

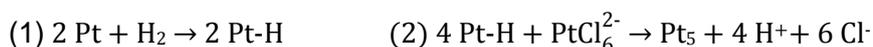
# Préparation par voie redox de particules de platine de taille contrôlée sur support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Alexandre Van Assche, Catherine Especel, Anthony Le Valant, Florence Epron

Institut de Chimie des Milieux & Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9 (France)

Comprendre l'effet de la taille de nanoparticules métalliques au sein d'un catalyseur sur l'activité, la sélectivité, la stabilité ou encore sur la sensibilité à l'empoisonnement est d'un intérêt majeur pour optimiser le système catalytique pour une réaction donnée. Il existe plusieurs voies pour faire varier la taille de particules métalliques comme par exemple les méthodes de frittage ou encore les méthodes d'imprégnations qui nécessitent d'augmenter la teneur métallique. Cependant aucune d'entre elles ne permet de cibler la taille finale des particules. Les méthodes de microémulsion ou de microsuspension favorisent un meilleur contrôle de la taille des particules, guidée par la quantité de tensioactif, mais l'élimination totale de ce dernier reste un challenge. Dans cette étude, nous proposons d'utiliser les méthodes redox développées au laboratoire depuis de nombreuses années [1] et simples à mettre en œuvre pour préparer une gamme de catalyseurs monométalliques  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  avec des tailles de particules métalliques variant de 1 à ~3 nm par ajout de monocouches successives de platine à la surface d'un catalyseur parent.

Pour cette étude, le catalyseur parent 1wt.%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été préparé par imprégnation et activé par calcination puis réduction. Afin d'augmenter la taille des particules métalliques, du platine a été déposé sur le catalyseur parent par la méthode de recharge [2]. Le catalyseur a d'abord été mis en suspension dans de l'eau à pH 1, et maintenu sous flux de dihydrogène afin de pré-adsorber l'hydrogène à la surface du platine. Après dégazage sous diazote pour éliminer l'hydrogène dissous ou physisorbé, la solution contenant le sel précurseur ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  à pH 1) a été ajoutée et laissée sous flux de diazote en contact avec le catalyseur. La réaction redox se produisant à la surface des particules de Pt peut être schématisée comme suit :



Les catalyseurs ont été caractérisés par ICP-OES pour quantifier la teneur métallique et par chimisorption  $\text{H}_2$  pour déterminer la taille des particules de Pt en utilisant le modèle décrit dans [3] et validée par les résultats de MET (Tableau 1).

Tableau 1 : Résultats des caractérisations (teneur métallique X, dispersion D, diamètre des particules métalliques d)

Catalyseur	$X_{\text{Pt}}$ (wt.%)	H/Pt	D (%)	d (nm)	$d_{\text{MET}}$ (nm)
1.1Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	1,07	1,44	84	1,08	1,30
2.0Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,02	0,84	68	1,57	-
3.2Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,20	0,59	56	2,11	-
4.9Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,87	0,44	44	2,81	3,06

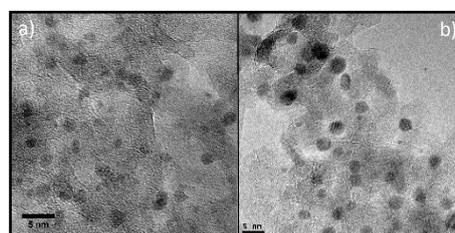


Figure 1 : Clichés MET a) 1.1Pt et b) 4.9Pt

Ces résultats montrent que le dépôt de Pt par voie redox s'oriente sélectivement sur les particules métalliques entraînant leur grossissement, et en aucun cas sur le support. Cette technique est intéressante pour son adaptabilité à tous les métaux chimisorbant l'hydrogène et dont les sels sont facilement réductibles par ce gaz.

[1] J.C. Menezes, M.F. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, Appl. Catal., 15 (1985) 353-356.

[2] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, J. Catal., 276 (2010) 237-248.

[3] A. Le Valant, C. Comminges, F. Can, K. Thomas, M. Houalla, F. Epron, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 26374-26385.