2O_3

Les profils RTP-H_2 des catalyseurs à base de platine sont donnés dans la Figure 48. Il existe deux formes possibles d'oxydes de platine sur ce support : PtO (H_2/Pt = 1) et PtO_2 (H_2/Pt = 2) [2].

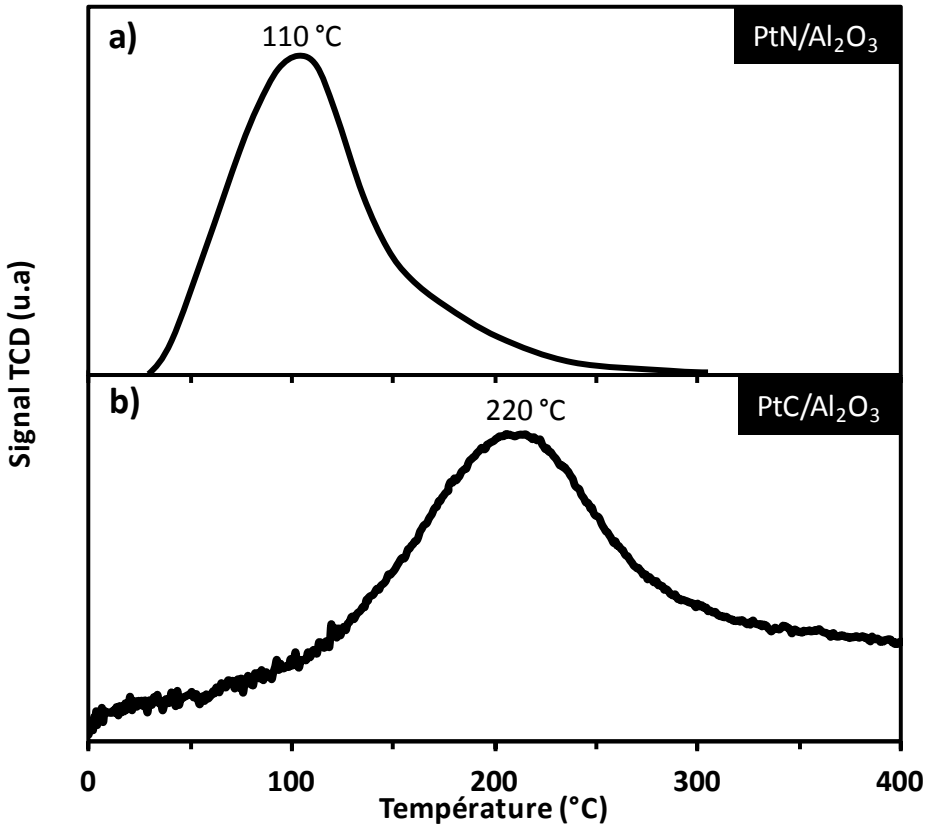


Figure 48 : Profil RTP-H_2 des catalyseurs monométalliques a) PtN/Al_2O_3 et b) PtC/Al_2O_3

Pour le catalyseur PtN/Al_2O_3, la température du maximum du pic de réduction est de 110 °C. Le précurseur $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ se décompose facilement par calcination sous air lors de la préparation. Lors de la calcination qui précède la RTP, l'oxyde formé attendu est PtO_2. Dans la littérature, l'oxyde de platine PtO_2 se réduit aux alentours de 100 °C [2], c'est-à-dire la température observée. Le platine est donc sous forme Pt^0 à l'issue du traitement réducteur. La valeur H_2/M pour le catalyseur PtN/Al_2O_3 est égale à 2, ce qui correspond bien à la réduction de PtO_2.

Dans le cas du catalyseur PtC/Al_2O_3, la température du maximum du pic de réduction est située à 220 °C. Rappelons que ce catalyseur a été activé par calcination à 300 °C suivie d'une réduction à 300 °C. Or, la température de calcination ne permet pas l'élimination complète

des chlorures d'après la littérature [2] et le profil ATD-ATG (cf. annexe). Lors de l'étape d'oxydation, les espèces PtO_xCl_y, plus difficiles à réduire, sont formées. Elles se décomposent lors de la réduction à plus haute température, entre 150 et 400 °C d'après [2]. Dans notre cas, la consommation d'hydrogène correspond à un rapport H_2/M égal à 1,5. D'après Hwang *et al* [2], l'équation de réduction des espèces PtOxCly s'écrit :

$$PtO_xCl_y + \left(x + \frac{1}{2}y\right)H_2 \rightarrow Pt + H_2O + HCl$$

D'après la température observée en RTP et le rapport H_2/M obtenu, on peut conclure que le platine est sous la forme PtOCl.

2.2.2. Rh/Al_2O_3

Les profils RTP-H_2 sont donnés dans la Figure 49. Il existe quatre formes d'oxydes de rhodium possibles sur ce support : Rh_2O (H_2/Rh = 0,5), RhO (H_2/Rh = 1,0), Rh_2O_3 (H_2/Rh = 1,5) et RhO_2 (H_2/Rh = 2) [3].

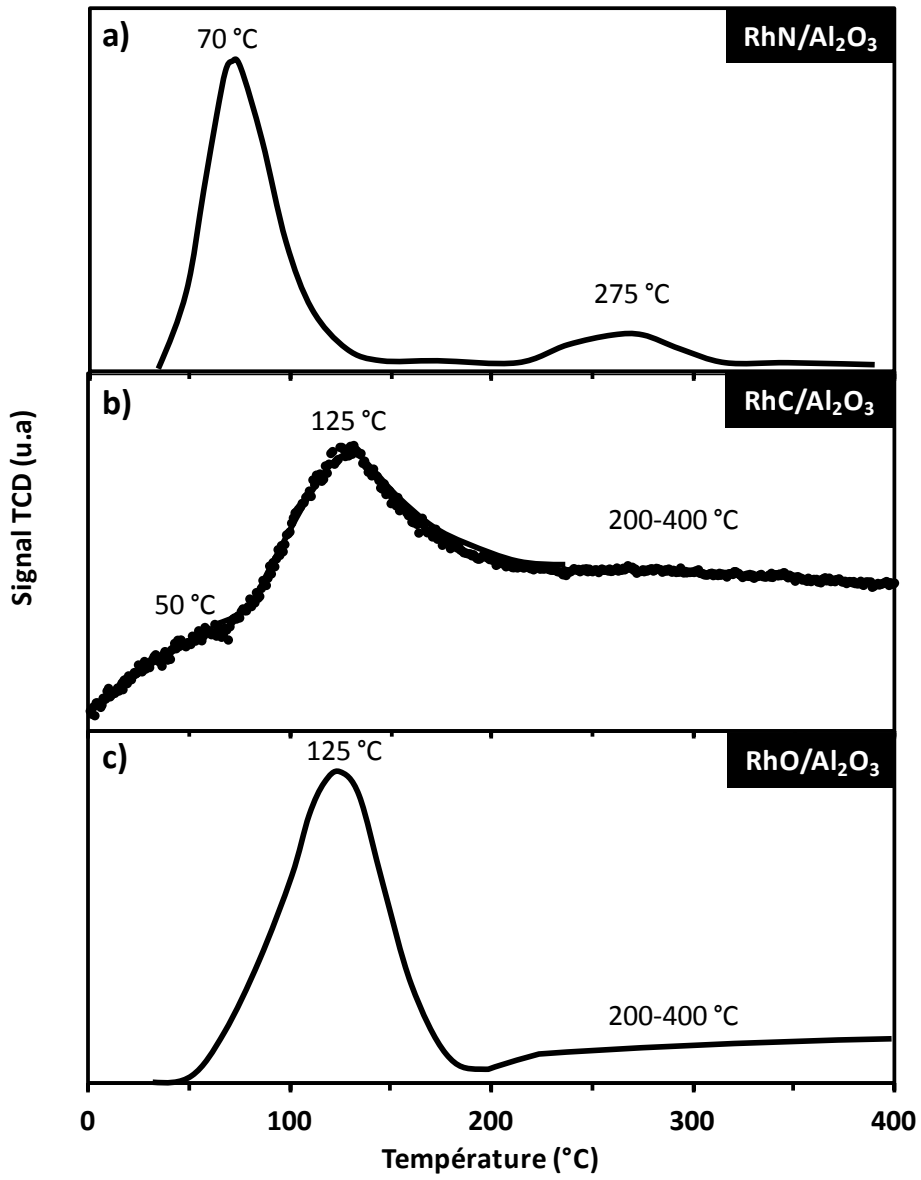


Figure 49 : Profil RTP-H_2 des catalyseurs monométalliques a) RhN/Al_2O_3, b) RhC/Al_2O_3 et c) RhO/Al_2O_3

Pour le catalyseur RhN/Al_2O_3, deux pics de réduction sont observés avec des températures au maximum du pic à 70 °C et 275 °C. Le premier pic est attribué à la réduction des espèces RhO_x en faible interaction avec le support d'après la littérature [3]. Le second pic à 275 °C n'est pas attribué par Hwang *et al* [3], mais des études réalisées par Burch *et al* [4] et Wong *et al* [5] ont mis en évidence la présence d'un pic de réduction après 200 °C pouvant s'étendre jusqu'à 500 °C. Wong *et al* [5], [6] ont montré que pour des particules de rhodium de plus gros diamètre, les oxydes formés étaient plus stables car ces particules étaient fortement cristallisées. La réduction de ces oxydes se produisait donc à plus haute température. Dans notre cas, il est possible qu'une partie des particules de rhodium ait un diamètre plus élevé, ce

qui pourrait expliquer la présence de ce second pic. Le rapport total H_2/Rh est égal à 1,0 avec un rapport H_2/M = 0,8 pour le premier pic et 0,2 pour le second. Le premier pic correspond à la réduction de RhO (H_2/Rh = 1,0), avec 80 % du rhodium sous cette forme. On peut donc supposer que les espèces plus stables ont la même forme oxyde RhO car 20 % du rhodium équivaut à un ratio H_2/M de 0,2.

Dans le cas des catalyseurs RhC/Al_2O_3, trois pics de réduction sont visibles : le premier à 50 °C, le second, le plus important, à 125 °C et un autre large entre 200 et 400 °C. Le premier pic est attribué à la réduction d'espèces Rh_xO_y en faible interaction avec le support [3], le second à Rh_xO_y en forte interaction avec le support [3] et le troisième pourrait correspondre à des espèces de type RhO_xCl_y car le prétraitement oxydant à 400 °C ne permet pas d'éliminer la totalité des ions chlorure d'après la littérature [3]. Le rapport H_2/Rh, dans le cas du RhC/Al_2O_3 est égal à 1,5 correspondant au second pic à 125 °C. Ce pic, prédominant correspond à la réduction de à Rh_2O_3. Pour les deux autres pics, la consommation d'hydrogène est très faible et ne permet pas de définir avec certitude les espèces réduites à ces deux températures.

Le profil RTP-H_2 du RhO/Al_2O_3, montre deux pics de réduction observés à 125 °C et entre 200 et 400 °C. La première réduction, la plus importante en ce qui concerne la consommation d'hydrogène, correspond à des espèces Rh_xO_y en forte interaction avec l'alumine d'après la littérature [3]. Le second pic de réduction, comme pour RhN/Al_2O_3 pourrait correspondre à des particules de rhodium de taille plus élevée avec une forte cristallinité [5], [6]. Pour ce catalyseur, le rapport H_2/Rh est égal à 1,5. Comme pour le RhC/Al_2O_3, le pic à 125 °C est prédominant, et correspond à l'oxyde Rh_2O_3 (H_2/Rh = 1,5). Le second pic de réduction présente une aire faible comparée à celle du pic à 125 °C, qui ne permet pas de définir la forme des espèces Rh_xO_y réduites entre 200 et 400 °C.

Des différences significatives sont observées entre le RhN/Al_2O_3 et les deux autres catalyseurs (RhC/Al_2O_3 et RhO/Al_2O_3). En effet, les particules de rhodium dans le cas du RhN/Al_2O_3 sont en majorité en plus faible interaction avec l'alumine que celles des catalyseurs RhC/Al_2O_3 et RhO/Al_2O_3 bien que la chimisorption indique une taille semblable des particules pour RhN/Al_2O_3 et RhO/Al_2O_3.

2.2.3. Récapitulatif

Le Tableau 17 récapitule les températures au maximum des pics de réduction ainsi que les consommations H_2/M pour les catalyseurs monométalliques sur alumine. Ce tableau ainsi que les profils RTP-H_2 des catalyseurs monométalliques seront utilisés pour analyser les profils RTP-H_2 des catalyseurs bimétalliques sur alumine.

Tableau 17 : Température de réduction et valeur H_2/M pour les catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3

Catalyseur	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	H_2/M
PtN/Al_2O_3	110 PtO_2			2,0
PtC/Al_2O_3	220 PtOCl			1,5
RhN/Al_2O_3	70 RhO faible interaction M/S	275 Rh_xO_y fortement cristallisé		1,0
RhC/Al_2O_3	50 Rh_xO_y faible interaction M/S	125 Rh_2O_3 forte interaction M/S	200-400 RhO_xCl_y	1,5
RhO/Al_2O_3	125 Rh_2O_3 forte interaction M/S	200-400 Rh_xO_y fortement cristallisé		1,5

2.3. Caractérisation par réaction modèle

La déshydrogénation du cyclohexane à pression atmosphérique menant à la formation de benzène est considérée dans la littérature comme une réaction insensible à la taille et à la structure des particules [7], [8]. Elle peut être utilisée en tant que réaction modèle pour quantifier la quantité de métal de surface.

Tableau 18 : Résultats de déshydrogénation du cyclohexane sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3

Catalyseurs	D (%)	a_s (mmol/h/g_{cata})	TOF (s^{-1})
PtN/Al_2O_3	54	63 ± 3	0,62 ± 0,02
PtC/Al_2O_3	80	89 ± 3	0,60 ± 0,02
PtO/Al_2O_3	46	49 ± 3	0,58 ± 0,02
RhN/Al_2O_3	40	16 ± 3	0,23 ± 0,01
RhC/Al_2O_3	27	23 ± 3	0,46 ± 0,02
RhO/Al_2O_3	50	20 ± 3	0,22 ± 0,01

Le Tableau 18 récapitule les résultats obtenus en déshydrogénation du cyclohexane et montre que la capacité déshydrogénante du platine est bien plus élevée que celle du rhodium, ce qui est concordant avec les études de Ali *et al* [9] qui ont classé les métaux selon leur activité en déshydrogénation du cyclohexane dans l'ordre suivant : Pt > Rh > Ir > Re ≥ U.

Cette réaction est dépendante de la quantité de métal de surface et du type de métal uniquement [7]. Les fréquences de rotation obtenues pour les catalyseurs à base de platine (PtC/Al_2O_3, PtN/Al_2O_3 et PtO/Al_2O_3) sont similaires. Ceci est en total accord avec la littérature et valide les valeurs de dispersion métallique et de taille des particules obtenues en microscopie et en chimisorption H_2.

Comme pour les catalyseurs à base de platine, les fréquences de rotation entre les catalyseurs RhN/Al_2O_3 et RhO/Al_2O_3 sont similaires. Pour le RhC/Al_2O_3, l'activité est similaire à celle de RhO/Al_2O_3 mais la fréquence de rotation est très supérieure à celle des des deux autres catalyseurs à base de Rh. Ce résultat est la conséquence de l'utilisation de la dispersion obtenue par la chimisorption volumétrique pour le calcul du TOF. L'estimation de cette dispersion par chimisorption semble donc erronée d'autant plus que la microscopie avait prouvé que les particules ont un diamètre de l'ordre du nanomètre : les résultats en déshydrogénation vont dans ce sens. A partir de ces résultats, une première approximation de la dispersion du RhC/Al_2O_3 peut être réalisée par déshydrogénation du cyclohexane si l'on

considère que la fréquence de rotation est identique pour tous les catalyseurs rhodium (0,22-0,23). Avec cette hypothèse, on obtient une dispersion de l'ordre de 59 ± 3 %.

2.4. Conclusion

Pour des catalyseurs à isoteneur métallique sur l'alumine, il est possible de faire varier les tailles des particules, la réductibilité du métal et l'acidité du support grâce aux conditions opératoires de la synthèse. Dans le cas d'imprégnations classiques, le précurseur métallique, le solvant et le traitement thermique sont des points-clefs de la préparation :

Taille des particules :

Les catalyseurs de rhodium et de platine synthétisés à partir des sels chlorés sont constituésde particules de très petite taille (de l'ordre du nanomètre). Ceci peut s'expliquer par la présence de chlore lors de l'imprégnation qui s'adsorbe de manière compétitive sur le support par rapport au métal. Pour les autres précurseurs métalliques, les particules sont légèrement plus grosses et peu de différences sont obtenues sur la taille des particules métalliques.

Réductibilité métallique :

Les précurseurs utilisés ont une influence sur les oxydes métalliques formés.

Le précurseur $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ est décomposé entièrement par calcination. La réduction de l'oxyde métallique (PtO_2) se déroule à plus basse température que pour le catalyseur PtC/Al_2O_3 où la présence d'ions chlorure permet la stabilisation de l'oxyde formé (PtOCl).

Pour les catalyseurs Rh/Al_2O_3 à partir du précurseur nitré, l'interaction du rhodium avec l'alumine est moins forte que celles obtenues à partir des précurseurs chloré et organique. Dans le cas du précurseur rhodium chloré, la présence d'espèces oxychlorées est détectée comme pour le PtC/Al_2O_3.

[1] P. Samoila, F. Epron, P. Marécot, C. Especel., *Applied Catalysis A: General*, 2013, **462-463**, 207.
[2] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, **112**, 295.
[3] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, Q. Zhu, *Catalysis Today*, 1999, **51**, 93.
[4] R. Burch, P.K. Loader, N.A. Cruise, *Applied Catalysis A: General*, 1996, **147**, 375.
[5] C. Wong, R.W. McCabe, *Journal of Catalysis*, 1989, **119**, 47.
[6] C. Wong, R.W. McCabe, *Journal of Catalysis*, 1987, **107**, 535.
[7] D.W. Blakely, G.A. Somorjai, *Journal of Catalysis*, 1976, **42**, 181.
[8] I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Journal of Catalysis*, 1992, **135**, 458.
[9] L.I. Ali, A-G. A. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A.K. Aboul-Gheit, *Applied Catalysis A: General*, 1999, **177**, 99.
[10] J.I. Villegas, D. Kubička, H. Karhu, H. Österholm, N. Kumar, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **264**, 192.

Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques Pt-Rh supportés

La préparation de catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al_2O_3 par voie classique telle que l'imprégnation mais aussi par des méthodes de synthèses plus sophistiquées comme la modification contrôlée d'un catalyseur monométallique par ajout d'un second métal, la synthèse des nanoparticules en solution avant leur dépôt sur le support ou encore l'imprégnation assistée par radiolyse a été étudiée. Grâce à ces techniques, des particules de type cœur-coquille dans le cas de la modification de surface, et des particules bimétalliques de type alliage pour les synthèses des particules en solution, peuvent être en théorie obtenues. Au contraire, la coimprégnation ou les imprégnations successives ne permettent pas de contrôler les interactions M/M.

De plus, toutes ces techniques de préparation ne mènent pas aux mêmes interactions M/S. Les synthèses par coimprégnation, imprégnation successive, imprégnation assistée par radiolyse ou encore par modification de surface permettent l'obtention de fortes interactions M/S. Au contraire, dans le cas des nanoparticules formées en solution puis déposées sur le support, ces interactions M/S sont en théorie plus limitées.

Tous ces catalyseurs bimétalliques contiennent la même teneur métallique pour permettre leur comparaison : 1 % massique en platine et 0,5 % massique en rhodium, ce qui correspond à une isoteneur atomique.

Ces méthodes de synthèse ont d'abord été étudiées séparément, puis améliorées dans le but d'obtenir de petites tailles de particules et enfin comparées entre elles afin de comprendre les différences de propriétés physico-chimiques issues de chaque préparation.

Dans ce chapitre, de nombreuses caractérisations ont été réalisées sur les catalyseurs pour évaluer la taille des particules métalliques, leur composition de surface, l'interaction Pt-Rh.

Après une brève explication de la notation des catalyseurs, ce chapitre sera divisé suivant les différents types de synthèse dans l'ordre suivant: imprégnation, modification de surface, synthèse des particules métalliques en solution et enfin imprégnation assistée par radiolyse. Pour chaque partie, la caractérisation des catalyseurs est réalisée.

1. Synthèses par imprégnation

Deux types d'imprégnation ont été étudiés : l'imprégnation successive correspond à deux imprégnations métalliques se succédant, après une étape intermédiaire de réduction du premier métal ; la coimprégnation correspond à une imprégnation simultanée des deux précurseurs métalliques sur le support.

Ces synthèses mènent à un dépôt aléatoire des métaux à la surface du support et ne permettent pas de contrôler l'interaction entre le rhodium et le platine. Par contre, la taille des particules peut être contrôlée grâce aux choix des précurseurs métalliques, du solvant et des traitements thermiques.

Trois catalyseurs ont été synthétisés à partir de ces deux méthodes (Tableau 19). Les milieux de dépôt sont les mêmes que ceux utilisés pour les catalyseurs monométalliques correspondants.

Tableau 19 : Conditions opératoires et traitements thermiques utilisés lors de la préparation des catalyseurs bimétalliques par imprégnation

CI = coimprégnation et IS = imprégnation successive

Catalyseur	Précurseurs métalliques	Calcination	Réduction
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	$RhCl_3$ + H_2PtCl_6	300 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1}	300 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1}
Rh-PtN/Al_2O_3-IS	$Rh(NO_3)_3$ puis $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	300 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1} 300 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1}	300 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1} 300 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1}
Pt-RhN/Al_2O_3-IS	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ puis $Rh(NO_3)_3$	300 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1} 300 °C, 4 h, 2 °C.min^{-1}	300 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1} 300 °C, 4 h, 5 °C.min^{-1}

1.1. Taille des particules métalliques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par imprégnation

Le Tableau 20 récapitule les résultats obtenus en dispersion métallique et en taille des particules des catalyseurs étudiés.

Les pourcentages métalliques massiques sont obtenus par analyse ICP et les tailles des particules sont déduites de la chimisorption d'hydrogène. Pour un des catalyseurs, la taille a

été vérifiée par MET. Pour les calculs, les teneurs nominales sont utilisées car celles déterminées par ICP sont proches des teneurs ciblées. Le calcul du diamètre moyen par microscopie électronique en transmission est calculé par la moyenne arithmétique du diamètre.

Tableau 20 : Teneur métallique, dispersion et diamètre des particules des catalyseurs préparés par imprégnation

CI : coimprégnation ; IS : impregnation successive

Catalyseur	%M nominal		%M mesuré		D (%)	<d> (nm)	
	Pt (%)	Rh (%)	Pt (%)	Rh (%)		Chimisorption H_2	MET
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	**1,0**	**0,5**	**0,9**	**0,4**	**61 ± 3**	**1,5 ± 0,1**	**1,3**
Rh-PtN/Al_2O_3-IS	**1,0**	**0,5**	**0,8**	**0,6**	**52 ± 3**	**1,8 ± 0,1**	**na***
Pt-RhN/Al_2O_3-IS	**1,0**	**0,5**	**0,9**	**0,6**	**46 ± 7****	**2,0 ± 0,3**	**na***

*na : échantillon non analysé par MET ; **problème de détermination à partir des isothermes

Le catalyseur présentant le plus petit diamètre moyen de particules sur alumine correspond au catalyseur issu de la coimprégnation. Cela peut s'expliquer soit par la méthode de préparation soit par l'utilisation de précurseurs chlorés qui permettent l'obtention de particules métalliques de petite taille grâce à l'adsorption compétitive des ions chlorure [1]. Ce phénomène a déjà été constaté pour les catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3 et Pt/Al_2O_3. Cependant, cet effet est moins prononcé pour les catalyseurs bimétalliques.

Pour les imprégnations successives, le diamètre des particules après l'imprégnation des deux métaux dépend de l'ordre d'insertion des précurseurs métalliques. En effet, la dispersion du catalyseur Rh-PtN/Al_2O_3-IS est plus grande que celle du monométallique parent à base de rhodium (D(RhN/Al_2O_3) = 40 % contre 52 % pour Rh-PtN/Al_2O_3-IS). Au contraire pour le Pt-RhN/Al_2O_3-IS, l'ajout du rhodium sur le PtN/Al_2O_3 diminue la dispersion métallique.

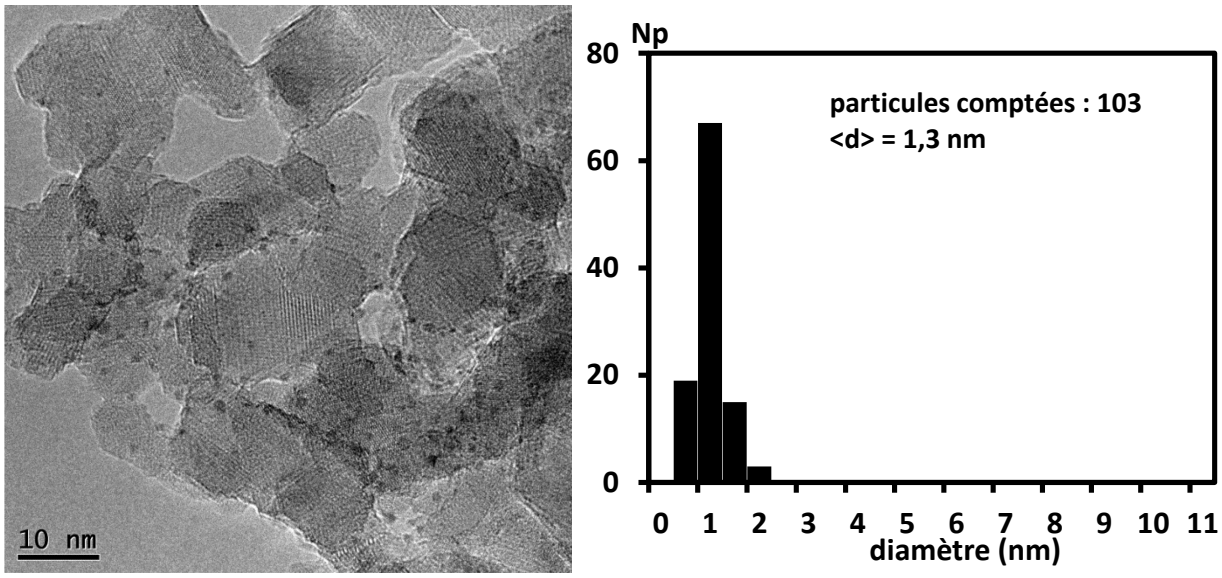


Figure 50 : Cliché MET et distribution en taille du (PtRh)C/Al_2O_3-CI

Pour l'échantillon (PtRh)C/Al_2O_3-CI, d'après le Tableau 20 et la Figure 50, le diamètre moyen calculé à partir de la microscopie électronique en transmission (1,3 nm) est similaire à celui obtenu à partir de la chimisorption (1,5 nm). De plus, d'après la microscopie, la distribution en taille des particules est étroite.

1.2. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP-H_2

La réductibilité des métaux est étudiée en montée en température après une étape d'oxydation à 400 °C. Cette analyse, dans le cas de catalyseurs bimétalliques, peut donner des informations sur les interactions entre le rhodium et le platine. Plus la force d'interaction Rh/Pt est élevée, plus les pics de réductions se rapprochent jusqu'à ne plus former qu'un seul pic de réduction dans le cas de fortes interactions. En fait, lorsque les métaux sont en interaction, le métal se réduisant en premier va catalyser la réduction du second métal qui va alors se réduire à plus basse température [2], [3], [4]. Lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les deux métaux, c'est-à-dire quand les particules sont monométalliques, les deux oxydes se réduisent séparément.

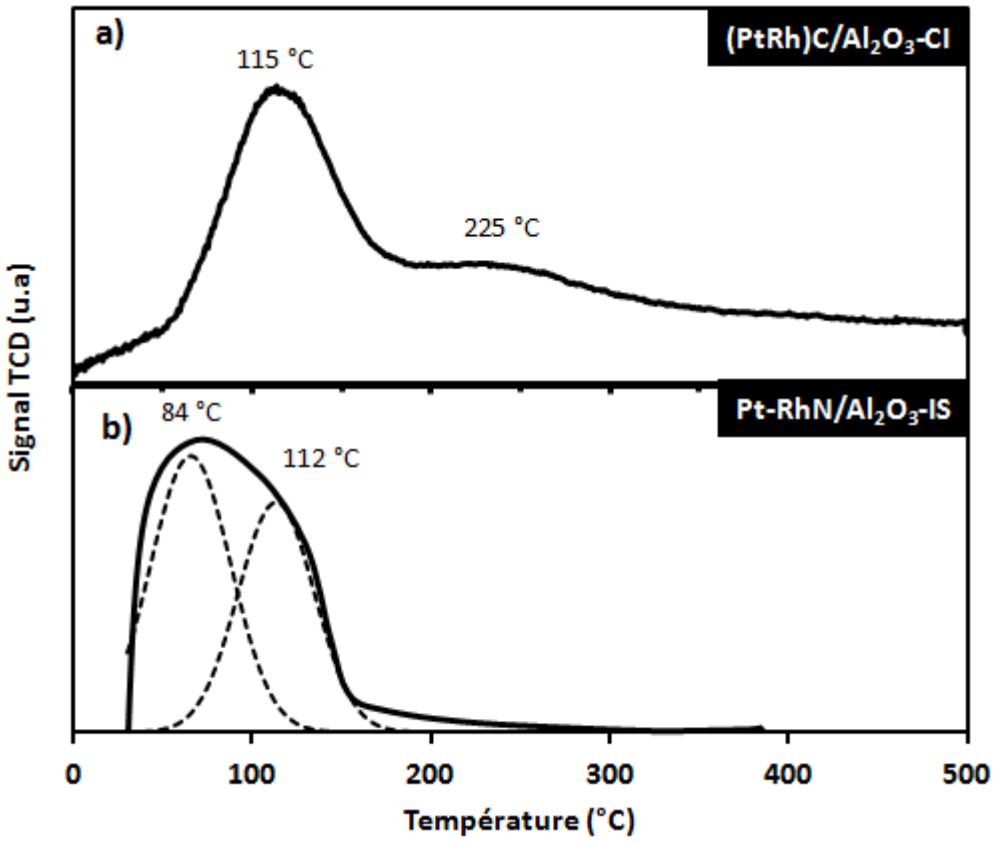


Figure 51 : Profil RTP-H_2 des catalyseurs bimétalliques a) (PtRh)C/Al_2O_3-CI, b) Pt-RhN/Al_2O_3-IS

La Figure 51 représente les profils RTP-H_2 correspondant à (PtRh)C/Al_2O_3-CI et à Pt-RhN/Al_2O_3-IS. Dans le cas du (PtRh)C/Al_2O_3-CI , deux pics de réduction sont observés, le premier à 115 °C représentant 60 % de la consommation globale d'hydrogène et le second à 225 °C correspondant aux 40 % restants. La comparaison avec les résultats RTP-H_2 des deux catalyseurs monométalliques à base de précurseurs chlorés est donnée dans le Tableau 21.

En supposant que l'état d'oxydation avant RTP du rhodium et du platine dans le catalyseur bimétallique est identique à celui des monométalliques, et si l'on considère que les particules sont toutes monométalliques, le résultat en RTP-H_2 attendu serait le suivant : le premier pic de réduction correspondrait aux espèces Rh_2O_3 et le deuxième pic de réduction à du PtOCl. La consommation de H_2 pour le premier pic à 110 °C devrait représenter 50 % de la consommation totale, comme pour le second à 225 °C. Cependant, alors que la teneur en platine et en rhodium est équimolaire, le premier pic représente 60 % de la consommation totale et le second seulement 40 %. Une partie des oxydes de platine (≈ 20 %) est donc réduite

en même temps que les oxydes de rhodium. Une partie des atomes de platine serait donc en interaction avec des atomes de rhodium et catalyserait la réduction de ces oxydes de platine.

Tableau 21: Comparaison des températures de réduction et valeur H_2/M pour le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-CI avec les monométalliques correspondants

Catalyseur	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)
PtC/Al_2O_3	**-**	**-**	**220 °C, H_2/M = 1,5 PtOCl**
RhC/Al_2O_3	**50 °C H_2/M ≈ 0 Rh_xO_y faible interaction M/S**	**125 °C, H_2/M = 1,5 Rh_2O_3 forte interaction M/S**	**200-400 °C H_2/M ≈ 0 Rh_xO_y forte cristallinité**
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	**-**	**115 °C, H_2/M = 0,90 100 % Rh +20 % Pt Rh_2O_3 + PtOCl**	**225 °C H_2/M = 0,60 80 % Pt PtOCl**

La comparaison des températures de réduction pour le catalyseur Pt-RhN/Al_2O_3-IS avec les résultats RTP-H_2 des deux catalyseurs monométalliques à base de précurseurs nitrés est donnée dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Comparaison des températures de réduction et valeur H_2/M pour le catalyseur Pt-RhN/Al_2O_3-IS avec les monométalliques correspondants

Catalyseur	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)
PtN/Al_2O_3	**-**	**110 °C, H_2/M = 2,0 PtO_2**	**-**
RhN/Al_2O_3	**70°C, H_2/M = 1,0 RhO en faible interaction M/S**	**-**	**275°C, H_2/M ≈ 0 Rh_xO_y forte cristallinité**
Pt-RhN/Al_2O_3-IS	**84 °C, H_2/M = 0,8 100 % Rh + 8 % Pt RhO + PtO**	**112 °C, H_2/M = 0,7 92 % Pt PtO_2**	**-**

Le profil RTP-H_2 du Pt-RhN/Al_2O_3-IS a été décomposé et montre deux pics de réduction (Figure 51), le premier à 84 °C et le second à 112 °C représentant respectivement 54 % et 46 % de la consommation totale. Le premier pic de réduction est attribué à la totalité du rhodium

sous forme RhO et à 8 % de platine sous la forme PtO. Le second pic, lui, est attribué à 92 % du platine total sous la forme PtO_2. Une faible proportion de rhodium et de platine est donc en interaction.

La présence d'interaction Pt-Rh a été démontrée quelle que soit la méthode de préparation (coimprégnation ou imprégnation successive). Pour le coimprégné, 20 % du platine est en contact avec du rhodium, alors que par l'imprégnation successive, seulement 8 % du platine se trouve à proximité d'atomes de rhodium. Ces techniques mènent à un dépôt aléatoire des métaux et les catalyseurs sont constitués majoritairement d'un mélange de particules monométalliques avec la présence d'une faible proportion de particules bimétalliques.

1.3. Caractérisation par réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane

La caractérisation par réaction de déshydrogénation du cyclohexane permet une estimation de la quantité de métal de surface car cette réaction est connue comme étant insensible à la structure et à la taille des particules métalliques. Seuls le nombre et la nature des atomes métalliques de surface sont importants [5], [6].

Pour les catalyseurs bimétalliques, l'activité spécifique et la vitesse de rotation (TOF) dépendent non seulement du nombre d'atomes métalliques accessibles mais aussi de la teneur de chaque métal en surface.

A partir de la valeur du TOF du catalyseur bimétallique, il est possible d'estimer la proportion de Rh et de Pt de surface si l'on considère que les interactions Pt-Rh ne modifient pas leur activité catalytique(cf. Chapitre II,et Tableau 23). Les calculs sont réalisés à partir des vitesses de rotation des catalyseurs monométalliques sur le même support.

Tableau 23 : Résultats de déshydrogénation du cyclohexane sur les catalyseurs préparés par imprégnation

Catalyseur	D (%)	a_s (mmol/h/g_{cata})	TOF (s^{-1})	Pt surface (%)	Rh surface (%)
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	61 71*	66 ± 3	0,30 ± 0,02 0,26 ± 0,02	20 ± 2 9 ± 2	80 ± 2 91 ± 2
Rh-PtN/Al_2O_3-IS	52	74 ± 3	0,39 ± 0,02	44 ± 3	56 ± 3
Pt-RhN/Al_2O_3-IS	46	68 ± 3	0,40 ± 0,02	47 ± 3	53 ± 3

*Valeur de dispersion calculée par MET (<d> = 1,3 nm)

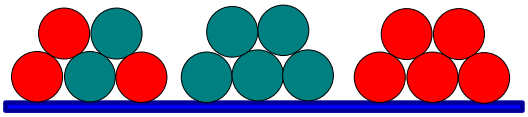
La composition de surface calculée pour la synthèse par coimprégnation (PtRh)C/Al_2O_3-CI est différente de celles obtenues pour les deux catalyseurs préparés par imprégnations successives sur le même support (Rh-PtN/Al_2O_3-IS et Pt-RhN/Al_2O_3-IS). Par ailleurs, l'ordre d'ajout des métaux des précurseurs nitrés n'a pas d'influence sur la composition de surface.

En comparant la composition de surface aux résultats de RTP-H_2 pour le Pt-RhN/Al_2O_3-IS, si les particules sont de taille homogène, il n'est pas étonnant d'obtenir un ratio proche de 50 : 50 correspondant à la proportion molaire de chaque métal dans le catalyseur car la quasi-totalité des particules sont monométalliques. Au contraire, la composition de surface obtenue pour le (PtRh)C/Al_2O_3-CI est plus difficile à mettre en relation avec le profil RTP-H_2 car peu de platine est en interaction avec le rhodium et 80 % de la surface métallique est composée de rhodium. Cela pourrait être dû à une meilleure dispersion des particules monométalliques de rhodium que celles de platine.

1.4. Conclusion sur la préparation de catalyseurs bimétalliques par imprégnation

Tous ces catalyseurs issus de l'imprégnation de précurseurs métalliques par échange ionique présentent des caractéristiques différentes. En effet, dans certains cas, l'interaction M/M est faible alors que parfois l'interaction M/M est forte. Ces interactions M/M ne sont pas maitrisées par ces synthèses, ce qui mène à un mélange de particules monométalliques et bimétalliques.

Les résultats de synthèses sont schématisés ci-après (en rouge : Rh et vert : Pt) :



2. Synthèses par modification de surface d'un catalyseur monométallique parent

La préparation de catalyseurs bimétalliques par modification de surface nécessite d'avoir au préalable un catalyseur monométallique. Les caractéristiques du catalyseur monométallique parent vont donc conditionner celles du catalyseur bimétallique.

Lors de ces synthèses, des particules de type cœur-coquille sont attendues car le second métal se dépose en théorie à la surface des particules métalliques du catalyseur parent préférentiellement sur les faces ou sur les arêtes et les coins selon la méthode de synthèse [7], [8], [9], [10], [11], [12].

2.1. Préparation des catalyseurs par recharge

La modification de surface par recharge consiste à réduire un ion métallique à la surface des particules d'un catalyseur monométallique grâce à de l'hydrogène préadsorbé sur ces particules. Le pourcentage massique souhaité est de 0,5 % de rhodium et 1,0 % de platine, ce qui équivaut à une teneur isoatomique entre les deux métaux. Il n'est donc pas possible de déposer 100 % de la quantité du second métal en une seule fois, car sinon cela nécessiterait que le métal parent soit dispersé à 100 %, ce qui n'est pas le cas. Il faut donc connaître la dispersion métallique du premier métal pour déterminer la quantité maximale du second métal pouvant être déposé sur le catalyseur lors d'une recharge afin de former une monocouche complète sur les particules. Dans certains cas, il est donc nécessaire de déposer des couches successives de métal pour atteindre la teneur souhaitée.

De plus, lors d'une étude précédente, il a été démontré que seulement une partie de la quantité de rhodium introduite sur un catalyseur de platine se déposait sur le catalyseur par réduction. Il est donc nécessaire de prendre en compte cette donnée au moment de la préparation et de surévaluer la quantité de rhodium nécessaire à la préparation. D'après cette courbe, il faut augmenter la quantité de métal à introduire d'environ 80 % pour déposer la quantité souhaitée.

Le protocole, couramment utilisé au sein de l'Institut, indique un temps de contact d'une heure entre le précurseur métallique et le catalyseur. Pour optimiser la préparation, une étude a été menée pour déterminer la vitesse de dépôt du second métal sur le premier. Dans les

conditions de synthèse, une autre voie de dépôt du second métal reposant sur le principe de l'imprégnation par échange ionique peut être envisagée, qui mène à un dépôt sur le support. Pour comparer ces deux voies possibles, une synthèse sans hydrogène préadsorbé à la surface a été menée dans les mêmes conditions.

Les deux synthèses ont été réalisées par 2 recharges successives de rhodium sur le catalyseur PtC/Al_2O_3, en prélevant régulièrement, la solution de rhodium en contact avec le catalyseur de platine. Les solutions ont ensuite été dosées par ICP. La courbe est reportée sur la Figure 52.

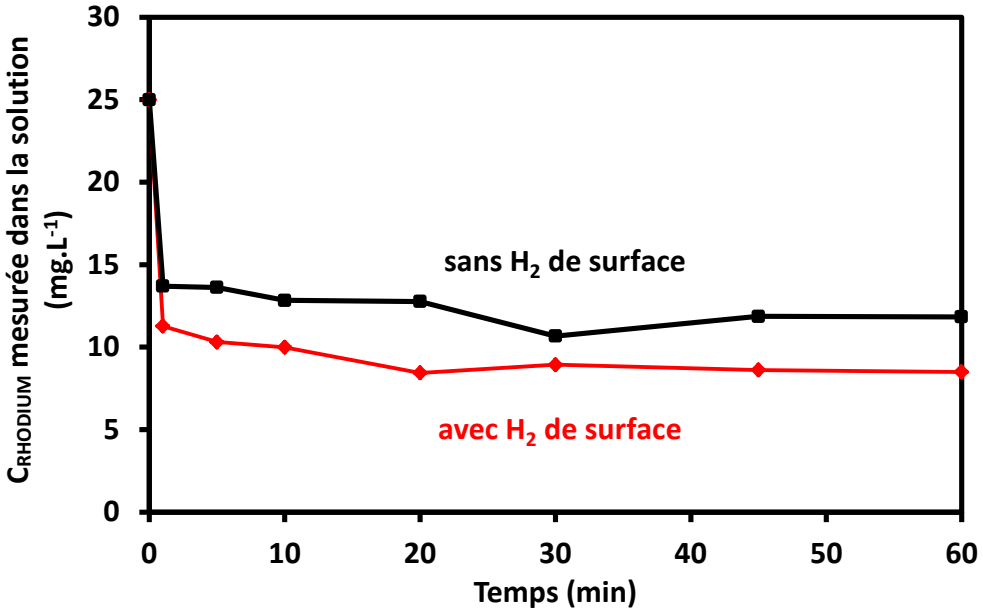


Figure 52 : Vitesse de dépôt du rhodium sur le catalyseur de PtC/Al_2O_3 lors de de la première recharge avec ou sans hydrogène préadsorbé

Le premier effet constaté est que le dépôt de rhodium est quasiment instantané que ce soit avec ou sans hydrogène préadsorbé. Cela signifie que lors de la synthèse par réduction, le dépôt de rhodium peut se faire sur le platine mais aussi sur le support. Cependant, la quantité de rhodium déposé avec l'hydrogène préadsorbé est plus importante. Ceci peut être dû à la somme des deux types de dépôt ou alors la vitesse de réduction du rhodium sur le platine est plus élevée que celle correspondant au dépôt sur le support et sera donc majoritaire. La discrimination des deux hypothèses pourra être réalisée à partir des résultats de RTP-H_2. En effet, si la totalité des oxydes métalliques se réduisent en même temps cela signifie que les métaux sont en forte interaction et par conséquent que le dépôt s'est réalisé sur les particules métalliques et non sur le support.

La consommation de rhodium est bien en accord avec les études préalablement réalisées qui montraient que la quantité de rhodium ne se déposait pas en totalité [13]. Ici, seulement 55 % du rhodium inséré est déposé sur le catalyseur monométallique au bout d'une heure dans le cas de la recharge et 38 % lors de la préparation sans hydrogène adsorbé.

D'après la Figure 52, le temps de recharge peut être largement diminué. Le protocole (cf. Chapitre II) a donc été modifié, le temps de recharge a été raccourci à 5 minutes, ce qui permet de faire dix recharges en une heure. Le protocole est résumé dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Conditions opératoires utilisées lors de la préparation des catalyseurs bimétalliques par recharge catalytique

RR = recharge revisitée

Catalyseur	Catalyseur parent	Précurseurs métalliques	Activation	Nombre de recharges
Pt-RhC/Al_2O_3-RR	**PtC/Al_2O_3**	**$RhCl_3$**	**300 °C, 1h, H_2**	**10**

2.2. Préparation des catalyseurs par greffage organométallique

Le greffage organométallique consiste à ancrer un second métal sur les particules métalliques du premier métal d'un catalyseur monométallique préparé par imprégnation. Comme dans le cas de la recharge, la quantité maximale du second métal pouvant être greffé sur le premier dépend de la dispersion de celui-ci.

Le nombre de greffages à réaliser est estimé lors de la préparation. Cette évaluation sommaire est réalisée lors de la filtration de la solution métallique. En effet, les précurseurs métalliques sont de couleur jaune alors que le solvant est incolore. Ainsi, si la solution filtrée présente encore une coloration jaune, cela signifie qu'une partie du précurseur métallique est en solution et qu'il faut donc refaire un nouveau greffage en réintroduisant la solution filtrée.

Tableau 25 : Conditions opératoires utilisées lors de la préparation des catalyseurs bimétalliques par greffage organométallique

GO = greffage organométallique

Catalyseur	Catalyseur parent	Précurseurs métalliques	Activation	Nombre de greffage
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	**PtO/Al_2O_3**	**$Rh(acac)_3$**	**200 °C, 4h, H_2**	**1**
Rh-PtO/Al_2O_3-GO	**RhO/Al_2O_3**	**$Pt(acac)_2$**	**200 °C, 4h, H_2**	**3**

Sur le catalyseur PtO/Al_2O_3, un seul greffage a été nécessaire pour greffer la totalité du rhodium alors que sur le RhO/Al_2O_3, trois greffages successifs ont été réalisés (Tableau 25). Sachant que les catalyseurs RhO/Al_2O_3 et PtO/Al_2O_3 ont une dispersion métallique similaire, il semblerait que ce ne soit pas ce paramètre qui conditionne la quantité maximale pouvant être introduite en un seul greffage. L'explication pourrait provenir de la différence de réactivité entre l'hydrogène adsorbé sur le platine et le rhodium et les précurseurs utilisés. Il semblerait que l'hydrogène adsorbé sur le platine soit plus activé que celui sur le rhodium ou que le précurseur 2,4-pentanedionate de platine (II) soit plus réactif que le 2,4-pentanedionate de rhodium (III).

2.3. Taille des particules métalliques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par modifications de surface

Trois catalyseurs ont été synthétisés par modification de surface, un par recharge du rhodium sur le PtC/Al_2O_3 et deux par greffage organométallique. Le premier catalyseur par greffage correspond à un greffage du rhodium sur le PtO/Al_2O_3 et le second à un greffage du platine sur le RhO/Al_2O_3 de façon à pouvoir étudier les différences liées à l'ordre d'ajout des métaux.

Les caractéristiques (teneurs métalliques, dispersions et diamètres des particules) sont rassemblées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Teneur métallique, dispersion et diamètre des particules des catalyseurs préparés par modification de surface

RR : recharge, GO : greffage organométallique

Catalyseur	%M nominal		%M mesuré		D (%)	<d> (nm)	
	Pt (%)	Rh (%)	Pt (%)	Rh (%)		Chimisorption H_2	MET
Pt-RhC/Al_2O_3-RR	**1,0**	**0,5**	**0,4**	**0,4**	**37 ± 3**	**2,5 ± 0,2**	**na***
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	**1,0**	**0,5**	**1,0**	**0,6**	**29 ± 3**	**3,2 ± 0,3**	**3,0**
Rh-PtO/Al_2O_3-GO	**1,0**	**0,5**	**0,7**	**0,4**	**31 ± 3**	**3,0 ± 0,3**	**na***

*na : échantillon non analysé par MET

Pour les calculs, les teneurs nominales sont utilisées pour les catalyseurs issus du greffage organométallique car les celles déterminées par ICP sont proches des teneurs ciblées. Au contraire, pour le Pt-RhC/Al_2O_3-RR, la teneur obtenue par ICP montre une forte diminution de la teneur en platine pendant la recharge catalytique comparée au monométallique parent PtC/Al_2O_3. C'est pourquoi, seulement pour ce catalyseur, les calculs sont réalisés à partir des teneurs déterminées en ICP, le ratio molaire Pt : Rh est alors de 0,5 au lieu de 1.

Dans le cas du greffage, les dispersions obtenues sont proches quel que soit le sens d'ajout des métaux. Rappelons que les catalyseurs monométalliques parents avaient des dispersions proches, de 46 % pour PtO/Al_2O_3 et 50 % pour RhO/Al_2O_3. De plus, les catalyseurs bimétalliques Pt-RhC/Al_2O_3-RR, Pt-RhO/Al_2O_3-GO et Rh-PtO/Al_2O_3-GO présentent des tailles de particules plus importantes que les catalyseurs préparés par imprégnation, car le second métal se fixe sur le premier ce qui entraine un grossissement de la taille des particules métalliques.

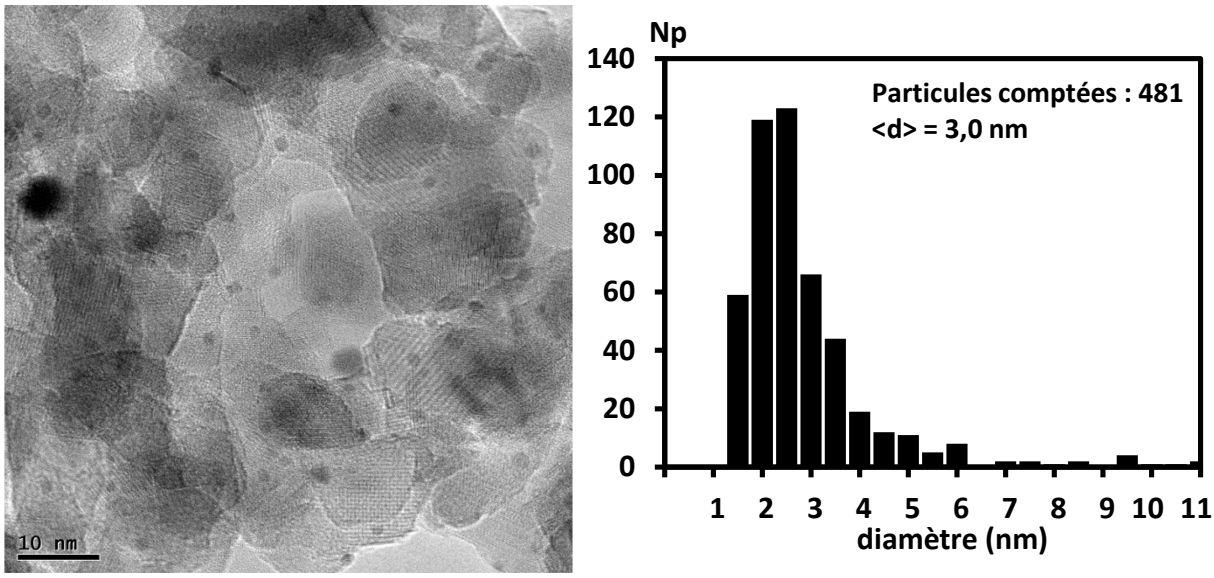


Figure 53 : Cliché MET et distribution en taille du Pt-RhO/Al_2O_3-GO

L'analyse par MET du catalyseur Pt-RhO/Al_2O_3-GO donne une taille moyenne de particules similaire à celle determinée par chimisorption d'hydrogène, de l'ordre de 3,0 nm. Cependant, la microscopie montre une large distribution en taille avec la présence de grosses particules. Cette distribution est moins étroite que celle obtenue pour le catalyseur PtO/Al_2O_3 ce qui est tout a fait normal car le rhodium est ajouté sur les particules de platine. Toutefois, un second effet peut expliquer la large distribution obtenue : le frittage des particules de platine lors de l'ajout du solvant organique. Ces deux effets peuvent être cumulatifs.

2.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP-H_2

Comme pour les catalyseurs préparés par imprégnation, certains catalyseurs préparés par modification de surface ont été caractérisés par RTP-H_2.

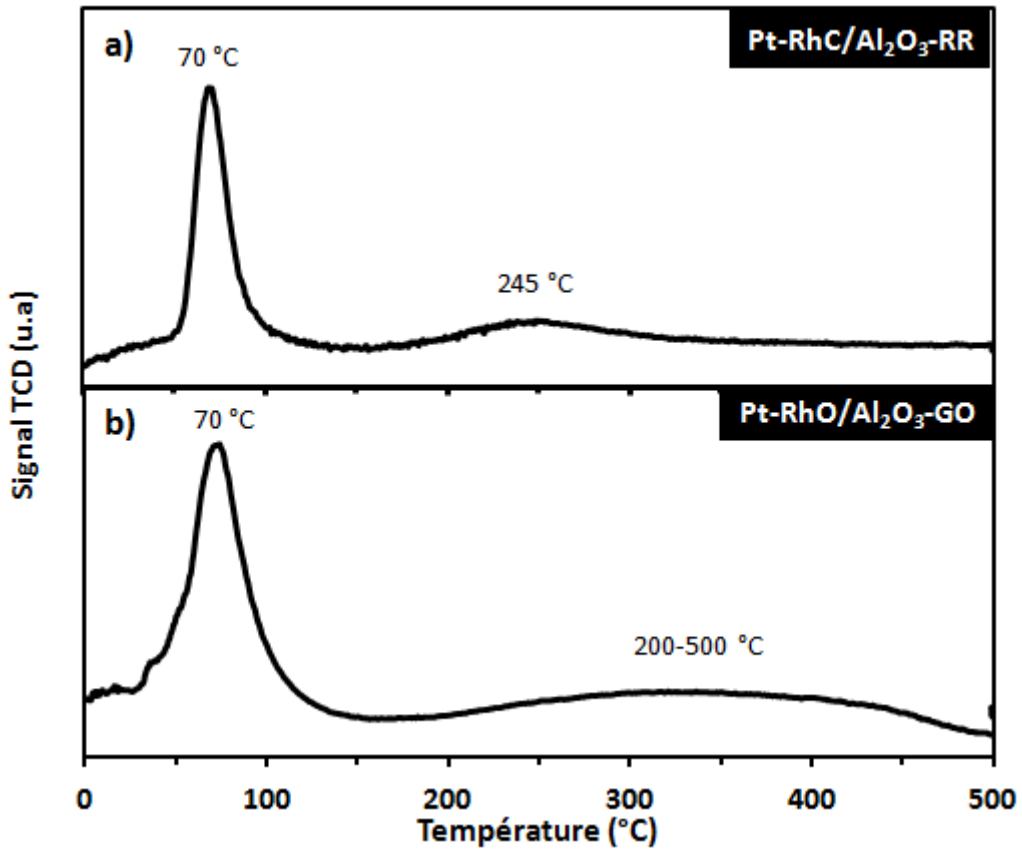


Figure 54 : Profil TPR-H_2 des catalyseurs a) Pt-RhC/Al_2O_3-RR et b) Pt-RhO/Al_2O_3-GO

Les profils TPR (Figure 54) des catalyseurs Pt-RhC/Al_2O_3-RR et Pt-RhO/Al_2O_3-GO sont similaires avec la présence de deux pics de réduction, un plus important à 70 °C (H_2/M égal respectivement à 1,5 et 1,3) pour les deux catalyseurs puis un autre, très large, avec un maximum respectivement à 245 et 325 °C (H_2/M négligeables).

Le catalyseur Pt-RhC/Al_2O_3-RR est comparé aux catalyseurs monométalliques PtC/Al_2O_3 et RhC/Al_2O_3. Si l'on considère des particules purement monométalliques, le premier pic à 70 °C correspondrait à la réduction des oxydes de rhodium en faible interaction avec le support. Or, la consommation d'hydrogène correspondant au premier pic est largement supérieure à celle nécessaire pour réduire Rh_2O_3, ce qui discrédite l'hypothèse de particules purement monométalliques, et prouve que la majorité des deux métaux est en forte interaction puisque les oxydes de platine se réduisent à 70 °C avec les oxydes de rhodium. Ces résultats sont cohérents avec de nombreuses études qui ont montré que le dépôt par recharge d'un second métal se réalisait préférentiellement sur les particules métalliques et très peu sur le support [14], [11], [15].

Dans le cas du catalyseur Pt-RhO/Al_2O_3-GO, l'absence de pic de réduction à 110 °C correspondant aux espèces PtO_2 semble indiquer que la totalité du platine est en interaction avec le rhodium. De plus, comme pour le Pt-RhC/Al_2O_3-RR, le premier pic à 70 °C est largement majoritaire, mais celui-ci n'est pas observé pour les catalyseurs monométalliques correspondants. Dans la littérature [16], et pour le catalyseur RhN/Al_2O_3, ce pic est attribué à la réduction d'espèces Rh_xO_y en faible interaction avec le support, et plus particulièrement aux espèces RhO pour le catalyseur RhN/Al_2O_3. Lors de la préparation du catalyseur Pt-RhO/Al_2O_3-GO, le rhodium est greffé sur le platine, ce qui réduit l'interaction du rhodium avec l'alumine et pourrait expliquer la présence de ce pic à 70 °C. Or, la consommation d'hydrogène correspondant au premier pic est largement supérieure à celle nécessaire pour réduire RhO voire même Rh_2O_3, ce qui semble une fois de plus indiquer que la majorité des oxydes de platine se réduisent avec les oxydes de rhodium à cette température.

Par recharge et par greffage organométallique, les deux métaux sont en grande majorité en forte interaction, ce qui signifie que le rhodium s'est déposé majoritairement sur les particules de platine et non sur le support, comme attendu selon ces deux méthodes.

2.5. Caractérisation par réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane

Les résultats de la caractérisation par réaction de déshydrogénation du cyclohexane des catalyseurs bimétalliques préparés par modification de surface sont reportés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Résultats de déshydrogénation du cyclohexane sur les catalyseurs préparés par greffage organométallique et recharge

Catalyseurs	D (%)	a_s (mmol/h/g_M)	TOF (s^{-1})	Pt surface (%)	Rh surface (%)
Pt-RhC/Al_2O_3-RR	**37**	**45 ± 3**	**0,34 ± 0,02**	**31 ± 2**	**69 ± 2**
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	**29**	**54 ± 3**	**0,51 ± 0,02**	**76 ± 4**	**24 ± 4**
Rh-PtO/Al_2O_3-GO	**31**	**67 ± 3**	**0,58 ± 0,02**	**96 ± 4**	**4 ± 4**

Pour le Pt-RhC/Al_2O_3-RR et le Pt-RhO/Al_2O_3-GO pour lesquels le rhodium est déposé sur les particules de platine, la composition de surface s'apparente à des particules de type cœur-coquille avec le rhodium en surface, où la coquille de rhodium est incomplète (≠ 100 % de rhodium en surface). Dans le cas de la recharge, 69 % de la surface métallique est composée de rhodium et la RTP-H_2 a montré que le platine et le rhodium étaient en forte interaction. Le traitement réducteur subi par le catalyseur avant la réaction pourrait entrainer un réarrangement de surface. En effet, le platine, qui a une tension de surface inférieure à celle du rhodium, pourrait venir enrichir la surface au détriment du rhodium lors du traitement réducteur [17], [18]. Pour le Pt-RhO/Al_2O_3-GO, seul 24 % de rhodium se situe en surface, ce qui pourrait aussi être expliqué par la diffusion du platine vers la surface des particules, d'autant plus importante que les particules sont plus grosses (dispersion plus faible).

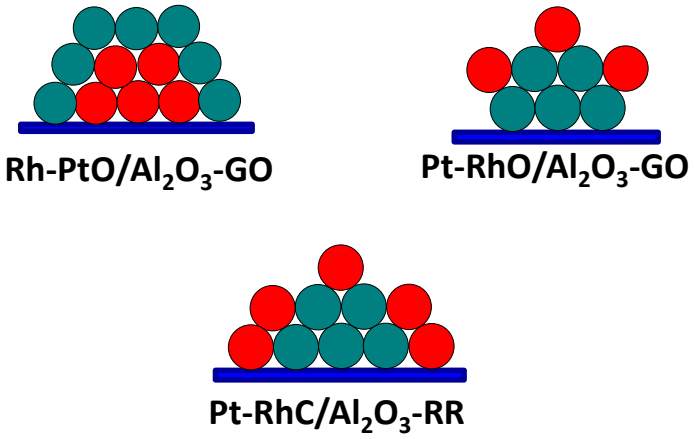
Dans le cas du Rh-PtO/Al_2O_3-GO, où le platine est déposé sur les particules de rhodium, la surface est composée de 96 % de platine, ce qui est cohérent avec la méthode de préparation.

2.6. Conclusion sur la préparation de catalyseurs bimétalliques par modification de surface

Les deux techniques de préparation (recharge et greffage organométallique) permettent de déposer sélectivement un métal sur les particules métalliques d'un catalyseur parent.

Que cela soit par recharge ou par greffage organométallique, la taille des particules augmente avec le dépôt du second métal sur le premier dans les mêmes proportions quels que soient la méthode de préparation et l'ordre d'ajout des métaux.

L'association des résultats obtenus par RTP-H_2 et par déshydrogénation du cyclohexane sont synthétisés dans le schéma suivant (en rouge : Rh et bleu : Pt) :



3. Synthèse des particules métalliques en solution puis dépôt sur le support

Lors de la synthèse des particules métalliques en solution, aucun traitement thermique n'est en théorie nécessaire pour réduire les métaux. En effet, lors de ces synthèses, la réduction des métaux est réalisée par des réducteurs contenus dans le même milieu que les précurseurs métalliques. Des différences significatives entre les précurseurs métalliques nitrés et chlorés ont été observées lors de leur réduction en milieu aqueux. En effet, pour toutes les synthèses réalisées en solution, la réduction des précurseurs nitrés en solution s'est avérée difficile, voire impossible. En revanche, pour ces mêmes synthèses, à partir des précurseurs chlorés, la réduction des métaux en milieu aqueux n'a posé aucun problème. Pour déterminer si la limitation de la réduction des précurseurs nitrés est d'ordre thermodynamique ou cinétique, une étude sur le potentiel redox des précurseurs métalliques est présentée suivie d'une étude cinétique sur la réduction de ces précurseurs par l'agent réducteur utilisé pour la synthèse.

3.1. Etude sur le potentiel redox des couples $M(X)_n^{m+}/M$ à partir de différents précurseurs métalliques

Cette partie a pour but de déterminer l'influence de la complexation sur le potentiel redox des métaux.

Le platine se trouve dans un état d'oxydation +2 dans le précurseur diamminedinitritoplatine (II) et dans un état d'oxydation +4 dans l'acide hexachloroplatinique. Dans le cas du rhodium, que cela soit pour le nitrate de rhodium ou pour le trichlorure de rhodium, l'état d'oxydation du rhodium est de +3.

3.1.1. Les complexes métalliques en solution aqueuse

Les précurseurs métalliques forment des complexes en milieu aqueux.

L'acide H_2PtCl_6, se dissocie sous la forme d'ion $PtCl_6^{2-}$. Dans la littérature le potentiel faisant intervenir cette espèce est connu :

$$PtCl_6{}^{2-}{}_{(aq)} + 4e^- \rightleftarrows Pt_{(s)} + 4Cl^- \; avec \; E° = +0{,}68 \; V/ESH \; \text{à} \; pH = 0$$

Pour le $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, sa dissolution en milieu aqueux entraine la formation du complexe $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$. Ce précurseur est dissous en solution aqueuse en présence d'ammoniaque. Il est donc probable que des ligands H_2O soient échangés avec des ligands NH_3, ce qui formerait, dans ce cas, un complexe de type $[Pt(NH_3)_{4-x}(H_2O)_x]^{2+}$ avec x variant de zéro à deux selon la concentration de la solution ammoniacale.

Le trichlorure de rhodium introduit dans une solution aqueuse entraine la formation d'un complexe $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ mais dix espèces de complexes supplémentaires, de type $[Rh(Cl)_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$, sont possibles en présence d'acide chlorhydrique. La forme du complexe dépend de la concentration d'acide chlorhydrique dans la solution [19], [20], [4].

La réduction du complexe chloré de Rh^{3+} sous forme $RhCl_6^{3-}$ se fait selon la réaction suivante :

$$RhCl_6{}^{3-}{}_{(aq)} + 3e^- \leftrightarrows Rh_{(s)} + 6Cl^- \quad avec \; E° = +0{,}5 \, V/ESH \; \text{à} \; pH = 0$$

Ce potentiel est inférieur à celui du couple Rh^{3+}/Rh (E° = +0,799 V/ESH) ce qui illustre l'effet de la complexation sur le potentiel.

Le nitrate de rhodium lui, va former un complexe hexahydraté de type $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ [19] qui par équilibres acidobasiques successifs peut former le complexe $[Rh(H_2O)_2(HO^-)_4]^-$.

L'étude de cette partie a consisté à déterminer les potentiels d'oxydoréduction des différents précurseurs utilisés, dans les conditions des différentes synthèses. L'évaluation du potentiel est effectuée dans une gamme de concentration (entre 0,0015 M et 0,0049 M) correspondant à la gamme de concentration des précurseurs métalliques utilisées lors des synthèses en solution.

3.1.2. Potentiels mesurés des couples redox dans le cas de précurseurs à base de platine

Le platine a un degré d'oxydation différent dans les deux précurseurs métalliques utilisés dans les synthèses en solution.

Potentiels mesurés du couple $[Pt(NH_3)_{4-x}(H_2O)_x]^{2+}/Pt$ pour le diamminedinitritoplatine (II) à pH donné

Le diamminedinitritoplatine (II) se trouve dans une solution ammoniacale. C'est pourquoi l'évaluation du potentiel est effectuée à pH 9 et 10.

Le potentiel du couple $[Pt(NH_3)_{4-x}(H_2O)_x]^{2+}/Pt$ dans nos conditions de synthèse est mesuré pour trois concentrations à pH = 9 et 10 (Tableau 28). Le pH est ajusté à l'aide d'une solution d'acide nitrique.

Tableau 28 : Valeur des potentiels redox mesurés du couple $[Pt(NH_3)_{4-x}(H_2O)_x]^{2+}/Pt$ à pH = 9 et pH = 10

	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 0,0015 M	**$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 0,0035 M**	**$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 0,0049 M**
pH = 9	**0,28**	**0,28**	**0,36**
pH = 10	**0,24**	**0,21**	**0,28**

A pH = 9 le potentiel mesuré est compris entre + 0,28 et + 0,36 V/ESH et à pH = 10 entre + 0,21 et + 0,28 V/ESH. Lorsque le pH augmente, les valeurs du potentiel diminuent, en accord avec le diagramme de Pourbaix [21].

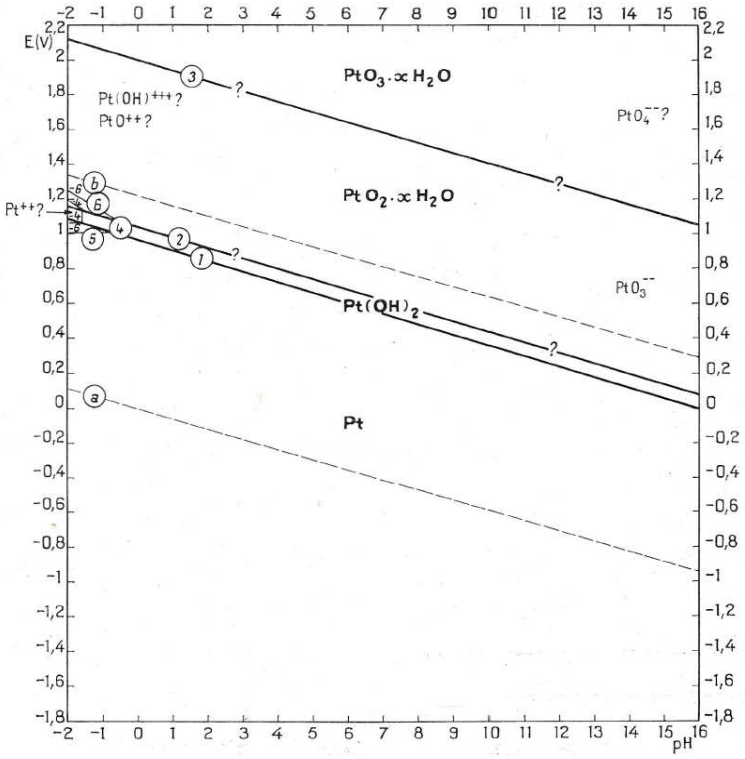


Figure 55 : Diagramme de Pourbaix du platine dans l'eau [21]

D'après le diagramme de Pourbaix du platine dans l'eau [21] (Figure 55), le potentiel rédox du couple $Pt(OH)_2/Pt^0$ à pH = 9 et pH = 10 est proche de + 0,4 V. Cette valeur est supérieure à celles mesurées pour le couple $[Pt(NH_3)_{4-x}(H_2O)_x]^{2+}/Pt$, la formation de complexe stabilisant le platine sous sa forme oxydée.

Potentiels mesurés du couple $PtCl_6^{2-}/Pt$ à pH donné

Pour l'acide hexachloroplatinique, les valeurs de potentiel ne peuvent être mesurées qu'à pH = 1 et pH = 2 pour trois concentrations différentes dans une solution de NaCl (0,5 M). Le pH de la solution est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique.

Tableau 29 : Valeur des potentiels redox mesurés du couple $PtCl_6^{2-}/Pt$ à pH = 1 et pH = 2

	H_2PtCl_6 0,0015 M	**H_2PtCl_6 0,0035 M**	**H_2PtCl_6 0,0049 M**
pH = 1	**0,66**	**0,65**	**0,69**
pH = 2	**0,64**	**0,63**	**0,68**

Le potentiel mesuré à pH = 1 est compris entre + 0,65 et + 0,69 V/ESH et entre + 0,63 et 0,68 V/ESH à pH = 2 (Tableau 29) dans la gamme de concentration choisie. Ces résultats sont cohérents avec la valeur du potentiel du couple $PtCl_6^{2-}/Pt^0$ (+ 0,68 V/ESH à pH = 0) déterminée dans la littérature. Cette valeur est très inférieure au potentiel formel du couple Pt^{4+}/Pt (de + 1,15 V/ESH) [22].

3.1.3. Potentiel du couple redox dans le cas des précurseurs à base de rhodium

Contrairement aux précurseurs métalliques à base de platine, le rhodium a le même degré d'oxydation dans le nitrate de rhodium et le chlorure de rhodium.

Potentiels standards du couple $[Rh(H_2O)_2(HO^-)_4]^-/Rh$ pour le précurseur $Rh(NO_3)_3$ à pH donné

Le nitrate de rhodium est en solution dans l'acide nitrique. Les valeurs de potentiel sont donc évaluées pour des pH = 1 et pH = 2 dans une solution de 0,5 M de $NaNO_3$. Le pH de la solution est ajusté à l'aide d'une solution d'acide nitrique.

Tableau 30 : Valeur des potentiels redox mesurés du couple $[Rh(H_2O)_2(HO^-)_4]^-/Rh$ à pH = 1 et pH = 2

	$Rh(NO_3)_3$ 0.0015 M	**$Rh(NO_3)_3$ 0,0035 M**	**$Rh(NO_3)_3$ 0,0049 M**
pH = 1	**0,55**	**0,53**	**0,61**
pH = 2	**0,53**	**0,51**	**0,56**

A pH = 1, le potentiel redox standard est estimé entre + 0 53 et + 0,61 V/ESH dans la gamme de concentration étudiée et entre + 0,51 et + 0,56 V/ESH à pH = 2 (Tableau 30). La valeur du potentiel redox du couple Rh^{3+}/Rh est de + 0,799 V/ESH [23]. Le potentiel du couple $[Rh(H_2O)_2(HO^-)_4]^-/Rh$ est inférieur à celui du couple Rh^{3+}/Rh.

Potentiels mesurés du couple $[Rh(Cl)_n(H_2O)_{(6-n)}]^{(3-n)+}/Rh$ pour le trichlorure de rhodium à pH donné

Le chlorure de rhodium est en solution en milieu acide chlorhydrique. Les valeurs de potentiel sont donc évaluées pour des pH = 1 et pH = 2 dans une solution à 0,5 M de NaCl. Le pH de la solution est ajusté à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.

Tableau 31 : Valeur des potentiels redox mesurés du couple $[Rh(Cl)_n(H_2O)_{(6-n)}]^{(3-n)+}/Rh$ à pH = 1 et pH = 2

	$RhCl_3$ 0.0015 M	**$RhCl_3$ 0,0035 M**	**$RhCl_3$ 0,0049 M**
pH = 1	**0,61**	**0,55**	**0,53**
pH = 2	**0,60**	**0,55**	**0,49**

La valeur de potentiel mesuré à pH = 1 est comprise entre +0,53 et + 0,61 V/ESH et entre + 0,49 et + 0,60 V/ESH à pH = 2 selon la concentration du complexe (Tableau 31). Ces valeurs sont supérieures à celles de la littérature données pour le couple $RhCl_6^{3-}/Rh$ (+0,5 V/ESH à pH = 0), ce qui laisse penser qu'à pH 1 et 2, il y a moins de six ligands Cl^- par Rh^{3+}. Contrairement aux autres couples redox étudiés ici, le potentiel du couple $[Rh(Cl)_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)}/Rh$ décroît lorsque la concentration du complexe en solution augmente. L'échange de ligands Cl^- et H_2O pourrait dépendre plus fortement de la concentration du complexe que pour les autres complexes étudiés précédemment.

3.1.4. Potentiel standard des agents réducteurs choisis pour la synthèse en microémulsion et microsuspension

Trois agents réducteurs ont été choisis pour les synthèses en microsuspension et microémulsion : l'éthanol, l'acide formique et le borohydrure de sodium. Pour que la réduction des métaux soit thermodynamiquement possible, il est impératif que le potentiel redox des agents réducteurs soit inférieur à ceux des couples métalliques.

La demi-équation d'oxydation et le potentiel redox associé pour l'éthanol est :

$$CH_3CH_2OH + 5H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + 4H_3O^+ + 4e^- \quad E° = +0{,}07\ V/ESH \text{ à } pH = 0$$

A pH = 1, le potentiel formel du couple CH_3COOH/CH_2CH_2OH équivaut à 0,011 V/ESH et à -0,048 V/ESH pour un pH = 2.

Pour l'acide formique :

$$HCOOH \rightleftarrows CO_2 + 2H^+ + 2e^- \quad E° = -0{,}20\,\text{V/ESH à } pH = 0$$

Le potentiel formel du couple CO_2/HCOOH à pH = 1 est de -0,259 V/ESH et de -0,318 V/ESH à pH = 2.

Et pour le borohydrure de sodium :

$$BH_4^- + 3H_2O \rightleftarrows B(OH)_3 + 7H^+ + 8e^- \quad avec \quad E° = -0{,}481\ V/ESH$$

Dans le cas du couple $B(OH)_3/BH_4^-$, le potentiel formel à pH = 1 est -0,533 V/ESH et -0,584 V/ESH à pH = 2.

A température ambiante, la réduction du platine et du rhodium par ces trois agents réducteurs est thermodynamiquement possible car le potentiel redox le plus faible pour les précurseurs métalliques est de + 0,21 V/ESH $(Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}/Pt$).

3.1.5. Conclusion

D'après cette étude, le potentiel redox des précurseurs métalliques dépend non seulement du degré d'oxydation du métal dans le complexe mais aussi de la nature du complexe formé.

D'après les potentiels redox des agents réducteurs, la réduction de tous les précurseurs métalliques est thermodynamiquement possible.

La différence de réductibilité entre les divers précurseurs, due à la formation de complexe, provient en partie de la thermodynamique. Mais il est possible que cette différence soit due aussi à une cinétique de réduction différente selon le précurseur utilisé. Pour chaque synthèse réalisée au sein d'une microémulsion et microsuspension, une étude de la cinétique de réduction des précurseurs dans les conditions opératoires des synthèses en solution sera réalisée.

3.2. Synthèses en microémulsion

La synthèse des particules bimétalliques à l'intérieur de micelles obtenues par microémulsion s'est inspirée des travaux de Cheney *et al* [24]. Le tensioactif dans ces études est le triton X-100, couramment utilisé.

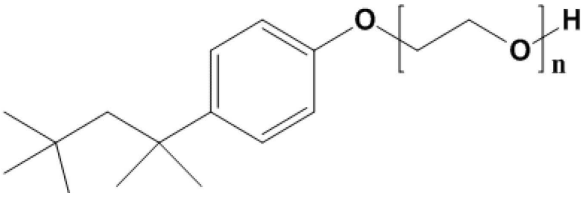


Figure 56 : triton X-100

Une première microémulsion est réalisée avec les précurseurs métalliques (nitrés ou chlorés) et une seconde avec le réducteur chimique (borohydrure de sodium). Le mélange de ces deux microémulsions entraine la coalescence des micelles et permet le contact du réducteur avec les précurseurs métalliques.

3.2.1. Etude préliminaire : réduction des précurseurs métalliques par le borohydrure de sodium en milieu aqueux

Le borohydrure de sodium est un réducteur puissant mais une partie de la quantité introduite subit une hydrolyse en milieu acide selon la réaction :

$$BH_4^- + H^+ + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 4H_2$$

Le borohydrure de sodium est donc introduit en solution en large excès pour être sûr de disposer d'une quantité suffisante pour réduire les précurseurs métalliques.

L'étude de la réduction des précurseurs métalliques a été réalisée en solution aqueuse pour vérifier que le borohydrure de sodium était capable de réduire les précurseurs nitrés et chlorés.

Certains précurseurs sont colorés lorsqu'ils sont en solution aqueuse. Le nitrate de rhodium (II) et l'acide hexachloroplatinique donnent une couleur jaune à la solution, le chlorure de rhodium (III) lui confère une couleur orange et le diamminedinitritoplatine (II) est incolore. Le début de la réduction est évalué visuellement, lors de la formation de particules noires correspondant aux formes réduites de rhodium et platine. Les caractéristiques utilisées pour comparer la réduction des quatre précurseurs au sein du même milieu sont le temps d'activation de la réduction ainsi que le temps de demi-réaction correspondant au temps pour lequel la moitié du platine ou du rhodium se trouve sous forme réduite après activation de la réduction (avec une incertitude de +/- 1 minute).

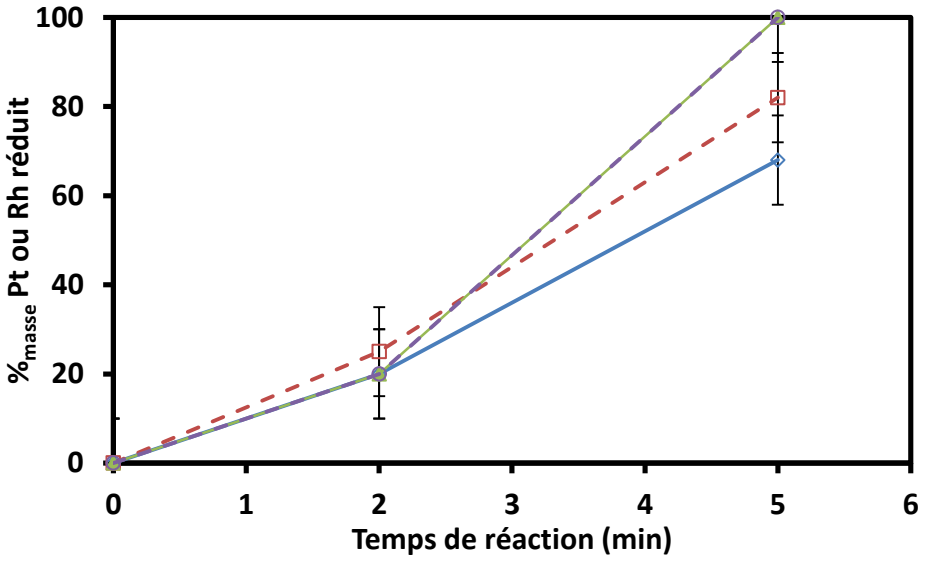


Figure 57 : Réduction par le borohydrure de sodium à T_{amb} des précurseurs métalliques (◊) H_2PtCl_6 (△) $RhCl_3$ (□) $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ (○) $Rh(NO_3)_3$

La réduction des précurseurs métalliques par le borohydrure de sodium est rapide dans tous les cas (Figure 57). Les temps d'activation et de demi-réaction sont donnés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Temps d'activation et de demi-réaction lors de la réduction du H_2PtCl_6, du $RhCl_3$, du $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ et du $Rh(NO_3)_3$ par le borohydrure de sodium

	H_2PtCl_6	$RhCl_3$	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	$Rh(NO_3)_3$
Temps d'activation (min)	**0**	**0**	**0**	**0**
$t_{1/2}$ (min)	**4**	**3**	**3**	**3**

Les temps de demi-réaction sont de l'ordre de 3 à 4 min. La nature des précurseurs métalliques n'a pas d'influence sur la réduction des métaux par le borohydrure de sodium.

3.2.2. Synthèse des catalyseurs en microémulsion

Précurseurs nitrés :

L'étude s'est d'abord portée sur la synthèse de catalyseurs bimétalliques à partir des précurseurs nitrés.

Afin de s'assurer de la réductibilité des précurseurs métalliques nitrés par le borohydrure de sodium au sein des micelles formées, un test a été réalisé dans les conditions de réaction sans support. La coalescence des micelles entraine bien la réduction des précurseurs au bout de seulement 10 minutes, ce que l'on peut observer grâce au changement de couleur de la microémulsion qui passe du jaune au noir. Au bout de 20 minutes, malgré l'agitation permanente, la grande majorité des particules métalliques réduites se décantent en raison de leur taille et de leur masse importantes, et se fixent sur le contenant.

L'ajout du support dans l'une des deux microémulsions avant leur mélange, quelles qu'elles soient, bloque la réduction des métaux lors de la coalescence de micelles. Dans ces cas-là, les micelles contenant les précurseurs métalliques sont déposées à la surface du support par la déstabilisation de celles-ci par ajout d'acétone. Le catalyseur obtenu doit être réduit thermiquement comme lors des imprégnations. La raison de la non réductibilité en solution n'a pas été élucidée. Pour obtenir la réduction des précurseurs nitrés en solution, il est nécessaire d'ajouter les deux microémulsions ensemble, puis une fois la réduction amorçée, le support peut être inséré. Le dépôt des particules se fait alors sur le support. Le catalyseur issu de l'imprégnation des micelles non réduites ayant subi une réduction thermique montre une activité en déshydrogénation du cyclohexane (a_s = 48 mmol.g.h^{-1}) supérieure à celle du catalyseur où les particules métalliques ont été réduites par le borohydrure de sodium (a_s = 16 mmol.g.h^{-1}). L'amorçage de la réduction des précurseurs métalliques en l'absence du support pourrait entrainer un grossissement des particules métalliques.

Pour comprendre l'influence de l'homogénéiseur (17500 rpm) sur la taille finale des particules, une synthèse a été réalisée avec une agitation magnétique (200-300 rpm). La microémulsion est soumise à de très hautes forces de cisaillement et de poussée sous homogénéiseur contrairement à l'agitation magnétique. L'activité en déshydrogénation du cyclohexane obtenu pour ce catalyseur préparé sous agitation magnétique (a_s = 2 mmol.g.h^{-1}) est très inférieure à celle obtenue lors de l'utilisation de l'homogénéiseur (a_s = 48 mmol.g.h^{-1}), ce qui montre une réelle influence de celui-ci sur la taille des particules finales. L'homogénéiseur permet la réduction de la taille des micelles formées et donc de la taille des particules métalliques se formant à l'intérieur.

Précurseurs chlorés :

Contrairement aux précurseurs nitrés, les précurseurs chlorés peuvent être réduits même lorsque le support est ajouté à une des microémulsions avant leur mélange. L'ajout du support avant la coalescence des microémulsions ne perturbe pas la réduction des précurseurs chlorés par le borohydrure de sodium. Ceci prouve que la nature des précurseurs métalliques a une influence sur leur réduction lorsque le support est présent avant la coalescence des micelles.

Deux catalyseurs (Tableau 33) ont été choisis pour la suite de l'étude, le premier à partir des précurseurs nitrés ayant subi un traitement thermique et le second à partir des précurseurs chlorés pour comparer l'influence des précurseurs métalliques sur les propriétés structurales des particules.

Tableau 33 : Conditions opératoires utilisées lors de la préparation des catalyseurs bimétalliques par microémulsion

ME : microémulsion

Catalyseur	Précurseurs métalliques	Solvant	Agent réducteur	Tensioactifs	Conditions opératoires
(PtRh)C/Al_2O_3-ME	**H_2PtCl_6 + $RhCl_3$**	**cyclohexane/eau**	**$NaBH_4$**	**Triton-X100 + 2-propanol**	**T_{amb}**
(PtRh)N/Al_2O_3-ME	**$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ + $Rh(NO_3)_3$**	**cyclohexane/eau**	**$NaBH_4$**	**Triton-X100 + 2-propanol**	**Reduction 300°C, H_2, 4h**

3.2.3. Synthèse de nanoparticules non supportées

Des nanoparticules de Pt-Rh ont été synthétisées en microémulsion selon le même protocole que précédemment mais sans support à partir des précurseurs chlorés pour obtenir le diffractogramme de rayons X des particules. En effet, lors de l'analyse DRX des catalyseurs supportés, seul le support est détecté, ce qui est dû à la faible teneur métallique et/ou à la petite taille des cristallites. L'objectif de cette étude est de savoir si les particules sont monométalliques, ou bimétalliques avec une forte interaction entre les métaux.

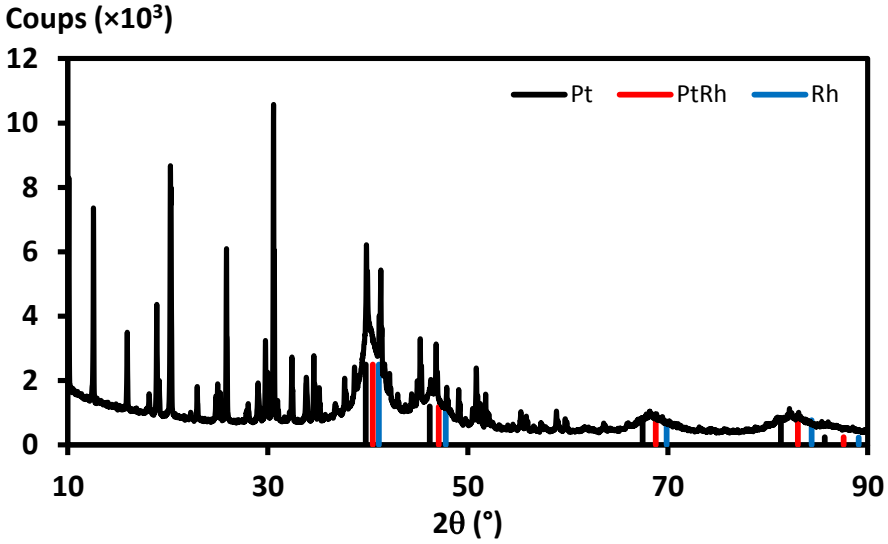


Figure 58 : Diffraction des rayons X des nanoparticules issues de la microémulsion

D'après le diffractogramme (Figure 58), des pics de diffraction sont observés et correspondent soit au platine, soit au rhodium, soit à l'alliage, mais la mauvaise définition de ces pics ne permet pas une attribution claire. De plus, des pics intenses, ne correspondant ni au rhodium ni au platine, existent entre 10 et 60 °. Cela pourrait être dû à un reste de tensioactif à la surface. Le lavage à l'acétone ne permet donc pas de supprimer la totalité du triton X à la surface des nanoparticules.

3.3. Synthèse en microsuspension avec la polyvinylpyrrolidone comme agent stérique

La préparation de catalyseurs bimétalliques par microsuspension en présence de polyvinylpyrrolidone est inspirée des travaux de Venezia *et al* [25] ainsi que de ceux de Pawelec *et al* [26]. La synthèse des particules métalliques se déroule en milieu aqueux avec de la polyvinylpyrrolidone et de l'éthanol. L'éthanol, sous reflux, permet la réduction des particules dans la solution qui se déposent ensuite sur le support. Les études menées par ces auteurs concernaient des nanoparticules d'or et de palladium.

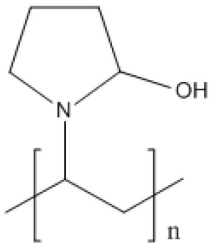


Figure 59 : Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Les premières études faites à partir de ces méthodes de synthèse ont été réalisées à partir des précurseurs nitrés. Les résultats obtenus n'ont pas été concluants car les manipulations n'ont

pas été reproductibles puisque la réduction des précurseurs en solution n'a pas toujours été observée. Au contraire, dans le cas de précurseurs chlorés, la réduction des métaux est observée systématiquement. Une étude cinétique sur la réduction des précurseurs nitrés et chlorés a été menée pour expliquer cette différence.

3.3.1. Etude préliminaire : réduction des précurseurs métalliques par l'éthanol en milieu aqueux en absence et en présence de PVP

La réduction des métaux lors des synthèses des particules métalliques en solution dépend de l'agent réducteur choisi ainsi que de l'environnement chimique dans lequel se déroule cette réduction. L'influence de la nature des précurseurs métalliques utilisés sera étudiée, dans le but de déterminer si la nature du précurseur joue un rôle sur la cinétique de réduction du platine et du rhodium dans cette synthèse.

L'étude de la cinétique de réduction des précurseurs nitrés ($Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ et $Rh(NO_3)_3$) et chlorés (H_2PtCl_6 et $RhCl_3$) est réalisée dans les conditions opératoires de cette synthèse. Dans un premier temps, la réduction se fera sans l'agent stabilisant, puis dans un second temps en présence de la PVP (Figure 58) pour étudier son effet sur la réduction des métaux.

Comme pour la réduction par le borohydrure de sodium § 3.2.1, le début de la réduction est évalué visuellement.

Réduction des métaux par l'éthanol en l'absence de PVP

Les résultats obtenus sont présentés en fonction du temps dans la Figure 60.

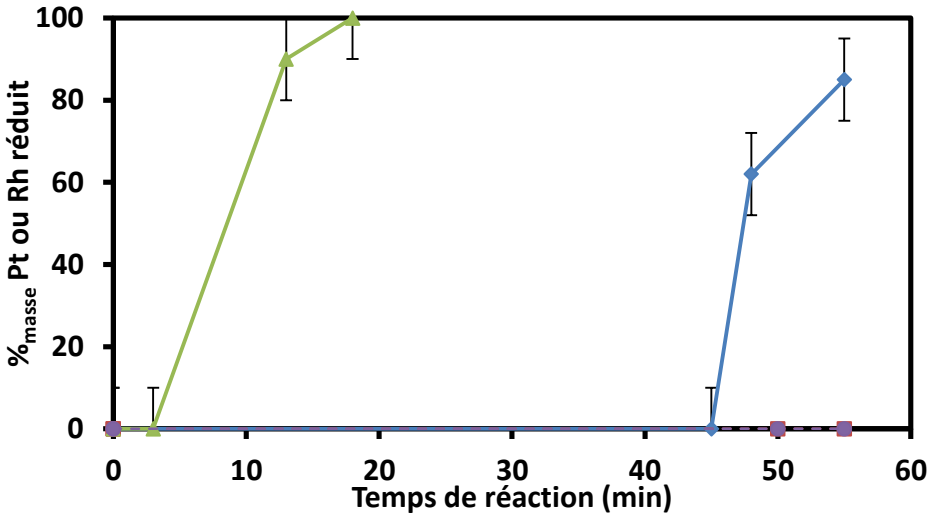


Figure 60 : Réduction par l'éthanol à 83 °C des précurseurs métalliques (♦) H_2PtCl_6 (▲) $RhCl_3$ (■) $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ (●) $Rh(NO_3)_3$

D'après la Figure 60, dans les conditions opératoires choisies, les précurseurs métalliques chlorés sont réduits par l'éthanol, à l'inverse des précurseurs nitrés bien qu'ils aient été laissés en contact avec l'éthanol pendant plus de 24 h à 83 °C. Cette expérience montre la différence de cinétique de réduction selon les précurseurs utilisés pour un même métal (ex : $RhCl_3$ et $Rh(NO_3)_3$) ou un environnement chimique similaire (ex : H_2PtCl_6 et $RhCl_3$). Le temps d'activation ainsi que le temps de demi-réaction sont différents pour H_2PtCl_6 et $RhCl_3$. Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Temps d'activation et de demi-réaction lors de la réduction du H_2PtCl_6 et du $RhCl_3$ par l'éthanol à 83 °C

	H_2PtCl_6	**$RhCl_3$**
Temps d'activation (min)	**45**	**3**
$t_{1/2}$ (min)	**3**	**5**

Le temps d'activation pour la réduction du H_2PtCl_6 est 15 fois plus élevé que pour le $RhCl_3$ mais son temps de demi-réaction est plus court. Ainsi, lors de la synthèse de particules métalliques Pt-Rh, le rhodium serait réduit en premier et pourrait donc être au cœur des particules métalliques formées alors que le platine pourrait être en surface, si l'on suppose que le rhodium ne catalyse pas la réduction du platine. Par contre, cette méthode de préparation

n'est pas adaptée aux précurseurs nitrés, ceux-ci ne se réduisant pas dans les conditions opératoires.

Réduction des métaux par l'éthanol en présence de PVP

La réduction de précurseurs métalliques par l'éthanol en présence de PVP est étudiée pour définir l'impact (positif ou négatif) du polymère sur la réduction de ces métaux.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 61.

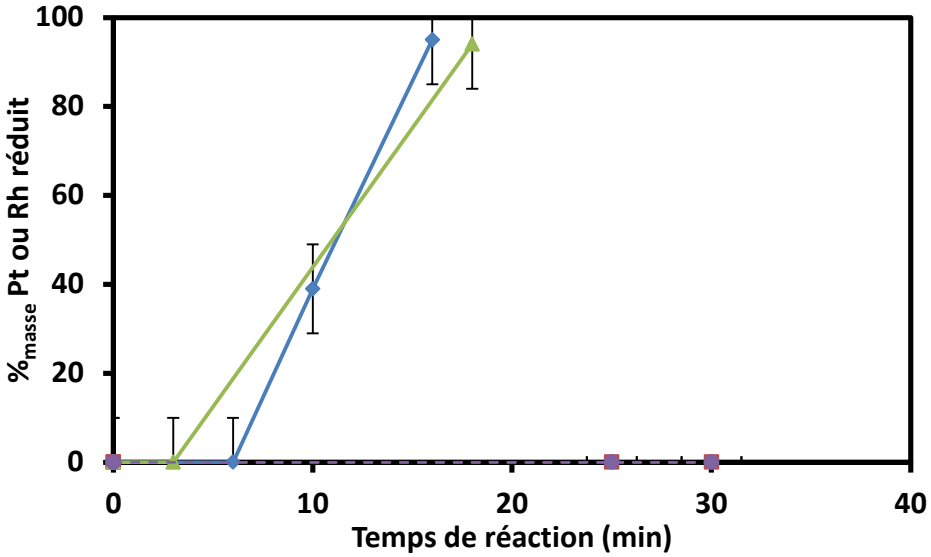


Figure 61 : Réduction par l'éthanol à 83 °C des précurseurs métalliques (♦) H_2PtCl_6 (▲) $RhCl_3$ (■) $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ (●) $Rh(NO_3)_3$ en présence de polyvinylpyrrolidone

Des modifications notables dans la réduction du précurseur H_2PtCl_6 sont identifiées. En effet, le temps d'activation est largement inférieur à celui obtenu en l'absence de polymère. Par contre, l'ajout de la PVP ne favorise pas la réduction des précurseurs nitrés. Les résultats sont résumés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Temps d'activation et de demi-réaction lors de la réduction du H_2PtCl_6 et du $RhCl_3$ par l'éthanol à 83 °C en présence de PVP

	H_2PtCl_6	$RhCl_3$
Temps d'activation (min)	**6**	**3**
$t_{1/2}$ (min)	**5**	**8**

D'après le Tableau 35, la présence de la polyvinylpyrrolidone n'a pas d'influence sur le temps d'activation de réduction sur le précurseur $RhCl_3$ mais ce temps est largement diminué pour la réduction du H_2PtCl_6 (7,5 fois inférieur au temps d'activation sans PVP). Cependant, que cela soit pour le H_2PtCl_6 ou le $RhCl_3$, le temps de demi-réaction est augmenté.

D'après une étude de Tu *et al* [27], la présence de polyvinylpyrrolidone lors de la réduction des précurseurs H_2PtCl_6 et $RhCl_3$ diminue la vitesse de réduction des métaux et plus particulièrement celle du rhodium. Ils ont expliqué ce phénomène par l'adsorption de la PVP sur les précurseurs métalliques et ont montré que cette adsorption était plus forte sur le chlorure de rhodium. Ce phénomène entraine un enrichissement de surface en rhodium lors de la synthèse de particules bimétalliques Pt-Rh. Ce dernier point n'est pas en accord avec l'étude sur la réduction des précurseurs métalliques effectuée ici. Bien que le temps de demi-réaction soit augmenté pour $RhCl_3$ en présence de PVP, la réduction du rhodium et du platine s'effectue dans le même laps de temps. La réduction du précurseur de rhodium chloré débute en premier mais sa vitesse de réduction est plus lente que celle de réduction du précurseur platine.

3.3.2. Elimination de la polyvinylpyrrolidone

Lors du dépôt des nanoparticules sur le support (NPs), la polvinylpyrrolidone (PVP) utilisée pour stabiliser ces NPs se dépose aussi sur le support. Pour éliminer ce polymère très soluble dans l'eau et dans l'éthanol, différentes méthodes de lavage à l'eau et l'éthanol ont été comparées. L'analyse thermogravimétrique a permis de suivre l'évolution de la perte de masse du PVP en fonction du type de lavage.

L'analyse thermogravimétrique (Figure 62) montre deux pertes de masse pour chaque catalyseur synthétisé par cette voie, une vers 100 °C correspondant à l'élimination des traces de solvant et une seconde entre 250 et 400 °C correspondant à la perte de la PVP. Après le lavage à l'eau par centrifugation la quantité totale de composé (solvant + PVP) à la surface du catalyseur est moins élevée (6,1 %m.) que sur le catalyseur non lavé (6,9 % m.), mais une grande quantité de carbone organique reste sur la surface. Après lavage à l'eau, le catalyseur est lavé dans l'éthanol. L'analyse thermogravimétrique de cet échantillon montre que la quantité de composé organique diminue drastiquement (2,9 % m.) après un lavage successif d'eau et d'éthanol.

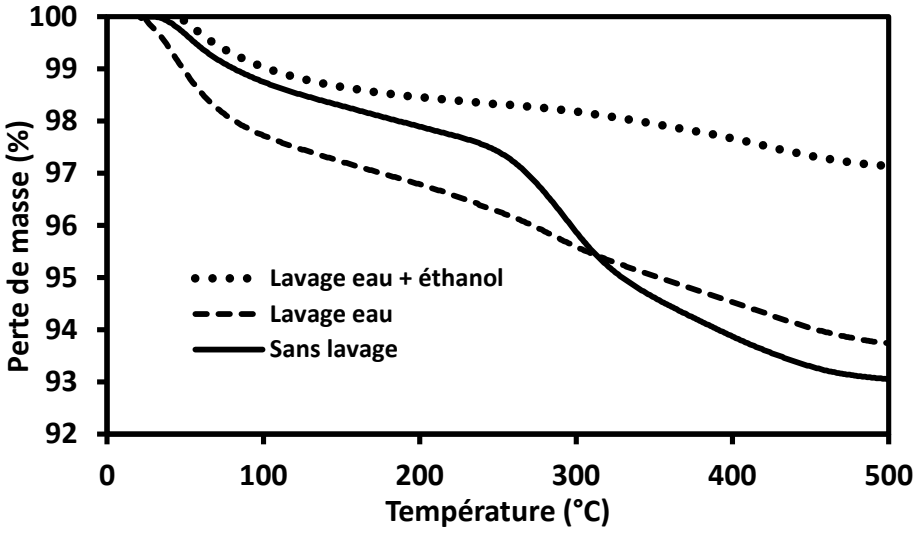


Figure 62 : Profil ATG du catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP après différents lavages

Ensuite, l'effet des modes de récupération des catalyseurs, sur Büchner ou par centrifugation, ont été comparés. Grâce à l'analyse du carbone organique total (COT) par COTmètre des eaux de lavages, la quantité de PVP éliminée a pu être estimée et l'efficacité du lavage a ainsi pu être évaluée.

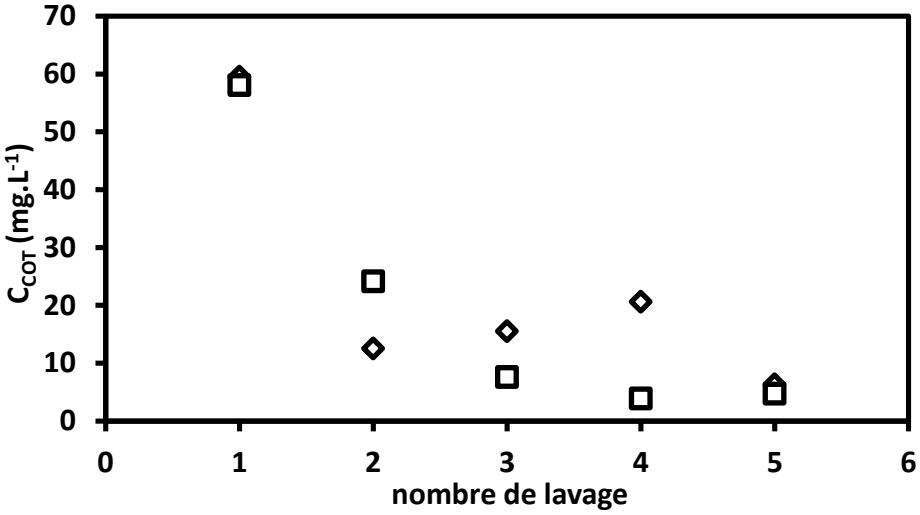


Figure 63 : Suivi du carbone organique total dans les eaux de lavages ◊ sur Büchner et □ par centrifugation

D'après la Figure 63, la quantité de carbone organique total diminue progressivement lors du lavage par centrifugation. Au contraire, sur Büchner, la diminution semble aléatoire. Au bout du quatrième lavage, la quantité de COT est stable et proche de 0 par centrifugation. Le lavage par centrifugation semblant plus performant, il a été utilisé par la suite.

3.3.3. Présence de la polyvinylpyrrolidone à la surface du catalyseur

Les spectres infrarouge des catalyseurs préparés par ce procédé sont comparés à ceux des catalyseurs préparés par imprégnation en l'absence de la polyvinylpyrrolidone. Il en résulte des bandes supplémentaires non présentes sur les catalyseurs préparés par imprégnation. Le spectre du catalyseur issu de l'imprégnation est donc soustrait au spectre du catalyseur issu de la microsuspension avec la polyvinylpyrrolidone pour isoler ces bandes. Elles correspondent au spectre de la polyvinylpyrrolidone. D'après la littérature [27], le spectre de la PVP seule présente 6 séries de bandes, une à 3500 cm^{-1} correspondant à l'élongation des molécules d'eau, des bandes entre 2910 et 2960 cm^{-1} correspondant à l'élongation des groupements CH_2 ou CH, une à 1660 cm^{-1} correspondant à l'élongation du carbonyle C=O, deux à 1460 et 1430 cm^{-1} correspondant aux déformations CH_2 et la dernière à 1290 cm^{-1} attribuée à l'élongation de C-N. Toutes ces bandes sont retrouvées dans notre spectre avec un déplacement de la bande d'élongation, de faible intensité, du C=O de 1660 cm^{-1} à 1678 cm^{-1}, ce qui montre une forte interaction entre les métaux et la PVP. La PVP s'adsorbe donc sur les particules métalliques par ses fonctions carbonyles. Une nouvelle bande apparaît vers 1600 cm^{-1} correspondant à une élongation des liaisons C=C. Cette double liaison apparaît lors de la synthèse et pourrait être due à la réduction de la liaison CH_2-CH_2 endocyclique. Les catalyseurs après réduction sous hydrogène à 300 °C contiennent toujours les bandes de PVP, dans des proportions un peu différentes, ce qui montre que la PVP, ou un dérivé un peu dégradé par le traitement thermique, reste fortement adsorbé sur les particules métalliques.

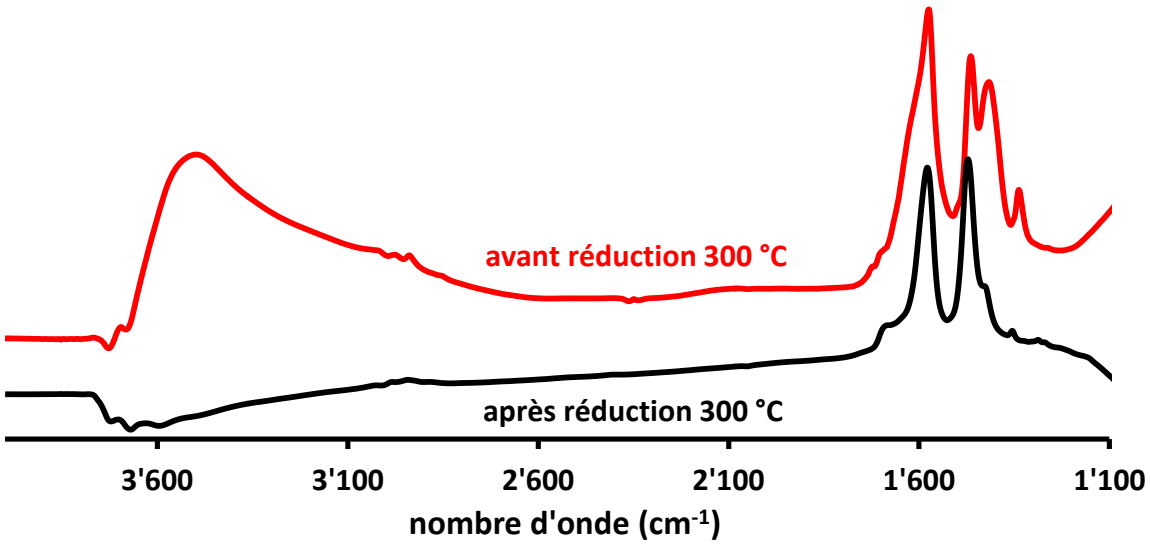


Figure 64 : Spectres des catalyseurs synthétisés par microsuspension utilisant la PVP après soustraction du support

Afin d'étudier l'effet du réducteur et de la vitesse de réduction des métaux sur la taille et la composition des particules métalliques, un catalyseur à base de précurseurs chlorés a été synthétisé en présence de polyvinylpyrrolidone comme agent stabilisant mais avec du borohydrure de sodium comme réducteur.

Les conditions opératoires sont rappelées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Conditions opératoires utilisées lors de la préparation des catalyseurs bimétalliques par microsuspension

SP et SP2 : microSuspension avec du Polyvinylpyrrolidone comme agent stabilisant

Catalyseur	Précurseurs Métalliques	Solvant	Agent réducteur	Agent stabilisant	Conditions opératoires
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	**H_2PtCl_6 + $RhCl_3$**	**eau/éthanol**	**éthanol**	**polyvinylpyrrolidone**	**Reflux 83 °C**
(PtRh)C/Al_2O_3-SP2	**H_2PtCl_6 + $RhCl_3$**	**eau/éthanol**	**$NaBH_4$**	**polyvinylpyrrolidone**	**T_{amb}**

L'effet du réducteur sur les propriétés structurales des particules métalliques sera discuté par la suite, après la caractérisation de ces catalyseurs.

3.4. Synthèse en microsuspension avec l'acide tannique comme agent stérique

Des catalyseurs ont été synthétisés par microsuspension avec de l'acide tannique comme agent stérique.

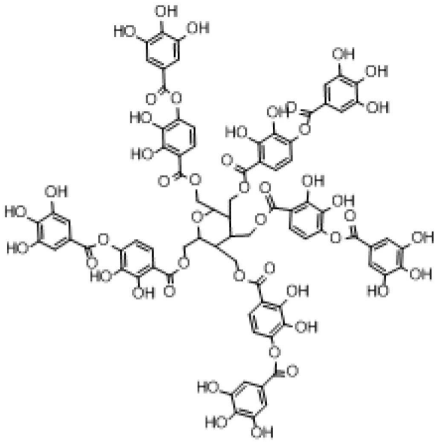


Figure 65 : acide tannique

Ces préparations se sont, dans un premier temps, inspirées des travaux de Beck *et al* [28] ainsi que de Guczi *et al* [29]. Pour cette synthèse, les études citées précédemment ont utilisé du citrate de sodium comme réducteur pour la formation de nanoparticules Au-Pd. Les premières synthèses réalisées dans ce travail ont repris exactement les mêmes conditions opératoires avec les précurseurs nitrés et chlorés de rhodium et de platine. En utilisant ce protocole, les métaux se déposent partiellement sur le catalyseur au vu des teneurs métalliques déterminées par ICP (0,3 % Pt et 0,5 % Rh) et ne sont pas sous leur

forme réduite. En effet, des tests visuels réalisés sans support et sans acide tannique ont montré qu'aucune particule métallique réduite n'était formée même après 24 heures de réaction à 65 °C.

Suite à cet échec, la synthèse a été modifiée en s'inspirant des recherches de Habrioux *et al* [30]. Lors de leur étude, le réducteur utilisé était l'acide formique qui a un potentiel d'oxydo-réduction supérieur à celui du citrate de sodium. Des tests préliminaires de cinétique de réduction des précurseurs nitrés et chlorés ont été réalisés en présence d'acide formique afin de déterminer si ces précurseurs pouvaient être réduits par cet agent réducteur et évaluer la cinétique de réduction.

3.4.1. Etude préliminaire : réduction des précurseurs métalliques par l'acide formique en milieu aqueux en absence et en présence d'acide tannique

Réduction des métaux par l'acide formique en l'absence d'acide tannique

D'après la Figure 66, l'acide formique peut réduire les quatre précurseurs métalliques à 60 °C, mais la cinétique de réduction des quatre précurseurs est différente.

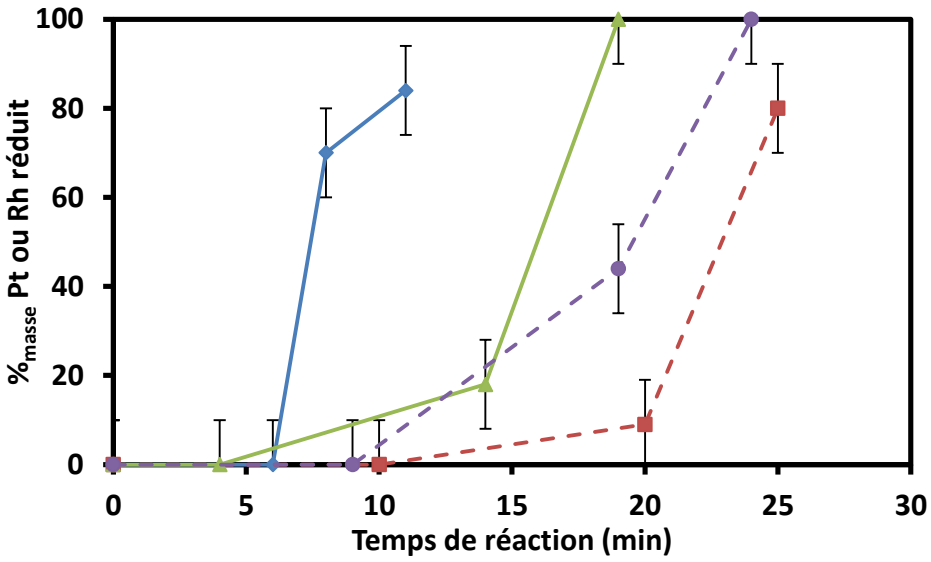


Figure 66 : Réduction par l'acide formique à 60 °C des précurseurs métalliques (♦) H_2PtCl_6 (▲) $RhCl_3$ (■) $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ (●) $Rh(NO_3)_3$

Les résultats de temps de demi-réaction et d'activation sont répertoriés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Temps d'activation et de demi-réaction lors de la réduction du H_2PtCl_6, du $RhCl_3$, du $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ et du $Rh(NO_3)_3$ par l'acide formique à 60 °C

	H_2PtCl_6	$RhCl_3$	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	$Rh(NO_3)_3$
Temps d'activation (min)	**6**	**4**	**10**	**9**
$t_{1/2}$ (min)	**2**	**12**	**13**	**11**

Il apparait que les précurseurs chlorés sont les plus facilement réduits par l'acide formique car leur temps d'activation est le plus court. Le temps de demi-réaction dans le cas du H_2PtCl_6 est très faible par rapport aux trois autres qui ont des temps de demi-réactions semblables.

En l'absence d'acide tannique, la réduction par l'acide formique à 60 °C se montre efficace. Le rhodium est à l'état d'oxydation +3 dans $RhCl_3$ et $Rh(NO_3)_3$, et le potentiel redox de ces deux précurseurs est similaire, comme il a été démontré dans le § 3.1.3 ; pourtant la réduction n'est pas équivalente. Ceci confirme que les complexes formés en solution ont une forte importance dans la cinétique de réduction.

Réduction des métaux par l'acide formique en présence d'acide tannique

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 67.

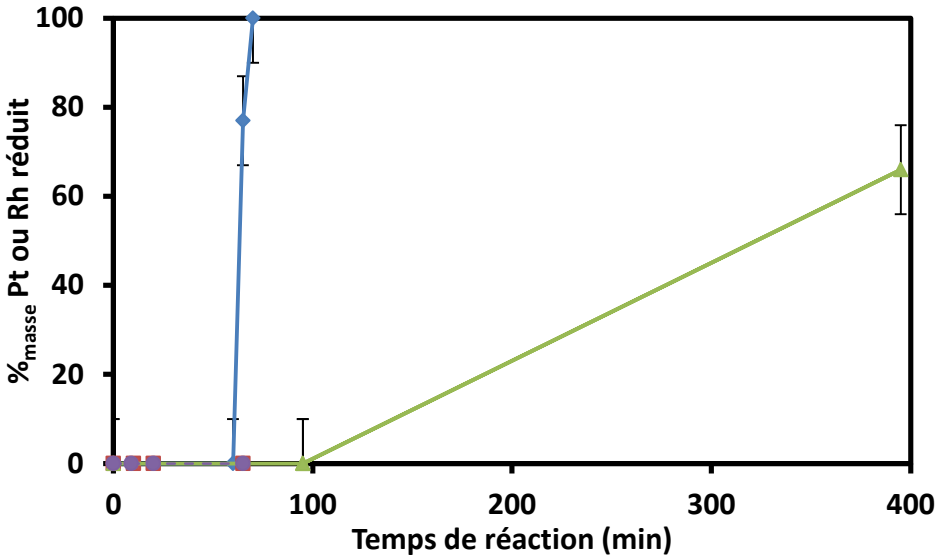


Figure 67 : Réduction par l'acide formique à 60 °C des précurseurs métalliques (♦) H_2PtCl_6 (▲) $RhCl_3$ (■) $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ (●) $Rh(NO_3)_3$ en présence d'acide tannique

La réduction des précurseurs métalliques est fortement influencée par la présence de l'acide tannique. Celui-ci joue le rôle d'inhibiteur dans la réduction des précurseurs nitrés, qui ne sont pas réduits au bout de 400 minutes de réaction. On remarque également que les temps d'activation sont fortement augmentés en présence d'acide tannique pour la réduction du chlorure de rhodium et de l'acide hexachloroplatinique par rapport à ce qui avait été observé en l'absence de cet acide. De plus, pour le chlorure de rhodium, la cinétique de réduction est très lente. Au bout de 95 minutes, des particules noires apparaissent lors de la réduction du chlorure de rhodium mais après plus de 5 heures, seulement 65 % du rhodium se retrouve sous forme réduite.

Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 38. Le temps de demi-réaction pour le chlorure de rhodium n'est pas indiqué car une seule réaction a été réalisée, la cinétique de la réaction étant trop lente.

Tableau 38 : Temps d'activation et de demi-réaction lors de la réduction du H_2PtCl_6 et du $RhCl_3$ par l'acide formique à 60 °C en présence d'acide tannique

	H_2PtCl_6	**$RhCl_3$**
Temps d'activation (min)	**60**	**95**
$t_{1/2}$ (min)	**3**	**Non estimé**

Le polymère pourrait s'être adsorbé à la surface des précurseurs empêchant alors la réduction du métal par gêne stérique ou par modification de son potentiel redox.

D'après ces expériences, il est inutile de préparer des catalyseurs Pt-Rh supportés à partir des précurseurs nitrés car sans traitement thermique sous flux réducteur, ces métaux ne se retrouveraient pas à l'état métallique. En revanche, cette synthèse peut être réalisée à partir des précurseurs chlorés. Les groupements constituants les précurseurs ainsi que l'acide tannique ont un impact important sur la cinétique de réduction des métaux.

L'élimination de l'acide tannique après dépôt sur le support est également un paramètre important pour préserver l'accessibilité métallique et éviter l'agglomération des particules. Une étude sur l'élimination par lavage de l'acide tannique sur les catalyseurs a été réalisée.

Les solvants choisis sont l'eau, l'éthanol ainsi que l'éthylène glycol car l'acide tannique est très soluble dans ces trois milieux.

3.4.2. Elimination de l'acide tannique par lavage

Les lavages à l'éthylène glycol ne sont pas concluants car l'éthylène glycol conduit à la lixiviation des particules métalliques du support. En effet, la détermination des teneurs métalliques par ICP après lavage a révélé l'absence de métaux.

Pour les lavages à l'eau, les filtrats ont été analysés au COTmètre (Figure 19).

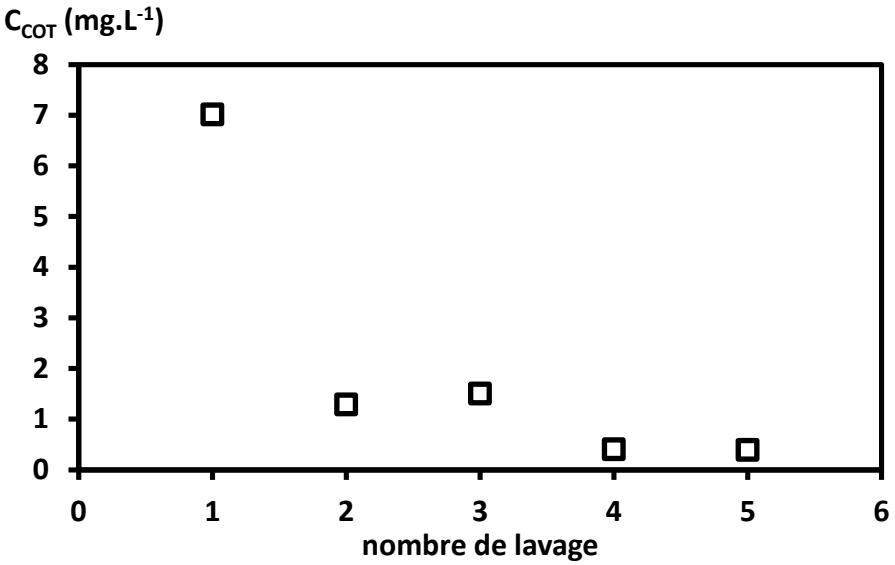


Figure 68 : Suivi de la quantité de carbone organique total dans les eaux de lavages pour la synthèse à 60 °C

La quantité de carbone organique total diminue progressivement aux cours des différents lavages à l'eau suivis d'un lavage à l'éthanol, et séparation des particules métalliques par centrifugation.

L'analyse thermogravimétrique du catalyseur après lavage à l'eau et à l'éthanol montre deux pertes de masse, la première à 75 °C correspondant à 6,9 % en masse d'échantillon et la seconde entre 250 et 400 °C correspondant à une perte de 9,5 % massique (Figure 69). Il reste donc de l'acide tannique à hauteur de 16,4 % en masse sur le catalyseur.

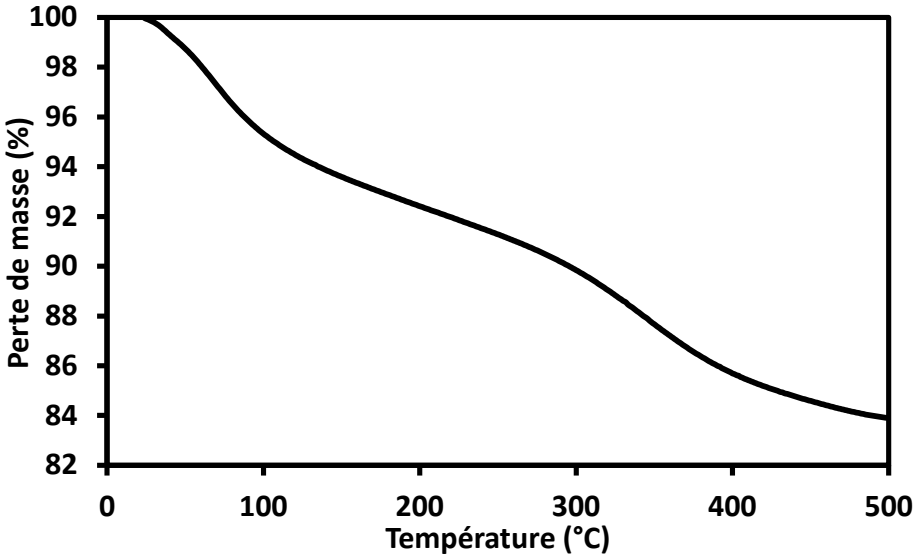


Figure 69 : Profil ATG du catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-ST après lavage à l'eau et l'éthanol

Au vu de ces résultats, une calcination à 400 °C est effectuée sur tous les catalyseurs issus de cette synthèse pour éliminer le maximum de molécules d'acide tannique de surface. La calcination entraine un léger frittage des particules métalliques. De plus, les particules métalliques sont fortement agglomérées d'après les analyses de l'échantillon par microscopie électronique en transmission avant et après calcination (Figure 70).

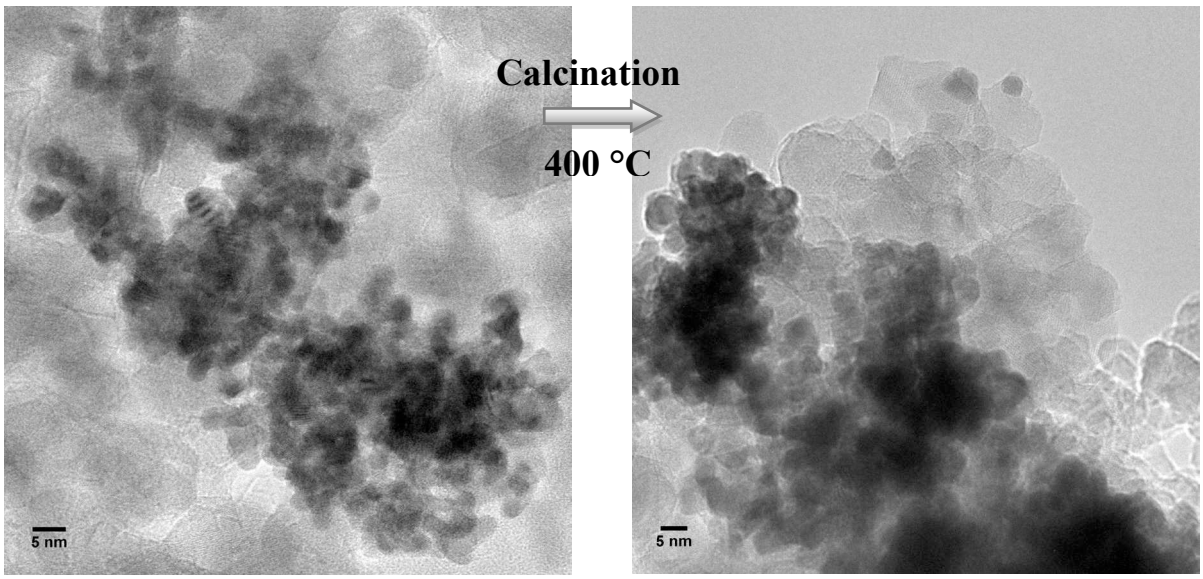


Figure 70 : Clichés MET d'un catalyseur préparé par microsuspension à partir de l'acide formique et de l'acide tannique avant et après calcination à 400 °C

Ce traitement thermique est efficace pour éliminer l'acide tannique présent en surface. En effet, bien qu'un léger frittage soit observé après calcination, l'activité du catalyseur en déshydrogénation du cyclohexane est plus élevée (a_s = 39 $mmol.h^{-1}.g^{-1}$) qu'avant la

calcination (a_s = 15 mmol.h^{-1}.g^{-1}). Ceci indique une meilleure accessibilité métallique et donc l'élimination d'une certaine quantité d'acide tannique de la surface des particules métalliques.

Par la suite, la température de réduction (60 °C vs. 90 °C) ainsi que la concentration en réducteur (rapport massique acide formique/métaux de 20 à 2) ont été étudiées.

3.4.3. Conditions opératoires

Trois synthèses ont été réalisées pour évaluer l'effet de la température de réduction et de la quantité de réducteur sur la réduction des métaux et la taille des particules. Le premier échantillon a été synthétisé avec un rapport massique acide formique/Métaux de 20 et une température de réaction de 60 °C, le second avec un rapport massique acide formique/Métaux de 20 et une température de réaction de 90 °C et le dernier avec un ratio massique acide formique/Métaux de 2 et une température de réaction de 60 °C. Pour ce dernier, l'amorçage de la réduction est plus lent et il faut 3 heures à 60 °C pour permettre la réduction des métaux car au bout des deux heures, correspondant au temps de réaction pour les deux autres synthèses, aucune réduction n'a été observée.

Lorsque la manipulation est réalisée à plus haute température, la réduction est plus rapide car avant même d'avoir atteint la température de 90 °C, l'apparition de particules noires correspondant aux particules métalliques réduites a été constatée au sein de la microsuspension. Les résultats obtenus en déshydrogénation du cyclohexane montrent que l'activité spécifique diminue et passe de 39 mmol.h^{-1}.g^{-1} à 60 °C à 27 mmol.h^{-1}.g^{-1} à 90 °C pour une même concentration en réducteur. La cause la plus probable de cette diminution d'activité serait le grossissement des particules métalliques dû à une vitesse de réduction plus rapide. Cependant un enrichissement de surface en rhodium pourrait aussi en être la cause, le rhodium étant moins actif que le platine pour cette réaction.

Quand le rapport massique entre le borohydrure de sodium passe de 20 à 2 pour une température de réaction de 60 °C, l'activité spécifique en déshydrogénation du cyclohexane passe de 39 à 9 mmol.h^{-1}.g^{-1}. Ici, cette forte diminution est due au grossissement des particules métalliques car l'enrichissement de surface en rhodium ne peut pas expliquer entièrement cette chute. Il est donc nécessaire d'avoir un fort excès de réducteur pour diminuer la taille des particules métalliques.

Tableau 39 : Résultats de déshydrogénation du cyclohexane (DHCH) pour la microsuspension à partir de l'acide tannique et l'acide formique

Température	Acide formique/métaux (massique)	a_s DHCH ($mmol.h^{-1}.g^{-1}$)
60	**20**	**39**
90	**20**	**27**
60	**2**	**9**

En conclusion, il est nécessaire d'avoir une réduction lente avec une forte quantité de borohydrure de sodium. Le catalyseur préparé dans les meilleures conditions opératoires, c'est-à-dire une réduction à 60 °C pendant deux heures avec un rapport massique $NaBH_4$/Métaux égal à 20, est sélectionné pour la suite de l'étude (Tableau 40).

Tableau 40 : Conditions opératoires utilisées lors de la préparation des catalyseurs bimétalliques par microsuspension

ST = microSuspension acide Tannique

Catalyseur	Précurseurs Métalliques	Solvant	Agent réducteur	Agent stabilisant	Conditions opératoires
(PtRh)C/Al_2O_3-ST	**H_2PtCl_6 + $RhCl_3$**	**eau**	**Acide formique**	**Acide tannique**	**Reflux 60 °C**

3.4.4. Synthèses de nanoparticules non supportées

Des nanoparticules de Pt-Rh non supportées ont été synthétisées selon le même protocole que celui du catalyseur choisi pour l'étude. Ces nanoparticules sont analysées en diffraction des rayons X pour évaluer leur composition.

Le rhodium et le platine cristallisent dans un réseau Fm-3m.

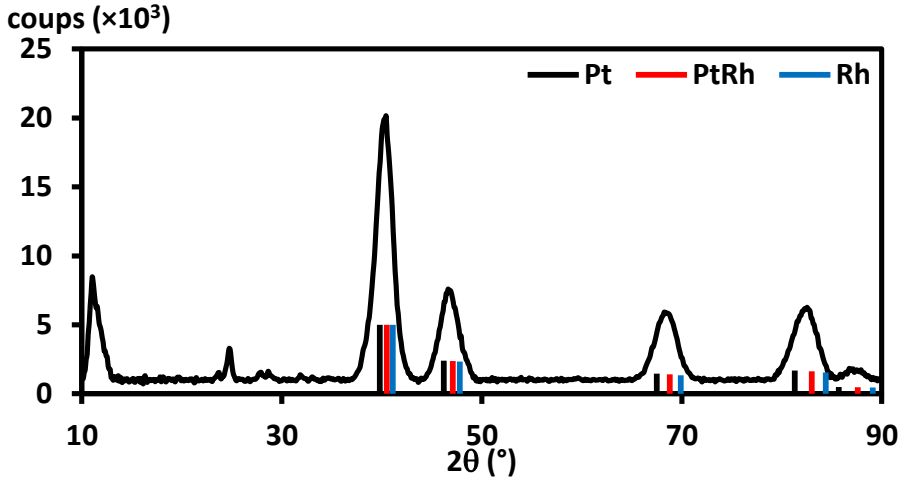


Figure 71 : Diffraction des rayons X des nanoparticules issues de la microsuspension par acide tannique

La Figure 71 montre le diffractogramme obtenu pour ces nanoparticules. Les pics de diffraction correspondent à un alliage rhodium-platine car si les particules étaient un mélange de particules monométalliques, deux pics seraient observés pour un même plan de diffraction, un attribué au platine et l'autre au rhodium. Ici un seul pic de diffraction est observé par plan cristallographique, de plus ces pics sont symétriques donc uniques.

D'après la loi de Vegard, une estimation de la composition de la solution solide Pt-Rh peut être réalisée à partir des distances réticulaires obtenues et celles recensées dans les fichiers ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) correspondant au platine et au rhodium. Pour un plan réticulaire donné, la relation de Vegard est telle que

$$d = d'_{Pt} \times \%_{at}Pt + d'_{Rh} \times \%_{at}Rh$$

Le plan utilisé pour le calcul est celui avec la plus forte intensité : le plan (002). A partir des fiches ICSD du rhodium (n° 98-005-2064) et du platine (n° 98-064-9494), les valeurs de distances interréticulaires correspondant au plan (002) sont relevées.

$d_{(002)}(Rh) = d'_{Rh} = 1{,}90200$ Å

et $d_{(002)}(Pt) = d'_{Pt} = 1{,}96150$ Å

Puis à partir de la valeur de l'angle 2θ du plan (002) du diffractogramme correspondant aux NPs Pt-Rh, il est possible de déterminer la distance interréticulaire d correspondante pour permettre le calcul de la composition de la solution solide, sachant que $\lambda = 1{,}54060$ Å. On trouve à partir de la loi de Bragg,

$2\theta_{(002)NPs}$ = 46,711 ° alors d = 1,94307 Å,

ce qui correspond à un alliage contenant 69 % de platine et de 31 % en rhodium. La teneur en platine, plus élevée, peut être expliquée par une réduction plus rapide du platine, ce qui est cohérent avec l'étude cinétique de réduction des précurseurs chlorés par l'acide formique en présence d'acide tannique. De plus, la cinétique de réduction du $RhCl_3$ par l'acide formique en présence d'acide tannique est très lente, et après 2 heures de réduction seule une faible partie du rhodium devrait être réduite. Ici, le rhodium est totalement réduit ce qui montre que le platine catalyse la réduction du rhodium. De petits cristallites de rhodium seul ou riches en rhodium, non détectés en DRX, sont probablement également présents dans cet échantillon, ce qui pourrait expliquer la différence entre la composition nominale de l'alliage (50 : 50) et celle déterminée à partir du diffractogramme (69 : 31).

3.5. Taille des particules métalliques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par microsuspension et microémulsion

Les caractéristiques des catalyseurs préparés sont résumées dans le Tableau 41.

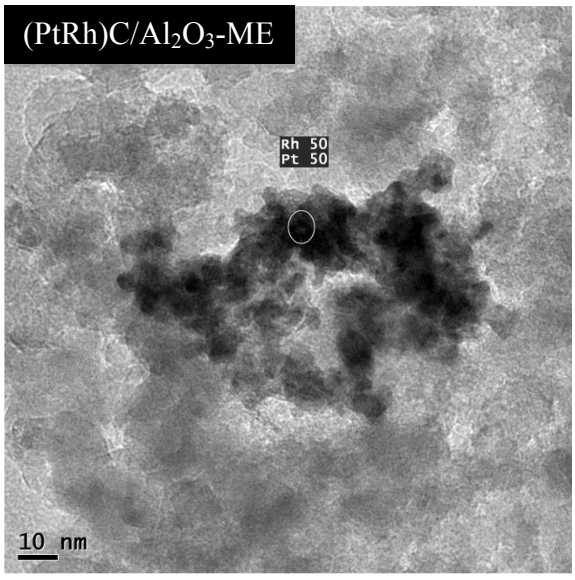
Tableau 41 : Teneur métallique, dispersion et diamètre des particules des catalyseurs issus des préparations en solution

ME : microémulsion ; SP : microsuspension à base de PVP, ST : microsuspension à base d'acide tannique

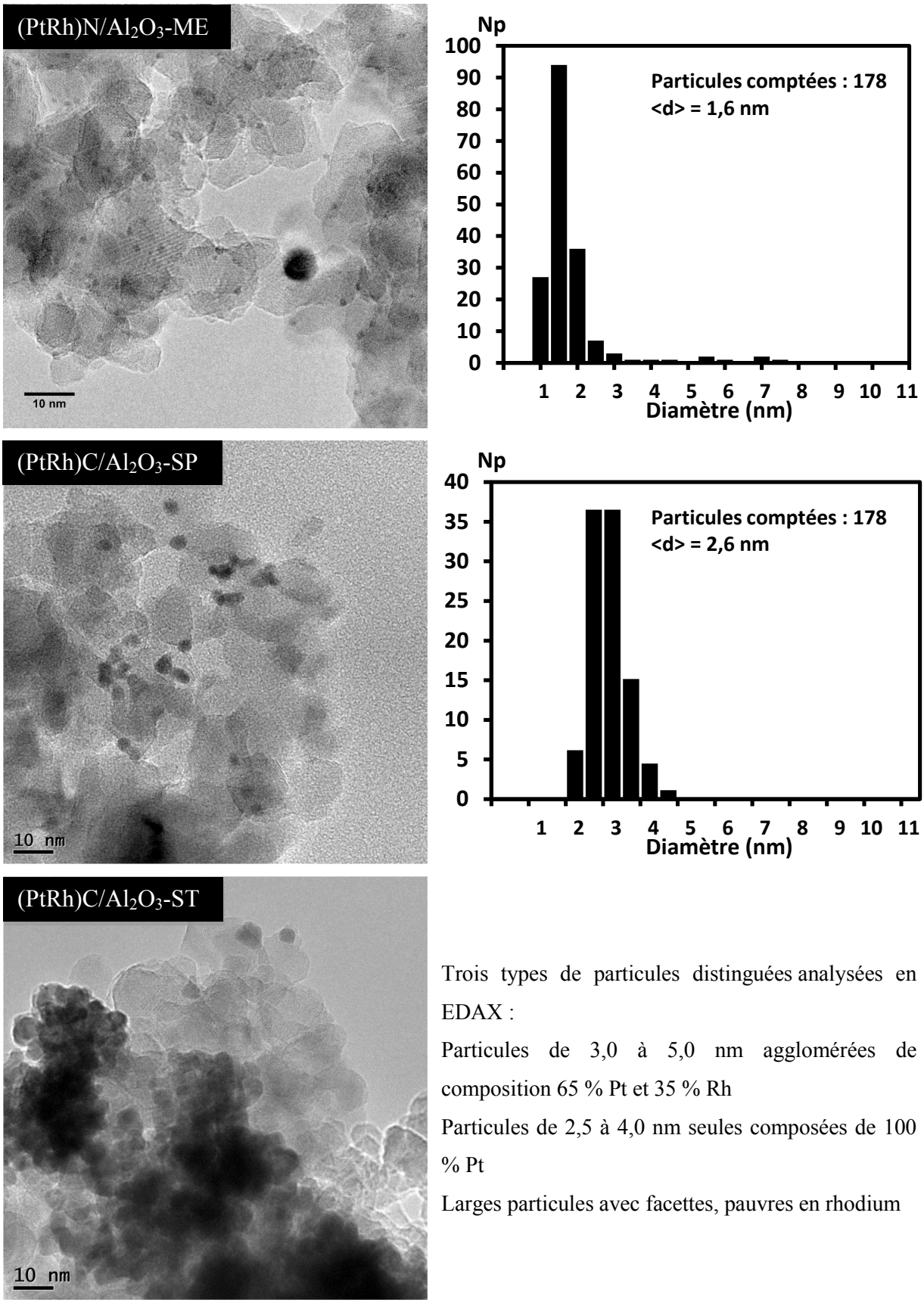
Catalyseur	%M nominal		%M mesurée		D (%)	<d> (nm)	
	Pt (%)	Rh (%)	Pt (%)	Rh (%)		Chimisorption H_2	MET
(PtRh)C/Al_2O_3-ME	1,0	0,5	0,9	0,4	0	aberrant	Agglo* 2,6
(PtRh)N/Al_2O_3-ME	1,0	0,5	1,0	0,5	24 ± 2	3,8 ± 0,4	1,6
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	1,0	0,5	1,2	0,6	2 ± 2	46 ± 23	2,6
(PtRh)C/Al_2O_3-SP2	1,0	0,5	1,1	0,5	10 ± 2	9 ± 3	na*
(PtRh)C/Al_2O_3-ST	1,0	0,5	0,9	0,4	0	aberrant	Agglo*

*Agglo : particules agglomérées **na : échantillon non analysé par MET

Pour ces catalyseurs issus de la préparation des particules en solution, les dispersions calculées par chimisorption volumétrique sont toutes proches de zéro, sauf pour la microémulsion à partir des précurseurs nitrés. Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence de polymères à la surface des particules métalliques qui empêchent ou diminuent l'accessibilité des sites métalliques à l'hydrogène. En effet, les analyses ATD-ATG des catalyseurs, les spectres infrarouges du catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP ainsi que la DRX des nanoparticules dans le cas de la microémulsion ont montré que malgré les lavages minutieux des catalyseurs, des molécules organiques restaient présentes sur les catalyseurs. Par ailleurs, les clichés de MET montrent, dans tous les cas, la présence de petites particules métalliques. Pour le (PtRh)C/Al_2O_3-SP et (PtRh)C/Al_2O_3-ME, les particules métalliques ne sont pas agglomérées contrairement aux catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-ST et (PtRh)C/Al_2O_3-ME. La chimisorption d'hydrogène réalisée à température ambiante ne reflète pas la véritable dispersion des métaux sur le support.



Particules agglomérées avec <d> ≈ 2,6 nm
L'EDX montre un ratio atomique 50/50 sur les agglomérats Pt-Rh



Trois types de particules distinguées analysées en EDAX :

Particules de 3,0 à 5,0 nm agglomérées de composition 65 % Pt et 35 % Rh

Particules de 2,5 à 4,0 nm seules composées de 100 % Pt

Larges particules avec facettes, pauvres en rhodium

Figure 72 : Cliché MET et distribution en taille du (PtRh)C/Al_2O_3-ME, du (PtRh)N/Al_2O_3-ME, du (PtRh)C/Al_2O_3-SP, et du (PtRh)C/Al_2O_3-ST
ME : microémulsion ; SP : microsuspension à base de PVP, ST : microsuspension à base d'acide tannique

D'après la Figure 72, la forme et la taille des particules métalliques sont dépendantes de la méthode de préparation utilisée.

Pour les catalyseurs issus de la microémulsion, la présence d'agglomérats de particules métalliques est observée lorsque la réduction des précurseurs chlorés se fait en solution (échantillon (PtRh)C/Al_2O_3-ME). Contrairement à cela, lorsque les métaux sont seulement déposés par microémulsion sur le support puis subissent une réduction thermique *a posteriori*, comme pour le (PtRh)N/Al_2O_3-ME, les particules ne sont pas agglomérées et de taille plus petite avec une distribution étroite malgré la présence de quelques grosses particules. Cependant, certains clichés de ce catalyseur ont montré la présence de quelques agglomérats. Ceci peut expliquer la différence de dispersion obtenue par chimisorption volumétrique (24 %) et la microscopie (58 %).

Pour la préparation par microsuspension à partir de la polyvinylpyrrolidone, les particules sont bien dispersées à la surface du catalyseur avec une distribution étroite, montrant que ce type de préparation permet l'obtention de particules de taille homogène avec un faible diamètre. La dispersion déterminée par MET est de 35 %.

L'analyse MET montre que la majorité des particules obtenues par microsuspension avec l'acide tannique sont agglomérées. Ceci peut être dû à la présence de molécules d'acide tannique qui se déposent à la surface en même temps que les métaux et peuvent se recouvrir entre elles. Les particules étant entourées de ces molécules, elles se déposent donc ensemble, de façon agglomérée à la surface du catalyseur. Ces amas de particules ont une composition moyenne de 35 % de rhodium et 65 % de platine, ce qui corrobore l'étude DRX des nanoparticules issues de cette synthèse qui montrait un alliage Pt-Rh avec une composition de 31 % de rhodium et 69 % de platine.

Bien que les dispersions calculées à partir de la chimisorption soient proches de zéro, ces catalyseurs sont caractérisés par RTP-H_2 et par réaction modèle.

3.6. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP-H_2

La réductibilité des particules métalliques est analysée par réduction en température programmée après une étape d'oxydation à 400 °C. Les profils RTP-H_2 des catalyseurs sont montrés dans la Figure 73.

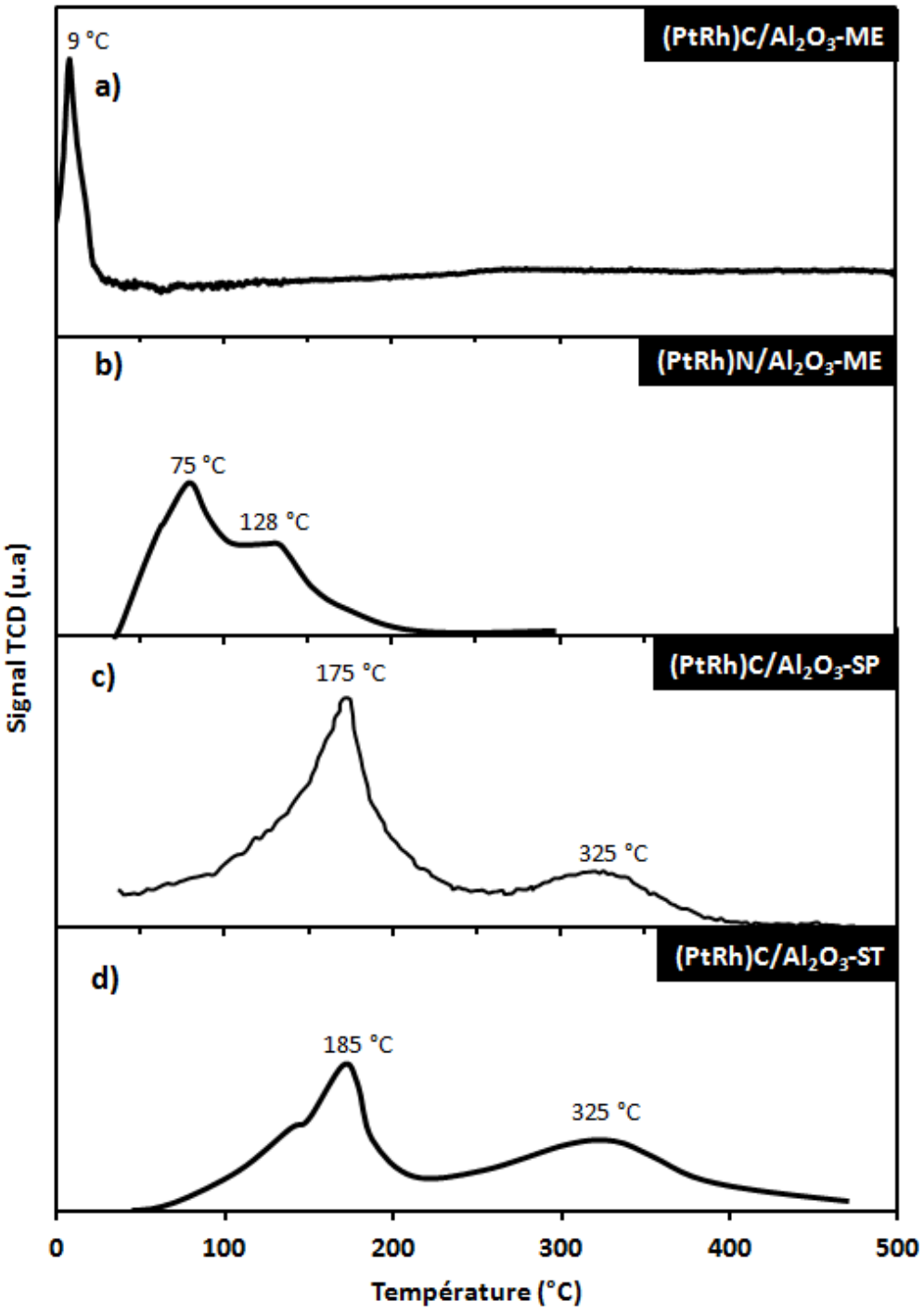


Figure 73 : Profil TPR-H_2 des catalyseurs a) (PtRh)C/Al_2O_3-ME, b) (PtRh)N/Al_2O_3-ME, c) (PtRh)C/Al_2O_3-SP et d) (PtRh)C/Al_2O_3-ST

Les deux catalyseurs issus de la microémulsion (PtRh)N/Al_2O_3-ME, (PtRh)C/Al_2O_3-ME, présentent des profils RTP-H_2 différents selon les précurseurs utilisés.

Les températures de réduction ainsi que les rapports H_2/ M des catalyseurs bimétalliques et des catalyseurs monométalliques associés sont présentés dans le Tableau 42 et le Tableau 43.

Dans un premier temps, le catalyseur (PtRh)N/Al_2O_3-ME est étudié par rapport aux catalyseurs RhN/Al_2O_3 et PtN/Al_2O_3. Deux pics de réduction sont identifiés, le premier à 75 °C et le second à 128 °C. Si l'on considère que les particules sont purement monométalliques, le premier pic peut être attribué à la réduction des oxydes de rhodium RhO et le second à la réduction de PtO_2. Cependant, la consommation d'hydrogène correspondant à ce premier pic est supérieure à celle nécessaire pour réduire tout le rhodium. Cela signifie que la réduction d'une partie des oxydes de platine est catalysée par le rhodium en interaction et se réalise à 75 °C. D'après les rapports H_2/M attribué à chaque oxyde (2 pour PtO_2 et 1 pour RhO), il est donc possible de déterminer combien d'atomes de platine sont en interaction avec le rhodium : 48 % de la quantité totale de platine introduit sur le catalyseur est en interaction avec le rhodium et se réduit à 75 °C, les 52 % restants correspondent à des particules de platine seul. Ce catalyseur présente des particules bimétalliques et des particules monométalliques de platine et probablement de Rh. La présence de particules monométalliques pourrait s'expliquer par le fait que le $Rh(NO_3)_3$ et le $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ précipitent quand ils sont mis en contact. Il est probable que certaines micelles contiennent seulement le nitrate de rhodium et d'autres uniquement le diamminedinitritoplatine.

Tableau 42 : Comparaison des températures de réduction et valeur H_2/M pour le catalyseur (PtRh)N/Al_2O_3-ME avec les monométalliques correspondants

Catalyseur	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)
PtN/Al_2O_3	-	**110 °C, H_2/M = 2,0 PtO_2**	-
RhN/Al_2O_3	**70°C, H_2/M = 1,0 RhO en faible interaction M/S**	-	**275°C, H_2/M ≈ 0 Rh_xO_y forte cristallinité**
(PtRh)N/Al_2O_3-ME	**75 °C, H_2/M = 0,75 100 % Rh + 48 % Pt RhO + PtO_2**	**128 °C, H_2/M = 0,55 52 % Pt PtO_2**	-

Tous les catalyseurs bimétalliques à base de précurseurs chlorés sont comparés aux monométalliques suivants : RhC/Al_2O_3 et PtC/Al_2O_3.

Dans le cas du catalyseur **(**PtRh)C/Al_2O_3-ME, un seul pic de réduction est observé à 9 °C, les oxydes de platine et de rhodium se réduisent en même temps donc ce catalyseur présente exclusivement des entités Pt-Rh. Cependant, cette température ne correspond pas à la réduction des catalyseurs monométalliques. On peut supposer à partir du rapport H_2/M de 1,5 qu'il s'agirait soit d'oxydes Rh_2O_3 et de PtOCl ou alors de RhO et de PtO_2. Ces oxydes seraient en faible interaction avec le support.

Les catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-SP et (PtRh)C/Al_2O_3-ST présentent un pic de réduction à respectivement 175 et 185 °C, qui se situe entre la température de réduction de Rh_2O_3 en forte interaction avec le support et PtOCl, et montre l'existence de particules bimétalliques. Un second pic de réduction à 325 °C est présent et pourrait correspondre à RhO_xCl_y et probablement à une partie de PtOCl ainsi qu'à la réduction du polymère. Ce pic ne représente respectivement que 7 % et 39 % de la consommation totale de H_2. Pour ces deux catalyseurs, le rapport total H_2/M ($\geq$ 3,6) dépasse largement les valeurs attribuées aux espèces Pt (2,0 pour PtO_2) et Rh (2,0 pour RhO_2) ayant les états d'oxydation les plus élevés dans la littérature [16], [31]. Cette consommation importante de H_2 lors de la réduction des particules métalliques peut s'expliquer par la présence de polymères adsorbés à leur surface qui seraient réduits en même temps que les espèces métalliques. La présence du polymère a déjà été prouvée pour le (PtRh)C/Al_2O_3-SP par spectroscopie infrarouge (cf. § 3.3.3) et par DRX des NPs pour les catalyseurs issus de la microémulsion.

Tableau 43 : Comparaison des températures de réduction et valeur H_2/M pour les catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-Cl avec les monométalliques correspondants

Catalyseur	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)
PtC/Al_2O_3	-	-	**220 °C, H_2/M = 1,5 PtOCl**
RhC/Al_2O_3	**50 °C $H_2/M \approx 0$ Rh_xO_y faible interaction M/S**	**125 °C, H_2/M = 1,5 Rh_2O_3 forte interaction M/S**	**200-400 °C $H_2/M \approx 0$ Rh_xO_y forte cristallinité**
(PtRh)C/Al_2O_3-ME	**9 °C, H_2/M = 1,4 100 % Rh + 100 % Pt Rh_2O_3 + PtOCl ou RhO + PtO_2**	-	-
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	-	**175 °C, H_2/M = 4,9 Rh_xO_y + PtOCl + PVP**	**325 °C, H_2/M = 0,4 RhOCl + PtOCl + PVP**
(PtRh)C/Al_2O_3-ST	-	**185 °C, H_2/M = 2,2 Rh_xO_y + PtOCl + acide tannique**	**325 °C, H_2/M = 1,4 RhOCl + PtOCl + acide tannique**

En résumé, les catalyseurs préparés par ces différentes voies, à partir des précurseurs chlorés, sont composés en majorité d'alliage platine-rhodium. Ceci est en accord avec le mode de synthèse. La réduction du polymère présent à la surface des particules métalliques est aussi observée, ce qui concorde avec les résultats d'accessibilité métallique proche de zéro par chimisorption volumétrique de ces catalyseurs (les polymères bloquant cette accessibilité).

Pour les précurseurs nitrés, les particules correspondent à un mélange de particules monométalliques et bimétalliques car les deux sels précipitent lorsqu'ils sont mis en contact.

3.7. Caractérisation par réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane

Ces différents catalyseurs sont évalués par réaction de déshydrogénation du cyclohexane. Lorsque la chimisorption volumétrique ne permet pas l'évaluation de la dispersion métallique, les résultats de la taille des particules obtenus par microscopie sont utilisés pour calculer le TOF si les particules ne sont pas agglomérées (Tableau 44).

Tableau 44 : Résultats de déshydrogénation du cyclohexane sur les catalyseurs préparés par microémulsion et par microsuspension

Catalyseurs	D (%)	a_s (mmol/h/g_{cata})	TOF (s^{-1})	Pt surface (%)	Rh surface (%)
(PtRh)C/Al_2O_3-ME	**0**	**15 ± 3**	**-**	**-**	**-**
(PtRh)N/Al_2O_3-ME	**24***	**48 ± 3**	**0,55 ± 0,02**	**87 ± 2**	**13 ± 2**
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	**35****	**38 ± 3**	**0,30 ± 0,02**	**20 ± 2**	**80 ± 2**
(PtRh)C/Al_2O_3-SP2	**10***	**50 ± 3**	**1,41 ± 0,02**	**aberrant**	**aberrant**
(PtRh)C/Al_2O_3-ST	**0***	**39 ± 3**	**-**	**-**	**-**

*dispersion par chimisorption volumétrique **dispersion par MET

Contrairement aux résultats obtenus par chimisorption qui montrent que les particules métalliques ne sont pas accessibles à l'hydrogène, tous les catalyseurs ont une activité en déshydrogénation. Cette activité prouve qu'à 270 °C, les particules métalliques sont totalement ou partiellement accessibles. Ceci peut être dû à un changement de conformation des polymères présents à la surface du catalyseur qui libère l'accessibilité aux métaux, ou à une diminution de la force d'adsorption due à l'augmentation de température.

Ne disposant pas de clichés de MET pour le (PtRh)N/Al_2O_3-ME et (PtRh)C/Al_2O_3-SP, et les valeurs d'accessibilité métallique déterminées par chimisorption étant proches de 0 la dispersion peut être estimée à partir de l'activité obtenue en déshydrogénation, en considérant dans un premier temps que la surface des particules est composée exclusivement de platine puis exclusivement de rhodium. Cette technique permet de donner un encadrement des valeurs de dispersion. Rappelons que la composition de surface peut être déterminée par la relation suivante :

$$TOF_{bimétallique} = TOF_{Pt} \times x_{Pt} + TOF_{Rh} \times x_{Rh} ,$$

si l'on considère que l'interaction Pt-Rh mise en évidence par RTP-H_2 ne modifie pas les propriétés catalytiques de chaque métal en déshydrogénation du cyclohexane. Les valeurs sont données dans le Tableau 45.

Pour l'échantillon (PtRh)C/Al_2O_3-SP issu de la microsuspension utilisant la PVP, la surface est riche en rhodium (80 % des atomes de surface). Une étude a montré que par cette voie de synthèse, l'utilisation de PVP lors de la réduction des précurseurs entrainait un enrichissement de surface en rhodium car la force d'adsorption de la PVP sur le rhodium était plus importante que sur le platine, et diminuait la cinétique de réduction du rhodium [27]. Cependant, notre étude cinétique de réduction à partir de l'éthanol en présence de la PVP a montré que la vitesse de réduction des deux précurseurs chlorés était similaire.

Tableau 45 : Dispersion calculée à partir des résultats de déshydrogénation du cyclohexane

	a_s (mmol/h/g_{cata})	**D (%) si 100 % Pt de surface**	**D (%) si 100 % Rh de surface**	**<D> (%)**
(PtRh)C/Al_2O_3-ME	**15**	**7**	**19**	**13 ± 6**
(PtRh)C/Al_2O_3-SP2	**50**	**22**	**63**	**33 ± 21**
(PtRh)C/Al_2O_3-ST	**39**	**18**	**49**	**34 ± 16**

Lorsque la valeur de l'activité est élevée, l'incertitude sur la dispersion est forte et atteint 21 % pour (PtRh)C/Al_2O_3-SP2.

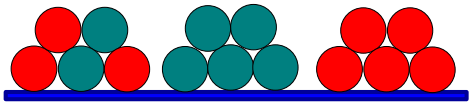
3.8. Conclusion sur la préparation de catalyseurs bimétalliques par synthèse des particules métalliques en solution

Un panel de catalyseurs bimétalliques a pu être obtenu à partir de la formation des particules en solution puis leur dépôt sur le support. Ces catalyseurs ont des tailles et des compositions de surface complètement différentes. Le plus gros désavantage de ces synthèses est la présence inévitable de polymères à la surface du catalyseur malgré des lavages minutieux.

Ces molécules perturbent l'analyse des catalyseurs mais n'inhibent pas les fonctions métalliques lors de réactions catalytiques comme la déshydrogénation du cyclohexane.

A partir de la synthèse par microémulsion, différentes morphologies apparaissent selon le précurseur utilisé :

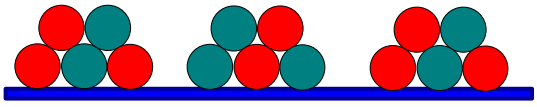
Les précurseurs chlorés mènent à des particules bimétalliques Pt-Rh. Cependant, ces particules sont fortement agglomérées (non schématisées due à leur forte agglomération). Au contraire à partir de précurseurs nitrés, les particules sont en large partie non agglomérées avec un diamètre moyen entre 3,6 et 1,8 nm selon la méthode de caractérisation et correspondent à un mélange de particules bimétalliques et monométalliques, schématisé comme ci-suit :



(PtRh)N/Al_2O_3-ME

Des améliorations pourraient être apportées en faisant varier le ratio du mélange quaternaire (eau/cyclohexane/triton X-100/2-propanol) ou encore le ratio ω correspondant au rapport entre l'eau et le tensioactif qui régit la taille des micelles formées.

Dans le cas de la microsuspension à base de polyvinylpyrrolidone avec l'éthanol, le catalyseur peut être schématisé comme ceci :



(PtRh)C/Al_2O_3-SP

Les particules sont de taille homogène avec un diamètre moyen de 2,6 nm et les métaux sont en forte interaction. La surface est majoritairement composée de rhodium à hauteur de 80 %. Seule cette synthèse en solution permet d'obtenir des particules bimétalliques non agglomérées. Le manque d'information sur la structure du catalyseur issu de la seconde synthèse avec la polyvinylpyrrolidone et le borohydrure de sodium ne permet pas de conclure sur l'effet de cette méthode sur les particules.

Pour la synthèse par microsuspension à partir de l'acide tannique, comme pour la synthèse par microémulsion avec les précurseurs chlorés, le catalyseur est composé de particules purement bimétalliques mais fortement agglomérées (et par conséquent non schématisées ici). Cette agglomération peut être due au recouvrement des particules par l'acide tannique. La synthèse pourrait être par la suite améliorée dans le but d'obtenir des particules non agglomérées en faisant varier le rapport acide tannique / précurseurs métalliques.

4. Synthèses par imprégnation assistée par radiolyse

La préparation des catalyseurs par radiolyse repose sur la réduction des métaux par des radicaux réducteurs formés par radiolyse de l'eau lors de l'exposition de la préparation sous un champ d'électrons accélérés. Différents tests ont été réalisés pour optimiser les conditions de radiolyse (intensité du flux d'électron, énergie du faisceau et design du réacteur) afin de permettre la réduction des précurseurs métalliques.

Dans un premier temps, l'étude s'est portée sur la réduction par radiolyse des précurseurs métalliques en solution au contact du support, pour former les particules métalliques en solution entrainant leur dépôt sur l'alumine. L'objectif était de permettre la réduction simultanée des précurseurs métalliques chlorés et la formation de particules bimétalliques en solution. Deux synthèses ont été réalisées, soit en l'absence de polyvinylpyrrolidone, soit en sa présence. En effet, lorsque les précurseurs ont été réduits par l'éthanol en microsuspension formée en présence de PVP, la formation de particules bimétalliques de taille homogène ((PtRh)C/Al_2O_3-SP) a été obtenue en solution, puis ces particules se sont déposées sur l'alumine. C'est pourquoi l'ajout de PVP a été testé dans cette synthèse, pour identifier si la réduction en phase aqueuse en présence de PVP menait à la formation de particules bimétalliques. La radiolyse a permis d'obtenir les métaux sous leur forme réduite en solution. Malheureusement, le dépôt de ces particules métalliques sur l'alumine n'a pas été observé, avec ou sans PVP, car celles-ci étaient stables en milieu aqueux.

Dans un second temps, nous avons réalisé l'imprégnation des précurseurs métalliques sur l'alumine avant d'exposer le mélange sous le faisceau d'électron, dans l'objectif de permettre la réduction des précurseurs métalliques à la surface de l'alumine et non en solution. Avant de réaliser la radiolyse de ces échantillons, une étude a été menée pour déterminer le temps nécessaire à l'imprégnation complète des précurseurs métalliques sur l'alumine.

4.1. Temps d'imprégnation avant exposition au faisceau d'électrons

La concentration en solution des précurseurs chlorés lors de leur imprégnation sur l'alumine est suivie par UV-visible pour déterminer le temps au bout duquel l'imprégnation des précurseurs chlorés sur le support est complète.

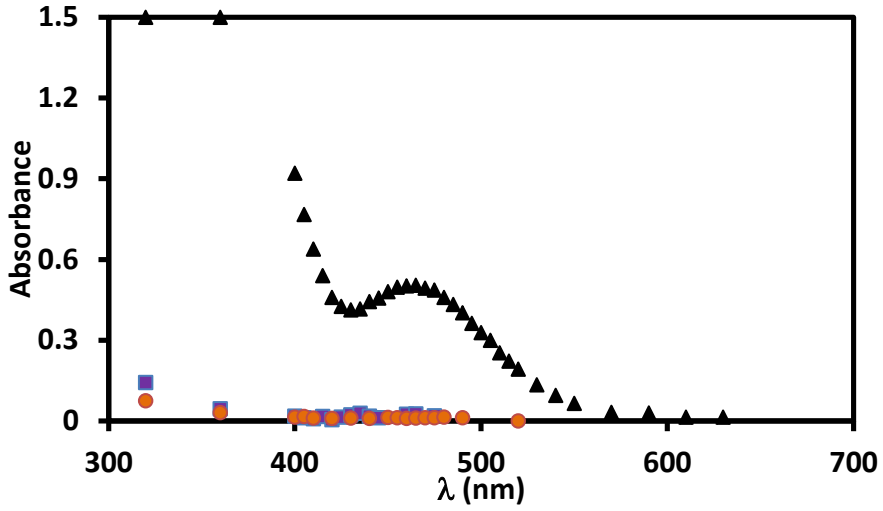


Figure 74 : Suivi UV-visible des précurseurs chlorés contenus dans l'eau ▲ sans support ■ après 1h30 de contact de l'alumine et ● après 4h de contact de l'alumine

Le suivi UV-visible, Figure 74, montre qu'à partir de 1h30 de contact avec l'alumine, la concentration en précurseurs de Pt et de Rh dans la solution surnageante est proche de zéro, ce qui prouve que les précurseurs s'adsorbent rapidement sur l'alumine par échange ionique.

Pour s'assurer de l'imprégnation totale des précurseurs sur le support, deux heures de contact sont nécessaires avant de passer les échantillons sous le faisceau d'électrons.

Un premier catalyseur est synthétisé par radiolyse après coimprégnation des précurseurs chlorés sur le support, puis un second en présence de la polyvinylpyrrolidone, insérée dans le milieu pour voir son influence sur la structure des particules.

4.2. Taille des particules métalliques des catalyseurs bimétalliques synthétisés par imprégnation assistée par radiolyse

Les catalyseurs ont été caractérisés par ICP pour déterminer le pourcentage métallique des catalyseurs, par chimisorption volumétrique et par MET pour évaluer la taille et la dispersion des particules.

Ces résultats sont reportés dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Teneur métallique, dispersion et diamètre des particules des catalyseurs préparés par imprégnation assistées par radiolyse

RAD : imprégnation assistée par radiolyse, RADPVP : imprégnation avec présence de PVP assistée par radiolyse

Catalyseur	%M nominal		%M mesuré		D (%)	<d> (nm) Chimisorption H_2
	Pt (%)	Rh (%)	Pt (%)	Rh (%)		
(PtRh)C/Al_2O_3-RAD	**1,0**	**0,5**	**0,9**	**0,4**	**4 ± 2**	**23 ± 8**
(PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP	**1,0**	**0,5**	**1,0**	**0,4**	**4 ± 2**	**23 ± 8**

Les teneurs ciblées sont similaires à celles déterminées par ICP. Les calculs seront réalisés à partir des teneurs nominales.

L'accessibilité métallique est de 4 % pour les deux échantillons. Cette faible accessibilité pourrait être due à la présence de PVP pour l'échantillon (PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP mais étonnamment, le catalyseur réalisé sans polymère a la même accessibilité. La radiolyse pourrait entrainer le frittage des particules bien que les précurseurs aient été préalablement échangés avec le support.

Les clichés MET de ces deux catalyseurs, Figure 75, montrent de nombreuses particules agglomérées de diamètres de l'ordre de 1,5 à 3,0 nm pour le (PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP et de l'ordre de 2,5 à 4,0 nm pour le (PtRh)C/Al_2O_3-RAD. Les agglomérats formés par les particules métalliques, comprenant 50 % de rhodium et 50 % de platine, sont en majorité de tailles plus importantes pour le (PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP que pour le (PtRh)C/Al_2O_3-RAD. Ces formations d'agglomérats pourraient être à l'origine de la faible accessibilité métallique. De plus, dans les deux cas, des particules isolées ou à la limite des agglomérats montrent des teneurs variables en Pt et Rh.

La radiolyse permet de réduire les précurseurs métalliques à la surface de l'alumine mais entraine une agglomération des particules en comparaison de l'imprégnation classique. La dose est peut être trop élevée, ce qui entraine la mobilité des particules métalliques formées à la surface du support lors de l'exposition aux électrons.

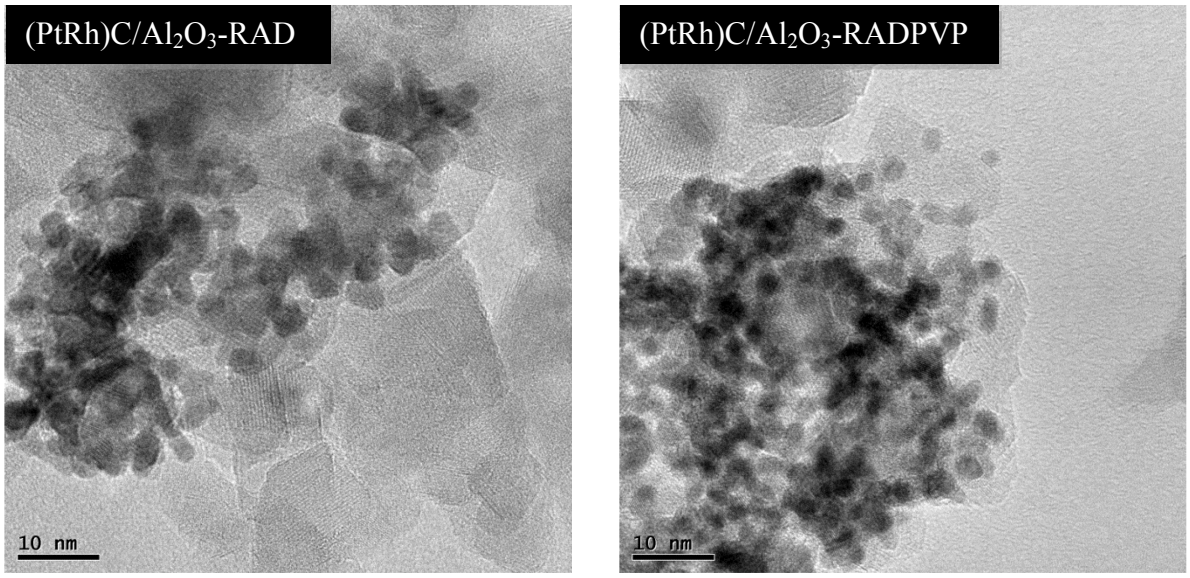


Figure 75 : Cliché MET des catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-RAD et (PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP

D'après la microscopie, la présence de PVP lors de la réduction permet de diminuer le diamètre des particules mais augmente la taille des agglomérats.

La microscopie a montré, par endroit sur ces deux catalyseurs, des changements de morphologie et de structure de l'alumine correspondant à la formation de phase α (Figure 76).

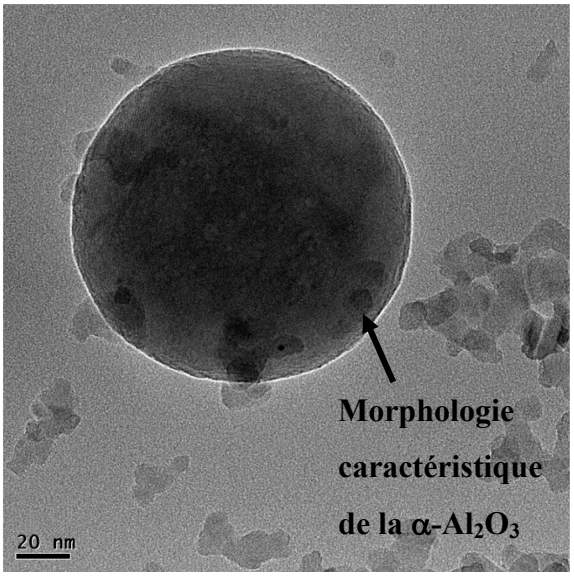


Figure 76 : Cliché MET du (PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP

Ces modifications profondes de l'alumine confirment que la dose appliquée lors de la radiolyse est trop importante pour que les nanoparticules soient stables et ne s'agglomèrent pas.

4.3. Caractérisation par réaction modèle

Le Tableau 47 répertorie les résultats pour les catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-RAD et (PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP déshydrogénation du cyclohexane.

Tableau 47 : Résultats de déshydrogénation pour les catalyseurs issus de l'imprégnation assistée par radiolyse

Catalyseur	D (%)	a_s (mmol/h/g_{cata})	TOF (s^{-1})
(PtRh)C/Al_2O_3-RAD	**4**	**17**	**1,18**
(PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP	**4**	**28**	**1,92**

Les vitesses de rotations calculées à partir de la dispersion déterminées par chimisorption volumétrique pour ces deux catalyseurs bimétalliques sont supérieures aux vitesses de rotation obtenues avec les catalyseurs monométalliques correspondants. Cette réaction est pourtant insensible à la taille et à la structure des particules et ne dépend que du métal et de la quantité de métal accessible [5], [6]. Ces résultats montrent que la dispersion calculée à partir de la chimisorption volumétrique est sous-évaluée par rapport à la dispersion réelle de ces catalyseurs. Le catalyseur synthétisé en présence de polyvinylpyrrolidone (PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP est plus actif que le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-RAD, ce qui signifie que son accessibilité métallique est plus grande ou que la surface métallique contient plus de platine.

La dispersion est évaluée à partir de la DHCH en considérant que la surface est exclusivement composée de platine puis exclusivement composée de rhodium puis en faisant la moyenne. Les valeurs de dispersion pour ces deux catalyseurs sont données dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Dispersion calculée à partir des résultats de déshydrogénation du cyclohexane

Catalyseur	a_s (mmol/h/g_{cata})	D (%) si 100 % Pt de surface	D (%) si 100 % Rh de surface	<D> (%)
(PtRh)C/Al_2O_3-RAD	**17**	**8**	**22**	**15 ± 7**
(PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP	**28**	**13**	**35**	**24 ± 11**

Ces valeurs de dispersion se révèlent plus élevées que celles obtenues par chimisorption volumétrique.

4.4. Conclusion sur la préparation de catalyseurs bimétalliques par imprégnation assistée par radiolyse

L'imprégnation assistée par radiolyse permet l'obtention de particules métalliques réduites à la surface du catalyseur sans effectuer de traitements thermiques. La dose totale appliquée pour leur synthèse semble trop importante pour obtenir des particules bien dispersées à la surface du support car la plupart des particules sont agglomérées. La présence de polymère lors de l'imprégnation permet de diminuer la taille des particules métalliques mais provoque en revanche une agglomération des particules plus importante. De plus, des changements de morphologie et de structure de l'alumine indiquent que celle-ci est fortement modifiée sous le faisceau d'électrons.

Pour la suite, il serait intéressant de faire varier le temps d'exposition, l'intensité et l'énergie du faisceau d'électron dans le but d'obtenir des particules moins agglomérées.

5. Conclusion

Ces différentes synthèses ont permis d'obtenir une gamme de catalyseurs bimétalliques : des catalyseurs constitués majoritairement de particules monométalliques (sans interaction Pt-Rh), d'autres avec un mélange plus important entre les particules bimétalliques et monométalliques ou encore des catalyseurs avec des particules exclusivement bimétalliques avec différentes compositions de surface.

Les imprégnations mènent à un dépôt aléatoire des métaux formant un mélange de particules mono et bimétalliques de petite taille.

Les modifications de surface mènent en majorité à de fortes interactions entre le Pt et le Rh. La composition de surface de ces particules dépend du second métal déposé : lorsque le métal ajouté est le platine, la surface des particules est composée essentiellement de platine. Au contraire, lorsque le rhodium est ajouté sur les particules de platine, la surface de celles-ci est composée de platine et de rhodium car le platine peut migrer du cœur de la particule à la surface sous traitement réducteur.

La formation de particules bimétalliques est obtenue à partir des synthèses des particules en solution lorsque les précurseurs chlorés sont utilisés. Malheureusement, un grand nombre de ces synthèses entraine l'agglomération des particules métalliques et le polymère est toujours présent à leur surface. Ces polymères perturbent les analyses mais pas les performances catalytiques. Du travail reste à accomplir pour permettre l'obtention de particules non agglomérées lors de ces synthèses.

Les particules obtenues par imprégnation assistée par radiolyse sont fortement agglomérées et sont composées de teneurs plus ou moins importantes en rhodium et platine.

Un tableau récapitulatif est donné pour la suite des chapitres (Tableau 49) :

Tableau 49 : Récapitulatif des caractéristiques des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al_2O_3

Catalyseur	D (%)	Interaction Pt/Rh	Composition de surface	
			% Pt	% Rh
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	61 ± 3 71**	20 % Pt-Rh	20 ± 2 9 ± 2	80 ± 2 91 ± 2
Rh-PtN/Al_2O_3-IS	52 ± 3	-	44 ± 3	56 ± 3
Pt-RhN/Al_2O_3-IS	46 ± 7	8 % Pt-Rh	47 ± 3	53 ± 3
Pt-RhC/Al_2O_3-RR	37 ± 3	Cœur : Pt Coquille de Rh incomplète (Pt + Rh)	31 ± 2	69 ± 2
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	29 ± 3	Cœur : Pt Coquille de Rh incomplète (Pt + Rh)	76 ± 4	24 ± 4
Rh-PtO/Al_2O_3-GO	33 ± 3	Cœur Rh coquille Pt	96 ± 4	4 ± 4
(PtRh)C/Al_2O_3-ME	13 ± 6** (agglomérées)	Pt-Rh	-	-
(PtRh)N/Al_2O_3-ME	24 ± 2	42 % Pt-Rh	87 ± 2	13 ± 2
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	35*	Pt-Rh	20 ± 2	80 ± 2
(PtRh)C/Al_2O_3-SP2	33 ± 21**	Pt-Rh	-	-
(PtRh)C/Al_2O_3-ST	34 ± 16** (agglomérées)	Pt-Rh proportion variable	-	-
(PtRh)C/Al_2O_3-RAD	15 ± 7** (agglomérées)	Pt-Rh proportion variable	-	-
(PtRh)C/Al_2O_3-RADPVP	24 ± 11** (agglomérées)	Pt-Rh proportion variable	-	-

*évalué par MET, ** évalué par DHCH

Le chapitre suivant est consacré à l'étude approfondie de la composition de surface des particules par adsorption de molécules sondes suivies par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier. Ces techniques sont développées dans le but de déterminer la composition de la surface des particules, mais aussi de mettre en évidence la localisation du platine et du rhodium sur la surface et la présence ou non d'alliage Pt-Rh.

[1] P. Samoila, F. Epron, P. Marécot, C. Especel, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **462-463**, 207.
[2] T. Gjervan, R. Prestvik, B. Tøtdal, C.E. Lyman, A. Holmen, *Catalysis today*, 2001, **65**, 163.
[3] A. Tanksale, J.N. Beltramini, J.A. Dumesic, G.Q. Lu, *Journal of Catalysis*, 2008, **258**, 366.
[4] J.H.A. Martens, R. Prins, *Applied catalysis*, 1989, **46**, 31.
[5] D.W. Blakely, G.A. Somorjai, *Journal of Catalysis*, 1976, **42**, 181.
[6] I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Journal of Catalysis*, 1992, **135**, 458.
[7] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, E. Tfirst, A. Tompos, *Catalysis today*, 1998, **43**, 29.
[8] M. Chamam, K. Lázár, L. Pirault-Roy, I. Boghian, Z. Paál, A. Wootsch, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **332**, 27.
[9] M. Chamam, A. Wootsch, L. Pirault-Roy, I. Boghian, Z. Paál,*Catalysis Communications*, 2007, **8**, 686.
[10] P. Samoila M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, *Journal of Catalysis*, 2010, **276**, 237.
[11] G. Espinosa, G. Del Angel, J. Barbier, P. Bosch, V. Lara, D. Acosta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **164**, 253.
[12] C. Micheaud, P. Marécot, M. Guerin, J. Barbier, *Journal de chimie physique*, 1996, **93**, 1394.
[13] P. Samoila,Thèse, Université de Poitiers ,2009.
[14] B. Tapin, F. Epron, C. Especel, B. Khanh Ly, C. Pinel, M. Besson, *Catalysis Today*, 2014, **235**, 127.
[15] J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schiftef, G. Espmosa, *Applied Catalysis A: General*, 1994, **116**, 179.
[16] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, Q. Zhu, *Catalysis Today*, 1999, **51**, 93.
[17] P. Wynblatt, R.C. Ku, *Surface Science*, 1977, **65**, 511.
[18] W.M.H. Sachtler, R.A. Van Santen, *Applications of Surface Science*, 1979, **3**, 121.
[19] S.A. Cotton, Chemistry of precious metals. Chapman and Hall, 1997.
[20] A. McAuley, Inorganic Reaction Mechanisms. A McAuley, 1977, **5.**
[21] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C. Gauthier-Villars et Cie, 1963.
[22] Standard Potentials in Aqueous Solution. Allen J. Bard, Roger Parsons, Joseph Jordan, 1985.
[23] J. Sarrazin, M. Verdaguer, L'oxydoréduction Concepts et expériences. ellipses, 1991.
[24] B.A. Cheney, J.A. Lauterbach, J.G. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **394**, 41.
[25] A. Venezia, *Journal of Catalysis*, 2003, **215**, 317.
[26] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Applied Surface Science*, 2005, **242**, 380.
[27] W. Tu, T. Hou, K. Qi, D. Chen, S. Cao., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **428**, 47.
[28] A. Beck, A. Horvàth, Z. Schay, Gy. Stefler, Zs. Koppani, I. Sajo, O. Geszti, L. Guczi, *Topics in Catalysis*, 2007, **44**, 115.
[29] L. Guczi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, **204-205**, 545.
[30] A. Habrioux, S. Hebié, T.W. Napporn, J. Rousseau, K. Servat, B. Kokoh , *Electrocatalysis*, 2011, **2**, 279.
[31] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, **112**, 295.

Chapitre V : Adsorption de CO, NO et NO-CO suivie par spectroscopie infrarouge

La nature de la surface métallique des catalyseurs est un paramètre important dans les réactions catalytiques. La composition de surface, la taille des particules, leur structure, les faces cristallines exposées ainsi que l'interaction platine-rhodium de surface peuvent radicalement changer les propriétés des catalyseurs. Dans le chapitre précédent, beaucoup d'informations ont été recueillies telles que la taille des particules, la réductibilité ou encore une estimation de la composition de surface. Cependant, il est nécessaire d'approfondir la caractérisation des espèces métalliques de surface.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de molécules sondes à la surface du catalyseur suivie par spectroscopie infrarouge, réalisée dans le but d'obtenir de plus amples informations sur la composition et les espèces métalliques de surface.

1 Adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le monoxyde de carbone est connu dans la littérature pour être un vibrateur et son adsorption à la surface des métaux de transition, tels que le platine ou le rhodium, mène à différentes espèces adsorbées dont la fréquence de vibration en infrarouge peut être reliée à la nature des sites métalliques [1]. De nombreuses études se sont penchées sur le mécanisme d'adsorption du CO sur les métaux de transition. L'interaction du CO avec les métaux se base sur le modèle émis par Blyholder qui fait intervenir un mécanisme donneur-accepteur entre le carbone de la molécule sonde et le métal [2], [3]. La liaison se forme grâce à un transfert d'électrons de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (5σ) du CO, localisée sur le carbone, vers les orbitales non occupées du métal suivi de la rétrodonation des orbitales occupées du métal vers l'orbitale la moins occupée (2π) du CO [2]. Cette rétrodonation dépend des propriétés électroniques du métal et mène à un affaiblissement de la liaison entre le carbone et l'oxygène de la molécule sonde.

La littérature recense différents modes de vibration propres à chaque adsorption CO/métal. Dans le cas du platine, le monoxyde carbone peut s'adsorber de trois façons différentes :

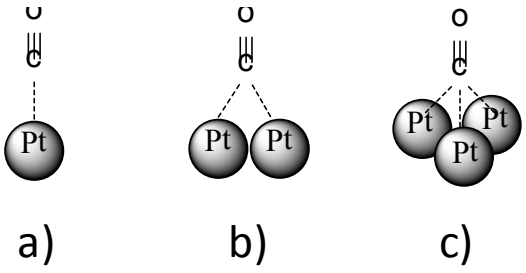


Figure 77 : Les trois modes d'adsorption du CO sur les particules de platine

- Adsorption du CO sur un atome de platine de façon linéaire (Figure 77 a)) : Pt^0-CO
- Adsorption du CO sur deux atomes de platine de façon pontée (Figure 77 b)) : Pt_2-CO
- Adsorption du CO sur trois atomes de platine de façon pontée (Figure 77 c)) : Pt_3-CO

La littérature a montré que seulement 5 % des CO s'adsorbaient de façon pontée sur des Pt/Al_2O_3 [4].

Pour le rhodium, ces trois modes existent. Un quatrième mode est présent pour les atomes de rhodium en forte interaction avec l'alumine car cette forte interaction confère au rhodium un état d'oxydation +1. Ces atomes de rhodium ont la capacité d'adsorber deux molécules de CO sur un seul rhodium. Ces espèces sont appelées gem-dicarbonyles. Tous ces modes d'adsorption sont décrits dans la Figure 78.

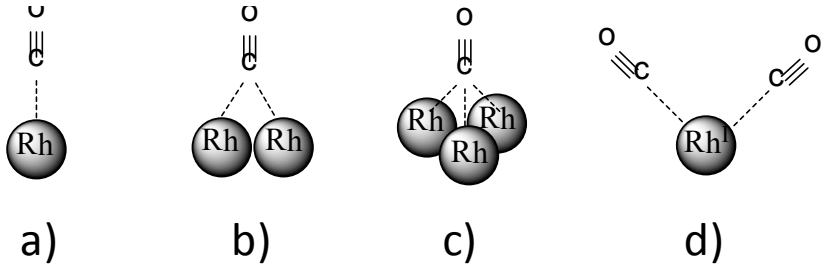


Figure 78 : les quatre modes d'adsorption du CO sur les particules de rhodium

- Adsorption du CO sur un atome de rhodium de façon linéaire (Figure 78a) : Rh^0-CO
- Adsorption du CO sur deux atomes de rhodium de façon pontée (Figure 78b) : $Rh^0{}_2$-CO
- Adsorption du CO sur trois atomes de rhodium de façon pontée (Figure 78c) : $Rh^0{}_3$-CO
- Adsorption de deux CO sur un atome de rhodium en position gem symétrique et gem antisymétrique (Figure 78 d) appelés gem-dicarbonyles : $Rh^{+1}(CO)_2$

En infrarouge, plusieurs zones sont caractéristiques des catalyseurs rhodium et/ou platine sur alumine après adsorption de CO. Une zone correspondant aux hydroxyles de l'alumine est détectée vers 3500 cm^{-1}, une zone correspondant aux vibrations du CO adsorbé linéairement ou formant des gem-dicarbonyles se situe entre 1900 et 2150 cm^{-1}, une troisième zone correspond au monoxyde de carbone adsorbé de manière pontée sur les métaux vers 1800-1850 cm^{-1} puis une dernière zone entre 1200 et 1800 cm^{-1} est attribuée aux hydrogénocarbonates formés à la surface du support par réaction du CO avec les hydroxyles. Un exemple de spectre est donné dans la Figure 79.

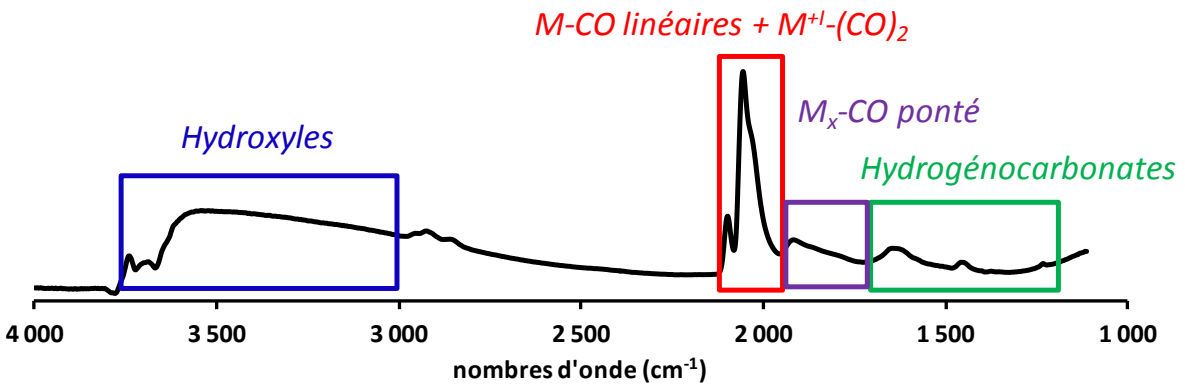


Figure 79 : Exemple de spectre obtenu après adsorption de CO à la surface d'un catalyseur Rh/Al_2O_3

Dans un premier temps, l'analyse des catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3 sera effectuée dans le but d'avoir des spectres de référence pour analyser les catalyseurs bimétalliques. En effet, les différences de propriétés électroniques entre le platine et le rhodium mènent à des modes d'adsorption du CO différents avec des fréquences de vibration propres à chaque métal. Il est donc important d'étudier le comportement de chaque métal séparément en adsorption de CO avant de pouvoir interpréter les spectres obtenus pour les catalyseurs bimétalliques. De plus, des comportements différents de ceux des catalyseurs monométalliques seuls peuvent être observés pour les bimétalliques lorsque le platine et le rhodium sont en interaction car leurs propriétés électroniques peuvent être modifiées.

Dans un second temps, les catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ issus de chaque méthode de synthèse seront étudiés pour comprendre l'effet de la synthèse sur la structure des particules et l'interaction Pt-Rh de surface. Ces catalyseurs sont listés par mode de synthèse :

- Imprégnation : $(PtRh)C/Al_2O_3$-CI
- Greffage organométallique : $Pt\text{-}RhO/Al_2O_3$-GO

- Microsuspension :
  - (PtRh)C/Al_2O_3-SP
  - (PtRh)C/Al_2O_3-SP2
- Radiolyse : (PtRh)C/Al_2O_3-RAD

1.1 Adsorption de CO sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3

L'adsorption du CO sur des catalyseurs Pt/Al_2O_3 suivi par spectroscopie infrarouge conduit à différentes bandes d'adsorption dans la zone 1800 à 2150 cm^{-1} (Figure 80).

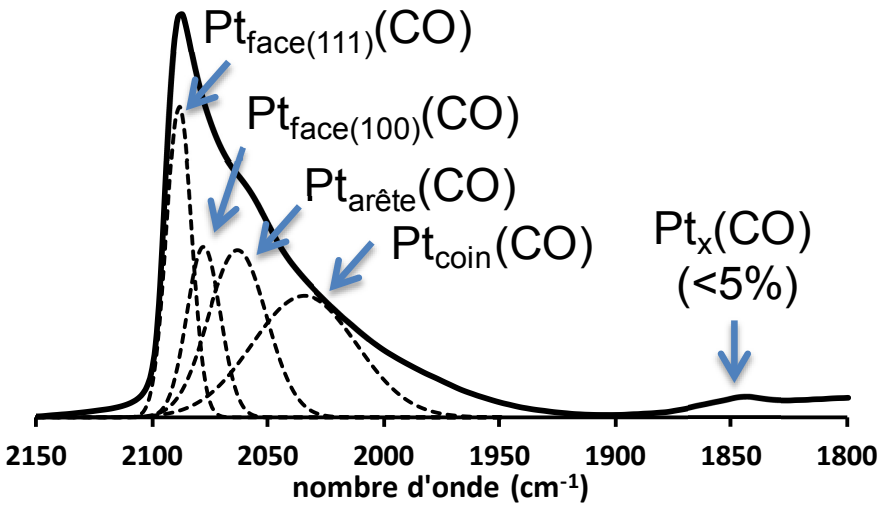


Figure 80 : Spectre IR d'un catalyseur Pt/Al_2O_3 après adsorption de CO puis évacuation sous vide secondaire

Les nombres d'onde des vibrations correspondant aux Pt^0_x-CO pontés, sont situés entre 1820 et 1890 cm^{-1} [5]. Les nombres d'onde des vibrations des liaisons Pt-CO linéaires sont compris entre 2000 et 2100 cm^{-1} et dépendent de la coordinence du platine à la surface de la particule. Plus la coordinence est importante et plus le nombre d'onde est élevé [6]. Il est donc possible de distinguer les différents sites d'adsorption tels que les faces (111) et (100), les arêtes et les coins, ou encore les « coins isolés ». Une représentation schématique des atomes selon leur position à la surface d'un cuboctaèdre (face, arête et coin) est donnée dans la Figure 81 [6]. Cependant, cette représentation ne fait pas apparaître le quatrième site d'adsorption pouvant exister : le coin isolé. Ce site est décrit par De La Cruz *et al* [7] comme ayant un pouvoir d'électrodonation exceptionnel, et pourrait correspondre, d'après ces auteurs, à un « coin isolé ». Pour Garnier *et al* [6], ce site correspondrait à un atome de platine sur un coin en position stable et permettrait l'adsorption multiple de CO. Ce sont ces différentes localisations

des atomes qui entraînent une fréquence de vibration différente car leur nombre d'atomes voisins est différent.

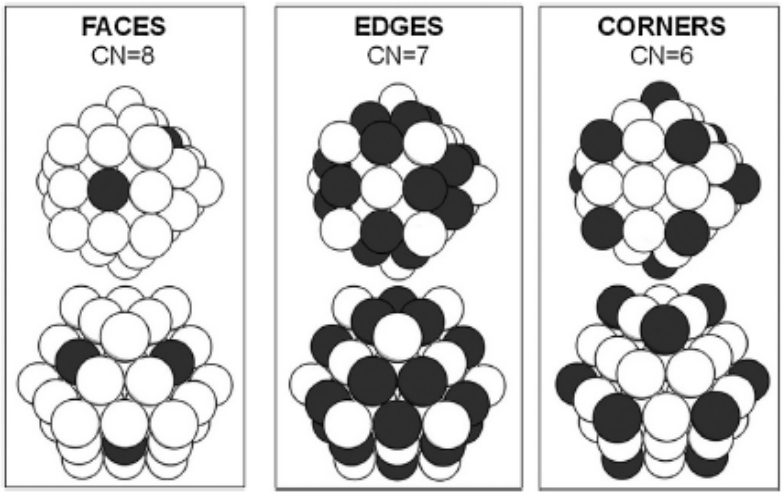


Figure 81 : Trois types d'atomes de surface dans un cuboctaèdre composé de 55 atomes de platine : face, arête et coin CN = coordinence [6]

A partir de plusieurs études, un récapitulatif des nombres d'onde des bandes Pt^0-CO linéaires associés à leur position est donné dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Tableau récapitulatif des bandes d'adsorption de CO sur le platine [6], [8], [9], [10]

	Nombre d'onde des bandes correspondantes
Pt^0-CO sur faces (111)	**2095 – 2084 cm^{-1}**
Pt^0-CO sur faces (100)	**2086 – 2077 cm^{-1}**
Pt^0-CO sur arête	**2083 – 2068 cm^{-1}**
Pt^0-CO sur coin	**2066-2041 cm^{-1}**
Pt^0-CO sur coins isolés	**2054-2000 cm^{-1}**
Pt^0_x-CO	**1885-1840 cm^{-1}**

La proportion d'atomes de face, de coin et d'arête varie avec la taille des particules, pour des tailles de particules différentes, et donc le spectre infrarouge dans la zone des Pt^0-CO est

modifié. Ménorval *et al* [3], ont réalisé l'adsorption de CO sur des catalyseurs à base de platine ayant une dispersion variant de 9 à 90 %. Pour les particules avec une dispersion de 9 % ils ont obtenu une bande à 2098 cm^{-1} très étroite, alors qu'une dispersion de 56 % conduit à une bande à 2081 cm^{-1} avec une trainée en pied de pic vers les bas nombre d'onde. Pour celles présentant une dispersion de 99 %, la bande apparait à 2071 cm^{-1} avec une large traînée en pied de pic vers les hauts et bas nombres d'onde.

Le ratio entre les différents types d'atomes de platine (Pt de faces, coins, arêtes et coins isolés) dépend de la taille de la particule. En effet, pour un faible diamètre de particule de Pt, les arêtes et coins seront très présents ; contrairement à cela, pour des particules de grosses tailles, les atomes de platine sur les faces seront les plus nombreux. Greenler *et al* [10] ont montré l'influence de la taille des particules de platine sur le pourcentage relatif des différents sites de platine pour un catalyseur Pt/SiO_2 comme le montre la Figure 82.

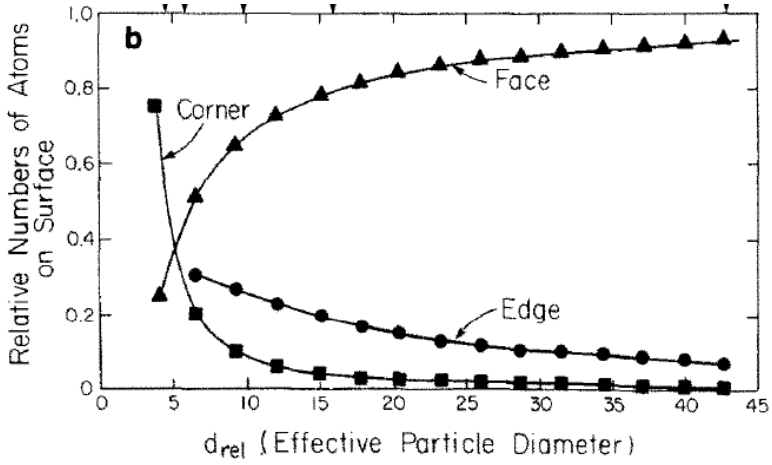


Figure 82 : Variation du nombre relatif d'atomes situés sur les faces, coins et arêtes en fonction des tailles des particules (nm) de platine supportées sur silice [10]

Les spectres obtenus après adsorption de CO sur les catalyseurs PtO/Al_2O_3 et PtN/Al_2O_3 sont présentés sur la Figure 83.

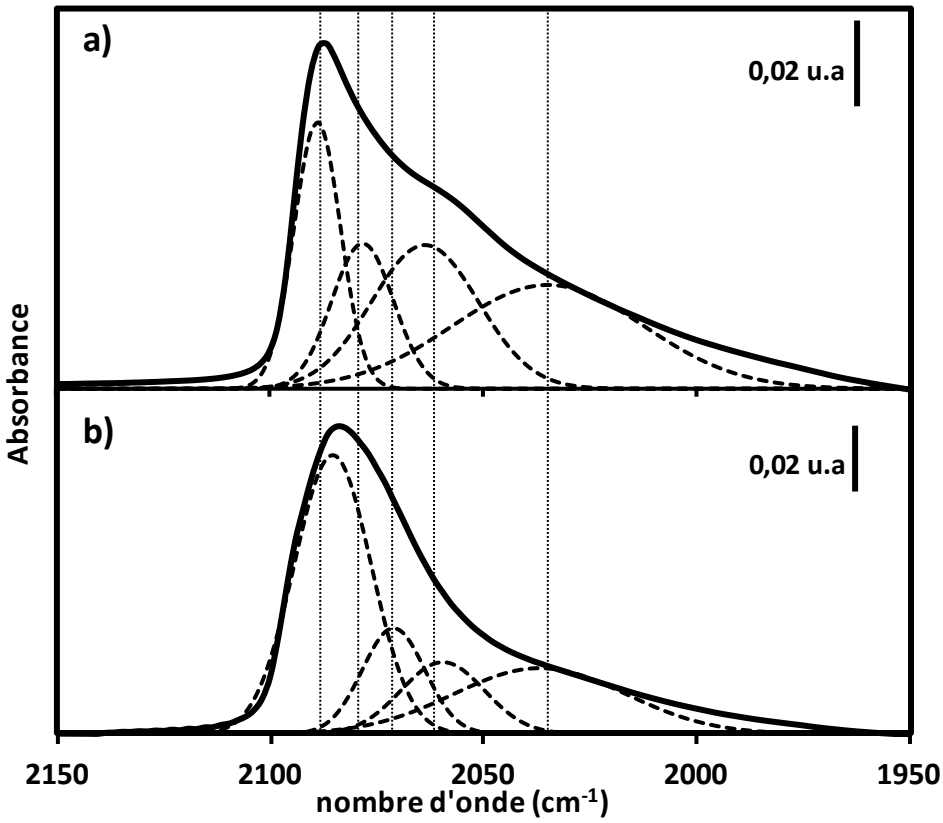


Figure 83 : Spectres infrarouges après adsorption de CO sur les catalyseurs a) PtO/Al_2O_3 (<d> = 2,0 nm) et b) PtN/Al_2O_3 (<d> = 1,7 nm)

Les spectres obtenus avec ces deux catalyseurs sont quelque peu différents. En effet, pour le PtO/Al_2O_3 le spectre s'étend sur une plus large gamme de nombres d'onde. Après décomposition des spectres, les bandes associées aux différents sites de platine ne sont pas identiques, comme le montre la Figure 83, alors que la taille des particules est peu différente.

Les bandes d'adsorption obtenue après la décomposition des spectres et leur identification sont répertoriés dans le Tableau 51 à partir de la décomposition des spectres de la Figure 83.

Tableau 51 : Récapitulatif des bandes d'adsorption du CO obtenues dans la zone 1950-2200 cm^{-1} pour les catalyseurs monométalliques PtO/Al_2O_3 et PtN/Al_2O_3

catalyseur	Pt-CO face (111)	Pt-CO face (100)	Pt-CO arête	Pt-CO coin	Pt-CO coin isolé	<d> (nm) MET
PtO/Al_2O_3	2089	2080	n.d*	2064	2035	2,1
PtN/Al_2O_3	2085	n.d*	2071	2060	2036	1,7

*n.d : non détecté

Dans le cas du PtO/Al_2O_3, les atomes de platine semblent se situer en majorité sur les arêtes et les coins alors que pour le PtN/Al_2O_3, ils seraient plus disposés sur les faces, d'après la Figure 91. Le catalyseur PtN/Al_2O_3 étant mieux dispersé que le PtO/Al_2O_3, ces différences pourraient provenir d'une différence de morphologie des particules métalliques où les faces seraient plus exposées dans le cas du PtN/Al_2O_3 malgré leur plus petite taille.

Il est possible en introduisant successivement des quantités connues de CO, de suivre l'évolution de la surface des bandes Pt-CO linéaire (on prendra en compte la totalité du pic observé). A partir de cette méthode ou par introduction d'un large excès de CO, on peut déterminer la surface du pic à saturation pour un catalyseur. Si la dispersion est connue, une droite d'étalonnage peut alors être réalisée représentant la surface à saturation (après normalisation de la masse de la pastille à 20 mg) en fonction du nombre de moles de platine de surface car plus de 95 % du monoxyde de carbone s'adsorbe de façon linéaire sur le platine [4]. Cet étalonnage a été réalisé à partir de catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 caractérisés par plusieurs méthodes (chimisorption volumétrique de H_2 et MET) afin de valider le nombre de moles de platine de surface. La droite d'étalonnage est présentée dans la Figure 84.

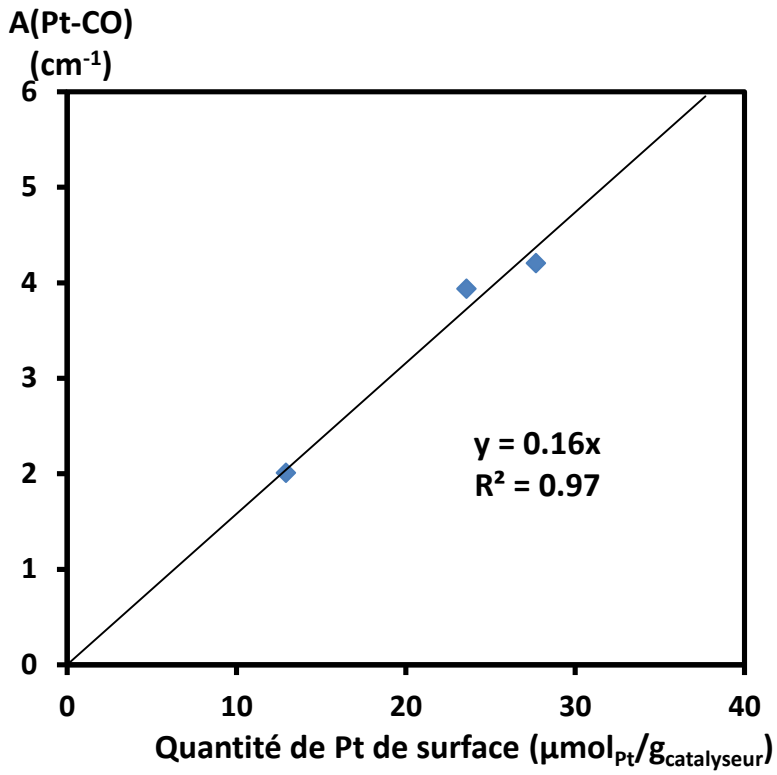


Figure 84 : Droite d'étalonnage de la bande Pt^0-CO en fonction de la quantité de platine de surface (A : aire de la bande à saturation obtenu pour 20 mg de pastille)

Le coefficient d'extinction molaire est calculé à partir de cet étalonnage grâce à l'équation suivante :

$$Q = \frac{A \times S}{\varepsilon \times m}$$

Avec :

- Q : quantité de matière de métal accessible ($\mu mol.g^{-1}_{catalyseur}$)
- A : Aire sous pic de la bande infrarouge étudiée (cm^{-1}) normalisé à 20 mg de catalyseur
- S : Surface de la pastille (2 cm^2)
- ε : Coefficient d'extinction molaire ($cm.\mu mol^{-1}$)
- m : masse de la pastille (20 mg)

Le coefficient d'extinction molaire moyen pour les bandes de Pt^0-CO est égal à 0,315 $cm.\mu mol^{-1}$ après adsorption de monoxyde de carbone à température ambiante sur des Pt/Al_2O_3. Le coefficient calculé est un coefficient moyen car en toute rigueur chaque bande à un coefficient d'extinction molaire qui lui est propre, mais ces bandes ont un coefficient proche ce qui nous permet de donner une valeur moyenne.
Ce coefficient sera utilisé par la suite pour caractériser les bandes Pt^0-CO obtenue après adsorption de CO sur les catalyseurs bimétalliques étudiés.

1.2 Adsorption de CO sur les catalyseurs Rh/Al_2O_3

Tout comme le platine, l'étude des catalyseurs monométalliques de rhodium est réalisée pour identifier les espèces formées à la surface du rhodium et les nombres d'ondes caractéristiques.

L'adsorption de CO sur le rhodium se fait des quatre façons décrites dans la Figure 78. Le CO peut s'adsorber de façon linéaire ou pontée sur les atomes de rhodium pour former des espèces Rh^0-CO ou bien Rh^0_x-CO[4], [11]. De plus, contrairement au platine, le rhodium peut former des espèces gem-dicarbonyles lorsque celui-ci est en interaction avec l'alumine. Ces espèces Rh^{+1}-$(CO)_2$ peuvent se former sur des sites de rhodium isolés [11], et donc lorsque les particules sont très bien dispersées sur le support [12]. La quantité de gem-dicarbonyles formés dépend donc fortement de la taille des particules de rhodium de départ. De plus, la liaison du rhodium avec le CO étant plus forte que la liaison Rh-Rh, le rhodium peut se

redisperser à la surface de l'alumine lors de l'ajout de monoxyde de carbone. Ainsi, Dictor [11] explique que la distance de la liaison Rh-Rh augmente lors de l'ajout de CO ce qui peut entrainer une rupture de cette liaison et donc une migration des atomes de rhodium de la particule métallique vers le support. Cela se traduit par une augmentation des bandes gem-dicarbonyles au détriment des bandes de CO linéaires lors de l'introduction de doses de CO, puisque les atomes de rhodium en forte interaction avec le support acquièrent un degré d'oxydation +1 et forment donc plus d'espèces gem-dicarbonyles.

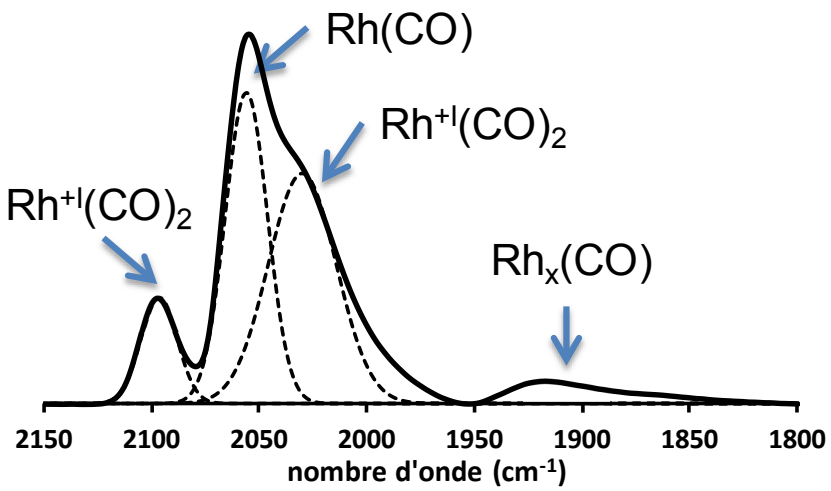


Figure 85 : Spectre IR d'un catalyseur Rh/Al_2O_3 après adsorption de CO puis évacuation sous vide secondaire

Le suivi infrarouge de l'adsorption de monoxyde de carbone sur du rhodium montre différentes bandes de vibrations selon le mode d'adsorption du CO. Les espèces pontées sont détectées vers 1850 cm^{-1} [4], [11], [13], les espèces linéaires sont présentes dans la zone 2070 et 2040 cm^{-1}. De plus, les gem-dicarbonyles forment deux bandes de vibration : l'antisymétrique apparait vers 2030 cm^{-1} et la symétrique vers 2100 cm^{-1} (cf. Tableau 52).

Tableau 52 : Tableau récapitulatif des bandes d'adsorption de CO sur le rhodium [11]

	Nombre d'onde des bandes correspondantes
Rh^0-CO	**2070-2040 cm^{-1}**
Rh^{+1}-$(CO)_2$ gem-dicarbonyle symétrique	**2100 cm^{-1}**
Rh^{+1}-$(CO)_2$ gem-dicarbonyle antisymétrique	**2030 cm^{-1}**
$Rh^0{}_x$-CO	**1850 cm^{-1}**

Le ratio Rh^{+1}-$(CO)_2$ / Rh^0-CO n'est pas constant et dépend généralement de la taille des particules mais évolue aussi dans le temps en fonction de la durée de contact entre le CO et le catalyseur [12], [13]. Il n'est donc pas possible de déterminer la quantité de rhodium de surface à partir de la bande Rh^0-CO, comme le montre la Figure 86.

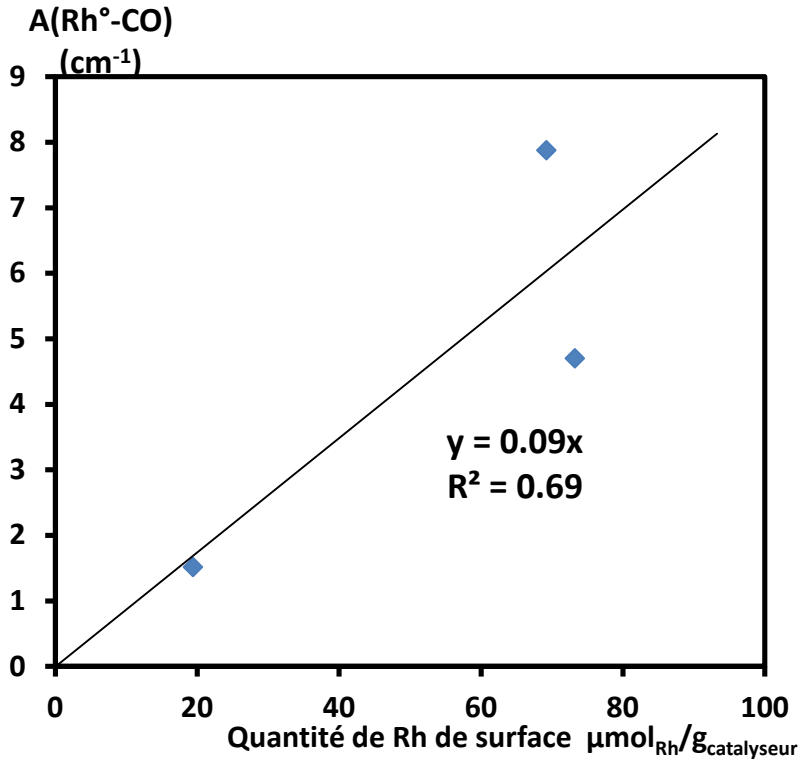


Figure 86 : Droite d'étalonnage de la bande Rh^0-CO en fonction de la quantité de rhodium de surface (A : aire de la bande à saturation obtenu pour 20 mg de pastille)

1.3 Adsorption de CO sur des catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3

Le spectre de CO adsorbé sur les catalyseurs bimétalliques n'est pas toujours la superposition des spectres obtenus avec les monométalliques seuls car les propriétés électroniques de chaque métal peuvent être modifiées par leur proximité ou leur interaction. Ainsi, il a été reporté dans la littérature, qu'une nouvelle bande apparaissait vers 2059-2066 cm^{-1} dans le cas de fortes interactions entre le Rh et le Pt attribuée à l'alliage Pt-Rh sur lequel le CO s'adsorbe linéairement [4], [14]. Les atomes de Pt et de Rh dans l'alliage ont un comportement différent du platine et du rhodium seuls.

Plusieurs catalyseurs bimétalliques issus de différentes méthodes de préparation ont été étudiés dans les conditions d'analyse des catalyseurs monométalliques :

- Imprégnation : (PtRh)C/Al_2O_3-CI
- Greffage organométallique : Pt-RhO/Al_2O_3-GO
- Microsuspension :
    - (PtRh)C/Al_2O_3-SP (réduction par l'éthanol en présence de PVP)
    - (PtRh)C/Al_2O_3-SP2 (réduction par le borohydrure de sodium en présence de PVP)
- Radiolyse : (PtRh)C/Al_2O_3-RAD

Les spectres obtenus après adsorption de CO sur ces catalyseurs bimétalliques sont présentés sur la Figure 87.

Aucun de ces spectres n'est similaire aux autres. En effet, après décomposition, la présence et l'intensité de chaque bande est différente pour chaque catalyseur. Cela signifie que les structures (taille des particules, faces exposées et interaction Pt-Rh, morphologie) au sein des particules dépendent de la méthode de préparation choisie.

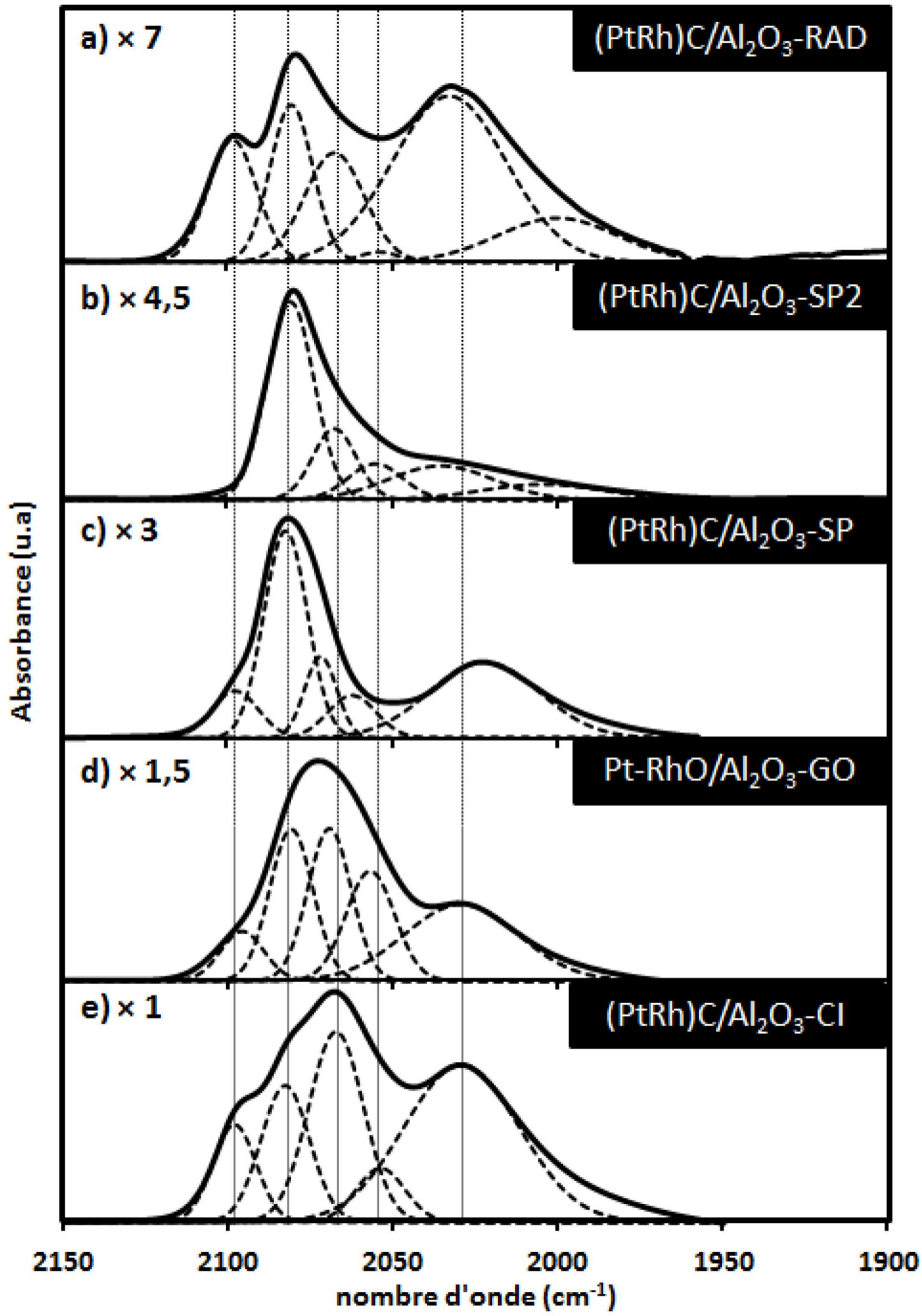


Figure 87 : Spectres infrarouges après adsorption de CO sur des catalyseurs bimétalliques a) (PtRh)C/Al_2O_3-RAD , b) (PtRh)C/Al_2O_3-SP2 , c) (PtRh)C/Al_2O_3-SP , d) PtRhC/Al_2O_3-GO , e) (PtRh)C/Al_2O_3-CI

Après décomposition de chaque spectre, l'attribution des bandes est réalisée à l'aide de la littérature [4], [6], [10], [11], [12] [13] et des spectres obtenus sur un Rh/Al_2O_3 et un Pt/Al_2O_3 (le PtO/Al_2O_3 (D = 46 %) et le RhN/Al_2O_3 (D = 40 %)).

Tableau 53 : Récapitulatif des bandes d'adsorption de CO obtenues dans la zone 1950-2200 cm^{-1} pour des catalyseurs bimétalliques $PtRh/Al_2O_3$ et de PtO/Al_2O_3 et RhN/Al_2O_3

Catalyseur	GDC* sym	PtCO face (111)	PtCO face (100)	PtCO arête	PtCO coin	Alliage Pt-Rh	RhCO	PtCO multi-coin	GDC* anti
PtO/Al_2O_3		2089	2080	n.d	2064			2035	
RhN/Al_2O_3	2096						2055		2031
$(PtRh)C/Al_2O_3$-CI	2098	n.d***	2083	n.d***	2067	n.d***	2054	n.d***	2029
$Pt\text{-}RhO/Al_2O_3$-GO	2096	n.d***	2081	2069	n.d***	2058	n.d***	n.d***	2029
$(PtRh)C/Al_2O_3$-SP	2098	n.d***	2083	2071	n.d***	2062	n.d***	n.d***	2021
$(PtRh)C/Al_2O_3$-SP2	n.d***	n.d***	2081	n.d***	2067	n.d***	2056	2003	2034
$(PtRh)C/Al_2O_3$-RAD	2098	n.d***	2081	n.d***	2067	n.d***	2054	2000	2033

*GDC = gem-dicarbonyles, **n.d = non détecté

Le Tableau 53 montre l'attribution de chaque bande pour chaque catalyseur.

L'adsorption de CO sur le catalyseur préparé par coimprégnation (PtRh)C/Al_2O_3-CI a montré la présence de bandes d'adsorption de CO caractéristiques du platine (faces (111) et coins), et du rhodium, sans mise en évidence d'alliage Pt-Rh. Ce résultat est concordant avec les résultats de RTP-H_2 qui a révélé la présence de particules monométalliques de rhodium et de platine avec une faible proportion de particules bimétalliques (cf. Chapitre précédent). Ceci est en accord avec les résultats de Samoila *et al* [14], qui ont montré par CO/FTIR que la décomposition du spectre d'un catalyseur PtRh/Al_2O_3 préparé par coimprégnation correspondait à la somme des spectres obtenus avec les catalyseurs monométalliques. Le spectre du CO sur le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-RAD issu de la radiolyse est très similaire à celui du co-imprégné bien que la proportion de platine en coin soit moins importante. Ceci peut s'expliquer par la différence de taille de particules. En effet, le (PtRh)C/Al_2O_3-RAD présente des particules de tailles beaucoup plus élevées et très agglomérées (de 2,5 à 4,0 nm *vs*. 1,7 nm). Ceci laisse supposer que le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-RAD a une composition similaire, à savoir qu'il est composé principalement de particules monométalliques. Par contre, une bande à 2000 cm^{-1} est détectée et attribuée à des atomes de platine en position coins isolés alors qu'elle n'est pas présente sur le spectre d'adsorption de CO sur le (PtRh)C/Al_2O_3-CI .

Dans le cas du catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP2 obtenu par microsuspension en présence de PVP comme agent stérique et de borohydrure de sodium comme réducteur, les bandes observées sont identiques à celles obtenus pour (PtRh)C/Al_2O_3-CI et (PtRh)C/Al_2O_3-RAD. Les grandes différences résident dans l'absence de la bande à 2096 cm^{-1} correspondant aux espèces gemdicarbonyles symétriques et dans l'importance de la bande à 2081 cm^{-1} correspondant à Pt^0-CO sur les faces (100) des particules. De plus, les bandes de CO sur le rhodium sont peu visibles par rapport à (PtRh)C/Al_2O_3-CI et (PtRh)C/Al_2O_3-RAD. Ceci semble montrer une faible teneur en rhodium de surface comparé au platine, ce qui pourrait être dû à la méthode de préparation. Il est donc possible que la surface des particules soit enrichie en platine et que le rhodium se situe au cœur de ces dernières.

Dans le cas du catalyseur Pt-RhO/Al_2O_3-GO issu du greffage organométallique, le spectre montre la présence de Pt sur les faces et les arêtes des particules ainsi que la présence d'un alliage Pt-Rh. Un article de Chamam *et al* [15] a étudié la localisation du germanium déposé

par greffage organométallique sur des particules de platine d'un catalyseur parent Pt/Al_2O_3. L'analyse par CO/FTIR a montré que le dépôt de germanium se faisait préférentiellement sur les faces des particules de platine. Ce même phénomène n'est pas observé pour le Pt-RhO/Al_2O_3-GO, obtenu par greffage du rhodium sur un catalyseur monométallique Pt/Al_2O_3 car d'après le tableau 53 du platine est paccessible au CO sur les faces des particules.

Pour le (PtRh)C/Al_2O_3-SP (réduction des précurseurs métalliques par l'éthanol en microsuspension), des atomes de platine sur les faces (100) et les arêtes sont mis en évidence par des bandes à respectivement 2083 et 2071 cm^{-1}. De plus, une nouvelle bande apparaît à 2062 cm^{-1} qui a été attribuée dans la littérature [4] et [14] comme correspondant à l'adsorption de CO sur des atomes de platine alliés au rhodium. Une forte interaction Pt-Rh a été démontrée dans le chapitre précédent, par analyse TPR-H_2, par la présence d'un pic de réduction se situant entre les températures de réduction du PtC/Al_2O_3 et du RhC/Al_2O_3. Ceci est en accord avec les résultats obtenus ici attribués à la présence d'alliage. De plus, les atomes de platine non alliés seraient principalement situés sur les arêtes des particules, ce qui laisse à croire que le rhodium se situerait sur les faces des particules.

Avec cette analyse, la composition de surface peut être déterminée et semble en accord avec les caractérisations réalisées dans le chapitre précédent.

Le pourcentage de platine de surface est déterminé grâce à la droite d'étalonnage à partir de la connaissance de l'aire des bandes Pt-CO linéaires. Grâce aux dispersions mesurées dans le chapitre précédent, la quantité totale de métal (Pt+Rh) en surface peut être calculée. La soustraction de ces deux valeurs peut alors permettre d'estimer par différence la quantité de rhodium de surface :

$$\%\, Pt\ surface = \frac{Q_{Pt}}{Q_M} \times 100 = \frac{\frac{A \times S}{\varepsilon}}{D \times n_M} \times 100 = \frac{\frac{A \times S}{\varepsilon}}{D \times (n_{Pt} + n_{Rh})} \times 100$$

Avec Q_{Pt} = quantité de platine de surface (µmol)

Q_M = quantité de métal de surface (Q_{Pt} +Q_{Rh})

A = somme des aires de Pt-CO linéaire pour 20 mg de pastille

ε = coefficient d'extinction molaire du platine (0,315 $cm.\mu mol^{-1}$)

D = dispersion des métaux (%)

n_{Pt} et n_{Rh} = quantité totale de platine et rhodium sur le catalyseur ($\mu mol/g_{catalyseur}$)

n_M = quantité totale de métal sur le catalyseur ($\mu mol/g_{catalyseur}$)

Le pourcentage de rhodium de surface correspond au pourcentage restant de métal à la surface et est calculé comme ci-suit :

$$\% \, Rh \; surface = 100 - \% \, Pt \; surface$$

Le pourcentage d'alliage de surface est calculé en considérant que le coefficient d'extinction molaire est similaire à celui du Pt^0-CO linéaire conformément à l'hypothèse émise par Lévy *et al* [4] dans leur étude.

Les résultats sont comparés au calcul de composition de surface réalisé à partir des résultats de déshydrogénation du cyclohexane (cf. Chapitre précédent) dans le Tableau 54.

Tableau 54 : Composition de surface des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al_2O_3 étudiés par adsorptions de CO

Catalyseur	Dispersion métallique	% Pt surface***	% Pt-Rh surface***	% Rh surface***	%Pt surface****	%Rh surface****
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	**71 %****	**50**	**-**	**50**	**9 ± 2**	**91 ± 2**
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	**29 %***	**100**	**-**	**-**	**76 ± 4**	**24 ± 4**
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	**35 %****	**19**	**3**	**78**	**20 ± 2**	**80 ± 2**

*chimisorption volumétrique, **MET, ***CO/FTIR, ****déshydrogénation du cyclohexane

Dans le chapitre précédent, il a été montré que les valeurs d'accessibilité déterminées par chimisorption volumétrique n'étaient pas en accord avec les valeurs d'activité mesurées en déshydrogénation du cyclohexane (DHCH) pour les catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-RAD et (PtRh)C/Al_2O_3-SP2. Il n'est donc pas possible d'estimer la distribution des métaux de surface à partir des valeurs de dispersion pour ces deux catalyseurs.

Les compositions de surface du (PtRh)C/Al_2O_3-SP déduites des résultats de CO/FTIR et de DHCH sont très proches et montrent que la surface est riche en rhodium. Cela signifie que le traitement thermique subi dans les deux cas (300 °C sous H_2 pendant 1 heure) n'entraine pas

la diffusion du platine vers la surface des particules comme cela a été décrit par Sachter et Van Santen [16] ou encore Wynblatt et Ku [17]. En effet, le platine ayant une tension de surface plus faible que celle du rhodium, le traitement sous hydrogène peut permettre la diffusion des atomes de platine contenus dans les particules vers la surface pour minimiser l'énergie de surface des particules. Seulement 3 % de la surface est composé de l'alliage Pt-Rh. Les résultats du chapitre précédent ont montré une forte interaction entre les atomes de platine et de rhodium. De plus des études précédentes sur d'autres types de catalyseurs ont montré que la méthode de préparation favorisait de fortes interactions entre les différentes métaux [18], [19].

Les résultats de composition de surface obtenus par DHCH ou CO/FTIR ne sont pas concordants pour le catalyseur co-imprégné (PtRh)C/Al_2O_3-CI. L'étude menée sur la réductibilité des métaux pour ce catalyseur a montré que les particules étaient majoritairement monométalliques. Il n'est donc pas étonnant de trouver ce ratio entre le rhodium et le platine de surface qui se rapproche des 50 : 50 correspondant au ratio atomique Pt : Rh utilisé lors des préparations.

Dans le cas du greffage organométallique Pt-RhO/Al_2O_3-GO, le pourcentage de platine de surface semble être de 100 % si l'on effectue le calcul d'après la dispersion obtenue par chimisorption volumétrique (D = 29%). Pourtant, les bandes de rhodium apparaissent sur le spectre d'adsorption de CO/FTIR ce qui montre que des atomes de rhodium se situent également à la surface des particules. Bien que l'évaluation de la quantité de platine en surface est probablement surestimée, la surface des bandes montre que la proportion de platine de surface est bien plus importante que celle du rhodium, ce qui confirme l'estimation obtenue par DHCH (76 % de platine de surface). Ceci semble en désaccord avec la méthode de préparation qui consiste à déposer le rhodium sur le platine. Ceci peut être dû au traitement subi avant l'adsorption de CO qui consiste à réduire les particules métalliques à 300 °C sous hydrogène. Pourtant ce même traitement n'a pas conduit à la migration du platine vers la surface des particules métalliques pour le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP. Cependant, il est important de rappeler que pour le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP, préparé en présence de PVP, les calculs ont été réalisés à partir d'une dispersion mesurée par MET. En effet, les mesures de chimisorption volumétrique de H_2 ainsi que la chimisorption de CO suivie par FTIR, montrent une faible accessibilité de la surface métallique pour ces deux molécules due à la présence du polymère en surface.

En conclusion, les voies de synthèse développées ici mènent à des particules de composition de surface différentes. Dans le cas de la coimprégnation et de la radiolyse qui nécessitent une étape d'imprégnation, les particules se déposent de façon aléatoire sur le support ce qui conduit à un mélange de particules de composition différente. La microsuspension (PtRh)C/Al_2O_3-SP2 semble conduire à des particules contenant à la fois du platine et du rhodium où le rhodium après traitement thermique n'est que peu présent à la surface alors qu'en utilisant un réducteur plus faible pour (PtRh)C/Al_2O_3-SP, la présence de l'alliage est mis en évidence à la surface du catalyseur. De plus, la bande à 2071 cm^{-1} laisse supposer qu'une partie du rhodium se situe sur les faces des particules.

La suite du chapitre concerne l'adsorption d'une seconde molécule sonde, le NO, puis l'association des deux molécules sonde (NO puis CO). Cela permettra la quantification des deux éléments, Rh et Pt, en surface et l'estimation de l'accessibilité pour chaque échantillon et ainsi pouvoir les comparer aux résultats préalablement obtenus par chimisorption volumétrique ou encore par MET.

2 Adsorption de NO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le monoxyde d'azote a les mêmes propriétés vibrationnelles que le monoxyde de carbone. Son diagramme d'orbitales moléculaires est similaire à celui du CO. Le mécanisme d'adsorption du NO est basé sur le modèle de Blyholder faisant intervenir un mécanisme donneur-accepteur. La seule différence réside dans la présence d'une paire d'électrons dans l'orbitale antiliante $2\pi^*$ du NO contrairement au CO. Cette différence entraîne une diminution de l'énergie de liaison d'environ 100 kcal.mol^{-1} lors de l'adsorption de NO par rapport au CO sur les métaux [20].

Contrairement au monoxyde de carbone qui ne forme qu'une partie de gem-dicarbonyles, le NO, conduit à haute température, à la formation d'une espèce Rh^{+1}-NO^{+} qui, de plus, est isolée de toutes autres bandes détectées en infrarouge [4]. Cette bande peut être utilisée pour quantifier le rhodium de surface. En outre, l'adsorption de NO à haute température suivie de l'adsorption de CO à température ambiante permet d'obtenir un spectre ne présentant pas de bandes correspondant aux espèces Rh^0-CO, le rhodium de surface ayant été préalablement oxydé, ce qui permet d'isoler les bandes de Pt^0-CO linéaires [4]. Dans cette partie, seuls les catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3 et Pt/Al_2O_3 seront étudiés pour évaluer séparément leur comportement sous NO. Dans un premier temps, l'adsorption de NO sera étudiée sur les Rh/Al_2O_3 dans différentes conditions expérimentales dans le but de déterminer les conditions optimales permettant l'oxydation totale du rhodium de surface ainsi que la quantification du rhodium par adsorption de NO. Dans un second temps, l'étude de l'adsorption de NO sur les Pt/Al_2O_3 sera effectuée afin de vérifier que les atomes de platine ne s'oxydent pas en présence de NO et donc qu'aucune espèce formée sur le platine ne perturbera l'analyse du rhodium.

2.1 Adsorption de NO sur les catalyseurs Rh/Al_2O_3

L'équipe de M. Primet (Lévy *et al* [4]) a montré que l'adsorption de NO à température ambiante sur des Rh/Al_2O_3 menait à une multitude de bandes entre 1400 et 1800 cm^{-1} qui n'étaient pas exploitables. Quatre autres bandes sont détectées, une à 1890 cm^{-1}, correspondant à la formation de Rh^{I}-NO^{+}, deux à 1830 et 1745 cm^{-1} attribuées aux espèces gem-dinitrosyles Rh^0-$(NO)_2$ symétrique et antisymétrique puis une dernière à 1660 cm^{-1} due à une bande Rh^0-NO (Figure 88). Une dernière bande peut être détectée à 2225 cm^{-1}

correspondant à la décomposition de NO sur le catalyseur pour former du N_2O. Les auteurs ont étudié ensuite l'adsorption de NO à 200°C pendant une nuit, et ont démontré que le spectre était profondément modifié. Une bande unique à 1910 cm^{-1} a été détectée et attribuée aux espèces Rh^I-NO^+ alors que les bandes situées entre 1200 et 1650 cm^{-1} proviennent de la formation de nitrates sur le support et le rhodium. Ils ont montré que ce traitement permettait l'oxydation totale de la surface de rhodium et ont pu établir une relation entre l'aire de cette bande et la teneur en rhodium de surface.

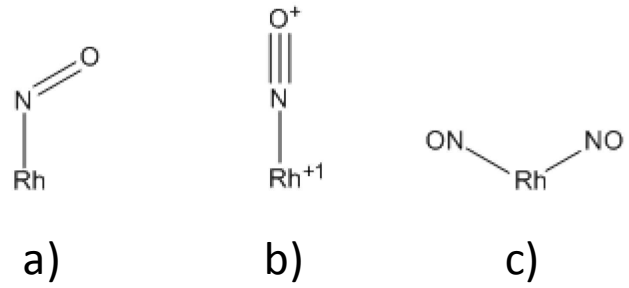
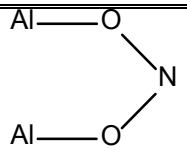
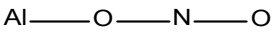
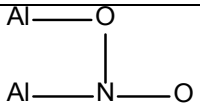
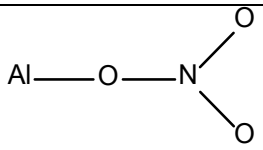
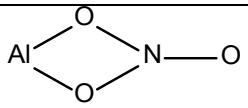
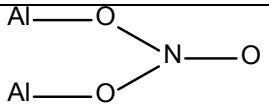


Figure 88 : Espèces formées lors de l'adsorption de NO sur du rhodium a) Rh^0-NO non linéaire, b) Rh^I-NO^+ linéaire et c) gem-dinitrosyles Rh^0-$(NO)_2$ [4]

Dimick *et al* [21] ont répertorié toutes les espèces que le monoxyde d'azote pouvait former sur le rhodium, le platine et le support. Les nombres d'ondes et les espèces correspondantes pour le rhodium et le support Al_2O_3 sont données dans le Tableau 55.

Tableau 55 : Tableau récapitulatif des bandes d'adsorption de NO sur un Rh/Al_2O_3 [21]

Positions observées	D'après Dimick *et al* [21]		Espèces attribuées par Lévy *et al* [4]
	Espèces attribuées	Structure [21]	
1230 et 1310 cm^{-1}	Nitrite bidenté ponté	 *$N(AlO)_2$*	
1440 cm^{-1}	Nitrite monodenté	 *$(AlO)NO$*	
1530 cm^{-1}	Nitrite coordiné	 *$(AlO)NOAl$*	
Non observé	Nitrate monodenté	 *$(AlO)NO_2$*	
1585 cm^{-1}	Nitrate bidenté chelaté	 *$(AlO_2)NO$*	
1650 - 1660 cm^{-1}	Nitrate bidenté ponté	 *$(AlO)_2NO$*	Rh^0-NO
1695 et 1770 cm^{-1}	NO anionique sur Rh	Rh^0-$NO^{\delta-}$	$Rh(NO)_2$
1800 – 1830 cm^{-1}	NO neutre sur Rh	Rh^0-NO	$Rh(NO)_2$
1905 – 1910 cm^{-1}	Rh nitrosyl	Rh^I-$NO^{\delta+}$ et $Rh^{\delta+}$-$NO^{\delta+}$	Rh^I-$NO^{\delta+}$
Non observé	Rh dinitrosyl	$Rh(NO)_2$	

En comparant les attributions effectuées par Lévy *et al* [4] et Dimick *et al* [21], trois attributions sont différentes pour 1800-1830 cm^{-1}, 1695-1770 cm^{-1} et 1650-1660 cm^{-1}.

2.1.1 Etude de la température d'adsorption du NO

Contrairement à ce qui a été observé par Lévy *et al* [4], le spectre obtenu après l'adsorption de NO sur le RhN/Al_2O_3 à température ambiante montre trois bandes importantes à 1660 cm^{-1}, 1570 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} correspondant respectivement à la formation de nitrates bidentés pontés ou Rh^0-NO[4], de nitrates bidentés chelatés [21], [21], [20], [19], de nitrates monodentés sur le support (cf. Tableau 55) et les atomes métalliques comme le montre la Figure 89, mais pas de bandes correspondant à l'adsorption de nitrosyle ou de gem-dinitrosyles.

A 200 °C, pour le même catalyseur RhN/Al_2O_3 le spectre infrarouge est profondément modifié. En effet, après 5 minutes d'adsorption à 200 °C une nouvelle bande IR apparaît correspondant aux espèces Rh^I-NO^+ à 1910 cm^{-1} environ, au détriment des bandes de nitrates et nitrites présentes sur le support à température ambiante [4]. Malheureusement, après une nuit de contact avec le NO à 200 °C, la bande Rh^I-NO^+ est très diminuée et la présence de nitrates est largement détectée. Ce résultat est contraire à celui obtenu par Lévy *et al* [4] qui ont montré que le spectre restait inchangé après une nuit sous NO à 200 °C. Dans notre protocole, une seule dose de NO, largement supérieure à celle nécessaire pour avoir la saturation, est envoyée sur le catalyseur. Il a été montré par Ivanova *et al* [22] que la quantité de NO ne doit pas être trop importante car sinon il peut y avoir dismutation et formation d'espèces fortement oxydantes (NO_3^-, NO_2^- ou N_2O) qui peuvent modifier l'état de surface. Le large excès de NO gazeux pourrait être la cause de la formation de nitrates et nitrites à la surface du catalyseur après une nuit à 200 °C.

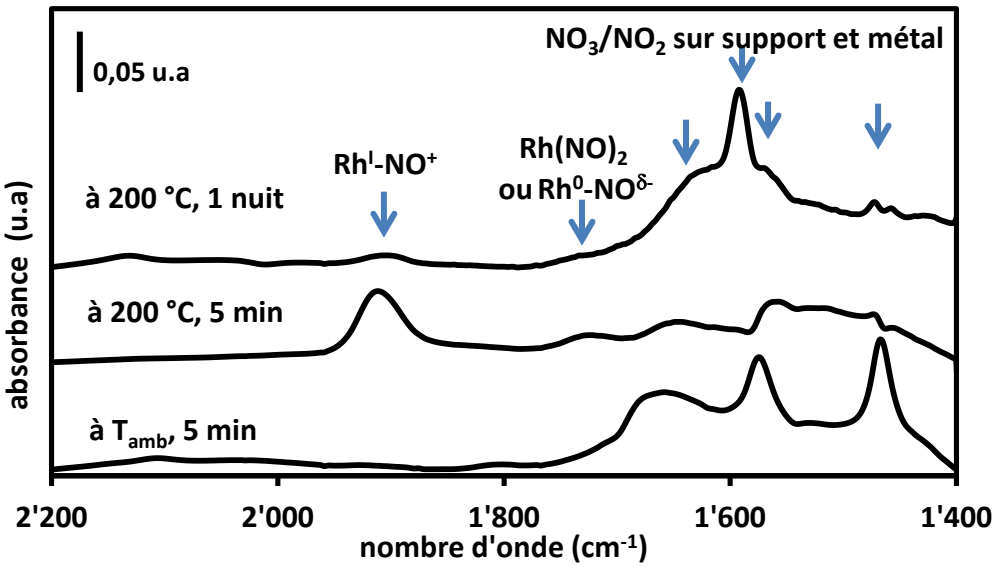


Figure 89 : Spectre infrarouge après adsorption de NO à T_{amb} et à 200 °C du RhN/Al_2O_3

Pour déterminer les meilleures conditions d'analyse dans le but d'obtenir le moins de nitrates et nitrites possibles et une bande Rh^I-$NO^{\delta+}$ optimale, une étude cinétique est réalisée à 200 °C.

2.1.2 Etude cinétique de l'adsorption de NO à 200 °C

Des spectres successifs ont été réalisés à des temps donnés après exposition du catalyseur RhN/Al_2O_3 au NO à 200 °C. Les résultats présentés sur la Figure 90 montrent la variation des bandes en fonction du temps de contact avec NO. A 5 et 10 min, la bande Rh^I-NO^+ est dominante, puis à partir de 11 minutes, la quantité de nitrates formés à la surface du support et du rhodium augmente considérablement en fonction du temps au détriment des espèces Rh^I-NO^+. En effet, la réaction entre les oxygènes du support et le NO à 200 °C permet la formation de nitrates et nitrites de surface qui apparaissent vers 1615, 1580 et 1470 cm^{-1} [4]. Ces nitrates pourraient migrer sur les particules de rhodium et bloquer les sites métalliques.

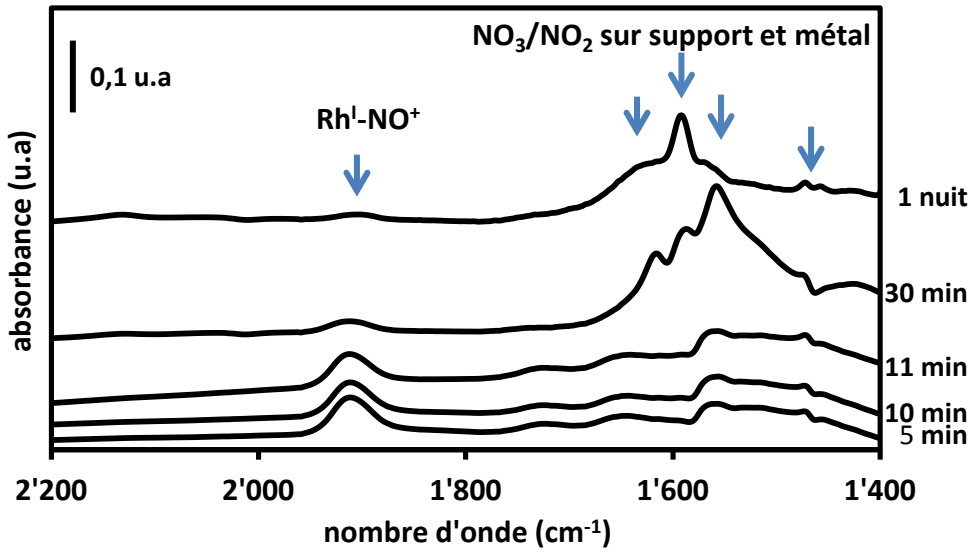


Figure 90 : Spectre infrarouge après exposition du NO, pendant 5 min, 10 min, 11 min, 30 min et 1 nuit, du RhN/Al_2O_3

D'après ces résultats, pour limiter la formation de nitrates et de nitrites et obtenir une bande de surface maximale correspondant aux espèces Rh^I-NO^+, le catalyseur doit être exposé pendant 10 minutes sous monoxyde d'azote à 200 °C.

2.1.3 Adsorption de NO à 200 °C sur les catalyseurs Rh/Al_2O_3

Les trois catalyseurs à base de rhodium sur alumine (RhN/Al_2O_3, RhO/Al_2O_3 et RhC/Al_2O_3) sont analysés en adsorption de NO à 200 °C. Après dix minutes de contact avec du NO à 200 °C, la bande Rh^I-NO^+ est présente dans les trois cas à 1910 cm^{-1}. Les bandes de $Rh(NO)_2$ ou Rh^0-$NO^{\delta-}$, Rh^0-NO, de nitrates et de nitrites à 1730, 1650, 1585, 1530 et 1440 cm^{-1} [21] sur le support et les métaux sont malgré tout importantes pour RhN/Al_2O_3 et RhO/Al_2O_3. L'optimisation du temps de contact a été réalisée à partir du RhN/Al_2O_3 ayant le plus de nitrites et nitrates à sa surface. Une faible bande à 1730 cm^{-1} est détectée et attribuée à des espèces gem-dinitrosyles antisymétriques [4].

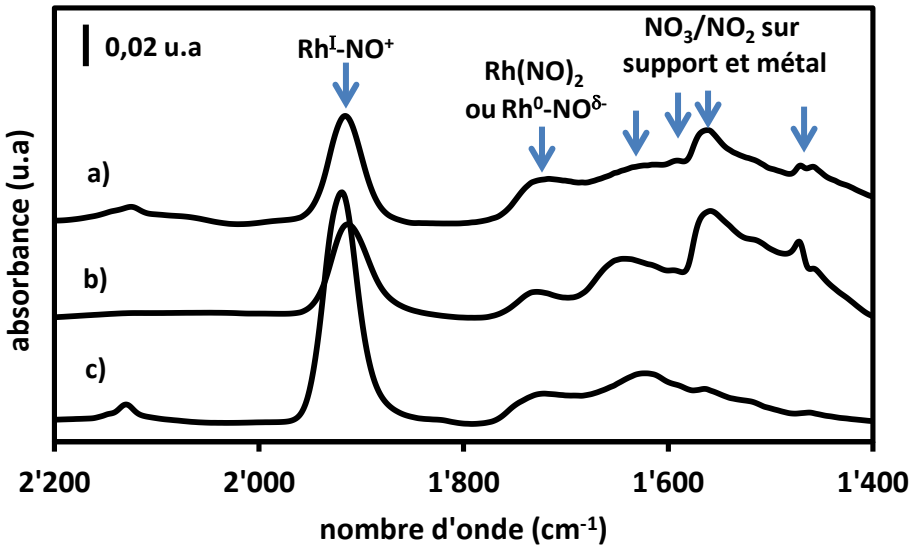


Figure 91 : Spectre infrarouge après adsorption de NO à 200 °C pendant 10 minutes sur a) RhO/Al_2O_3, b) RhN/Al_2O_3 et c) RhC/Al_2O_3

L'aire de la bande correspondant à Rh^I-NO^+ est utilisée pour tracer la droite d'étalonnage qui reliera cette aire au nombre de moles de rhodium accessible.

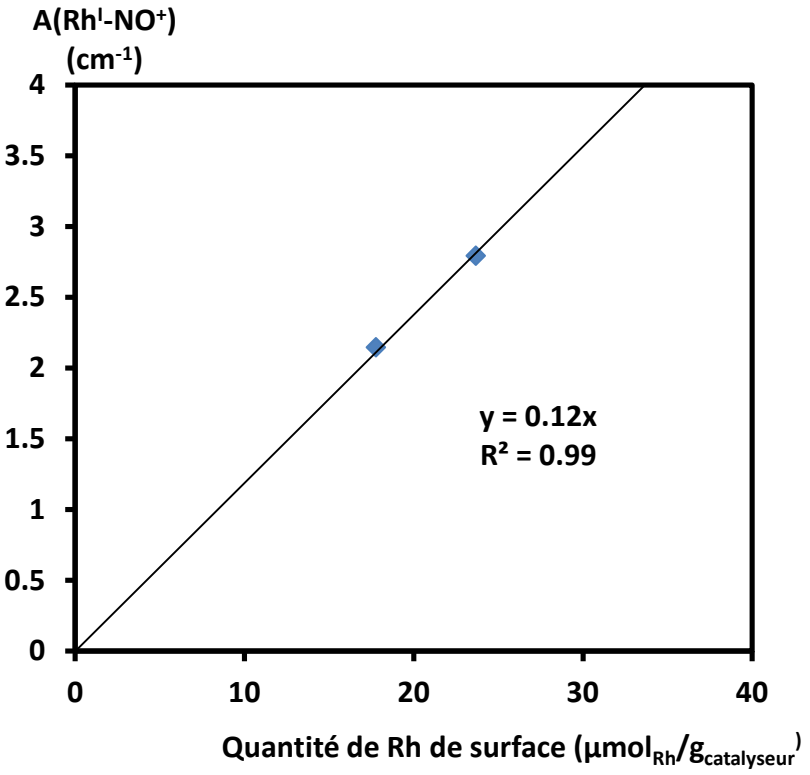


Figure 92 : Droite d'étalonnage de la bande Rh^I-NO^+ en fonction de la quantité de platine de surface (A : aire de la bande à saturation obtenu pour 20 mg de pastille)

Le coefficient d'extinction molaire calculé d'après cette droite, pour la bande de Rh^{I}-NO^{+} est égal à 0,237 cm.µmol^{-1} après adsorption de monoxyde d'azote à 200 °C pendant 10 minutes sur RhN/Al_2O_3 et RhO/Al_2O_3. Ce coefficient sera utilisé par la suite pour caractériser les bandes Rh^{I}-NO^{+} obtenues après adsorption de NO sur les catalyseurs bimétalliques étudiés.
Pour tracer la courbe d'étalonnage, le RhC/Al_2O_3 n'est pas utilisé car la valeur d'accessibilité métallique obtenue par la chimisorption volumétrique (D = 27%) n'est pas cohérente avec les autres caractérisations effectuées. Ainsi en microscopie, les particules de rhodium ne sont pas visibles mais détectées en EDAX (Dsupposée > 80 %) et l'activité en DHCH est élevée. En utilisant cette droite d'étalonnage, la dispersion obtenue serait de 77 %, ce qui équivaut à un diamètre moyen de 1,2 nm. Cette valeur est plus cohérente avec les résultats obtenus par microscopie.

Pour pouvoir utiliser ce coefficient d'extinction molaire, il est nécessaire de faire la même étude sur les catalyseurs de Pt/Al_2O_3 pour montrer que dans la zone de la bande Rh^{I}-NO^{+}, aucune espèce n'est présente pour le platine.

2.2 Adsorption de NO sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3

Lévy *et al* [4] ont étudié l'adsorption de NO sur des catalyseurs Pt/Al_2O_3 à température ambiante puis à 200 °C. Les spectres obtenus à ces deux températures sont totalement différents. A température ambiante, trois bandes sont détectées dans la zone 1800-1600 cm^{-1}. Une bande à 1775 cm^{-1} attribuée au Pt-NO linéaire peut être décalée selon la taille des particules de platine. Deux autres bandes apparaissent à 1710 et 1600 cm^{-1}. Ces deux bandes sont attribuées à des espèces de NO non linéaires ou bien pontées sur le platine [23], [24]. A 200 °C, comme pour le rhodium, le spectre est complètement modifié. De nombreuses bandes sont détectées entre 1620 et 1200 cm^{-1} à 1615, 1580, 1470, 1340 et 1235 cm^{-1}. Ces bandes sont attribuées à la formation de nitrates et de nitrites à la surface du support et du métal.

Dimick *et al* [21] ont répertorié les bandes des espèces formées sur un Pt/Al_2O_3. Le Tableau 56 montre les espèces formées sur le platine et le Tableau 55 sur le support.

Tableau 56 : Tableau récapitulatif des bandes d'adsorption de NO sur le platine [21]

Espèces	Positions observées	Réf [21]
NO linéaire sur Pt	**1750 et 1760 cm^{-1}**	**Pt^0-NO**
NO non linéaire sur Pt	**Non observé**	**Pt^0-NO**

La différence entre les espèces linéaires et non linéaires est l'angle formé par les trois atomes Pt, N et O. L'angle est de 180 ° pour les espèces linéaires alors que pour les espèces non linéaires, cet angle est inférieur à 180 ° (Figure 93).

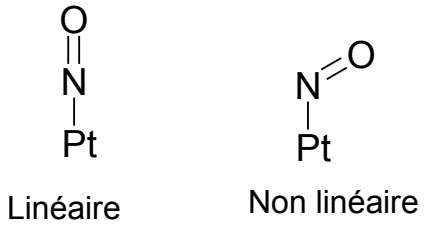


Figure 93 : Représentation des espèces Pt-NO linéaires et non linéaires

L'évolution de l'aire des bandes a été étudiée par Dimick et al [21] en fonction de la température d'adsorption de NO. A 100 et 150 °C, la bande de Pt-NO linéaire était présente sur l'échantillon alors qu'à 200 °C cette bande était amoindrie. La bande correspondant aux espèces Pt-NO non linéaires, généralement observée entre 1400 et 1650 cm^{-1} coïncide avec les bandes associées aux espèces nitrates et nitrites et est donc difficile à isoler.

2.2.1 Adsorption de NO à 200 °C sur les Pt/Al_2O_3

L'adsorption de NO à 200 °C a été réalisée sur les trois catalyseurs PtN/Al_2O_3, PtO/Al_2O_3 et PtC/Al_2O_3 pour analyser les espèces de platine se formant au contact du NO puis de vérifier que la bande attribuée aux espèces Rh^I-NO^+ n'est pas superposée à une bande obtenue avec la platine.

Comme le relatent Dimick *et al* et Lévy *et al* [21] et [4], de nombreuses bandes correspondant à plusieurs espèces nitrites et nitrates pouvant se former dans la zone 1650-1400 cm^{-1} sont présentes (1630, 1580, 1530 et 1450 cm^{-1}) bien qu'elles aient une faible intensité pour PtN/Al_2O_3, PtO/Al_2O_3. Les bandes correspondant aux espèces Pt-NO et Pt_x-NO ne sont pas

observées dans le cas du PtO/Al_2O_3, et une bande de faible intensité est détectée à 1790 cm^{-1} pour le PtN/Al_2O_3, correspondant à Pt^0-NO linéaire. L'allure générale du spectre est complètement différente pour le PtC/Al_2O_3. En effet, les bandes des nitrates et nitrites sont de plus forte intensité que pour les deux autres. Cet effet pourrait être dû au chlore de surface mais ceci reste hypothétique. De plus, deux bandes se chevauchent entre 1850 et 1760 cm^{-1}, une à 1830 et l'autre à 1795 cm^{-1}. Freysz *et al* [25] ont attribué ces bandes à des espèces $Pt^{\delta+}$-NO (1833 cm^{-1}) et Pt^0-NO (1797 cm^{-1}) contrairement à Dimick [21] qui ne les as pas détectées et donc attribuées.

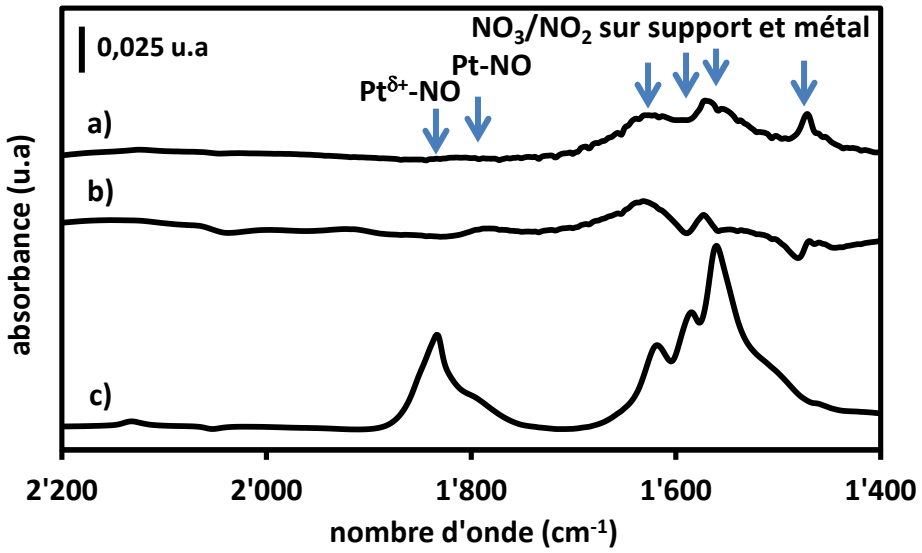


Figure 94 : Spectres infrarouges après adsorption de NO sur le a) PtN/Al_2O_3, b) PtO/Al_2O_3 et c) PtC/Al_2O_3

Aucune bande n'apparaît dans la zone de 1910 cm^{-1}, il est donc possible de caractériser le rhodium de surface sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh [4]. L'adsorption de NO sur les catalyseurs PtN/Al_2O_3 et PtO/Al_2O_3 n'entraine pas l'oxydation du platine mais des atomes de platine se retrouvent sous un état oxydé pour le PtC/Al_2O_3. Après adsorption de NO, l'adsorption du monoxyde de carbone sur les catalyseurs pourrait permettre la caractérisation du platine de surface si le platine n'est pas préalablement oxydé.

2.3 Conclusion

Dans cette partie, il a été démontré que l'adsorption de NO à 200 °C pendant 10 minutes permet d'oxyder entièrement le rhodium de surface. De plus, en suivant cette adsorption par infrarouge, une bande isolée correspondant à l'espèce Rh^I-NO^+, est mise en évidence à 1910

cm^{-1}. A partir de cette bande, la quantité de rhodium de surface peut être déterminée à l'aide d'une droite d'étalonnage réalisée sur les catalyseurs monométalliques à base de rhodium.

La partie suivante fait intervenir l'adsorption de NO à 200 °C suivie d'une adsorption de CO à température ambiante. Le but est de caractériser le rhodium de surface après adsorption de NO puis le platine de surface par adsorption de CO.

3 Adsorption de NO puis de CO suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'adsorption de NO à 200 °C suivie de l'adsorption de CO à température ambiante est étudiée pour les catalyseurs monométalliques de rhodium et de platine, dans le but de vérifier que cette méthode d'analyse est applicable pour déterminer la quantité de rhodium par adsorption de NO et de platine de surface par adsorption de CO sur des catalyseurs bimétalliques. Au moins un catalyseur bimétallique issu de chaque préparation est choisi pour cette analyse pour comprendre l'influence de la méthode de préparation sur la structure des particules et la composition de surface :

- Imprégnation : (PtRh)C/Al_2O_3-CI
- Greffage organométallique : Pt-RhO/Al_2O_3-GO
- Recharge : Pt-RhC/Al_2O_3-RR
- Microémulsion : (PtRh)C/Al_2O_3-ME
- Microsuspension :
    - (PtRh)C/Al_2O_3-SP
    - (PtRh)C/Al_2O_3-SP2
    - (PtRh)C/Al_2O_3-ST
- Radiolyse : (PtRh)C/Al_2O_3-RAD

Cette technique a déjà été utilisée par l'équipe de Primet (Lévy *et al* [4]) pour quantifier la quantité de rhodium et de platine à la surface de Pt-Rh/Al_2O_3. Ils ont observé pour certains catalyseurs bimétalliques la présence d'une bande d'adsorption de CO à 2060-2066 cm^{-1} ne correspondant ni au platine, ni au rhodium oxydé.

3.1 Adsorption de NO puis de CO sur les catalyseurs Rh/Al_2O_3

L'adsorption de NO seul sur les catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3 a montré que cette analyse permettait de caractériser et d'oxyder la totalité du rhodium de surface sur un catalyseur. Maintenant, l'étude de l'adsorption de CO après cette étape est nécessaire pour vérifier l'état d'oxydation du rhodium après ce traitement.

Les spectres d'adsorption du NO et puis du CO sur les trois catalyseurs Rh/Al_2O_3 étudiés sont tracés sur la Figure 95. Pour la discussion les spectres obtenus après adsorption de NO puis adsorption de CO seront appelés par la suite CO(NO).

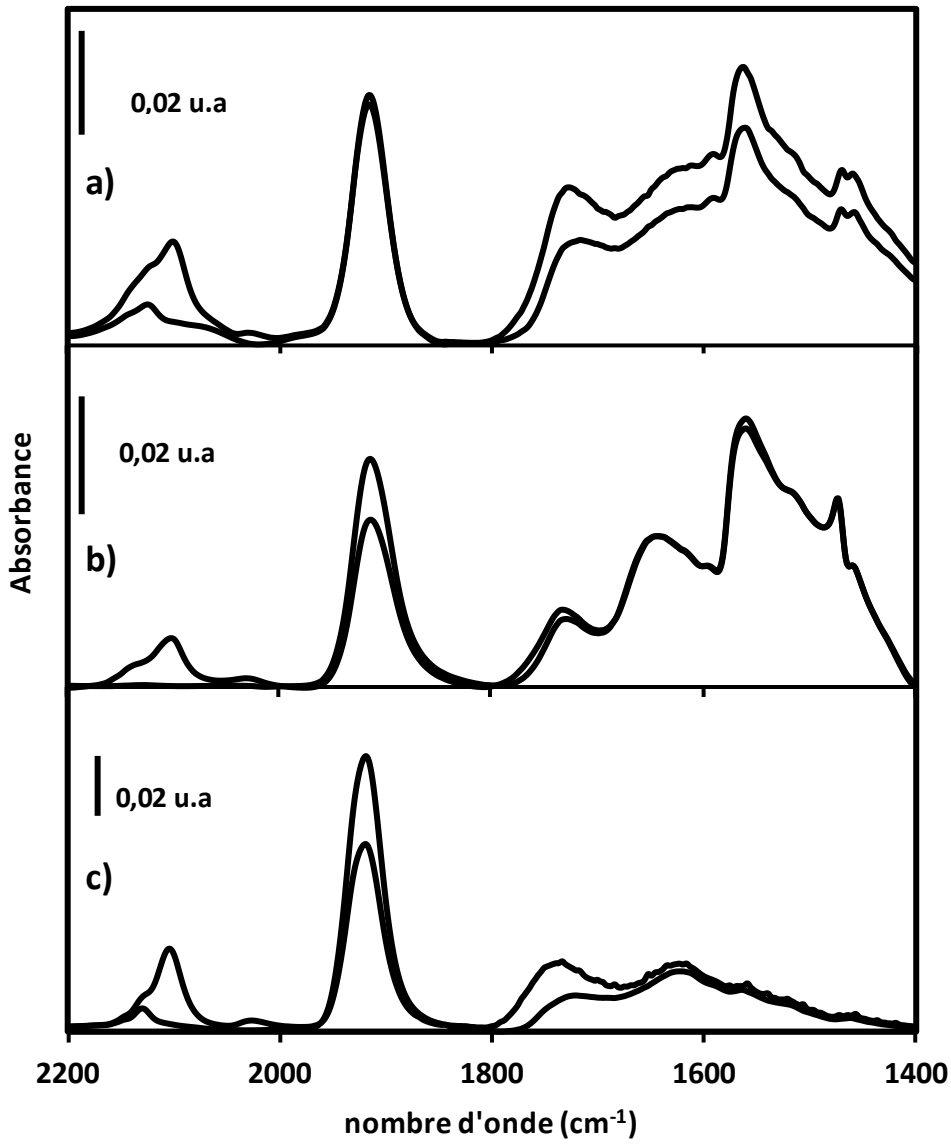


Figure 95 : Spectres infrarouges après adsorption de NO (trait double) et de CO(NO) (trait simple) pour les catalyseurs a) RhO/Al_2O_3 b) RhN/Al_2O_3 et c) RhC/Al_2O_3

Après l'adsorption de CO, les bandes correspondant aux espèces nitrates et nitrites à 1630, 1580, 1530 et 1450 cm^{-1} [21] sur le support et sur les métaux ne sont que peu modifiées. La bande attribuée à des gem-dinitrosyles à 1730 cm^{-1} est présente après l'adsorption de CO mais est diminuée.

La bande de Rh^{I}-NO^{+} après adsorption de CO diminue plus ou moins au profit des bandes correspondant aux espèces gem-dicarbonyles formées sur le rhodium oxydé à 2030 et 2100 cm^{-1}. Avant de pouvoir déterminer les bandes formées après adsorption de CO, le spectre après adsorption de NO est soustrait au spectre. Le résultat de la soustraction est reporté sur la Figure 96.

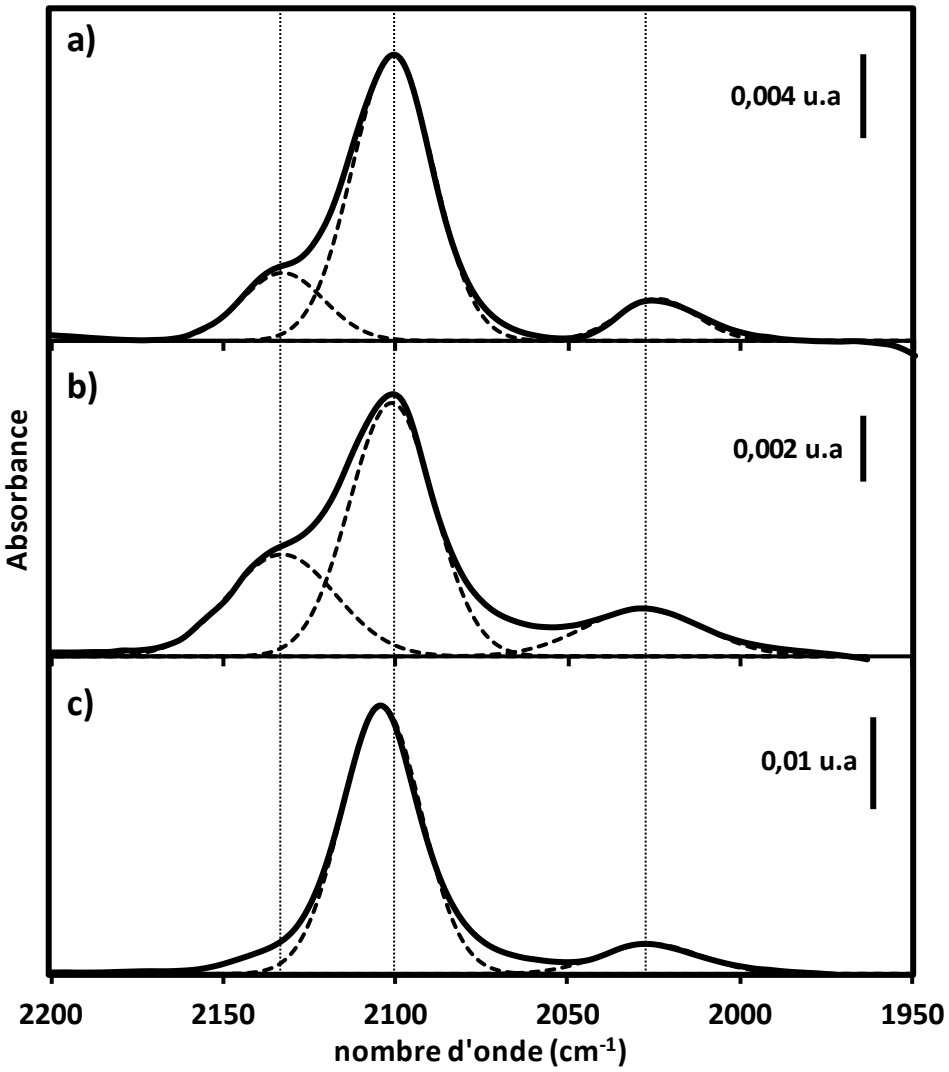


Figure 96 : Spectres infrarouge après adsorption de CO(NO) après soustraction du spectre de NO correspondant pour catalyseurs a) RhO/Al_2O_3 b) RhN/Al_2O_3 et c) RhC/Al_2O_3

La Figure 96 montre les spectres d'adsorption de CO(NO) entre 1950 et 2200 cm^{-1} après soustraction des spectres de NO respectifs pour les catalyseurs RhO/Al_2O_3, RhN/Al_2O_3 et RhC/Al_2O_3. Les deux bandes correspondant aux espèces gem-dicarbonyles symétriques et antisymétriques respectivement à 2105 et 2030 cm^{-1} sont présentes pour les trois catalyseurs. Ces bandes sont attendues, puisque le rhodium est dans un état d'oxydation +1 après le

traitement sous NO. La bande des gem-dicarbonyles symétriques vers 2105 cm^{-1} est dans les trois cas beaucoup plus intense que celle des gem-dicarbonyles antisymétriques vers 2030 cm^{-1}. Lévy *et al* [4] ont identifié ces mêmes bandes sur leur catalyseur Rh/Al_2O_3 après adsorption de NO puis CO. Ils proposent que l'augmentation de l'intensité de la bande correspondant aux gem-dicarbonyles symétriques soit due à la formation d'espèces Rh(CO)(NO). Ceci explique la diminution de la bande de Rh^{I}-NO^{+}. Ces auteurs ont rééquilibré l'intensité des trois bandes par évacuation sous vide à température ambiante. Ceci n'est pas observé pour les trois catalyseurs étudiés ici alors que les spectres ont été réalisés après évacuation sous vide à température ambiante.

Une autre bande est présente pour les catalyseurs RhO/Al_2O_3 et le RhN/Al_2O_3 à 2130 cm^{-1}. Ces bandes n'ont pas été observées par Lévy *et al*. Cependant, dans une étude menée par Dictor [11], après introduction simultanée de CO et NO à des températures supérieures à 300 °C, une bande a été mise en évidence entre 2130 et 2150 cm^{-1}. Ces auteurs ont montré que cette bande pouvait correspondre à des espèces isocyanate sur le rhodium (M-NCO ou M-NCO^{-}) ou encore à des espèces cyanure (-CN) sur le métal et/ou le support. Rogemond *et al* [26] ont obtenu une bande à 2115 cm^{-1} correspondant à l'adsorption de CO sur les ions Rh^{2+}.

Aucune bande correspondant aux espèces Rh^{0}-CO linéaire n'a été détectée entre 2040 et 2070 cm^{-1} pour les trois catalyseurs Rh/Al_2O_3. Ceci montre qu'après adsorption de NO à 200 °C, aucun rhodium à l'état métallique ne persiste et donc ne peut adsorber le CO.

3.2 Adsorption de NO puis de CO sur les catalyseurs Pt/Al_2O_3

L'adsorption de NO à 200 °C a montré que pour les catalyseurs Pt/Al_2O_3, le platine de surface restait à l'état métallique pour PtN/Al_2O_3 et PtO/Al_2O_3. L'adsorption de CO à température ambiante a révélé différentes bandes d'adsorption du CO sur les sites de platine de surface correspondant à trois types d'adsorption différents : linéaire Pt^{0}-CO, ponté Pt_2-CO et Pt_3-CO. Cette caractérisation permet la quantification du platine de surface. L'étude de l'adsorption successive de NO puis CO est étudiée pour les catalyseurs monométalliques de Pt/Al_2O_3 pour comprendre l'effet du traitement par NO sur l'adsorption du CO sur le platine. En effet, il reste à prouver qu'après adsorption de NO nécessaire à la quantification du rhodium de surface, la quantification du platine de surface reste possible par adsorption de CO à

température ambiante. Cette recherche sera utilisée comme référence pour l'étude de l'adsorption successive de NO puis CO sur les catalyseurs bimétalliques choisis.

Les spectres obtenus après adsorption de NO et de CO(NO) pour les catalyseurs Pt/Al_2O_3 sont présentés dans la Figure 97.

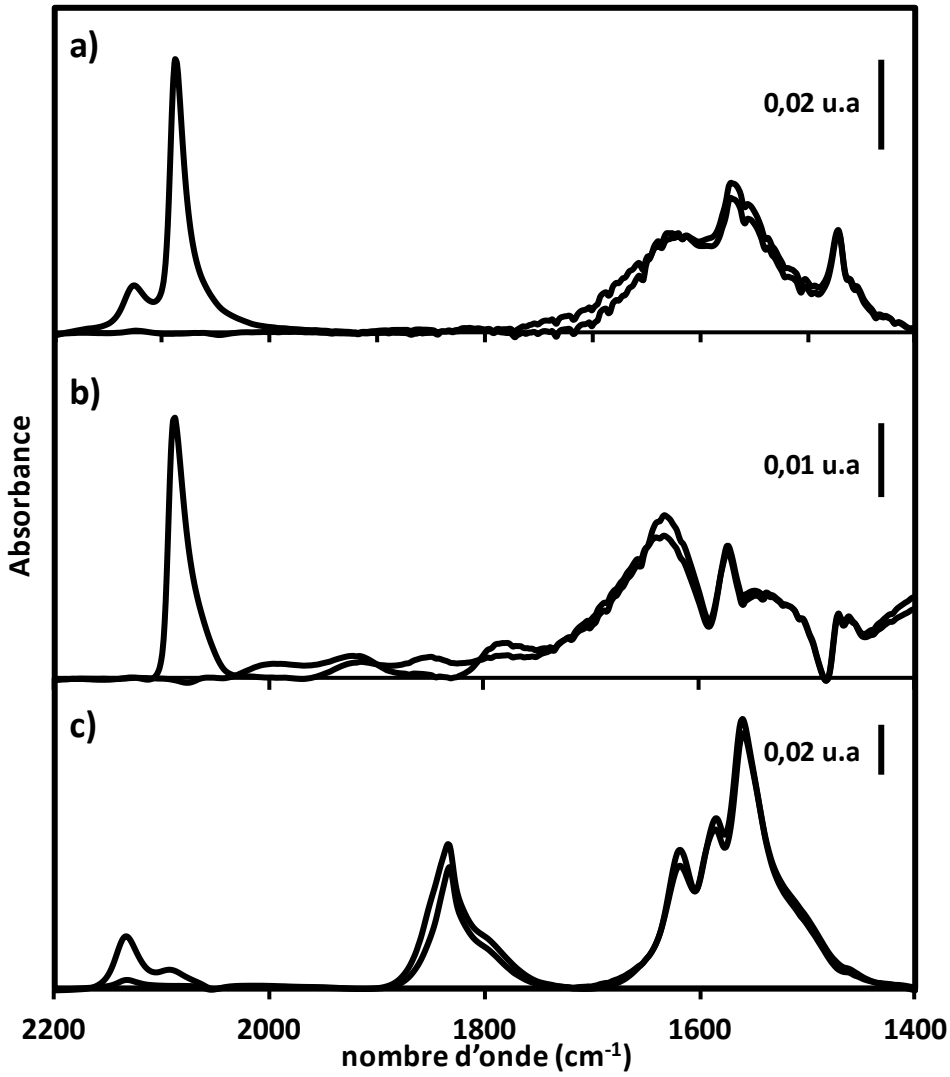


Figure 97 : Spectres infrarouges après adsorption de NO (trait double) et CO(NO) (trait simple) pour les catalyseurs a) PtO/Al_2O_3 b) PtN/Al_2O_3 et c) PtC/Al_2O_3

Les bandes à 1630, 1580, 1530 et 1450 cm^{-1} correspondent aux espèces nitrates et nitrites sur le support et le métal [21]. Ces bandes ne varient pas avec l'ajout de CO à température ambiante pour les trois catalyseurs. Pour PtC/Al_2O_3, les bandes attribuées aux espèces Pt-NO linéaires et non linéaires [21] sont présentes après l'ajout du CO avec une légère diminution. En conclusion, la zone entre 1400 et 1950 cm^{-1} n'est pas modifiée lors de l'adsorption de CO sur l'échantillon.

Des bandes correspondant à l'adsorption de CO sur le platine sont décelées entre 1950 et 2200 cm^{-1}. Pour étudier ces espèces, le spectre après adsorption de NO est soustrait au spectre après adsorption de CO(NO), comme pour l'exploitation des spectres obtenus pour les Rh/Al_2O_3. Ces spectres sont présentés sur la Figure 98 entre 1950 et 2200 cm^{-1}.

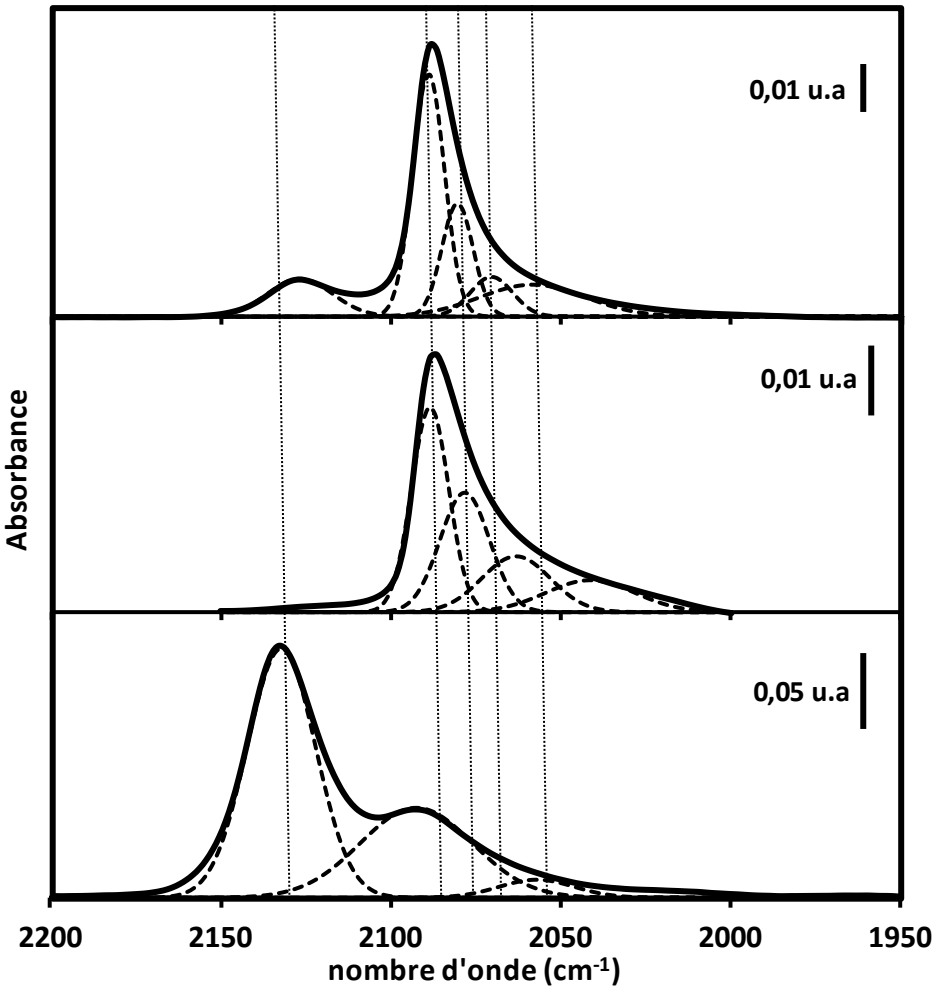


Figure 98 : Spectres infrarouges après adsorption de CO(NO) après soustraction du spectre de NO correspondant pour les catalyseurs a) PtO/Al_2O_3 b) PtN/Al_2O_3 et c) PtC/Al_2O_3

Les spectres d'adsorption de CO sur les PtO/Al_2O_3, PtN/Al_2O_3 après adsorption de NO à 200 °C sont différents des spectres obtenus après adsorption de CO seul (Figure 83). En effet, dans le cas de PtN/Al_2O_3, la bande à 2060 cm^{-1} correspondant à du platine sur les coins des particules n'est pas présente sur le spectre CO(NO) contrairement à CO seul et une nouvelle bande apparait à 2079 cm^{-1} correspondant aux atomes de platine sur les faces (100). Pour PtO/Al_2O_3, la bande à 2035 cm^{-1} (Pt sur les coins isolés) n'est pas présente et une nouvelle bande apparait à 2071 cm^{-1} correspondant à du platine sur les arêtes des particules. De plus une nouvelle bande apparait à 2130 cm^{-1} pour PtO/Al_2O_3. Cette bande n'est pas relatée dans

l'étude menée par Lévy *et al* [4] dans des conditions d'analyses proches de celles utilisées ici. Cependant, dans une étude menée par Dictor [11], après introduction simultanée de CO et NO à des températures supérieures à 300 °C, une bande a été mise en évidence entre 2130 et 2150 cm^{-1}, ils ont montré que cette bande pouvait correspondre à des espèces isocyanate sur le métal (M-NCO ou M-NCO^-) ou encore à des espèces cyanure (-CN) sur le métal et/ou le support. Dans une autre étude menée par Rogemond *et al* [26], une bande à 2115 cm^{-1} est détectée pour du Pt^{2+}-CO.

Dans le cas du PtC/Al_2O_3, une importante bande apparait à 2130 cm^{-1}. Cette bande est présente lorsque du $Pt^{\delta+}$-NO (bande à 1833 cm^{-1}) est formé lors de l'ajout du NO (Figure 96). Donc le catalyseur PtC/Al_2O_3 est bien oxydé lors du traitement sous NO à 200 °C. Elle pourrait correspondre à l'espèce Pt^{2+}-CO.

Les bandes d'adsorption correspondant aux espèces de CO formées sur le platine pour les catalyseurs PtO/Al_2O_3, PtN/Al_2O_3 et PtC/Al_2O_3 sont répertoriés dans le Tableau 57 à partir de la décomposition des spectres de la Figure 98.

Tableau 57 : Récapitulatif des bandes d'adsorption du CO(NO) obtenues dans la zone 1950-2200 cm^{-1} pour les catalyseurs monométalliques PtO/Al_2O_3, PtN/Al_2O_3 et PtC/Al_2O_3

Catalyseurs	$Pt^{2+}CO$	PtCO face (111)	PtCO face (100)	PtCO arête	PtCO coin	PtCO coin isolé
PtO/Al_2O_3	**2127**	**2089**	**2081**	**2071**	**2058**	**n.d***
PtN/Al_2O_3	**n.d***	**2089**	**2079**	**2064**	**n.d***	**2040**
PtC/Al_2O_3	**2132**	**2092**	**n.d***	**n.d***	**2058**	**n.d***

*n.d : non détecté

Après ajout de NO puis de CO, la bande de CO sur les faces (111) du PtO/Al_2O_3 a doublé au détriment de la bande correspondant aux coins isolés par rapport au spectre obtenu par adsorption de CO seul (Figure 83). De plus, une nouvelle bande apparait à 2071 cm^{-1} correspondant à du platine sur des arêtes. Pour le PtN/Al_2O_3, les atomes en coins ne sont plus présents au profit des atomes de face (100) et d'arêtes. Au vu de ces résultats, le traitement sous NO ou la présence de NO avant l'adsorption de CO joue un rôle crucial sur la structure des particules. En effet, les sites en coins diminuent au profit des faces et arêtes. Ceci pourrait

être dû à un grossissement des particules ou à une modification structurale au sein même des particules.

La quantification du nombre d'atome de platine de surface est possible à partir de l'adsorption de CO. Une droite d'étalonnage est réalisée à partir de la somme des bandes linéaire de Pt^0-CO linéaire en fonction du nombre d'atome de platine accessibles à partir de l'adsorption de CO réalisé après adsorption de NO. Cet étalonnage a montré son efficacité pour des catalyseurs Pt/Al_2O_3 dans l'étude réalisée par Lévy *et al*. Ils ont remarqué que le coefficient d'extinction molaire correspondant au Pt-CO après adsorption de NO était plus faible que le coefficient d'extinction molaire obtenu pour les mêmes catalyseurs après adsorption de CO seul [4].

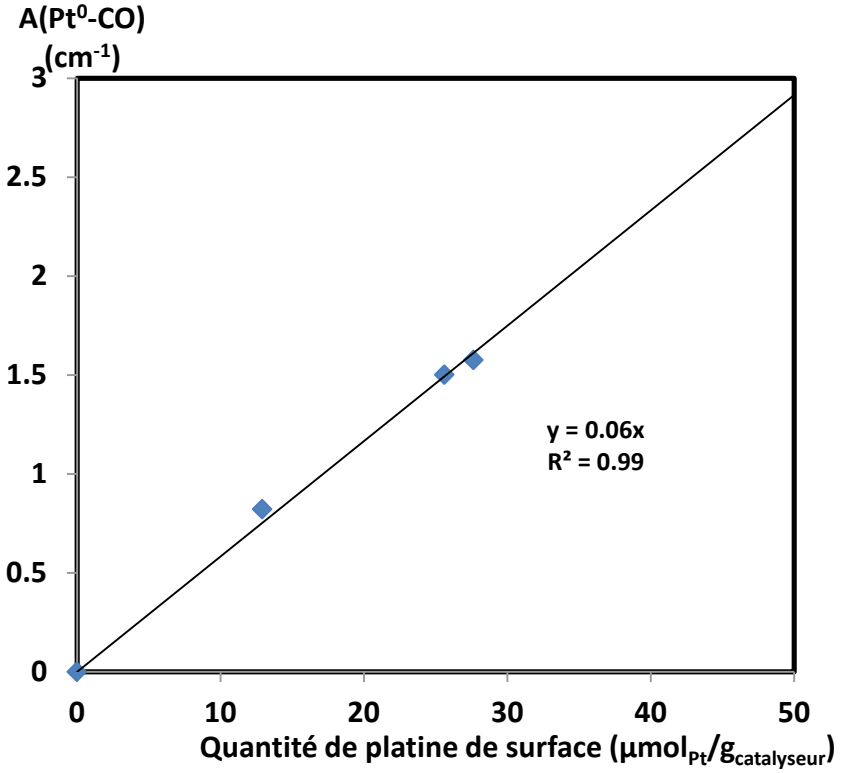


Figure 99 : Droite d'étalonnage de la bande Pt^0-CO après adsorption successive NO puis CO en fonction de la quantité de platine de surface
(A : aire de la bande à saturation obtenu pour 20 mg de pastille)

Bien que les spectres obtenus après adsorption de NO puis de CO soient différents de ceux obtenus après adsorption de CO, il est possible de quantifier le nombre d'atomes de platine de surface.

Le coefficient d'extinction molaire pour la bande de Pt^0-CO est égal à 0,114 cm.µmol^{-1} après adsorption de monoxyde de carbone à température ambiante sur des Pt/Al_2O_3 préalablement soumis à l'adsorption de NO à 200 °C. Ce coefficient d'extinction molaire est environ trois fois plus faible que celui obtenu lors de l'adsorption du CO seul (0,314 cm.µmol^{-1}).
Ce coefficient d'extinction molaire peut être utilisé pour calculer la quantité de platine de surface pour des catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$.

Par la suite, les catalyseurs bimétalliques suivants sont analysés par adsorption successives de NO puis CO:

- Imprégnation : $(PtRh)C/Al_2O_3$-CI
- Greffage organométallique : $Pt\text{-}RhO/Al_2O_3$-GO
- Recharge : $Pt\text{-}RhC/Al_2O_3$-RR
- Microémulsion : $(PtRh)C/Al_2O_3$-ME
- Microsuspension :
    - $(PtRh)C/Al_2O_3$-SP
    - $(PtRh)C/Al_2O_3$-SP2
    - $(PtRh)C/Al_2O_3$-ST
- Radiolyse : $(PtRh)C/Al_2O_3$-RAD

3.3 Adsorption de NO puis de CO sur les catalyseurs $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$

L'analyse des catalyseurs bimétalliques par adsorption successive de NO puis de CO est réalisée afin de comprendre l'effet des différentes voies de synthèse sur la composition de surface des particules. De plus, cette technique pourrait permettre le calcul de la quantité de platine et de rhodium en surface contrairement à l'adsorption de CO seul et donc de trancher en cas de doute ou de problème avec les résultats de chimisorption H_2 et de MET. C'est pourquoi d'autres catalyseurs, non analysés par CO/FTIR, seront étudiés ici. En effet, il a été montré dans le chapitre précédent que l'analyse par chimisorption volumétrique ne convenait pas pour des catalyseurs issus de microémulsion ou microsuspension à cause de la présence de polymères à la surface qui empêchent l'accessibilité des métaux à l'hydrogène comme pour $(PtRh)C/Al_2O_3$-SP, $(PtRh)C/Al_2O_3$-ME, $(PtRh)C/Al_2O_3$-ST, et pour certains, la microscopie électronique en transmission a montré l'agglomération de particules pour $(PtRh)C/Al_2O_3$-ST ou encore $(PtRh)C/Al_2O_3$-ME. Le catalyseur issu de la recharge est ajouté

à la liste des catalyseurs analysés pour comparer les résultats obtenus avec celui issu du greffage organométallique dont les étapes de préparation, notamment, l'ordre d'ajout des métaux sont similaires. La littérature a montré que dans le cas du greffage organométallique, le deuxième métal se greffe préférentiellement sur les faces des particules métalliques [27] alors que pour la recharge, le second métal se réduit préférentiellement sur les arêtes et coins des particules métalliques [28]. L'adsorption de NO-CO permettra de mettre en évidence, ou non, ces comportements pour les catalyseurs Pt-RhO/Al_2O_3-GO et Pt-RhC/Al_2O_3-RR.

La Figure 100 rassemble les spectres après adsorption de NO et de CO(NO) pour chaque catalyseur. Les spectres sont présentés de 1800 à 2200 cm^{-1} pour observer les bandes Rh^INO^+ et Pt^0-CO linéaires. Les spectres ont tous des allures différentes.

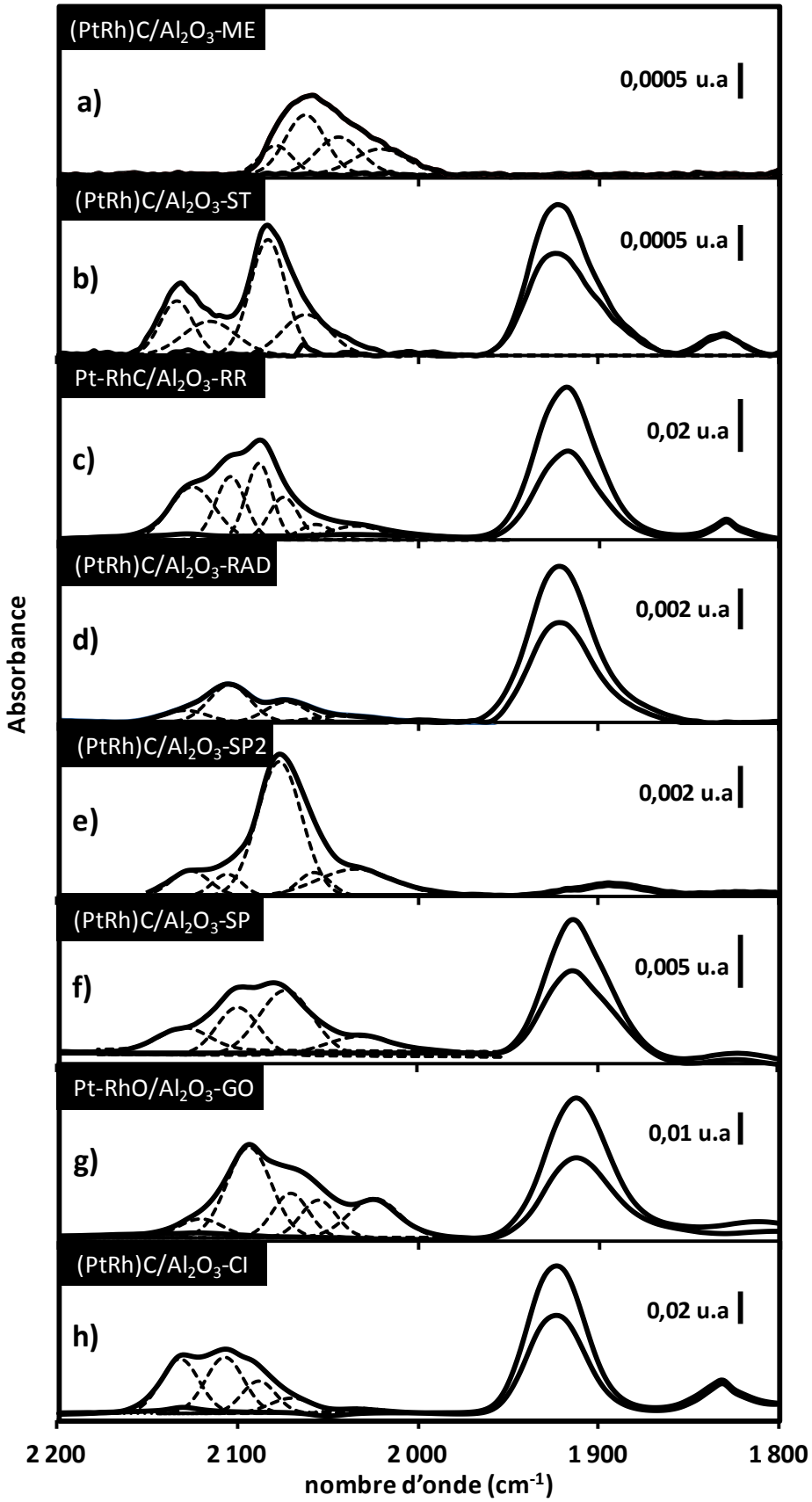


Figure 100 : Spectres infrarouges après adsorption de NO (double trait) et CO(NO) (trait simple) pour les catalyseurs a) (PtRh)C/Al_2O_3-ME , b) (PtRh)C/Al_2O_3-ST , c) Pt-RhC/Al_2O_3-RR , d) (PtRh)C/Al_2O_3-RAD , e) (PtRh)C/Al_2O_3-SP2 , f) (PtRh)C/Al_2O_3-SP , g) Pt-RhO/Al_2O_3-GO, h) (PtRh)C/Al_2O_3-CI

La région vers 1910 cm^{-1} correspondant aux bandes $Rh^{I}NO^{+}$ est observée. Pour deux des huit catalyseurs analysés (PtRh)C/Al_2O_3-ME et (PtRh)C/Al_2O_3-SP2, la bande n'est pas ou très peu observée ce qui signifie que le rhodium est très peu présent à la surface des particules. Dans les autres cas, cette bande diminue lors de l'ajout du CO, conformément à ce qui a été observé sur les catalyseurs monométalliques à base de rhodium

Après adsorption de CO(NO), des bandes apparaissent entre 2000 et 2150 cm^{-1} correspondant à l'adsorption de CO sur le platine et le rhodium.

Après décomposition des spectres (Figure 100, bandes en pointillés), l'attribution des bandes est réalisée à partir de la littérature [4], [11], [14], et par comparaison avec les résultats obtenus pour des catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3 et Pt/Al_2O_3. Les deux catalyseurs monométalliques choisis sont identiques à ceux choisis pour l'étude précédente (CO/FTIR) , c'est-à-dire RhN/Al_2O_3 (D = 40 %) et PtO/Al_2O_3 (D = 46 %). Les résultats sont notés dans le Tableau 58.

Le principal problème de cette analyse est l'apparition de bandes à 2115 cm^{-1} et 2130 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à l'adsorption de CO sur du Rh^{2+} et/ou du Pt^{2+} [26], à la formation d'espèces M(NCO), $M(NCO^{-})$, -CN sur le support et/ou le métal [11]. La présence de ces bandes, qui ne sont pas prises en compte lors de ce calcul, conduit à une valeur de la dispersion erronée et inférieure à la réalité.

Il est connu que, lors d'un traitement oxydant d'un catalyseur bimétallique, la surface des particules peut s'enrichir du métal dont l'oxyde est le plus stable. Les températures auxquelles les énergies libres de formation tendent vers zéro sont de 1396 K pour l'oxyde Rh_2O_3, 780 K pour le PtO et 723 K pour PtO_2 [29]. D'après ces valeurs, sous traitement oxydant, un enrichissement de surface par le Rh est attendu car l'oxyde Rh_2O_3 est le plus stable. Mais des paramètres tels que l'interaction des oxydes avec le support ou bien la non-miscibilité des oxydes peuvent modifier la tendance à l'enrichissement de surface comme l'ont expliqué Maillet *et al* [29].

Tableau 58 : Récapitulatif des bandes d'adsorption de CO(NO) obtenues dans la zone 1950-2200 cm^{-1} pour des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al_2O_3 et de PtO/Al_2O_3 et RhN/Al_2O_3

Catalyseur	M-NCO -CN	$Pt^{2+}CO$/ $Rh^{2+}CO$	GDC* sym	PtCO face (111)	PtCO face (100)	PtCO arête	Alliage Pt-Rh	PtCO coin	RhCO	PtCO coin isolé	GDC* anti
PtO/Al_2O_3	2127	n.d**		2087	2081	2071		2058		n.d**	
RhN/Al_2O_3	2133	n.d**	2100						n.d**		2029
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	2132	n.d**	2107	2088	n.d**	2070	n.d**	n.d**	n.d**	n.d**	2032
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	2123	n.d**	2097	n.d**	n.d**	2071	n.d**	2056	n.d**	n.d**	2025
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	2127	n.d**	2097	n.d**	n.d**	2073	n.d**	2053	n.d**	n.d**	2025
(PtRh)C/Al_2O_3-SP2	2150	n.d**	2105	n.d**	2077	n.d**	n.d**	2057	n.d**	n.d**	2035
(PtRh)C/Al_2O_3-RAD	2129	n.d**	2104	n.d**	n.d**	2073	n.d**	2056	n.d**	n.d**	2040
Pt-RhC/Al_2O_3-RR	2127	n.d**	2106	2087	n.d**	2069	n.d**	n.d**	n.d**	2047	n.d**
(PtRh)C/Al_2O_3-ST	2133	2115	n.d**	n.d**	2083	n.d**	2062	n.d**	n.d**	n.d**	n.d**
(PtRh)C/Al_2O_3-ME	n.d**	n.d**	n.d**	n.d**	2079	n.d**	2063	n.d**	n.d**	2044	2021

*GDC = gem-dicarbonyles, **n.d =non détecté

D'après la Figure 100, la surface de la bande à 2130 cm^{-1} semble très importante pour le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-CI, par rapport à la globalité des bandes entre 1950 et 2200 cm^{-1}. Les bandes correspondant au Pt-CO sont différentes de celles obtenues en CO/FTIR. Contrairement au spectre de CO seul du (PtRh)C/Al_2O_3-CI, les atomes de platine sur les faces (100) et les coins ne sont pas accessibles alors que les faces (111) et les arêtes sont mises en évidence. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le traitement sous NO car cette molécule est oxydante et peut entrainer une modification de surface.

Pour le catalyseur Pt-RhO/Al_2O_3-GO, issu du greffage organométallique, seuls les atomes de platine sur les arêtes et en coins sont présents à la surface des particules comme cela a déjà été observé après adsorption de CO seul. Ceci confirme que le rhodium se trouve sur les faces des particules métalliques car la taille des particules (3,0 nm) est telle que les faces devraient être présentes en grandes proportions. Contrairement à cela, le catalyseur Pt-RhC/Al_2O_3-RR issu de la recharge, montre que le platine se situe en majorité sur les faces des particules puis sur les arêtes. Ceci est en accord avec l'étude réalisée par Micheaud *et al* [28] qui a montré que dans le cas d'un catalyseur Pd-Pt préparé par recharge, le métal ajouté se fixe préférentiellement sur les arêtes et coins des particules métalliques du catalyseur parent. Dans notre cas, le rhodium se fixerait sur les arêtes et les coins des particules de platine. Le rhodium et le platine forment donc des particules bimétalliques dans le cas du Pt-RhO/Al_2O_3-GO et du Pt-RhC/Al_2O_3-RR. A partir de ces deux techniques, on s'attend à obtenir des particules de type cœur-coquille avec, ici, le platine à cœur et le rhodium en décoration à la surface. Les résultats montrent que la coquille de rhodium n'est pas complète car le platine est détecté en surface. Ces deux techniques mènent à des particules ayant des surfaces différentes de par la localisation du rhodium et du platine.

Les compositions de surface, dans le cas des microsuspensions, différent selon le polymère et le réducteur utilisés. En effet, l'étude du catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP préparé en présence de PVP et d'éthanol montre que le platine se situe sur les arêtes et les coins des particules, ce qui signifie que le rhodium se situe sur les faces. Ce catalyseur est très proche du Pt-RhO/Al_2O_3-GO. La présence de l'alliage n'est plus détectée après le traitement de NO à 200 °C. Ceci peut s'expliquer par l'oxydation du rhodium de surface par la molécule. La présence de particules bimétalliques sur le (PtRh)C/Al_2O_3-SP est en accord avec la littérature [19], [18]. Dans le cas du (PtRh)C/Al_2O_3-SP2 où le réducteur n'est plus l'éthanol mais le borohydrure de sodium, la localisation des atomes métalliques de surface est différente. En effet, après adsorption de

NO, très peu de rhodium est présent à la surface (absence de bande à 1910 cm^{-1}). Ce comportement est à l'opposé de la prédiction émise sur l'enrichissement de surface attendue dû au traitement par NO [29], mais les interactions des métaux avec le support peuvent modifier cette tendance. La majorité du platine de surface se situe sur les faces (100). Les particules, d'après les résultats obtenus, sont de types bimétalliques avec des atomes de rhodium et de platine de cœur et seulement des atomes de platine en surface.

Si l'on change le réducteur et le polymère, les compositions de surfaces sont totalement différentes. Pour le (PtRh)C/Al_2O_3-ST, l'acide tannique et l'acide formique sont utilisés respectivement comme agent stabilisant et réducteur. La présence d'un alliage de surface est largement détectée sur ce catalyseur par la bande à 2062 cm^{-1} [4], [14]. Une seule bande attribuée au platine sur les faces est détectée. Ceci pourrait laisser supposer que l'alliage et le rhodium sont sur les arêtes et les coins. L'alliage peut aussi constituer des particules à lui seul. L'analyse par DRX des nanoparticules non supportées a montré que les particules étaient constituées d'un alliage $Pt_{70}Rh_{30}$. Ce rapport a été aussi retrouvé lors de l'analyse par EDAX de l'échantillon seulement sur les agglomérats. Toutes ces analyses mènent à l'idée que les particules sont de type bimétallique avec une forte interaction Pt-Rh.

Dans le cas du catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-ME préparé par microémulsion, aucun rhodium de surface n'a été détecté après adsorption de $Rh^{I}NO^{+}$. Après adsorption de CO(NO) , une bande attribuée au platine sur les faces (100) à 2079 cm^{-1}, une bande attribuée à des atomes de platine en coin et une bande importante à 2063 cm^{-1} attribuée par Lévy *et al* [4] et Samoila *et al* [14] comme étant un alliage Pt-Rh, sont détectées. La RTP-H_2 a montré un seul pic de réduction pour ce catalyseur, ce qui indique une forte interaction entre le platine et le rhodium. Ceci signifie que les particules métalliques sont purement bimétalliques avec une forte concentration en alliage. Cette préparation par microémulsion permet donc la formation de particules bimétalliques avec formation d'alliage.

Pour le (PtRh)C/Al_2O_3-RAD, contrairement aux résultats obtenus par adsorption de CO sur le platine situé sur les faces et les arêtes, le spectre de CO(NO) montre une bande à 2073 et une à 2056 cm^{-1} correspondant à l'adsorption de CO sur les atomes de platine situés sur les arêtes et les coins des particules. Sous traitement oxydant, la morphologie des particules a changé. Ceci semble montrer que le rhodium se situe sur les faces et par conséquent que les particules sont composées à la fois de platine et de rhodium.

Chaque méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques conduit à des compositions de surface qui lui sont propres. Les synthèses par modification de surface que cela soit par greffage organométallique ou bien par recharge sont en parfait accord avec la localisation préférentielle de dépôt des métaux sur les particules métalliques du catalyseur parent indiquée dans la littérature [28], [27].

La quantification des atomes de surface, seuls ou en alliage, est réalisée à partir des coefficients d'extinctions molaires déterminés à partir des catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3 et Pt/Al_2O_3 et à l'aide de la bande de $Rh^{I}NO^{+}$ pour le rhodium, de la somme des bandes de Pt^{0}-CO linéaire pour le platine de surface et la bande attribuée à l'adsorption de CO sur l'alliage PtRh pour l'alliage. Ceci permet de calculer ensuite l'accessibilité métallique de chaque espèce de surface (Pt, Rh ou alliage) ainsi que l'accessibilité métallique globale.

Dans le cas de l'alliage, le coefficient d'extinction molaire utilisé est le même que le coefficient déterminé pour les bandes Pt^{0}-CO. Cette même approximation a été réalisée par Lévy *et al* [4]. Rappelons que dans le cas des catalyseurs préparés en microsuspension ou microémulsion, la présence du polymère à la surface des particules peut diminuer l'accessibilité aux gaz et donc conduire à des résultats différents de la dispersion déterminée par MET.

Les résultats d'accessibilité métallique et de compositions de surface sont récapitulés dans le Tableau 59. Ces résultats sont comparés aux résultats de dispersion déterminés soit par chimisorption volumétrique soit par microscopie.

Tableau 59 : Accessibilité et composition de surface des catalyseurs bimétalliques PtRh/Al_2O_3 étudiés par adsorptions successives de NO-CO (les valeurs en gris correspondent aux résultats obtenus en CO/FTIR)

Catalyseur	Accessibilité métallique	% Rh surface	% Pt surface	% Pt-Rh surface	Accessibilité Métallique* ou dispersion**
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	40 %	68 % (50)	32 % (50)	-	71 %**
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	24 %	60 % (0)	40 % (100)	-	29 %*
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	8 %	56 % (78)	44 % (19)	- (3)	35 %** 0 %*
(PtRh)C/Al_2O_3-SP2	4 %	4 %	96 %	-	10 %*
(PtRh)C/Al_2O_3-RAD	4 %	79 %	21 %	-	4 %*
Pt-RhC/Al_2O_3-RR	41 %	36 %	64 %	-	37 %*
(PtRh)C/Al_2O_3-ST	2 %	40 %	41 %	19 %	0 %*
(PtRh)C/Al_2O_3-ME	1 %	0 %	52 %	48 %	0 %*

Accessibilité métallique déterminé par *chimisorption volumétrique et **MET

La première remarque concerne l'accessibilité métallique. En effet, par comparaison avec celles déterminées dans le chapitre précédent, toutes les valeurs obtenues par CO(NO) sont proches (si l'on considère une marge d'erreur de l'ordre de 5 %) de celles déterminées par les autres techniques à part celles des deux catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-CI et (PtRh)C/Al_2O_3-SP. Or le calcul ne prend pas en compte la formation de bandes à 2115 et 2130 cm^{-1}. Ces bandes peuvent correspondent à l'adsorption de CO sur du Rh^{2+} et/ou du Pt^{2+} [26] et à la formation d'espèces M(NCO), M(NCO^-), -CN sur le support et/ou le métal [11]. Par conséquent plus la bande est importante, plus l'erreur sera grande, ce qui peut expliquer la faible valeur de dispersion calculée par CO(NO) pour le (PtRh)C/Al_2O_3-CI car la bande à 2132 cm^{-1} est importante. Pour le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP, comme pour la chimisorption volumétrique, la présence de polymère à la surface des particules [19] à température ambiante, prouvée par infrarouge et analyse thermogravimétrique, diminue l'accessibilité

métallique par le CO. Par conséquent les valeurs de dispersion obtenues par chimisorption volumétrique ou encore par l'adsorption de NO puis CO ne coïncident pas avec la distribution de taille réalisée à partir des clichés de microscopie.

La seconde remarque concerne la composition de surface. En effet, les catalyseurs analysés en CO et CO(NO) n'ont pas la même composition de surface selon les traitements subis lors de ces analyses comme le montre le Tableau 59. Les compositions de surface évaluées par CO sont données en gris dans le Tableau 59. Les teneurs en rhodium de surface sont plus importantes après adsorption de NO au préalable pour les catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-CI, Pt-RhO/Al_2O_3-GO, et (PtRh)C/Al_2O_3-RAD. Ceci est dû à l'enrichissement de surface selon le traitement subi. La molécule de NO étant oxydante, le rhodium aura tendance à remonter à la surface car les oxydes de rhodium sont plus stables que les oxydes de platine [29] alors que sous un traitement réducteur comme pour l'adsorption de CO/FTIR, le platine aura tendance à migrer vers la surface des particules car sa tension de surface (2,383 $J.m^{-2}$) est plus faible que celle du rhodium (2,519 $J.m^{-2}$). Ces modifications de composition de surface montrent que des particules bimétalliques sont présentes sur tous ces catalyseurs car si les particules étaient purement monométalliques le phénomène d'enrichissement ne serait pas possible. Dans le cas du Pt-RhO/Al_2O_3-GO et du (PtRh)C/Al_2O_3-RAD ces modifications sont très importantes (respectivement de 0 à 60 % et de 15 à 79 % en rhodium de surface). Ces catalyseurs contiennent majoritairement des particules bimétalliques. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus en TPR-H_2 pour le greffage organométallique qui a montré un pic de réduction majoritaire attribué à des particules bimétalliques. De même, les résultats d'EDAX pour le catalyseur issu de la radiolyse indiquent que les particules ont des teneurs variables en rhodium et platine, peu de particules ne contiennent que du platine ou que du rhodium. Dans le cas du (PtRh)C/Al_2O_3-CI, la RTP-H_2 a montré une grande teneur en particules monométalliques, et donc très peu de particules bimétalliques. Cela explique que l'enrichissement éventuel en rhodium de surface n'affecte pas le résultat.

Dans le cas des catalyseurs issus de la microsuspension utilisant la polyvinylpyrrolidone (PtRh)C/Al_2O_3-SP et (PtRh)C/Al_2O_3-SP2, après traitement sous NO, les particules sont enrichies en platine, contrairement à ce qui pourrait être attendu sous traitement oxydant. En effet, les teneurs de rhodium sont plus faibles après traitement sous NO à 200 °C. Le polymère pourrait être adsorbé sur le rhodium et gênerait l'accessibilité au rhodium. Il a été montré par Tu *et al* [19] que la PVP avait une plus grande affinité pour le précurseur de

rhodium que de platine. Il est possible que la PVP reste plus fortement adsorbée sur le rhodium métallique que le platine métallique même après élimination des groupements constituant les précurseurs. Cette hypothèse pourrait se confirmer car pour les deux autres catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-ST et (PtRh)C/Al_2O_3-ME ayant des polymères à leur surface, les pourcentages de rhodium de surface sont soit nuls ((PtRh)C/Al_2O_3-ME) soit inférieurs à 50 % ((PtRh)C/Al_2O_3-ST) alors que tous les autres catalyseurs synthétisés sans polymère ont une teneur en rhodium de surface supérieur à 50 %.

Les résultats obtenus en adsorption de NO-CO suivie par infrarouge concernant la composition de surface des catalyseurs bimétalliques confirment la différence de distribution des métaux en surface des catalyseurs issus de différentes voies de synthèse. En résumé, le catalyseur co-imprégné (PtRh)C/Al_2O_3-CI contient quelques particules bimétalliques mais surtout des particules monométalliques, comme il a été montré par TPR-H_2 ainsi que par CO/FTIR. Les catalyseurs issus des différentes préparations par modifications de surface sont composés de particules bimétalliques avec pour le greffage organométallique Pt-RhO/Al_2O_3-GO, le platine sur les arêtes et les coins et le rhodium sur les faces alors que pour la recharge Pt-RhC/Al_2O_3-RR, le platine se situe en majorité sur les faces (100) tandis que le rhodium se situe sur les coins et les arêtes en accord avec la littérature [28], [27].

Dans le cas de la microsuspension et de la microémulsion, toutes les préparations mènent à des particules bimétalliques, mais de grandes différences d'interaction Pt-Rh, de composition de surface et de mobilité des atomes sont observées selon les polymères et les réducteurs utilisés. Avec un réducteur faible, l'éthanol, le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP est composé de particules bimétalliques où le platine se situe sur les coins et les arêtes et le rhodium sur les faces, alors qu'avec un réducteur fort, le borohydrure de sodium, le catalyseur (PtRh)C/Al_2O_3-SP2 est constitué de particules bimétalliques où le rhodium se situe au cœur des particules et le platine en surface. Pour le (PtRh)C/Al_2O_3-ST où le réducteur et l'agent stabilisant changent, 19 % de la surface est composée de l'alliage Pt-Rh, pour les autres particules le rhodium se situe sur les arêtes et le platine sur les faces et les coins. La microemulsion a conduit à la plus grosse teneur en alliage et une absence de rhodium en surface, en accord avec les résultats obtenus précédemment, notamment en RTP-H_2 ou bien en analyses des nanoparticules par DRX.

Pour trois des catalyseurs étudiés, le (PtRh)C/Al_2O_3-ST, le (PtRh)C/Al_2O_3-CI et le Pt-RhC/Al_2O_3-RR, une bande est présente à 1830 cm^{-1} après adsorption de NO qui est attribuée à des espèces $Pt^{\delta+}$-NO d'après Freysz *et al* [25]. A chaque fois que cette bande est présente, la bande à 2130 cm^{-1} est très importante après adsorption de CO(NO), ce qui suggère la formation d'espèces Pt^{+2}-CO ou encore Rh^{+2}-CO. Cette constation sous entend que les conditions d'adsorption du NO sont trop sévères dans ces cas-là et entrainent l'oxydation partielle du platine. Il en résulte des erreurs dans les calculs de dispersions et de composition de surface. Pour enrayer ce problème, des tests ont été effectués sur le Pt-RhC/Al_2O_3-RR : le temps de contact entre le NO et le catalyseur a été diminué, et la température de réduction a été augmentée. Comme le montre la figure 101, le spectre obtenu est très sensiblement différent de celui obtenu avec un temps de contact plus important (Figure 100). Par conséquent, les valeurs de dispersion et de composition de surface obtenues à l'aide du spectre figure 101 ne sont pas identiques à celles calculées dans les conditions initiales. En effet, une dispersion de 30 % (contre 41 % calculée à partir de la Figure 100) avec une surface composée de 22 % de rhodium et de 78 % de platine (contre 36% de Rh et 64 % de Pt à partir de la Figure 100) ont été déterminées.

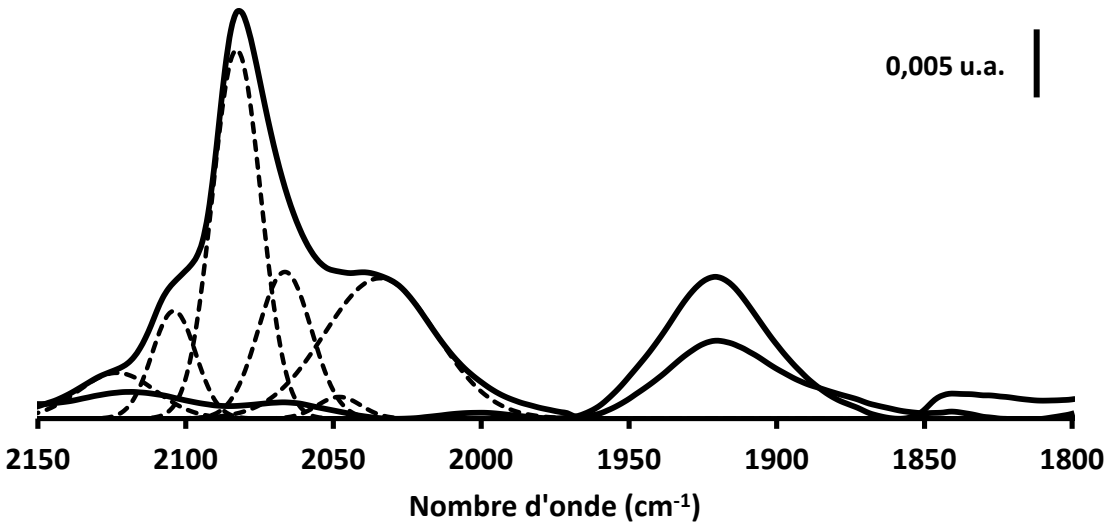


Figure 101 : Spectres infrarouges après adsorption de NO (double trait) et CO(NO) (trait simple) pour le catalyseur Pt-RhC/Al2O3-RR (réduction à 400 °C et adsorption de NO à 200 °C pendant 4 min)

L'analyse par NO-CO/FTIR est par conséquent intéressante car elle permet de quantifier le rhodium et le platine de surface pour des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al_2O_3, mais

présente un inconvénient provenant de la formation de bandes à 2130 et 2115 cm^{-1}, non prises en compte, ce qui génère une erreur plus ou moins importante selon l'aire de la bande et ne permet pas de quantifier la totalité des atomes de surface. L'accessibilité métallique est donc dans certains cas sous estimée. La présence d'alliage peut être détectée par cette technique seulement si les atomes de rhodium qui constituent cet alliage resistent à l'oxydation par le NO à 200 °C comme pour les catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-ST et (PtRh)C/Al_2O_3-ME où une très forte interaction entre le rhodium et le platine protège le rhodium. La comparaison entre les compositions de surface obtenues après adsorption de CO et après adsorption de CO(NO) est très utile pour distinguer les entités bimétalliques des monométalliques grâce à l'enrichissement de surface selon les traitements thermiques.

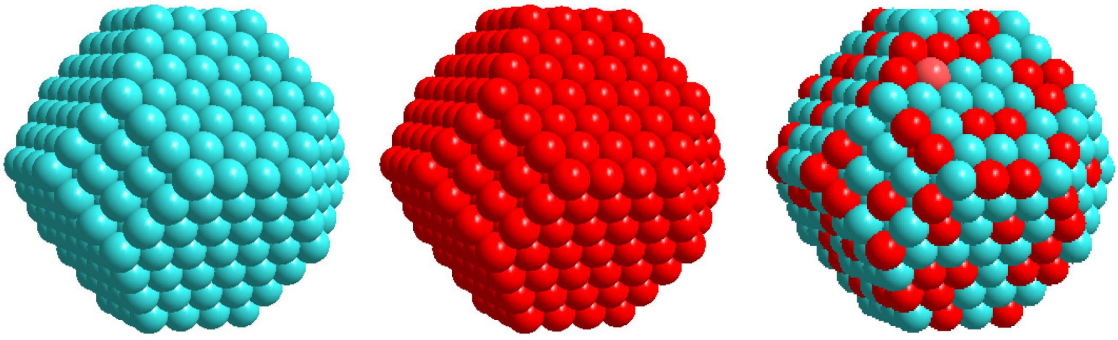
4 Conclusion

L'adsorption de CO ou l'adsorption successive de NO-CO sont des outils puissants pour étudier la composition de surface de catalyseurs PtRh/Al_2O_3.

D'après les informations obtenues à partir de l'adsorption de CO et de CO(NO), il est possible de proposer une représentation schématique de la surface des particules pour chaque catalyseur. Les particules sont représentées avec une forme de cuboctaèdre (bleu : Pt, rouge : Rh et violet : Pt-Rh): (les schémas ne prennent pas en compte la taille des particules).

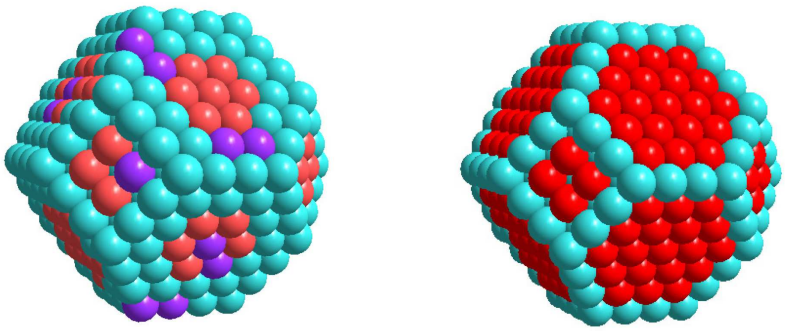
- (PtRh)C/Al_2O_3-CI :

D'après l'adsorption de CO, le platine est présent sur les faces (100) et sur les coins des particules et le rhodium est détecté en surface. D'après l'adsorption de CO(NO), le platine est présent sur les faces (111) et les arêtes. La présence de particules monométalliques semble prédominante car aucun enrichissement de rhodium n'est détecté.



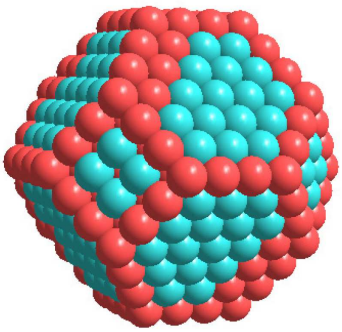
- Pt-RhO/Al_2O_3-GO :

D'après l'adsorption de CO, les atomes de platine se situent à la fois sur les faces et sur les arêtes des particules avec la présence d'un alliage de surface. Mais après adsorption de NO, le spectre CO(NO) montre que le platine est localisé sur les arêtes des particules. Sous traitement oxydant, les atomes de rhodium se situant sous les atomes de platine de faces remontent à la surface.



- Pt-RhC/Al_2O_3-RR :

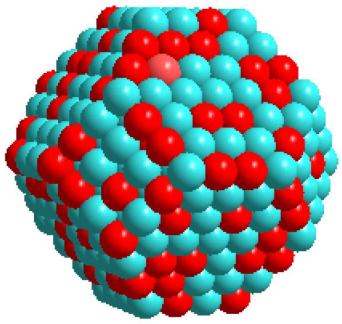
L'adsorption de CO(NO) a mis en évidence la présence du platine exclusivement sur les faces des particules. Contrairement à la structure des particules obtenue pour le Pt-RhO/Al_2O_3-GO le rhodium se situe sur les arêtes et les coins des particules.



- (PtRh)C/Al_2O_3-RAD :

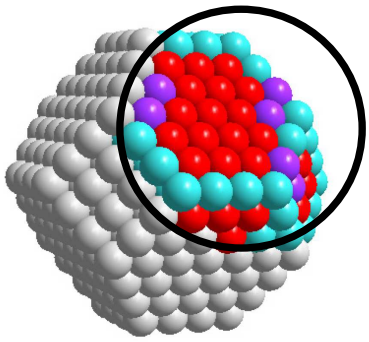
L'adsorption de CO a conduit à un spectre similaire à celui de (PtRh)C/Al_2O_3-CI mais l'adsorption de CO(NO) a montré un enrichissement des faces par le rhodium car le platine n'était présent que sur les arêtes et coins. Ceci montre que les atomes de platine et de rhodium

sont contenus dans les mêmes particules qui peuvent subir un réarrangement de surface sous traitement oxydant



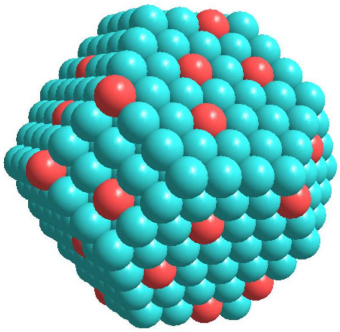
- (PtRh)C/Al_2O_3-SP :

L'adsorption de CO et de CO(NO) mène à la même conclusion : le platine est situé principalement sur les arêtes et les coins des particules, ce qui signifie que le rhodium et l'alliage détecté par adsorption de CO sont sur les faces des particules.



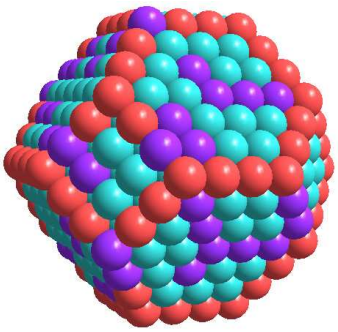
- (PtRh)C/Al_2O_3-SP2 :

L'adsorption de CO et de CO(NO) a démontré que le rhodium n'était que peu présent à la surface des particules. Le platine se situe sur les faces, les arêtes et les coins.



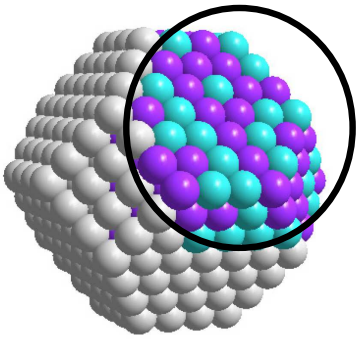
- (PtRh)C/Al_2O_3-ST :

La présence d'un alliage Pt-Rh a été mise en évidence par adsorption de CO(NO) à hauteur de 19 %, les atomes de platine non alliés se situent sur les faces des particules et le rhodium sur les arêtes et les coins.



- (PtRh)C/Al_2O_3-ME :

Ce catalyseur est celui qui présente le pourcentage d'alliage de surface le plus élevé déterminé par CO(NO). Le spectre obtenu en NO a mis en évidence l'absence de rhodium à la surface des particules. La surface correspond donc à un mélange d'alliage Pt-Rh et de platine où le rhodium pourrait être situé au cœur des particules.



Cette étude montre qu'il est possible de cibler un type d'interaction Pt-Rh, pour une application donnée, en sélectionnant la méthode de synthèse adéquate. Cependant, il reste à améliorer certaines voies de synthèses comme la microémulsion ou la microsuspension à base d'acide tannique pour obtenir une bonne dispersion des métaux.

L'objectif suivant est de vérifier si ces différences structurales ont une incidence sur les propriétés catalytiques des catalyseurs. Pour cela, les catalyseurs seront évalués en test d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane. Les propriétés structurales seront si possible reliées aux propriétés catalytiques.

[1] Y. Soma-Noto, W.M.H. Sachtler, *Journal of Catalysis*, 1974, **32**, 315.
[2] D. Curulla, A. Clotet, J.M. Ricart, *Surface science*, 2000, **460**, 101.
[3] L.-C. de Ménorval, A. Chaqroune, B. Coq and F. Figueras , *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, **93**, 3715.
[4] P.J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *Journal of Catalysis*, 1998, **178**, 363.
[5] K. Kunimatsu, T. Sato, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 6104.
[6] A. Garnier, S. Sall, F. Garin, M.J. Chetcuti, C. Petit, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, **373**, 127.
[7] C. De La Cruz, N. Sheppard, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1994, **50**, 271.
[8] C.W. Olsen, R.I. Masel, *Surface Science*, 1988, **201**, 444.
[9] P. Gardner, R. Martin, M. Tüshaus, A.M. Bradshaw, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1990, **54/55**, 619.
[10] R. Greenler, K.D. Burch, K. Kretzschmar, R. Klauser, A.M. Bradshaw, B.E. Hayden, *Surface Science*, 1985, **152/153**, 338.
[11] R. Dictor, *Journal of Catalysis*, 1988, **109**, 89.
[12] B.K. Cho, C.J. Stock, *Journal of Catalysis*, 1989, **117**, 202.
[13] T. Mineva, N. Russo, H.-J. Freund, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 10723.
[14] P. Samoila M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, *Journal of Catalysis*, 2010, **276**, 237
[15] A. Wootsch, Z. Paál, N. Győrffy, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd, L. Pirault-Roy, *Journal of Catalysis*, 2006, **238**, 67.
[16] W.M.H. Sachtler, R.A. Van Santen, *Applications of Surface Science*, 1979, **3**, 121.
[17] P. Wynblatt, R.C. Ku, *Surface Science*, 1977, **65**, 511.
[18] A. Venezia, *Journal of Catalysis*, 2003, **215**, 317.
[19] W. Tu, T. Hou, K. Qi, D. Chen, S. Cao., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **428**, 47.
[20] H. Ibach, S. Lehwald, *Surface Science*, 1978, **76**, 1.
[21] P.S. Dimick, J.L. Kross, E.G. Roberts, R.G. Herman, H.G. Stenger, C.E. Lyman, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **89**, 1.
[22] E. Ivanova, M. Mihaylov, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, K. Hadjiivanov, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, **274**, 179.
[23] R.F. Van Slooten, B.E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis*, 1990, **122**, 429.
[24] B.A. Morrow, J.P. Chevrier, L.E. Moran, *Journal of Catalysis*, 1985, **91**, 208.
[25] J.-L. Freysz, J. Saussey, J-C. Lavalley, P. Bourges, *Journal of Catalysis*, 2001, **197**, 131.
[26] E. Rogemond, N. Essayem, R. Fréty, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis, *Journal of Catalysis*, 1999, **186**, 414.
[27] M. Chamam, K. Lázár, L. Pirault-Roy, I. Boghian, Z. Paál, A. Wootsch, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **332**, 27.
[28] C. Micheaud, P. Marécot, M. Guerin, J. Barbier, *Journal de chimie physique*, 1996, **93**, 1394.
[29] T. Maillet, J. Barbier Jr., P. Gelin, H. Praliaud, D. Duprez, *Journal of Catalysis*, 2001, **202**, 367.

Chapitre VI : ouverture sélective du méthylcyclopentane

L'ouverture des cycles naphténiques est une réaction intéressante du reformage catalytique car elle permet de diminuer le taux d'aromatiques dans les pools essences et gazoles. Ce procédé consiste en l'hydrogénation des aromatiques puis l'ouverture de ces cycles naphténiques formés pour éviter la réaromatisation des composés naphténiques.

Dans ce chapitre, l'étude de l'ouverture de cycle (OC) sélectif du méthylcyclopentane (MCP) est effectuée dans le but de caractériser les propriétés catalytiques des catalyseurs selon leurs propriétés physico-chimiques. L'ouverture de cycle du méthylcyclopentane est caractéristique des fonctions métalliques. De plus, contrairement à la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, c'est une réaction sensible à la structure. Dans les chapitres précédents, les catalyseurs ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse et ont montré des propriétés physico-chimiques différentes selon la méthode de préparation utilisée ou encore le choix des précurseurs métalliques. L'évaluation des performances de ces catalyseurs en OC du MCP a été réalisée pour déterminer les paramètres physico-chimiques, tels que la taille des particules, l'interaction Pt-Rh ou la composition de surface, influant sur les propriétés catalytiques des catalyseurs. L'ouverture sélective du méthylcyclopentane sur des catalyseurs monométalliques et bimétalliques sera étudiée puis les propriétés catalytiques obtenues seront reliées aux propriétés physico-chimiques.

Dans ce chapitre, tous les catalyseurs monométalliques ainsi qu'un grand nombre de catalyseurs bimétalliques sont caractérisés par l'ouverture de cycle du méthylcyclopentane.

Différents types de réaction peuvent se produire dans les conditions de réaction de l'ouverture de cycle à pression atmosphérique [1]:

- l'hydrogénolyse d'une liaison simple C-C endocyclique menant aux produits d'ouverture de cycle recherchés (Produits OC) : 2-méthylpentane (2MP), 3-méthylpentane (3MP), *n*-hexane (nC6)
- l'hydrogénolyse multiple menant à des produits plus légers (produits Craq) : méthane (CH_4), éthane (C2), propane (C3), n-butane (nC4), iso-butane (iC4), pentane (nC5), iso-pentane (iC5),
- l'hydrogénolyse de la liaison C-C exocyclique : cyclopentane (CP)
- l'isomérisation (Produit Isom) en cyclohexane (CH) suivi de la déshydrogénation (Produit Arom) menant au benzène (Bz) : produits d'élargissement de cycle

Une étude thermodynamique est réalisée avant toute évaluation des performances des catalyseurs pour connaître les réactions thermodynamiquement possibles dans les conditions opératoires.

Les catalyseurs monométalliques sont évalués, dans un premier temps, pour avoir une base de référence inhérente à chaque métal puis les catalyseurs bimétalliques sont étudiés pour comprendre l'influence des interactions Pt-Rh sur les propriétés catalytiques. En effet, Samoila *et al* [2] ont démontré que la présence d'alliage Pt-Rh permettait d'obtenir une distribution de produits d'ouverture du MCP similaires à celle obtenue avec de l'iridium étant reconnu dans la littérature comme le plus performant en ouverture de cycle du MCP [3].

1 Avant-propos

La littérature recense trois types de mécanismes mis en jeu lors de la formation des produits d'ouverture de cycles (2MP, 3MP et nC6). L'un des mécanismes est non sélectif et les deux autres sont sélectifs [4], [5].

1.1 Mécanisme non sélectif :

Ce mécanisme, passant par un intermédiaire oléfinique, est considéré comme non sélectif puisqu'il mène à une distribution statistique en 2MP : 3 MP : nC6 de 2 : 1 : 1.

1.2 Deux mécanismes sélectifs :

Le premier mécanisme proposé par Gault [4], passe par un intermédiaire dicarbène et mène à une distribution statistique en 2MP : 3MP : nC6 (produits d'ouverture du MCP) de 2 : 1 : 0. Ce mécanisme est appelé dans la littérature « mécanisme sélectif ».

Le second mécanisme sélectif, nommé « mécanisme partiellement sélectif » dans la littérature, passe par un intermédiaire métallocyclobutane et mène à un seul produit, le *n*-hexane [5]. Cependant, ce nom ne semble pas approprié puisqu'il est le mécanisme le plus sélectif puisqu'il conduit à un seul produit lors de l'ouverture du MCP.

1.3 Appellation de ces mécanismes dans la suite du chapitre

Lorsque, pour un même catalyseur, deux de ces trois mécanismes se produisent en parallèle, ce mécanisme pourrait être appelé mécanisme partiellement sélectif. Une confusion pourrait alors avoir lieu avec le deuxième mécanisme sélectif appelé aussi « mécanisme partiellement sélectif ».

Afin de simplifier la suite du manuscrit, et pour éviter toute confusion possible, les mécanismes sont renommés de telle sorte que :

- Le mécanisme « non sélectif » (NS) garde ce nom, avec une distribution statistique de 2 : 1 : 2,
- Le mécanisme «sélectif » devient alors « mécanisme sélectif en alkylpentanes » (SAP) et correspond à une distribution statistique en produits de 2 : 1 : 0,
- Le mécanisme «partiellement sélectif » est renommé mécanisme « sélectif en n-hexane » (SC6),
- Lorsque deux mécanismes se produisent en parallèles, le mécanisme sera appelé « partiellement sélectif » (PS)

2 Etude thermodynamique préliminaire

L'étude thermodynamique est réalisée à partir d'un programme du laboratoire (Thermo) basé sur la minimisation de l'enthalpie libre. Elle nécessite la connaissance des $\Delta G_f°$ et $\Delta H_f°$ pour chaque molécule à différentes températures et des conditions opératoires décrites ci-après. Ces données thermodynamiques sont tirées du livre écrit par Stull *et al* [6].

Les conditions opératoires pour la réaction d'ouverture du méthylcyclopentane sont les suivantes :

- Pression = 1 bar
- Température de réaction = 260 °C
- Ratio molaire H_2/MCP = 27,5

Dans un premier temps, le calcul est réalisé en prenant en compte tous les produits qui peuvent se former à partir des quatre réactions cités précédemment sur une gamme de température comprenant la température de réaction (260 °C).

La thermodynamique annonce la formation exclusive du méthane sur toute la gamme de températures, contrairement aux résultats des tests catalytiques. Le craquage multiple est donc une réaction qui peut être cinétiquement limitée et le choix du catalyseur va jouer un rôle primordial dans l'inhibition de cette réaction.

Si l'étude thermodynamique est réalisée avec uniquement les produits à 6 atomes de carbone (produits OC, Isom et Arom) sans tenir compte des produits d'hydrogénolyse multiple menant à des molécules plus légères, la Figure 102 est obtenue. La distribution en produits obtenus à l'équilibre thermodynamique est donnée dans le Tableau 64.

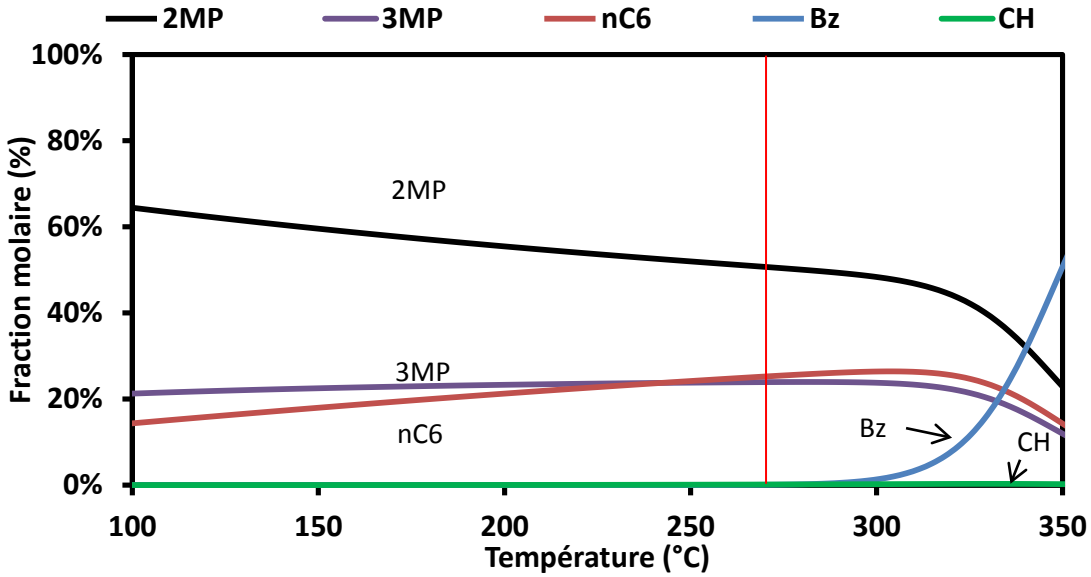


Figure 102 : Fraction molaire des produits en C6 formés lors de la réaction sur le méthylcyclopentane à l'équilibre thermodynamique

Les fractions molaires obtenues à 260 °C sont reportées dans le Tableau 60.

Tableau 60 : Fractions molaires des produits en C6 formés à 260 °C à l'équilibre thermodynamique

2MP	3MP	nC6	Bz	CH
51,37 %	23,85 %	24,65 %	0,02 %	0,11 %

A 260°C, la formation des produits d'ouverture de cycle est favorable avec un rapport 2,1 / 1 / 1 entre le 2MP : 3MP : nC6. La formation du benzène et du cyclohexane est largement défavorable à cette température car ces produits ne représentent que respectivement 0,02 % et 0,11 % de la fraction molaire. La formation de benzène devient plus importante à plus haute température, à partir de 300 °C. Ceci est cohérent par le fait que la déshydrogénation du cyclohexane en benzène est une réaction endothermique et donc favorisée lorsque la température augmente.

D'après la thermodynamique, les produits attendus à 260 °C sont les produits d'ouverture de cycle ainsi que les produits issus de l'hydrogénolyse multiple allant jusqu'à la formation de méthane. Malgré cela, certaines équipes ont, à pression atmosphérique, détecté la formation de cyclohexane et de benzène à cette température. En effet, Djeddi *et al* [7] ont réalisé la transformation du MCP sur des catalyseurs Ir/MoO_2, Pt/MoO_2 et $Pt\text{-}Ir/MoO_2$ à 260 °C. Ils ont

obtenus des sélectivités en produits d'élargissement de cycle (CH + Bz) entre 39 et 78 % selon les catalyseurs utilisés. Ces produits se forment grâce à une catalyse bifonctionnelle nécessitant une fonction acide et métallique « en coopération mutuelle ». En outre, Djeddi *et al* [7], Chow *et al* [8] ont observé une forte sélectivité en produits d'élargissements pour des catalyseurs ayant des fonctions acides et métalliques à leur surface (Pt/HY et Pt/SiO_2+HY) à 250 °C. Ces études ont montré la possibilité, à 250 °C, de former les produits de chaque type de réaction (hydrogénolyse multiple, ouverture de cycle et élargissement de cycle).

Pour vérifier que le cyclohexane et le benzène peuvent être formés à 260 °C, une étude thermodynamique, ne prenant en compte que la formation de ces deux produits à partir du méthylcyclopentane, a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 103.

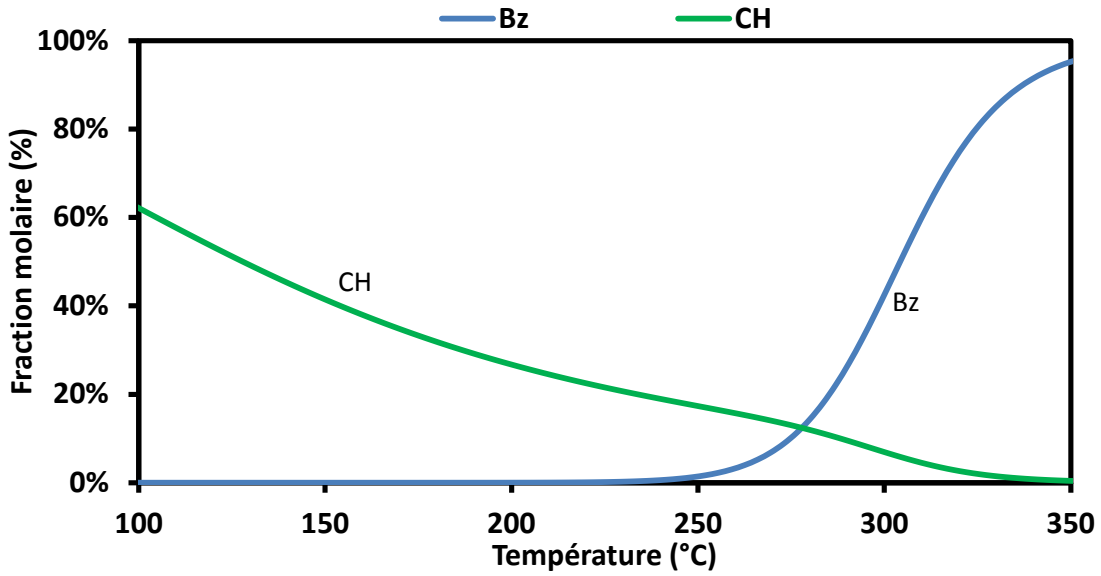


Figure 103 : Fraction molaire du benzène et du cyclohexane formés lors de la réaction sur le méthylcyclopentane à l'équilibre thermodynamique

La formation du cyclohexane est majoritaire comparée à celle du benzène à basse température et décroît avec la température. Le benzène apparaît à partir de 250 °C.

Pour expliquer pourquoi la formation de benzène à 260 °C à pression atmosphérique ne représente qu'une très faible proportion de la transformation du MCP, une étude thermodynamique a été réalisée en considérant le benzène comme réactif à cette température. Elle montre que le benzène se transforme en totalité en 2MP, 3MP, nC6 et MCP (Figure 104).

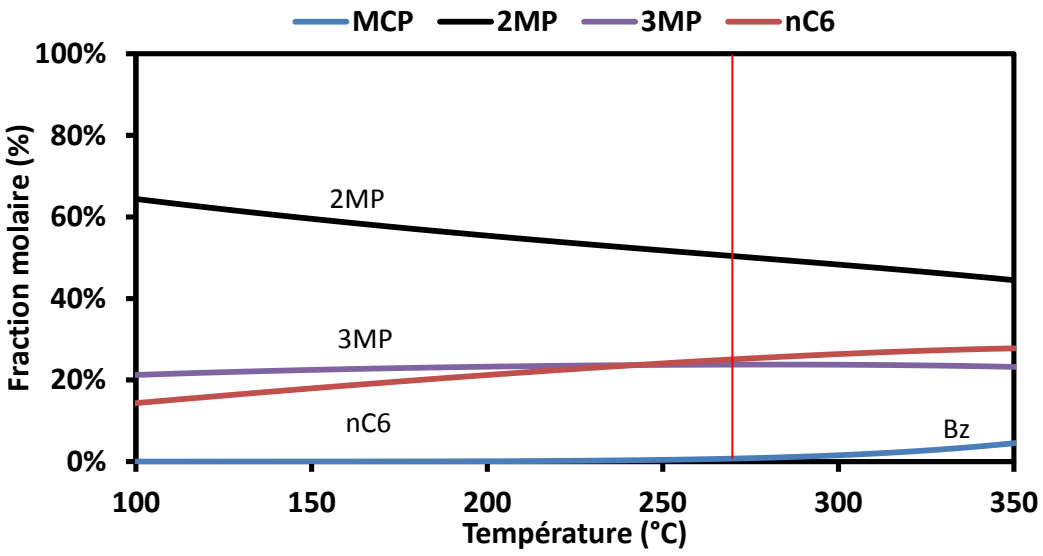


Figure 104 : Fraction molaire des produits en C6 formés lors de la réaction sur le benzène à l'équilibre thermodynamique

Il est donc possible de produire du benzène si le catalyseur inhibe sa transformation en produits d'ouverture de cycle.

Par la suite, les catalyseurs monométalliques sont, dans un premier temps, évalués pour comprendre l'influence de chaque fonction métallique sur la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane, et ensuite, comprendre l'effet de l'interaction entre ces deux métaux dans le cas des catalyseurs bimétalliques.

3 Catalyseurs monométalliques Rh et Pt en ouverture de cycle du MCP

3.1 Ouverture sélective du MCP sur des catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3

Les trois catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3 ont été évalués en ouverture de cycle du méthylcyclopentane.

La comparaison des différents catalyseurs a été réalisée à partir des résultats à 15 minutes. La conversion et les distributions en différents types de produits (aromatiques (Arom), produits

de craquage C1-C5 (Craq) et d'ouverture de cycle (OC) pour chaque famille de produits obtenus sont regroupées dans le Tableau 61.

Tableau 61 : Conversion, distribution des produits de réaction sur le MCP et ratio 2MP : 3MP : nC6 obtenus pour les catalyseurs Rh/Al_2O_3 au bout de 15 min de réaction

Catalyseur	Conversion MCP (%)	a_s ($mmol.h^{-1}.g^{-1}$)	TOF MCP (h^{-1})	OC (%)			Arom (%)	Craq (%)	D (%)	<d> (nm)
				2MP	3MP	nC6				
RhC/Al_2O_3	11	2,7	72	61			7	32	77	1,2
				30 *2*	18 *1,2*	13 *0,8*				
RhO/Al_2O_3	15	3,6	147	50			6	44	50	1,8
				22 *2*	14 *1,2*	14 *1,2*				
RhN/Al_2O_3	51	12,1	621	68			1	31	40	2,3
				37 *2*	24 *1,3*	7 *0,4*				

La conversion, les activités et les vitesses de rotation dépendent du précurseur métallique utilisé pour la synthèse des catalyseurs Rh/Al_2O_3. Dans les trois cas, les valeurs sont largement plus élevées pour le catalyseur RhN/Al_2O_3. Cette observation est en lien avec la taille des particules, les plus grosses étant les plus actives (RhN/Al_2O_3) ainsi que l'ont montré les travaux de Del Angel *et al* [9] sur des Rh/Al_2O_3.

Pour tous les catalyseurs Rh/Al_2O_3, les produits d'ouverture de cycle sont les principaux produits formés (≥ 50%) à 260 °C. La proportion de produits d'hydrogénolyse multiple et d'aromatiques est variable selon les catalyseurs mais, dans tous les cas, inférieure à 10%. La formation du benzène est plus favorisée pour les catalyseurs les moins actifs, c'est-à-dire, qui ne permettent pas d'obtenir des conversions importantes. Par contre, les catalyseurs les plus actifs favorisent la formation de produits d'ouverture de cycle. La proportion en produit de craquage reste élevée pour chaque catalyseur car le rhodium est connu comme étant fortement hydrogénolysant.

Dans tous les cas, le 2-méthylpentane est le produit d'ouverture de cycle majoritaire. Les rapports 2MP : 3MP : nC6 varient selon les catalyseurs et ne correspondent pas exactement

aux distributions statistiques des mécanismes décrits dans la littérature [5] à savoir le mécanisme sélectif en alkylpentane (2 : 1 : 0), le mécanisme non-sélectif (2 : 1 : 2) ou le mécanisme sélectif en *n*-hexane (0 : 0 : 1). Les rapports 2MP : 3 MP : nC6, en se rapportant à une valeur de 2MP égale à 2, correspondent aux valeurs notées en italique dans le Tableau 61. A partir de maintenant, et pour la suite de cette partie, le mécanisme sera considéré comme :

- sélectif en alkylpentanes (SAP) lorsque la valeur du ratio de nC6 sera inférieure à 0,5 (mécanisme SAP > 75 %),
- partiellement sélectif (produits d'OC issus du mécanisme SAP et du NS) lorsque la valeur du ratio de nC6 sera comprise entre 0,5 et 1,5,
- non-sélectif (NS) lorsque la valeur du ratio de nC6 sera comprise entre 1,5 et 2,0 (mécanisme NS > 75 %),

D'après ces conditions, l'ouverture du MCP est partiellement sélective pour RhC/Al_2O_3 et RhO/Al_2O_3. Dans le cas du catalyseur à base des précurseurs nitrés, le mécanisme est purement sélectif en alkyl pentanes.

Del Angel *et al* [9] ont montré une influence de la taille des particules sur l'activité des catalyseurs mais aussi sur la sélectivité en produits d'ouverture de cycle. Pour ces auteurs, la quantité de *n*-hexane formée serait proportionnelle à la dispersion du rhodium. En effet, pour tous les Rh/Al_2O_3, le rapport 2MP : 3 MP est proche de 2 : 1 correspondant au mécanisme sélectif proposé par Gault [9], avec, toutefois, la formation de *n*-hexane en faible proportion pouvant atteindre 9 % pour des particules de rhodium bien dispersées.

3.2 Ouverture sélective du MCP sur des catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3

Les catalyseurs monométalliques à base de platine ont été évalués de la même manière que précédemment en ouverture du MCP. Les résultats sont reportés dans le Tableau 62.

Tableau 62 : Conversion, distribution des produits de réaction sur le MCP et ratio 2MP : 3MP : nC6 obtenus pour les catalyseurs Pt/Al_2O_3 au bout de 15 min de réaction

Catalyseur	Conversion MCP (%)	a_s MCP ($mmol.h^{-1}.g^{-1}$)	TOF MCP (h^{-1})	OC (%)			Arom (%)	Craq (%)	D (%)	<d> (nm)
				2MP	3MP	nC6				
PtC/Al_2O_3	5	1,1	27	78			20	2	80	1,2
				34	15	29				
				2	*0,8*	*1,7*				
PtO/Al_2O_3	15	3,5	148	93			5	2	46	2,0
				73	13	7				
				2	*0,4*	*0,2*				
PtN/Al_2O_3	5	1,1	41	75			18	7	54	1,7
				33	12	30				
				2	*0,7*	*1,8*				

La conversion, les activités et les vitesses de rotation des Pt/Al_2O_3 dépendent du précurseur utilisé. Comme pour les catalyseurs Rh/Al_2O_3, une relation existe entre la taille des particules et les performances catalytiques : plus les particules de platine sont grosses, plus les valeurs de conversion, d'activité et de TOF sont élevées. Ce phénomène a été constaté sur des Rh/Al_2O_3 par Del Angel *et al* [9] et semble correspondre au comportement du platine.

Le platine est moins actif que le rhodium pour la transformation du MCP avec des TOF compris entre 24 et 148 h^{-1} contre 31 à 621 h^{-1} pour le rhodium. La formation en composés d'hydrogénolyse multiple est également très faible et ne dépasse pas 7 % des produits formés. Ces résultats confirment que le platine est moins hydrogénolysant que le rhodium. De plus, la formation de benzène (produit aromatique) est plus élevée avec le Pt qu'avec le Rh mais dans tous les cas la proportion de benzène reste inférieure à 20% des produits formés. Le platine produit plus d'aromatiques que le rhodium car il est connu pour être le plus déshydrogénant des deux métaux. Cependant, comme pour le rhodium, la formation de benzène est moins importante pour le catalyseur le plus actif. La répartition des produits d'ouverture de cycle montre 2 comportements différents selon les catalyseurs. En effet, l'ouverture du MCP sur le

PtC/Al_2O_3 et le PtN/Al_2O_3 se déroule selon le mécanisme non sélectif. Le résultat obtenu pour le PtO/Al_2O_3 s'éloigne de tous les mécanismes généralement décrits dans la littérature car le 2MP est fortement majoritaire et les quantités de 3MP et nC6 formées sont très faibles. Cependant, ce phénomène a également été constaté par Alvarez *et al* [10] sur des Pt/Mg(Al)O.

En conclusion, la taille des particules de platine joue un rôle sur l'activité. En revanche, aucune corrélation n'a été établie entre la taille des particules et le mécanisme d'ouverture de cycle.

3.3 Comparaison entre les catalyseurs Rh/Al_2O_3 et Pt/Al_2O_3

Les activités présentées dans les Tableau 61 et Tableau 62 montrent qu'à taille de particules équivalente, le rhodium est plus actif que le platine dans la transformation du MCP, et plus précisément en hydrogénolyse simple ou multiple, conformément à la littérature [2]. Cependant, le platine produit plus de benzène car il est connu pour être plus déshydrogénant que le rhodium. Cet effet est concordant avec les résultats obtenus en déshydrogénation du cyclohexane qui montrent que le platine est trois fois plus actif que le rhodium.

L'intérêt d'un catalyseur $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ est de coupler les propriétés fortement hydrogénolysantes du rhodium avec celles du platine moins hydrogénolysantes [2] pour permettre la formation de composés issus de l'hydrogénolyse d'une seule liaison C-C endocyclique sans pour autant aller vers l'hydrogénolyse multiple menant à des produits plus légers peu valorisables, tout en limitant la formation de benzène. Rappelons qu'il a été montré dans la littérature que dans le cas de certains catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$, l'activité et la sélectivité en produits d'ouverture de cycle étaient supérieures à celles des catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3 [2].

Par la suite, les catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ seront évalués dans l'ouverture de cycle du MCP.

4 Catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ en ouverture de cycle du MCP

Un large panel de catalyseurs bimétalliques $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ a été évalué en ouverture sélective du MCP. Deux catalyseurs utilisés dans cette étude, n'ont pas été décrit dans les chapitres

précédents, Les métaux ont été déposés sur alumine à partir des précurseurs organométalliques par coimprégnation ((PtRh)O/Al_2O_3-CI) et imprégnation successive (Pt-RhO/Al_2O_3-IS). Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 63.

Tableau 63: Caractéristiques des catalyseurs (PtRh)O/Al_2O_3-CI, Pt-RhO/Al_2O_3-IS

Catalyseur	%M obtenue par ICP		D (%)	<d> (nm)*
	% Pt	% Rh		
(PtRh)O/Al_2O_3-CI	**0,8**	**0,5**	**41**	**2,2**
Pt-RhO/Al_2O_3-IS	**1,0**	**0,4**	**32**	**2,9**

*calculé à partir des résultats de dispersion

Le Tableau 64 regroupe les conversions et distributions de produits obtenus après 15 minutes de transformation du MCP à 260 °C sur l'ensemble des catalyseurs bimétalliques.

Tableau 64 : Conversion, distribution des produits de réaction sur le MCP et ratio 2MP : 3MP : nC6 obtenus pour les catalyseurs bimétalliques au bout de 15 min de réaction

Catalyseur	Conversion MCP (%)	a_s MCP (mmol.h^{-1}.g^{-1})	TOF MCP (h^{-1})	OC (%)			Arom (%)	Craq (%)	D (%)	<d> (nm)
				2MP	3MP	nC6				
Rh-PtN/Al_2O_3-IS	**40**	**9,6**	**185**	**91**			**2**	**7**	**52**	**1,8**
				53 *2*	**29** *1,1*	**9** *0,3*				
Pt-RhN/Al_2O_3-IS	**39**	**9,4**	**207**	**90**			**2**	**7**	**46**	**2,0**
				52 *2*	**29** *1 ,1*	**9** *0,4*				
Pt-RhO/Al_2O_3-IS	**37**	**8,8**	**276**	**85**			**3**	**12**	**32**	**2,9**
				55 *2*	**26** *0,9*	**4** *0,2*				
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	**17**	**4,1**	**57**	**88**			**6**	**6**	**71**	**1,3**
				46 *2*	**29** *1,2*	**13** *0,6*				
(PtRh)O/Al_2O_3-CI	**13**	**3,0**	**74**	**77**			**8**	**15**	**41**	**2,2**
				42 *2*	**23** *1,1*	**12** *0,6*				
Rh-PtO/Al_2O_3-GO	**21**	**4,9**	**158**	**92**			**5**	**3**	**31**	**3,0**
				54 *2*	**28** *1,1*	**10** *0,4*				
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	**27**	**6,5**	**223**	**93**			**4**	**3**	**29**	**3,2**
				56 *2*	**28** *1,0*	**9** *0,3*				
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	**24**	**5,8**	**167**	**93**			**3**	**4**	**35**	**2,6**
				63 *2*	**27** *0,9*	**3** *0,1*				
(PtRh)N/Al_2O_3-ME	**8**	**2,0**	**84**	**80**			**11**	**9**	**24**	**3,8**
				45 *2*	**21** *1,0*	**14** *0,6*				

Alors que tous les catalyseurs bimétalliques ont la même composition (0,5 % Rh et 1,0 % Pt), les conversions et donc les activités obtenues en transformation du MCP sont toutes différentes. En effet, La conversion peut être quadruplée d'un catalyseur à un autre

((PtRh)N/Al_2O_3-ME X = 8 % alors que Pt-RhN/Al_2O_3-IS X = 40 %). La préparation a donc une forte influence sur l'activité des catalyseurs.

En ce qui concerne les produits formés, la présence de rhodium et de platine dans un même catalyseur permet de diminuer fortement la formation de produits d'hydrogénolyse multiple par rapport aux catalyseurs monométalliques rhodium et la quantité de benzène produite par rapport aux catalyseurs platine. Ainsi le pourcentage de produits d'hydrogénolyse multiple ne dépasse pas 7 % lorsque les pourcentages en ouverture du MCP sont supérieurs à 90 %. Ce comportement a déjà été rapporté dans la littérature par Samoila *et al* [2] qui ont montré, pour des réactions sous pression, que le pourcentage en C1-C5 ne dépassait pas 2 % pour des conversions supérieures à 90 % pour un Pt-Rh/Al_2O_3 synthétisé par recharge et un Pt-Rh/SiO_2 obtenu par coimprégnation. En revanche, Paàl *et al* [11] ont montré que les catalyseurs Pt-Rh non supportés avaient des comportements en activité et en sélectivité compris entre ceux du platine et du rhodium.

Le pourcentage de produits d'ouverture de cycle est d'autant plus important que le catalyseur permet d'atteindre une conversion élevée. De plus, le pourcentage de produits d'ouverture de cycle ramifiés (2MP et 3MP) est plus élevé, avec peu de *n*-hexane, lorsque de fortes conversions sont obtenues.

D'après les ratios 2MP : 3 MP : nC6, le mécanisme en jeu dans l'ouverture du MCP correspond au mécanisme sélectif en alkylpentanes (SAP) pour les catalyseurs Rh-PtN/Al_2O_3-IS, Pt-RhN/Al_2O_3-IS, (PtRh)C/Al_2O_3-SP, Pt-RhO/Al_2O_3-GO, Rh-PtO/Al_2O_3-GO, Pt-RhO/Al_2O_3-IS car la valeur du nC6 est inférieure à 0,5 pour une valeur de 2MP normalisée à 2 (en italique dans le Tableau 64).

Dans le cas des catalyseurs (PtRh)N/Al_2O_3-ME, Pt-RhN/SIR-IS, Rh-PtN/SIR-IS, (PtRh)C/Al_2O_3-CI et (PtRh)O/Al_2O_3-CI, les produits d'OC sont formés suivant un mécanisme partiellement sélectif (SAP et NS) car le valeur de nC6 est comprise entre 0,5 et 1,5.

Les préparations utilisées pour synthétiser ces catalyseurs bimétalliques Pt-Rh mènent à des caractéristiques différentes comme la taille des particules, la composition des particules ou de leur surface, ou encore les interactions entre le platine et le rhodium. Les différences observées pour la transformation du MCP à partir de ces catalyseurs peuvent s'expliquer par

ces différences de caractéristiques. L'influence de ces différents paramètres sur le comportement des catalyseurs est étudiée dans les paragraphes suivants.

4.1 Effet de la taille des particules métalliques sur la transformation du MCP

Comme pour les catalyseurs monométalliques Rh/Al_2O_3 et Pt/Al_2O_3, l'influence de la taille des particules sur l'activité des catalyseurs bimétalliques est évaluée et les résultats sont reportés sur la Figure 105.

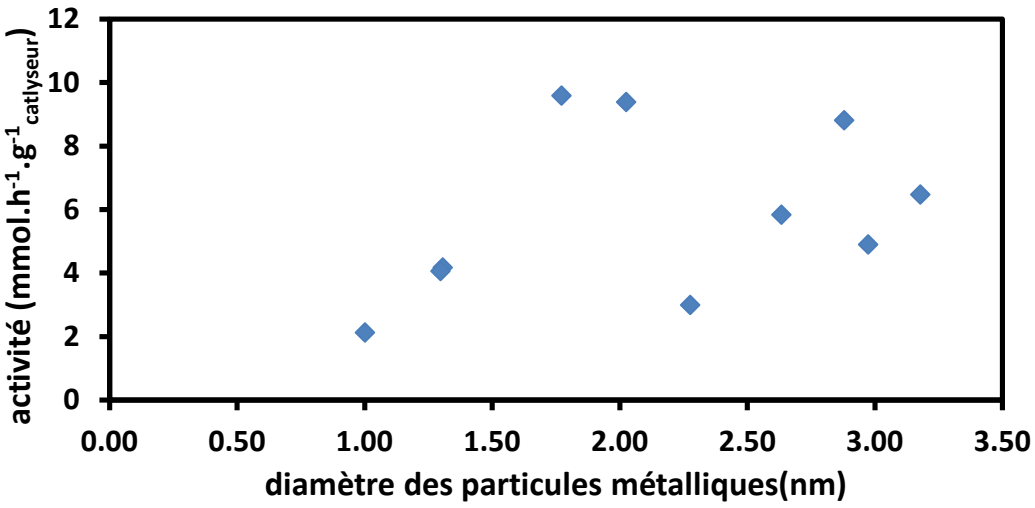


Figure 105 : Influence de la taille des particules métalliques sur l'activité dans la transformation du MCP (♦) pour les catalyseurs bimétalliques au bout de 15 min de réaction

Le profil obtenu Figure 105 pour les catalyseurs bimétalliques ne permet pas d'établir de corrélation entre l'activité du catalyseur et le diamètre des particules métalliques.

Les caractéristiques de chaque catalyseur comme la composition de surface des particules métalliques ou encore l'interaction Pt-Rh sont dépendantes des synthèses utilisés et peuvent expliquer le comportement des catalyseurs Pt-Rh sur cette réaction. Il aurait été étonnant de trouver une relation entre le diamètre et les performances catalytiques en transformation du MCP sans tenir compte des caractéristiques physico-chimiques de chaque catalyseur.

Par la suite, ces propriétés seront évaluées sur la transformation du MCP.

4.2 Effet de la composition de surface et des interactions Pt-Rh sur la transformation du MCP

La composition de surface est évaluée à l'aide des vitesses de rotation obtenues en déshydrogénation du cyclohexane car cette réaction est insensible à la structure et à la taille des particules, et aussi car elle permet d'avoir une bonne approche de la composition de surface des catalyseurs dans les conditions de la réaction d'ouverture de cycle, réalisée dans des conditions opératoires similaires avec le même prétraitement réducteur. En effet, cette réaction est seulement sensible au métal utilisé ce qui permet la détermination de la composition de surface. La composition de surface des particules, déduite des TOF en déshydrogénation du cyclohexane, est rappelée dans le Tableau 65.

Tableau 65: Valeur de TOF et le pourcentage de Pt et Rh en surface obtenus en déshydrogénation du cyclohexane (DHCH) pour les catalyseurs bimétalliques

Catalyseur	TOF DHCH (s^{-1})	Pt surface (%)	Rh surface (%)
Rh-PtN/Al_2O_3-IS	**0,39**	**44 ± 3**	**56 ± 3**
Pt-RhN/Al_2O_3-IS	**0,40**	**47 ± 3**	**53 ± 3**
Pt-RhO/Al_2O_3-IS	**0,46**	**63 ± 4**	**37 ± 4**
(PtRh)C/Al_2O_3-CI	**0,26**	**9 ± 2**	**89 ± 2**
(PtRh)O/Al_2O_3-CI	**0,62**	**100 ± 0**	**0 ± 0**
Rh-PtO/Al_2O_3-GO	**0,58**	**96 ± 4**	**4 ± 4**
Pt-RhO/Al_2O_3-GO	**0,51**	**76 ± 4**	**24 ± 4**
(PtRh)C/Al_2O_3-SP	**0,30**	**20 ± 2**	**80 ± 2**
(PtRh)N/Al_2O_3-ME	**0,23**	**2 ± 2**	**98 ± 2**

L'influence de la composition de surface des particules métalliques sur la transformation du MCP est évaluée dans la Figure 106 à l'aide du pourcentage de platine à la surface des particules estimé en déshydrogénation du cyclohexane (DHCH) reportés dans le Tableau 65.

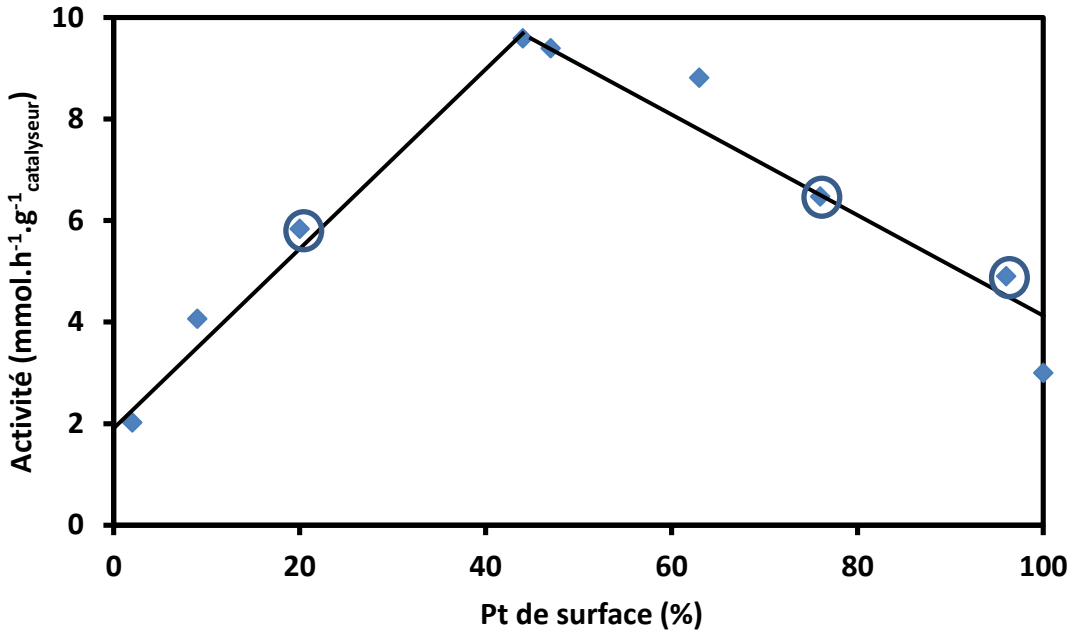


Figure 106 : Influence de la composition de surface des particules métalliques sur l'activité dans la transformation du MCP (♦) pour les catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3 au bout de 15 min de réaction (○) catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3 où de fortes interactions Pt-Rh sont présentes

D'après la Figure 106, il est clair que la composition des particules métalliques en surface joue un rôle sur l'activité des catalyseurs bimétalliques pour la transformation du MCP. En effet, la courbe présente une allure typique dite « en volcan » avec un maximum d'activité pour une composition de surface proche de 45/55 en platine et rhodium. Cependant, pour certains catalyseurs comme le (PtRh)C/Al_2O_3-CI, la présence de particules monométalliques Rh et Pt à la surface du catalyseur a été mise en évidence par RTP-H_2 et par adsorption de CO(NO)/FTIR. Cela indique que la proximité entre le Pt et le Rh n'est pas le facteur déterminant dans l'activité du catalyseur. Il serait intéressant d'étudier cette réaction en présence de mélanges mécaniques ou de lits successifs de catalyseurs monométalliques pour mieux comprendre comment s'opère l'effet de synergie des 2 métaux.

La distribution en produits d'ouverture de cycle est évaluée en fonction de la composition de surface. Pour cela, la quantité de *n*-hexane normalisée pour une quantité de 2MP égale à 2 est tracée en fonction du pourcentage de platine à la surface des particules métalliques et reportée dans la Figure 107.

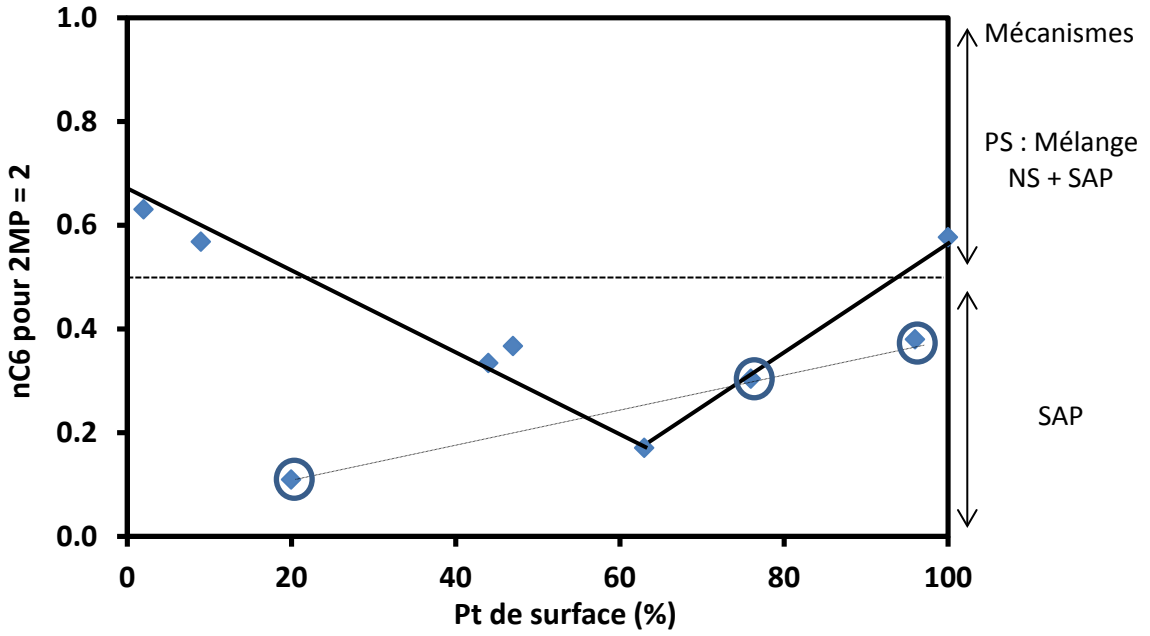


Figure 107 : Influence de la composition de surface des particules métalliques sur la distribution de nC6dans la transformation du MCP (♦) pour les catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3 au bout de 15 min de réaction. (○) catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3 où de fortes interactions Pt-Rh sont présentes

La quantité de *n*-hexane formé grâce au mécanisme non sélectif est dépendante de la composition de surface des particules métalliques des catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3. En effet, la courbe de *n*-hexane en fonction de la composition de surface est représentée par deux droites sécantes en un point correspondant à un minimum de *n*-hexane formé obtenu pour une composition de surface de 63 % de platine et 37 % de rhodium.

Seuls les catalyseurs (PtRh)C/Al_2O_3-SP, et Rh-PtO/Al_2O_3-GO ne se situent pas sur ces deux droites sécantes (points encerclés en dehors des droites sécantes sur la Figure 107). Ces catalyseurs présentent des particules bimétalliques avec de fortes interactions Pt-Rh, comme dans le cas du catalyseur Pt-RhO/Al_2O_3-GO (point encerclé se situant sur une des deux droites sécantes). C'est pourquoi, les valeurs de *n*-hexane obtenues pour ces trois catalyseurs ont été reliées sur la Figure 107 (second trait en pointillé). Ces valeurs sont parfaitement alignées, ce qui indique qu'il y a pour ces catalyseurs constitués uniquement de particules bimétalliques, une relation linéaire entre la quantité de platine de surface et la sélectivité en *n*C6. Il est possible que pour des catalyseurs avec de fortes interactions Pt-Rh, la formation de *n*-hexane soit limitée quelle que soit la composition de surface.

5 Conclusion

Le platine est moins actif en transformation du MCP que le rhodium. Des corrélations sont possibles entre les diamètres des particules métalliques et l'activité pour les deux catalyseurs monométalliques. La formation de benzène est plus importante pour le platine que pour le rhodium de par sa forte propriété déshydrogénante, alors que sur des catalyseurs à base de rhodium les produits d'hydrogénolyse multiple sont favorisés, de par la forte propriété hydrogénolysante du rhodium. Les sélectivités en produits d'ouverture de cycle sont différentes selon le métal.

Le comportement des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al_2O_3 pour la transformation du MCP est totalement différent de celui des catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3 :

- La formation des produits d'hydrogénolyse multiple et des produits d'élargissement de cycle (Bz) est défavorisée au bénéfice des produits d'ouverture de cycle.
- Les propriétés catalytiques ne dépendent pas du diamètre des particules.
- L'activité des catalyseurs bimétalliques dépend de la composition de surface des particules métalliques : courbe de type « volcan » avec le maximum d'activité pour une composition de surface de 55 % de rhodium et 45 % de platine.
- Les mécanismes en jeu lors de la formation des produits d'ouverture de cycle pour les catalyseurs bimétalliques dépendent de la composition de surface et des interactions Pt-Rh :
    - La formation de *n*-hexane dépend de la composition de surface : courbe de type « volcan » avec un minimum de *n*-hexane pour une composition de surface de 63 % de platine et 37 % de rhodium pour des interactions Pt-Rh moyennes c'est-à-dire que la présence de particules monométalliques Pt, Rh et bimétalliques ont été montrée à la surface du support.
    - La formation de *n*-hexane dépend directement de la proportion de platine de surface pour les catalyseurs constitués uniquement de particules bimétalliques.

[1] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **413-414**, 340.
[2] P. Samoila M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, *Journal of Catalysis*, 2010, **276**, 237.
[3] G. McVicker, *Journal of Catalysis*, 2002, **210**, 137.
[4] F.G. Gault, *Advances in Catalysis*, 1981, **30**, 1.
[5] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **294**, 1.
[6] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, The chemical thermodynamics of organic compounds. J. Wiley, 1969.
[7] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Catalysis Communications*, 2012, **17**, 173.
[8] M. Chow, S.H. Park, W.M.H. Sachtler, *Applied Catalysis*, 1985, **19**, 349.
[9] G. Del Angel, B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras, *Journal of Catalysis*, 1984, **87**, 27.
[10] W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Journal of Catalysis*, 1996, **164**, 467.
[11] Z. Paàl, N. Győrffy, A. Wootsch, L. Tóth, I. Bakos, S. Szabó, U. Wild, R. Schlögl , *Journal of Catalysis*, 2007, **250**, 254.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux consistait à synthétiser des catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3 avec différentes propriétés structurales et électroniques, telles que la taille des particules métalliques et l'interaction Pt-Rh, afin de proposer par la suite une voie de synthèse permettant de conduire à la formation d'une interaction Pt-Rh particulière. Pour cela, de nombreuses voies de préparation ont été utilisées, des plus communes aux plus sophistiquées :

- Imprégnations classiques,
    - Co-imprégnation
    - Imprégnation successive
- Modifications de surface d'un catalyseur monométallique parent par réaction de surface,
    - Recharge
    - Greffage organométallique
- Synthèses des particules métalliques en solution puis leur dépôt sur le support,
    - Microsuspension
    - Microémulsion
- Imprégnation assistée par radiolyse.

A l'aide des caractérisations physico-chimiques (chimisorption H_2, MET, RTP-H_2, adsorption de CO, CO(NO) suivie par infrarouge), et par réaction modèle (déshydrogénation du cyclohexane), la taille des particules, leur composition de surface ainsi que les interactions Pt-Rh ont pu être déterminées. Des différences significatives ont été observées à partir de ces différentes techniques de préparation :

A partir des synthèses par imprégnations classiques ou assistées par radiolyse des précurseurs métalliques, aucun contrôle n'a pu être obtenu sur les interactions entre le platine et le rhodium menant à un mélange de particules monométalliques et bimétalliques avec des tailles contrôlées.

La synthèse par modification de surface d'un catalyseur monométallique parent a permis de déposer le second métal sur les sites particuliers des particules métalliques. Ce dépôt dépend de la technique employée : tandis que la recharge entraine le dépôt préférentiel du second métal sur les arêtes et sur les coins des particules métalliques, le greffage organométallique sous argon permet le dépôt ciblé du second métal sur les faces de ces dernières.

La synthèse des particules métalliques en solution permet, dans tous les cas, la formation de particules avec de fortes interactions Pt-Rh, puis leur dépôt sur l'alumine. Ces particules ont des tailles et des compositions de surface différentes selon la méthode choisie. La synthèse en microémulsion, à partir du mélange quaternaire eau/cyclohexane/triton X-100/ propan-2-ol, a permis de synthétiser des particules avec la présence d'alliage Pt-Rh en surface à hauteur de 48 %. Malheureusement, ces particules sont en grande majorité agglomérées. La synthèse des particules en microsuspension dépend du polymère et du réducteur utilisés. En effet, la réduction des précurseurs métalliques par l'éthanol en présence de polyvinylpyrrolidone permet d'obtenir des particules bien dispersées et de taille homogène, avec le platine situé sur les arêtes et les coins et le rhodium sur les faces des particules. De plus, un faible pourcentage d'alliage Pt-Rh de surface a été observé. Lorsque l'éthanol est remplacé par le borohydrure de sodium, le rhodium n'est que très peu présent à la surface des particules et aucun alliage n'a été mis en évidence. Lorsque la microsuspension est réalisée avec l'acide tannique et avec l'acide formique comme réducteur, les particules métalliques sont fortement agglomérées et leur surface est composée de rhodium sur les arêtes et les coins et de platine sur les faces. Dans ce cas, la présence d'alliage Pt-Rh de surface à hauteur de 19 % est également observée. Le défi majeur de ces synthèses est l'élimination du polymère utilisé pour stabiliser les particules formées. En effet, il existe deux problèmes sous-jacents à la présence de polymère, qui sont la diminution de l'accessibilité métallique et la forte tendance des particules à s'agglomérer.

Ces différentes voies de synthèse ont permis la formation de particules métalliques avec différentes caractéristiques. Il est possible de cibler, ou du moins de favoriser un type d'interaction Pt-Rh en choisissant judicieusement la méthode de synthèse. Pour les synthèses par microsuspension et microémulsion, des améliorations pourraient être apportées afin d'éviter l'agglomération des particules métalliques, en modifiant les rapports entre les différents réactifs.

Toutefois, certaines techniques de caractérisation utilisées pour déterminer la structure des particules ne sont pas réalisées dans les conditions d'utilisation des catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3 en test catalytique. C'est le cas par exemple de l'adsorption de CO et de NO puis CO suivie par spectroscopie infrarouge, qui permet d'avoir une bonne compréhension de la distribution des métaux en surface, de leur dispersion et de leur localisation sur des sites partculiers de la surface métallique, mais dans des conditions un peu éloignées de celles des tests catalytiques,

ce qui est crucial sachant que la composition de surface est fortement modifiée selon les traitements réalisés. En complément de cette technique, l'utilisation de réactions modèles pour caractériser la surface des catalyseurs en conditions de réactions s'avère être un outil précieux pour mieux évaluer la composition de surface dans ces conditions. La caractérisation par déshydrogénation du cyclohexane, déjà largement utilisée comme réaction modèle au laboratoire, a montré qu'elle permettait de quantifier avec une certaine précision le rhodium et le platine de surface. Par ailleurs, la réaction d'ouverture sélective du MCP, bien décrite dans la littérature, a été utilisée dans notre étude également comme réaction modèle pour caractériser la fonction métallique. Nous avons démontré que cette réaction était, dans le cas des catalyseurs Pt-Rh/Al_2O_3, sensible à la composition de surface des particules et non à la taille des particules comme c'est le cas pour les catalyseurs monométalliques Pt/Al_2O_3 et Rh/Al_2O_3. Un effet de synergie a été observé sur l'activité lorsque la composition de surface des particules était proche de 45 % en Pt et 55 % en Rh. De plus, la composition de surface pour les catalyseurs ayant de faibles interactions Pt-Rh oriente le mécanisme d'ouverture du MCP (imprégnations classiques). Lorsque la composition se rapproche de 63 % en Pt et 37 % en rhodium le mécanisme tend vers le mécanisme sélectif en alkylpentane. Dans le cas des catalyseurs ayant de fortes interactions Pt-Rh (greffage organométallique et microsuspension), le mécanisme est majoritairement sélectif en alkylpentane quelle que soit la composition de surface. Cette réaction permet donc, en complément de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, d'évaluer le degré d'interaction entre le platine et le rhodium, connaissant la composition de surface en chacun de ces métaux.

Grâce à cette étude, nous avons montré qu'il existe des outils efficaces et complémentaires permettant de déterminer la composition de surface des particules Pt-Rh et les interactions entre les métaux, qui sont des paramètres clefs dans la catalyse bimétallique. Il est nécessaire d'utiliser l'ensemble de ces techniques pour vraiment comprendre le comportement du catalyseur. Par la suite, il serait intéressant de pouvoir appliquer ces caractérisations systématiquement tout d'abord à des catalyseurs Pt-Rh avec des teneurs variables en ces deux métaux puis à tous les couples bimétalliques pour une meilleure compréhension des propriétés structurales mais aussi de déterminer la composition de surface des particules métalliques dans les conditions *operando*.

Ces travaux ont montré la possibilité de rationnaliser chaque synthèse pour des interactions Pt-Rh et des compositions de surface particulières à l'aide de l'optimisation des méthodes de

préparation grâce à la caractérisation par les outils cités ci-dessus. De nombreux résultats sur la synthèse par microémulsion, microsuspension et par imprégnation assistée par radiolyse sont très encourageants et, pour certains, aboutis. Cependant, un travail important reste à accomplir pour optimiser ces synthèses au mieux pour ce couple, puis de les moduler pour les adapter « à façon ». Pour le couple Pt-Rh, la rationalisation est en marche, maintenant, il reste à pouvoir appliquer ces préparations et caractérisations à d'autres couples bimétalliques plus complexes.

Annexe : Etude sur la décomposition thermique des précurseurs métalliques

Les synthèses basées sur les imprégnations de précurseurs nécessitent une étape de traitement thermique pour éliminer les groupements ioniques ou les ligands et obtenir les métaux sous leur forme réduite. Généralement, un traitement oxydant sous air reconstitué (20 % O_2 + 80 % N_2) est d'abord réalisé pour obtenir le métal sous sa forme oxyde tout en éliminant les différents groupements. Ce traitement est suivi d'un traitement réducteur sous dihydrogène (100 % H_2) pour permettre la réduction des particules métalliques.

Dans notre cas, les conditions des traitements thermiques ont été choisies à partir de la littérature mais nous avons souhaité vérifier que ces traitements étaient adéquats pour réaliser la décomposition totale des précurseurs métalliques. Dans ce but, la décomposition des précurseurs est étudiée par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle sous air dans les conditions des traitements thermiques oxydants c'est-à-dire sous un flux de 60 $mL.min^{-1}$ d'air avec une rampe de température de 5 $°C.min^{-1}$. Si la décomposition sous air n'est pas assez efficace, l'analyse thermogravimétrique sera à nouveau réalisée mais sous une atmosphère réductrice (3 % H_2 / He).

Avant cette étude, il est important de garder en mémoire que la décomposition des précurseurs supportés, sous ces mêmes conditions thermiques, peut être différente de la décomposition du précurseur seul. En effet, les précurseurs après échange ionique sur un support peuvent être plus stables thermiquement que les sels [1].

Ces précurseurs métalliques n'ont pas tous le même degré d'hydratation. De plus certains se trouvent en milieu aqueux et il a été nécessaire dans ces cas-ci d'évaporer le solvant pour permettre l'analyse. L'analyse thermogravimétrique, permettra de déterminer le degré d'hydratation correspondant à chaque précurseur lorsque celui-ci n'est pas connu. L'erreur sur la perte de masse est de plus ou moins 1,5 % (P (%) ± 1,5 %).

2. Précurseurs nitrés

2.1. Décomposition du diamminedinitritoplatine (II)

La masse molaire du composé de départ $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2,xH_2O$ est de (321 + 18x) $g.mol^{-1}$. Le profil obtenu en analyse thermogravimétrique est donné dans la Figure 108.

D'après le profil ATD-ATG (Figure 108), deux pertes de masse sont constatées : la première perte jusqu'à 177 °C représente 4,8 % du composé de départ accompagnée d'un pic endothermique puis la seconde perte jusqu'à 270 °C représente 34,8 % du composé de départ accompagnée de deux pics exothermiques.

La première perte de masse peut être attribuée à la désorption de l'eau, ce qui nous permet de déterminer le nombre de molécules d'eau (x). Ici le composé est monohydraté, sa masse molaire est donc de 339 g.mol^{-1}.

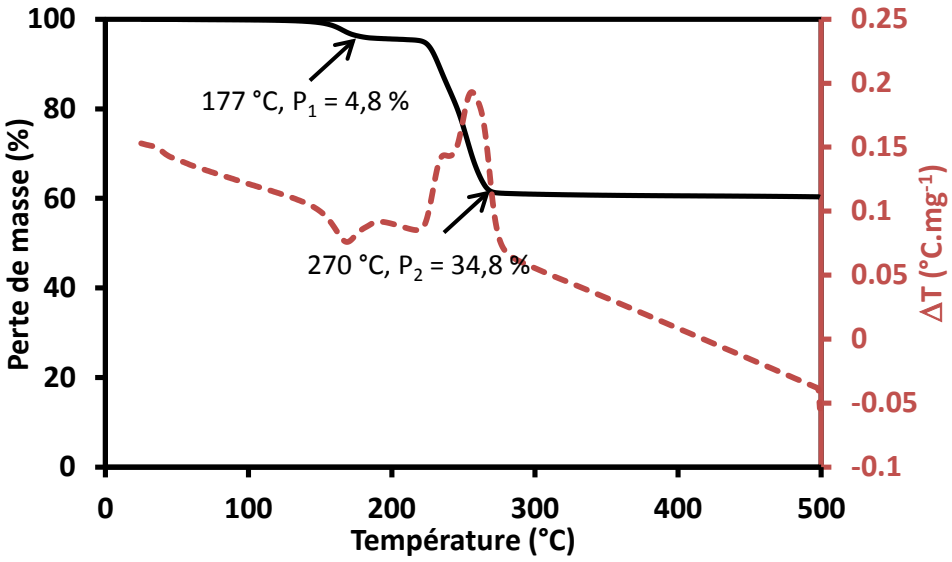


Figure 108 : Profil ATD-ATG du $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2,H_2O$ sous air (60 mL.min^{-1}, 5 °C.min^{-1})

(P = perte de masse en %)

Après 270 °C, la masse restante correspond à une masse molaire de 205 ± 5 g.mol^{-1}, ce qui semblerait correspondre à un mélange entre du platine sous forme réduite (37 ± 31 % Pt^0) et sous forme oxydée (63 ± 31 % PtO). Il pourrait paraitre étonnant qu'une partie du platine se trouve sous forme réduite après un traitement thermique sous atmosphère oxydante, mais des études ont montré que les oxydes de platine n'étaient pas stables et se décomposaient sous atmosphère oxydante après leur formation à partir de 230 °C voire 430 °C selon les auteurs [3], [2]. Sous air, la décomposition du composé pourrait se réaliser par dégagement de H_2O, NH_3, N_2O, NO, NO_2, comme l'a montré Madaràsz et al [4] par analyse FTIR des gaz dégagés lors de l'étude de la décomposition du $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ sous air. Le N_2 non actif en IR, n'a pas pu être identifié par Madaràsz mais n'est pas à exclure. Ils ont déterminé que le composé restant correspondait à du platine sous forme réduite mais que l'oxyde de platine pouvait aussi être présent.

D'après cette analyse, sous atmosphère oxydante à 270 °C le platine est obtenu sous forme métallique ou sous forme oxyde.

2.2. Décomposition du nitrate de rhodium (III)

La masse molaire du composé de départ $Rh(NO_3)_3,xH_2O$ est de (289 + 18 x) $g.mol^{-1}$. Le profil obtenu en analyse thermogravimétrique est présenté dans la Figure 109.

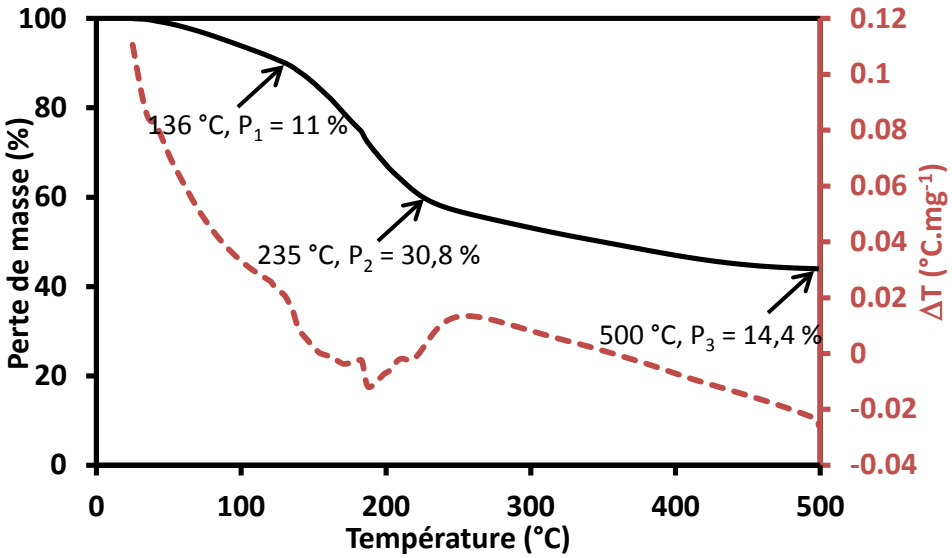


Figure 109 : Profil ATD-ATG du $Rh(NO_3)_3,2H_2O$ sous air (60 $mL.min^{-1}$, 5 °$C.min^{-1}$)

Trois zones sont distinguées sur le profil de décomposition sous atmosphère oxydante. Une première perte de masse P_1 correspondant à la désorption de l'eau est observée jusqu'à 136 °C correspondant à 11 % de la masse molaire du composé de départ, ce qui signifie que le composé est dihydraté et donc sa masse molaire est de 325 $g.mol^{-1}$. Une seconde perte de masse P_2 de 30,8 %, est observée jusqu'à 235 °C puis une troisième de 14,4 %, très lente, est observée entre 250 et 500 °C. Ces pertes sont toutes endothermiques. Il est difficile de déterminer les composés se décomposant après 136 °C, car le métal s'oxyde en parallèle de la décomposition des groupements nitrate. Après 500 °C, le composé restant correspond à une masse molaire de 142 ± 5 $g.mol^{-1}$, ce qui pourrait correspondre à l'oxyde de rhodium RhO_2 (M = 135 $g.mol^{-1}$), en accord avec les travaux de Bayer *et al* [5]. Sous atmosphère oxydante, les groupements nitrates pourraient se dégrader en relarguant NH_3, N_2O, NO, NO_2 et N_2 comme pour le $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$.

Pour un traitement efficace dans l'élimination des nitrates du sel $Rh(NO_3)_3$, il est nécessaire de réaliser une calcination à 500 °C.

3. Précurseurs chlorés

3.1. Décomposition de l'acide chloroplatinique hexahydraté

La masse molaire du composé de départ $H_2PtCl_6,6H_2O$ est de 518 $g.mol^{-1}$. Le profil obtenu en analyse thermogravimétrique est présenté dans la Figure 110.

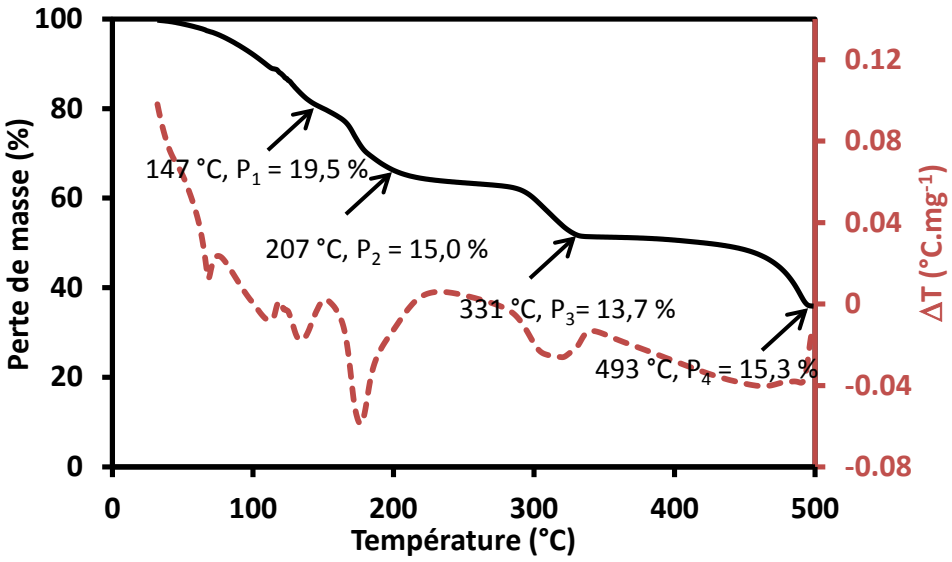


Figure 110 : Profil ATD-ATG du $H_2PtCl_6,6H_2O$ sous air (60 $mL.min^{-1}$, 5 $°C.min^{-1}$)

Le profil ATD-ATG montre quatre pertes de masse successives jusqu'à 500 °C (P_1 à P_4), toutes ces réactions sont endothermiques. La première perte de masse P_1 jusqu'à 147 °C équivalente à 19,5 % de la masse totale correspond à la déshydratation complète du sel de platine chloré, ce qui confirme que le composé est hexahydraté. D'après l'ATD, la désorption de toutes les molécules d'eau ne se réalise pas à la même température puisque trois pics endothermiques sont distingués.

Les trois autres pertes de masse P_2, P_3 et P_4 de respectivement 15 % (270 °C), 13,7% (331°C) et 15,3 % (493 °C) pourraient correspondre, chacune, à l'élimination d'un groupement dichlore du sel tout en formant les oxydes de platine. A 500 °C, le composé restant correspond à 36 % du composé de départ, soit une masse molaire de 189 ± 8 $g.mol^{-1}$, ce qui pourrait correspondre à du platine sous forme réduite. Sous traitement oxydant, les oxydes de

platine se décomposent pour former du platine sous forme métallique, en accord avec les travaux de Madaràsz *et al* [4].

Le profil est cohérent avec celui obtenu sous air par Radivojevic *et al* [3] qui ont étudié la décomposition de ce précurseur métallique sous différentes atmosphères. Ils ont décrit les réactions de décomposition telles que :

$H_2PtCl_6,6H_2O \rightarrow PtCl_4 + 6\ H_2O + 2\ HCl$

$PtCl_4 \rightarrow PtCl_2 + Cl_2$

$PtCl_2 \rightarrow Pt + Cl_2$

Il est très étonnant, que sous air, la formation puis la décomposition d'un oxyde de platine n'aient pas été prises en compte dans les réactions proposées.

D'après notre étude, sous air, une calcination à 500 °C est efficace pour éliminer les groupements constituant le sel $H_2PtCl_6,6H_2O$. D'après Radivojevic [3], sous hydrogène, la décomposition du $H_2PtCl_6,6H_2O$ est complète à 100 °C.

3.2. Décomposition du trichlorure de rhodium

La masse molaire du composé de départ $RhCl_3,xH_2O$ est de (209,4 + 18x) $g.mol^{-1}$. Le profil obtenu en analyse thermogravimétrique est présenté dans la Figure 111.

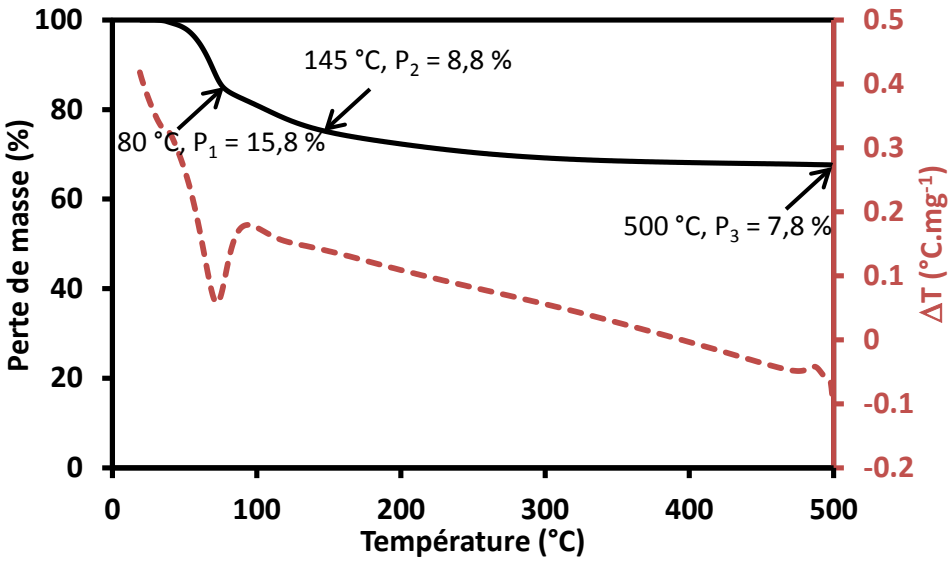


Figure 111 : Profil ATD-ATG du $RhCl_3,6H_2O$ sous air (60 $mL.min^{-1}$, 5 $°C.min^{-1}$)

Le profil ATD-ATG du trichlorure de rhodium sous air montre trois pertes de masse jusqu'à 500 °C. La première P_1 jusqu'à 80 °C représente 15,8 % de la totalité du composé. Les pertes de masse P_2 et P_3 sont observées jusqu'à 145 et 500 °C et correspondent respectivement à une perte de 8,8 et 7,8 % de la totalité du composé de départ. Ces trois pertes de masse sont accompagnées d'effets endothermiques.

D'après Jóźwiak *et al* [6] qui ont étudié la décomposition du trichlorure de rhodium trihydraté sous atmosphère oxydante, seules les molécules d'eau se désorbent jusqu'à 500 °C. L'oxydéchloration du précurseur se produit entre 530 °C et 930 °C. Dans notre cas, si l'on considère qu'il n'y a que la désorption des molécules d'eau qui se produit avant 500 °C, alors le composé est hexahydraté ($RhCl_3,6H_2O$, M = 317,4 $g.mol^{-1}$). L'existence de ce sel hexahydraté est confirmé par Ojwach *et al* [7].

L'étude de la décomposition du trichlorure de rhodium sous hydrogène et sous azote a été réalisée par Fouad *et al* [8]. Ils ont montré que la décomposition du $RhCl_3$ était complète sous hydrogène à partir de 120 °C.

D'après cette étude et celles de Jóźwiak *et al* [6] et Fouad *et al* [8], la calcination à 500 °C permet seulement de déshydrater le précurseur métallique mais une réduction sous H_2 jusqu'à 120 °C permet la décomposition complète du précurseur.

4. Précurseurs organiques

4.1. Décomposition du 2,4-pentanedionate de platine (II)

La décomposition du $Pt(acac)_2$ est étudiée sous air et sous atmosphère réductrice (3 % H_2/He).

La masse molaire du composé de départ $Pt(acac)_2$ est de 393 $g.mol^{-1}$. Les profils obtenus sous air et sous hydrogène sont présentés dans la Figure 112.

La calcination sous air montre une perte de masse entre 180 et 244 °C de 68 % du composé de départ. Cette perte correspond à une masse molaire de 259 $g.mol^{-1}$, il ne reste donc plus dans le creuset qu'une masse molaire de 134 $g.mol^{-1}$ alors que le platine a une masse de 195 $g.mol^{-1}$. Lors du traitement thermique oxydant, une partie du 2,4-pentanedionate de platine s'est sublimé ainsi que l'avait signalé Křenek *et al* [9], ce qui explique la perte de masse supérieure

à la masse molaire des deux groupements 2,4-pentanedionate. Contrairement aux autres précurseurs métalliques, la réaction sous air est fortement exothermique (ΔT ≈ 3,5 °C).

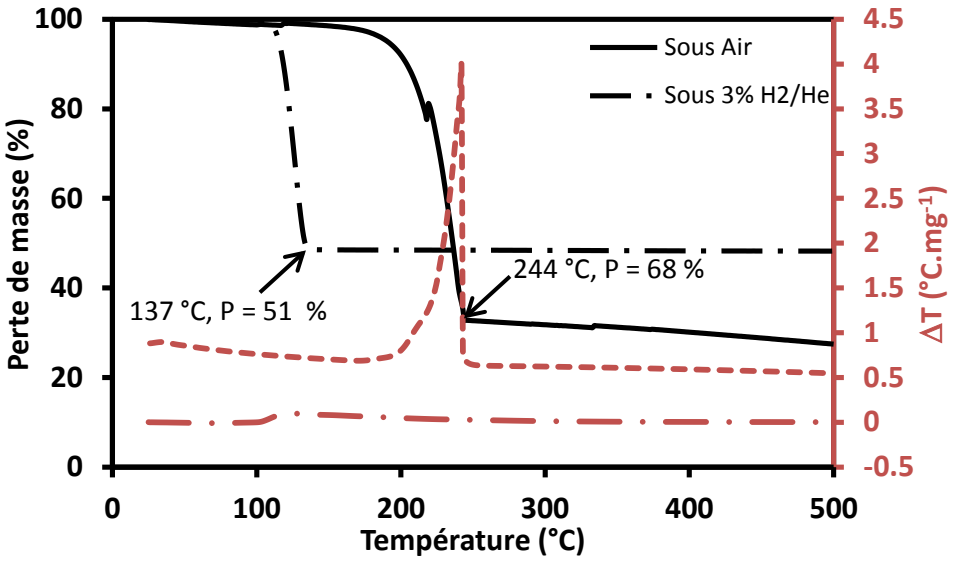


Figure 112 : Profil ATD-ATG du $Pt(acac)_2$ sous air (——) et sous 3 % H_2/He (– · –) (60 mL.min^{-1}, 5 °C.min^{-1})

L'analyse thermogravimétrique est réalisée sous atmosphère réductrice (3 % H_2/He) pour étudier le comportement du précurseur sous cette atmosphère. Sous hydrogène, la perte de masse à 137 °C est moins importante que sous air et ne représente que 51 % de la totalité du composé de départ, cette perte est beaucoup moins exothermique que sous air comme le montre les résultats ATD. Elle correspond à une masse molaire de 200 ± 6 g.mol^{-1} qui est attribuée à la perte des deux groupements 2,4-pentanedionate, il ne reste donc que le platine sous forme métallique.

D'après Aaltonen [10], la sublimation de $Pt(acac)_2$ sous atmosphère oxydante se produit à 120 °C tandis que la sublimation a lieu à 155 °C sous atmosphère de H_2 pur.

D'après ces résultats de décomposition, le traitement thermique le plus adapté pour éliminer les groupements sans pour autant sublimer le précurseur correspond à un traitement réducteur à 140 °C permettant l'obtention du platine sous sa forme réduite. Toutefois, le traitement subi par l'échantillon PtO/Al2O3 était une réduction à 175 °C. L'analyse ICP réalisée a montré que tout le platine introduit s'était déposé sur le support.Il semble donc que le dépôt sur le support et les interactions créées permettent de stabiliser ce précurseur et ainsi d'augmenter sa température de sublimation.

4.2. Décomposition du 2,4-pentanedionate de rhodium (III)

La masse molaire du composé de départ $Rh(acac)_3$ est de 400 $g.mol^{-1}$. Le profil obtenu en analyse thermogravimétrique sous air est présenté dans la Figure 113.

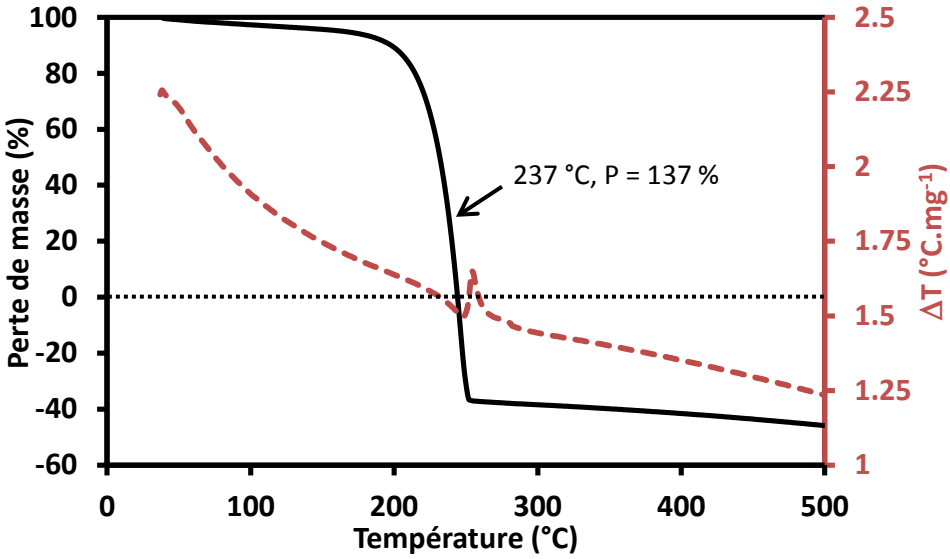


Figure 113 : Profil de décomposition du $Rh(acac)_3$ sous air (60 $mL.min^{-1}$, 5 $°C.min^{-1}$)

La Figure 113 montre une seule perte de masse entre 200 et 254 °C correspondant à plus de 100 % du composé. Ce résultat aberrant peut s'expliquer par la sublimation totale du précurseur métallique qui se recondense, par la suite, sur les surfaces plus froides telles que les bras de la balance ou sur les parois du creuset contenant l'échantillon et celui utilisé comme référence comme le montre la Figure 114. La prise de masse du creuset de référence ainsi que des bras de la balance permet de comprendre une perte de masse supérieure à 100 % de la masse du composé. Ceci n'est pas étonnant puisque la température de sublimation du $Rh(acac)_3$ est de 150 °C sous atmosphère oxydante [10].

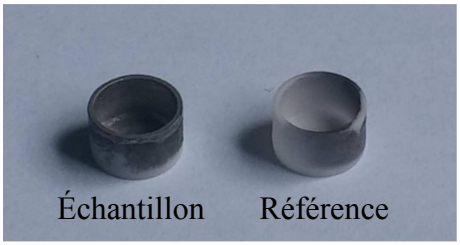


Figure 114 : Photographie des creusets utilisés en ATG après décomposition du $Rh(acac)_3$ sous air

Pour ce précurseur, il est donc important de ne pas faire subir un traitement oxydant après l'imprégnation de ce précurseur sur le support pour éviter l'élimination du rhodium. L'analyse thermogravimétrique sous hydrogène n'a pas été réalisée pour éviter la dégradation de l'appareil. Un dépôt de $Rh(acac)_3$ sur alumine a été effectué suivie d'une réduction à 300 °C. Comme pour le platine, l'échantillon analysé par ICP ne présente pas de perte en rhodium.

4.2.1. Conclusion

L'analyse thermogravimétrique de chaque précurseur utilisé a permis de déterminer les traitements thermiques nécessaires à l'élimination des ligands ou des groupements constituant les précurseurs lors des synthèses de catalyseurs à partir d'imprégnations.

Ces traitements thermiques préconisés sont comparés à ceux réalisés pour nos échantillons dont les conditions avaient été extraites de la littérature (Tableau 66).

Tableau 66 : Comparaison des traitements thermiques nécessaires et réalisés pour la décomposition des précurseurs métalliques utilisés

Précurseurs métalliques	Traitements nécessaires	Traitements réalisés	Elimination des groupements
$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2,H_2O$	O_2 à 270 °C	O_2 à 500 °C + H_2 à 500 °C	✓
$Rh(NO_3)_3,2H_2O$	O_2 à 500 °C	O_2 à 300 °C + H_2 à 300 °C	✘
$H_2PtCl_6,6H_2O$	O_2 à 500 °C ou H_2 à 100 °C	O_2 à 300 °C + H_2 à 300 °C	✓
$RhCl_3,6H_2O$	O_2 à T > 500 °C H_2 à 120 °C	O_2 à 300 °C + H_2 à 300 °C	✓
$Pt(acac)_2$	O_2 : sublimation H_2 à 140 °C	H_2 à 175 °C	✓
$Rh(acac)_3$	O_2 : sublimation H_2 à 300 °C	H_2 à 300 °C	✓

Les traitements thermiques appliquées sont efficaces pour la décomposition des précurseurs voire même trop précautionneux pour certains. Seul le traitement thermique utilisé lors de l'imprégnation du précurseur $Rh(NO_3)_3,2H_2O$ ne semble pas permettre la décomposition

totale de ce précurseur sous O_2. Toutefois, la réduction à 300 °C devrait permettre d'achever la décomposition du sel et de réduire l'oxyde de rhodium (RhO_2) formé.

[1] A. Goguet, D. Schweich, J.-P. Candy, *Journal of Catalysis*, 2003, **220**, 280.
[2] T. Huizinga, J. Van Grondelle, R. Prins, *Applied catalysis*, 1984, **10**, 199.
[3] D. Radivojević, K. Seshan, L. Lefferts, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **301**, 51.
[4] J. Madarász, P. Bombicz, C. Mátyás, F. Réti, G. Kiss, G. Pokol, *Thermochimica Acta*, 2009, **490**, 51.
[5] G. Bayer, H.G. Wiedemann, *Thermochimica Acta*, 1976, **15**, 213.
[6] W.K. Jóźwiak, T.P. Maniecki, *Thermochimica Acta*, 2005, **435**, 151.
[7] S.O. Ojwach, B. Omondi, J. Darkwa, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2011, **67**, m1097.
[8] N. E Fouad, M.A. Mohamed, M.I. Zaki, H. Knözinger, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, **53**, 185.
[9] T. Křenek, T. Kovářík, M. Pola, I. Jakubec, P. Bezdička, Z. Bastl, D. Pokorná, M. Urbanová, A. Galíková, J. Pola, *Thermochimica Acta*, 2013, **554**, 1.
[10] T. Aaltonen, University of Helsinki, 2005.