

Catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone pour l'oxydation sélective en phase liquide : Préparation par adsorption contrôlée

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade
de docteur en sciences par

Aurore Deffernez

Université Catholique de Louvain
Faculté des Sciences, Unité de Chimie des Matériaux
Inorganiques et Organiques, Septembre 2009

Etant petite fille, j'observais maman préparer des gaufres, crêpes, cake, couque-suisse et autres pâtisseries à partir de mêmes ingrédients. La subtilité d'un dosage adéquat, d'une température de cuisson appropriée, d'un ordre spécifique d'ajout de condiments, d'une vitesse de fouet bien précise pour en arriver à des délices si différents me fascinait ! C'est peut-être là qu'est née une envie d'explorer d'autres recettes ?

Pendant cinq années très enrichissantes en tout point de vue, en plus d'apprécier réellement mon quotidien, j'ai pu apprendre tant de choses : la gestion du temps, du stress, l'autonomie ; et encore plus important à mes yeux, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes inoubliables et d'être véritablement soutenue par mes proches. C'est pourquoi, j'aimerais tour à tour les remercier.

Au terme de ces cinq années de recherche, je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Devillers, pour son excellente pédagogie, la liberté qu'il m'a laissée quant à l'orientation de cette thèse et les fructueuses discussions des résultats. Durant ces années, j'ai beaucoup appris grâce à vous !

Je tiens également à remercier tout particulièrement Sophie comme co-promotrice officieuse. Merci pour tes nombreux conseils, ton suivi au jour le jour, ta disponibilité, ton enthousiasme, ton don pour m'avoir donné confiance en moi, tes nombreuses idées quant à l'orientation de ce travail, ta patience et ta persévérance dans la langue de Shakespeare, et tes talents de correctrice.

Merci aux lecteurs de ce manuscrit de m'avoir fait partager vos connaissances et votre expérience, et d'avoir ainsi amélioré les discussions de ce travail.

Sans analyse, je n'aurais pu accéder à aucun résultat. C'est pourquoi, je veux spécialement gratifier le dévouement de Jean-François Statsyns tant pour les mesures de chimi- et physisorption et son immense aide au jour le jour. Merci aussi à Michel Genet pour les discussions des résultats XPS, à Etienne Ferain et Sophie pour leurs conseils des analyses SEM, à Sophie et Pascale Libnik pour les images TEM, à Pierre Eloy pour les caractérisations DRXP, à Yasmine Adriaensen pour l'explication des mesures des PIE, à Tom pour son savoir cinétique et à tous ceux qui m'ont aidé à l'élaboration de ce travail.

Mes remerciements vont également envers l'équipe CMAT & co pour tous les bons moments partagés : anniversaire, mariage, naissance, bonne ambiance quotidienne, repas de midi, team-building, ... Grâce à vous, mon quotidien fut bien arrosé et entarté !

Il va de soi que je remercie vivement toutes les personnes impliquées dans l'assistanat avec qui cela a été un réel plaisir de collaborer : Bernadette, Sabine, Thomas, Nathalie, Aude, Chantal, Marie-Anne et tous les autres.

Merci à mes acolytes de bureau pour votre présence, votre bonne humeur et votre réconfort pendant les difficultés, nos délires et nos discussions quotidiennes sans intérêt scientifiques. Vous me manquez déjà !

Mes amis et ma famille, vous êtes très importants à mes yeux. Vos conseils, votre soutien, votre présence, votre réconfort sont, depuis parfois plus de 15 ans, des trésors fabuleux ! J'espère qu'on ne laissera jamais le temps nous séparer. J'ai une chance énorme et comptez sur moi pour ne pas la laisser passer !

Papa, maman, merci de m'avoir fait confiance, de m'avoir laissé cette liberté de choisir, de changer d'orientation en cours d'étude et surtout d'avoir cru en moi.

Tonton, merci d'être aussi intéressé par ce que je fais. Tes corrections scientifiques et rédactionnelles ont largement été appréciées de tous !

Et enfin mes trois amours :

Thomas, « mon GRAAAAAAAAAAAND chéri d'amour » : tes « maman, je t'aime » et tes câlins journaliers sont des trésors fabuleux !

Antoine, « mon petit cœur de beurre de Carlsbourg » : tes sourires et tes yeux remplis de bonheur quotidiens sont des perles de soutien !

Et LE MEILLEUR pour la fin, Basto.

Il y a bientôt cinq ans, nous avons décidé de faire un bout de chemin ensemble. Nos premiers pas sont à l'image de ce que j'imaginais construire avec toi. Notre grand Thomas et notre petit Antoine en sont des beaux témoignages. Tu es réellement ma source de motivation. Ta patience, ta tendresse, ton réconfort, ton soutien, ta compréhension et tes encouragements ont été plus qu'utiles dans cette épreuve. Merci d'être toi et d'être là pour moi.

Promoteur

Prof. M. Devillers

Membres du Jury

Prof. M. Devillers (Université Catholique de Louvain)

Prof. E. Gaigneaux (Université Catholique de Louvain)

Prof. Y. Garcia (Université Catholique de Louvain)

Prof. J-F. Gohy, président du jury (Université Catholique de Louvain)

Prof. S. Hermans (Université Catholique de Louvain)

Prof. C. Louis (Université pierre et Marie Curie, Paris)

Prof. J-P. Pirard (Université de Liège)

Prof. J. Vandooren (Université Catholique de Louvain)

RESUME

Ce travail traite de l'optimisation de la synthèse par imprégnation en solution aqueuse de catalyseurs à base de Pd, de Pt et/ou d'Au supportés sur carbone, actifs et sélectifs dans les réactions d'oxydation du glyoxal en acide glyoxalique et du glucose en acide gluconique.

La première partie de ce travail s'est articulée en trois phases. La première a consisté à déterminer les caractéristiques physico-chimiques des deux charbons actifs utilisés comme supports, et en particulier leur point isoélectrique et leur point de charge nulle. La seconde phase a été consacrée à identifier des zones de pH maximisant la quantité de métal pouvant être adsorbée sur le support en solution aqueuse. Cette maximalisation a été réalisée à partir de précurseurs métalliques variant par leur charge et par le nombre d'oxydation du métal et à partir des deux supports carbonés. La troisième phase a traité de la synthèse de catalyseurs monométalliques et bimétalliques par imprégnation en phase aqueuse en contrôlant le pH de synthèse au cours de chaque étape de préparation de manière à le garder dans la gamme d'adsorption maximale. Parmi les facteurs principaux que nous avons fait varier au cours de la synthèse, nous retrouvons les valeurs de pH d'imprégnation et d'activation, l'agent d'activation, l'agent de solubilisation, l'ordre d'incorporation des métaux et l'étage d'oxydation du premier métal lors de l'adsorption du second dans le cas des systèmes bimétalliques. Chacun des matériaux ainsi préparé a fait l'objet de caractérisations physico-

chimiques, lesquelles nous ont permis de montrer que la méthode de préparation élaborée dans ce travail peut fournir des matériaux présentant une distribution homogène de petites particules métalliques de Pt ou de Pd (< 10 nm) à la surface carbonée.

La seconde partie de cette étude s'est consacrée, d'une part, à la mesure des performances catalytiques de ces matériaux dans l'oxydation sélective du glyoxal et du glucose en phase liquide, et d'autre part, à la détermination des constantes de vitesse de chaque étape consécutive ou parallèle dans la première réaction étudiée dont le schéma global est fort complexe. Dans la transformation du glyoxal en acide glyoxalique, des résultats probants ont été obtenus pour les systèmes Pd/C et Au/Pd/C. En ce qui concerne la seconde réaction, une conversion de 97 % et une sélectivité de 100 % ont été observées après 20 heures de réaction dans le cas du système catalytique Au/Pd/C.

La caractérisation par XPS, chimisorption du CO, SEM/EDAXS, TEM et DRX des matériaux Pd/C les plus actifs a montré que leurs performances catalytiques sont liées à la présence de petites particules de Pd (< 10 nm) à l'état métallique à la surface carbonée externe. Dans le cas du Pt, les particules sont de petites tailles mais situées aussi à l'intérieur des pores et l'activité est décevante. Les catalyseurs Au/C se sont révélés inactifs. Par contre, l'or a présenté un effet promoteur pour le Pt et le Pd dans les deux réactions.

ABSTRACT

This work deals with the optimization of the synthesis of carbon-supported catalysts based on Pd, Pt and/or Au, prepared by impregnation in aqueous solution. These catalysts are active and selective in the oxidations of glyoxal into glyoxalic acid and of glucose into gluconic acid.

The first part of this work is organized in three sections. First, we determined the physicochemical characteristics of the two active carbons used as supports, and particularly their isoelectric point and their point of zero charge. Secondly, we identified the pH windows where the metal adsorption on the support in the aqueous phase was maximized. This has been realized for metal precursors differing in their charge and the oxidation state of the metal and with the two carbonaceous supports. Thirdly, we synthesized mono- and bimetallic catalysts by impregnation in aqueous solution by controlling the synthetic pH throughout the synthesis process, in order to keep it within the optimal adsorption range. The main factors varied during the preparation were the impregnation and activation pH values, the nature of the solubilizing agent, the incorporation order of the metals and the oxidation state of the first metal introduced when adsorbing the second one in the case of the bimetallic systems. Each sample prepared was characterized by physical and chemical techniques, which showed that the preparation method used in this work can produce materials with a

homogeneous distribution of small metal particles of Pt and Pd (< 10 nm) on the carbon surface.

The second part of this study has been dedicated, on the one hand, to the measurement of the catalytic performances of the materials in the liquid phase selective oxidation of glyoxal and glucose, and on the other hand, to the determination of the rate constants for each consecutive and parallel step in glyoxal oxidation, which displays a complex reaction scheme. In glyoxal oxidation, convincing results have been obtained for Pd/C and Au/Pd/C systems. In the second reaction, a conversion of 97% and a selectivity of 100% have been observed after 20 h of reaction in the case of Au/Pd/C catalytic system.

The XPS, CO chemisorption, SEM/EDAXS, TEM and XRD characterizations of the most active catalysts have indicated that the catalytic performances are related to the presence of small Pd particles (> 10 nm) on the external surface of carbon. In the case of Pt/C materials, particles were very small but localised inside the carbon pores and the activity is disappointing. All Au/C catalysts were inactive. However, gold has shown a promoter effect on platinum and palladium in both oxidation reactions.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I : Introduction générale	1
I.1. Cadre général	1
I.1.1 Oxydation catalytique des alcools et aldéhydes en présence de métaux nobles supportés sur carbone	1
I.1.2. Effet promoteur de l'or	2
I.2. Acquis de la littérature	4
I.2.1. Adsorption des ions métalliques sur le charbon actif en solution ⁴⁸	5
I.2.2. Synthèse de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone	10
I.2.3. Oxydation en phase liquide en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone	17
I.3. Objectifs du travail.....	27
I.4. Méthodologie	29
I.4.1. Optimisation de l'adsorption des espèces métalliques en solution sur le support carboné et optimisation de la synthèse et caractérisation des catalyseurs supportés	29
I.4.2. Mesure des performances catalytiques dans l'oxydation sélective du glyoxal ou du glucose.....	31
Chapitre II : Caractérisation des supports carbonés	47
II.1. Aperçu de la littérature	47
II.2. Supports carbonés utilisés.....	53
II.3. Caractérisation de la surface et de la texture des supports	55
II.3.1. Détermination des valeurs de PZC	58
II.3.2. Détermination des valeurs de PIE.....	61
II.3.3. Discussion.....	63

Chapitre III : Adsorption optimale des espèces métalliques sur le support à partir de solutions aqueuses	75
III.1. Les systèmes monométalliques	78
III.2. Cas du Pd.....	79
III.2.1. Courbes d'adsorption	79
III.2.2. Caractérisation des échantillons adsorbés	83
III.2.3. Mode d'adsorption des espèces de Pd sur les supports carbonés.....	87
2.3.1. Commentaire général	87
2.3.2. Distribution des espèces de palladium en solution.....	88
2.3.3. Mécanisme d'adsorption	92
III.3. Cas du Pt.....	102
III.3.1. Courbes d'adsorption	103
III.3.2. Caractérisation des échantillons adsorbés	107
III.3.3. Mode d'adsorption des espèces de Pt sur les supports carbonés.....	108
3.3.1. Commentaire général	108
3.3.2. Distribution des espèces de platine en solution.....	109
3.3.3. Mécanisme d'adsorption	114
III.4. Cas de l'Au.....	124
III.4.1. Courbes d'adsorption	124
III.4.2. Caractérisation des échantillons adsorbés	125
III.4.3. Mode d'adsorption des espèces d'Au sur les supports carbonés.....	125
4.3.1. Commentaire général	125
4.3.2. Distribution des espèces d'or en solution.....	126
4.3.3. Mécanisme d'adsorption	127
III.5. Les systèmes bimétalliques	129
III.6. Cas des échantillons bimétalliques Au-Pd	131
III.6.1. Courbes d'adsorption	131
III.6.2. Caractérisation des échantillons adsorbés	134
III.6.3. Mode d'adsorption des espèces métalliques sur les supports carbonés	139
III.7. Cas des échantillons bimétalliques Au-Pt	144
III.7.1. Courbes d'adsorption	144
III.7.2. Caractérisation des échantillons adsorbés	147

III.7.3. Mode d'adsorption des espèces métalliques sur les supports carbonés	148
III.8. CONCLUSIONS	152
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des catalyseurs	159
IV.1. Catalyseurs Pd/C	165
IV.1.1. Influence des conditions de synthèse	165
1.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	166
1.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)	167
IV.1.2. Influence des conditions d'activation.....	169
1.2.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	170
1.2.2. Microscopies électroniques à balayage (SEM) et en transmission (TEM).....	171
IV.1.3. Influence de la charge en Pd	172
1.3.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	172
1.3.2. Microscopie électronique en transmission (TEM)	173
IV.1.4. Influence de la présence de sodium et de chlore.....	175
IV.2. Catalyseurs Pt/C	176
IV.2.1. Influence des conditions de synthèse	176
2.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	177
2.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)	178
IV.2.2. Influence des conditions d'activation.....	180
2.2.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	180
2.2.2. Microscopies électroniques à balayage (SEM) et en transmission (TEM).....	183
IV.3. Catalyseurs Au/C	184
IV.3.1. Influence des conditions de synthèse	185
3.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	185
3.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)	187
IV.3.2. Influence des conditions d'activation.....	188

3.2.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	188
IV.4. Catalyseurs Au/Pd/C	189
IV.4.1. Influence des conditions de synthèse	190
4.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	190
4.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à l'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) et microscopie électronique en transmission (TEM)	192
Intensité (u.a.)	193
4.1.3. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)	195
IV.4.2. Influence des conditions d'activation	196
4.2.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	196
4.2.2. Microscopie électronique à balayage (SEM) et en transmission (TEM) couplées à l'analyse spectrométrique dispersive des rayons X (EDXS)	197
IV.5. Catalyseurs Au/Pt/C	199
IV.5.1. Influence des conditions de synthèse et d'activation ...	200
(a) agent d'activation = formoline, (b) agent d'activation = H ₂ , (c) pourcentage massique de M' = 5 %, P. m. = pourcentage massique	200
5.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO	201
5.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)	202
5.1.3. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	205
IV.6. Catalyseur Au/Pd/Pt/C	206
(a) Pourcentage massique de M ₁₋₂₋₃ = 3 %	206
6.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)	206
6.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)	207
6.1.3. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	207
IV.7. Conclusions	208
Chapitre V : Comportement des catalyseurs dans l'oxydation sélective du glyoxal en acide glyoxalique	215
V.1 Mise en oeuvre des tests catalytiques	216
V.2. Catalyseurs Pd/C	220
V.2.1. Influence des conditions de synthèse	220

V.2.2. Influence des conditions d'activation	221
V.2.3. Influence de la charge en Pd.....	222
V.2.4. Effet du chlorure de sodium sur les performances	224
V.2.5. Caractérisation des catalyseurs après test catalytique ...	224
V.2.6. Caractérisation après chaque étape de synthèse	226
V.2.7. Recyclage des catalyseurs	228
V.3. Catalyseurs Pt/C	230
V.3.1. Influence des conditions de synthèse	230
V.3.2. Influence des conditions d'activation	231
V.3.3. Caractérisation des catalyseurs après test catalytique ...	233
V.4. Catalyseurs Au/C.....	234
V.4.1. Influence des conditions de synthèse	234
V.4.2. Influence des conditions d'activation	234
V.5. Catalyseurs Au/Pd/C	234
V.5.1. Influence des conditions de synthèse	234
V.5.2. Influence des conditions d'activation	235
V.5.3. Recyclage des catalyseurs	236
V.6. Catalyseurs Au/Pt/C	237
V.6.1. Influence des conditions de synthèse et d'activation	237
V.7. Catalyseur Au/Pd/Pt/C.....	239
 Chapitre VI : Etude cinétique dans l'oxydation sélective du glyoxal	
.....	241
VI.1. Evolution des rendements en acides formés au cours du temps	
.....	241
VI.2. Etude du schéma réactionnel.....	242
VI.2.1. Détermination de l'ordre par rapport au glyoxal.....	244
2.1.1. Ordre 0.....	244
2.1.2. Ordre 1.....	245
VI.2.2. Détermination des constantes de vitesse k_{CAN} et k_I	246
VI.2.3. Détermination de l'ordre par rapport à l'acide glyoxalique	
.....	247
2.3.1. Ordre 0.....	247
2.3.2. Ordre 1.....	248
VI.2.4. Détermination des constantes de vitesse k_{II} et k_{IV}	249
VI.3. Discussion	250

Chapitre VII : Comportement des catalyseurs dans l'oxydation sélective du glucose en acide gluconique.....	255
VII.1. Mise en oeuvre des tests catalytiques	255
VII.2. Catalyseurs Pd/C.....	256
VII.2.1. Influence des conditions de synthèse.....	256
VII.2.2. Influence des conditions d'activation	257
VII.2.3. Influence de la charge en Pd.....	259
VII.3. Catalyseurs Pt/C.....	260
VII.4. Catalyseurs Au/C	262
VII.5. Catalyseurs Au/Pd/C.....	263
VII.6. Catalyseurs Au/Pt/C.....	264
VII.7. Catalyseur Au/Pd/Pt/C.....	265
Chapitre VIII : Discussion générale	267
VIII.1. Catalyseurs Pd/C	267
VIII.2. Catalyseurs Pt/C	270
VIII.3. Catalyseurs Au/C.....	273
VIII.4. Catalyseurs Au/Pd/C	274
VIII.5. Catalyseurs Au/Pt/C	276
VIII.6. Effet promoteur de l'or.....	277
VIII.7. Discussion générale	283
Chapitre IX : Conclusions générales et perspectives	301
IX.1. Rappel des objectifs	301
IX.2. Rappel des résultats.....	302
IX.2.1. Partie 1 - Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs.....	302
IX.2.2. Partie 2 – Catalyse d'oxydation en phase liquide	303
IX.3. Conclusions	304
IX.4. Perspectives.....	305
Annexe I : Réactifs utilisés.....	311
Annexe II : Techniques d'analyse physico-chimiques.....	312
AII.1. Absorption atomique (AA)	312

AII.2. Analyse spectroscopique par dispersion d'énergie des rayons X (EDXS)	312
AII.3. Chimisorption du CO	313
AII.4. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)....	314
AII.5. Diffraction des rayons X (DRX).....	315
AII.6. Mesure de surface spécifique (S_{BET}) et de porosité	315
AII.7. Microscopie électronique à balayage (SEM).....	315
AII.8. Microscopie électronique à transmission (TEM).....	316
AII.9. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	316
AII.10. Spectrométrie de masse (SM)	316
AII.11. Spectroscopie Raman.....	317
AII.12. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)	317
 Annexe III: Résultats de l'étude du schéma réactionnel du glyoxal	318
AIII.1. Exemple de détermination de la variance et de l'écart-type pour les rendements en acides glyoxalique, oxalique, glycolique et formique	318
AIII.2 Evolution des rendements en acides glyoxalique, oxalique et formique au cours du temps	318
AIII.3 Détermination de l'ordre par rapport au glyoxal : ordre 0	321
AIII.4 Détermination de l'ordre par rapport au glyoxal : ordre 1	324
AIII.5 Détermination des constantes de vitesse k_{CAN} et k_{I}	326
AIII.6 Détermination de l'ordre par rapport à l'acide glyoxalique : ordre 0.....	328
AIII.7 Détermination de l'ordre par rapport à l'acide glyoxalique : ordre 1.....	329
AIII.8 Détermination des constantes de vitesse k_{II} et k_{IV}	330
 Liste des publications et communications.....	333
Publications	333
Communications orales	334
Communications par poster.....	334

Chapitre I : Introduction générale

I.1. Cadre général

Notre travail s'inscrit dans le cadre général de la *catalyse hétérogène* et, plus particulièrement, dans la préparation de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone. Les métaux faisant l'objet de notre étude sont le palladium, le platine et l'or. Ce type de matériaux est, jusqu'à ce jour, généralement préparé par essais et erreurs et présente des propriétés de surface non homogènes. C'est pourquoi il nous a semblé primordial d'élaborer une méthode de synthèse contrôlée de matériaux monométalliques et bimétalliques. Il s'agit d'une méthode d'imprégnation en phase liquide dont la première étape est la détermination de la zone de pH correspondant à l'adsorption optimale des métaux sur le support carboné. Les différents matériaux catalytiques seront testés dans l'oxydation du glyoxal et du glucose en phase liquide.

I.1.1 Oxydation catalytique des alcools et aldéhydes en présence de métaux nobles supportés sur carbone

Depuis de nombreuses années, des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone sont développés pour des processus industriels de grande valeur stratégique, tels que l'hydrogénation et l'oxydation sélective de fonctions alcools ou aldéhydes en phase liquide.^{1,2} Ces transformations présentent un intérêt, tant du point de vue économique qu'environnemental. En effet, le catalyseur peut être recyclé, l'oxydant (oxygène) est récupéré sous forme d'eau et la température à laquelle se

Chapitre I — Introduction générale

déroulent les réactions est modérée ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). De plus, l'une des fonctions hydroxyles des molécules polyhydroxylées peut être oxydée sélectivement et il y a absence de déchets toxiques. Par ailleurs, les résultats obtenus avec ces catalyseurs sont généralement très compétitifs par rapport à ceux des procédés commerciaux. Néanmoins, le problème principal que présentent ces systèmes est leur désactivation rapide, empêchant ainsi souvent leur utilisation à un niveau industriel. Les principaux mécanismes de désactivation généralement invoqués dans la littérature³⁻⁶ sont l'empoisonnement par les réactifs ou les produits de réaction (empoisonnement chimique par adsorption irréversible des réactifs ou des produits), l'empoisonnement par l'oxygène, la dissolution des sites actifs, le frittage ou la combinaison de l'un ou l'autre de ces effets.

I.1.2. Effet promoteur de l'or

La désactivation des catalyseurs peut être évitée ou amoindrie grâce à l'ajout d'un élément promoteur dans la composition du catalyseur. Cet élément ne possède généralement pas d'activité catalytique propre mais son association avec le métal actif (généralement le platine ou le palladium) permet d'améliorer considérablement les performances du catalyseur, tant du point de vue de l'activité et de la sélectivité que du point de vue de la durée de vie du catalyseur, en empêchant sa désactivation trop rapide par l'oxygène.^{3,4} Les promoteurs les plus couramment rencontrés dans la littérature pour l'oxydation catalytique des alcools et aldéhydes sont le plomb et le bismuth, bien que d'autres éléments tels que l'étain et le sélénium aient été également mentionnés. L'addition au platine ou au palladium de bismuth ou de plomb a déjà fait l'objet d'études détaillées dans notre laboratoire, que ce soit dans la réaction d'oxydation du glyoxal⁷⁻¹⁰ ou

dans l'oxydation du glucose.¹¹⁻¹⁵ Ces travaux ont montré que, malgré l'absence d'activité des catalyseurs monométalliques Bi/C et Pb/C, l'activité des catalyseurs Pt/C ou Pd/C en présence de l'un de ces éléments était nettement améliorée. Le bismuth et le plomb permettent d'augmenter considérablement la vitesse de réaction ainsi que, parfois, la sélectivité vis-à-vis de certains produits d'oxydation. Il existe malheureusement un inconvénient majeur de ces catalyseurs qui est lié au fait qu'une partie substantielle de l'élément promoteur se dissout dans le milieu réactionnel.^{7,8,10,11,15} Les pertes en solution de Pb sont inacceptables puisque cet élément est particulièrement toxique (pouvant provoquer le saturnisme). Le Ru a aussi démontré un effet promoteur dans les réactions d'oxydation en phase liquide étudiées au laboratoire.^{10,16} Cependant, les matériaux promus au Ru sont nettement moins performants que ceux promus au Bi et au Pb.

L'intérêt plus récent pour l'or comme élément promoteur potentiel du palladium a pris sa source dans une étude ponctuelle menée au laboratoire dans le cadre de la réaction d'oxydation du glyoxal en acide glyoxalique en phase liquide.¹⁷ En effet, cet élément suscite l'intérêt, depuis quelques années, de la communauté scientifique, mais la plupart du temps, en tant qu'élément actif pour différentes applications catalytiques.¹⁸⁻²² Par exemple, l'or supporté sur rutil (ou sur d'autres oxydes inorganiques similaires) est un catalyseur actif dans l'oxydation du CO à basse température.²³⁻²⁵ Parmi les divers travaux réalisés sur des catalyseurs Au/C, trois groupes de recherche ont démontré leur capacité à oxyder des alcools,²⁶⁻³⁶ des sucres^{27,37-39} et des aldéhydes.^{27,40} Les associations Au-Pd et Au-Pt n'attirent l'attention de chercheurs que depuis très récemment. A notre connaissance, seuls deux groupes de recherche s'y sont intéressés avec le carbone comme support

Chapitre I — Introduction générale

pour l'oxydation en phase liquide⁴¹⁻⁴⁷ et ont démontré clairement l'effet positif de l'Au lorsqu'il est associé au Pd ou au Pt. Les conclusions du travail réalisé précédemment au laboratoire¹⁷ étaient tout aussi encourageantes : l'association Au-Pd pour l'oxydation sélective du glyoxal a fourni de meilleurs résultats catalytiques que les catalyseurs promus au Bi, avec l'avantage supplémentaire que l'or ne se dissout pas en solution, démontrant une grande stabilité de ces systèmes. Ceci leur confère un avantage réel au niveau industriel. Cependant, il a aussi été montré que l'activité catalytique de ces matériaux est très sensible au mode de préparation utilisé.

Quant au mécanisme d'action de ces différents éléments promoteurs, on retrouve au sein de la littérature plusieurs hypothèses. Parmi celles-ci sont citées la formation d'un complexe de surface entre le promoteur et le substrat, l'augmentation de la résistance du métal actif (Pd) vis-à-vis de l'oxydation, la formation de nouveaux sites actifs, l'inhibition du phénomène de corrosion, la modulation du nombre d'oxydation, etc. Aucun consensus n'est apparu et la réalité se situe peut-être dans une combinaison de ces effets.

I.2. Acquis de la littérature

Cette section se divise en trois parties. La première donnera une brève introduction sur l'extraction de composés inorganiques de la phase aqueuse par le charbon actif. La seconde partie traitera des méthodes de préparation en phase aqueuse de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone, et en particulier, des techniques de synthèse par imprégnation les plus couramment utilisées pour les catalyseurs Pd/C, Pt/C,

Au/C, Au/Pd/C et Au/Pt/C, ces systèmes faisant l'objet de notre étude. La troisième partie donnera un aperçu de la littérature sur les réactions d'oxydation en phase liquide utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone. Plus particulièrement, les mécanismes proposés dans la littérature pour l'oxydation de fonctions alcool et aldéhyde seront décrits. Nous traiterons également des processus de désactivation des catalyseurs ainsi que des mécanismes décrits pour expliquer le rôle joué par l'élément promoteur dans le processus oxydatif. Les matériaux déjà étudiés dans les réactions d'oxydation sélective du glyoxal en acide glyoxalique et du glucose en acide gluconique seront aussi décrits plus en détail.

I.2.1. Adsorption des ions métalliques sur le charbon actif en solution⁴⁸

Ces dernières années, la croissance de l'industrialisation et l'exploitation incontrôlée des ressources naturelles ont causé une dégradation considérable de l'environnement naturel sur la terre. Le développement rapide en chimie des polymères et des procédés de l'industrie pétrolière ont augmenté rapidement la quantité de produits organiques résiduels dans nos eaux. De plus, le traitement de l'eau par chloration introduit d'autres produits chimiques nocifs dans l'eau potable. Certains de ces composés organiques et inorganiques, lorsqu'ils sont présents dans l'eau, peuvent être toxiques, cancérigènes, mutagènes et dès lors suspectés de causer diverses pathologies. Ainsi, de nombreux procédés chimiques et biologiques tels que la filtration, la coagulation, l'oxydation, l'échange d'ions ont été utilisés pour le traitement des eaux usées. Cependant, l'augmentation incessante de la variété et de la quantité de produits dangereux dans nos cours d'eau et parfois dans les nappes

Chapitre I — Introduction générale

phréatiques a rendu ces méthodes conventionnelles inefficaces. Par conséquent, de nouvelles technologies telles que l'utilisation de charbon actif comme adsorbant de composés organiques et inorganiques ont été développées. Parmi les diverses recherches menées sur l'adsorption de composés inorganiques à partir de la phase aqueuse, il faut distinguer l'extraction des métaux lourds de la récupération de certains métaux précieux comme l'or et l'argent. De plus, l'adsorption de certains métaux par le charbon produit des échantillons de carbone imprégné de ces métaux, lesquels peuvent être utilisés comme catalyseurs.

Un charbon actif en contact avec une solution de sel métallique est considéré comme un système bi-phasique : une phase solide constituée de la surface carbonée, et une phase liquide contenant le sel métallique. L'interface entre ces phases se comporte comme une double couche électrique laquelle détermine le procédé d'adsorption mis en jeu. Ainsi, la capacité d'adsorption des charbons actifs dépend, à la fois, de leurs caractéristiques physiques (surface spécifique, volume poreux et distribution de la taille des pores), de leur structure chimique de surface (présence de groupes fonctionnels de surface) et de la nature des ions métalliques en solution. En effet, les charbons actifs sont *a priori* hydrophobes et associés à un faible nombre de groupes fonctionnels de surface à base généralement d'oxygène, d'azote, de phosphore et d'halogène. Parmi ceux-ci, les groupes oxygénés sont les plus importants et sont de caractère acide (lactones, acides carboxyliques, phénols, ...), rendant la surface plus hydrophile et polaire et augmentant la capacité d'adsorption des cations. D'autres groupes, identifiés comme des groupes quinones, sont neutres et rendent la surface hydrophobe et non polaire. Les groupes basiques sont dus à des structures pyrone et

chromène et à la délocalisation d'électrons π des noyaux aromatiques. Ainsi, la nature et le nombre de fonctions de surface des charbons actifs influencent le type et la quantité de polluants pouvant être adsorbés.

En phase aqueuse, le sel métallique subit l'ionisation et l'hydrolyse, donnant lieu à des espèces anioniques ou cationiques. Toutefois, la prépondérance de l'un ou l'autre cation ou anion dépend de la concentration et du pH de la solution. Par exemple, pour un sel métallique divalent MCl_2 , l'ionisation de ce sel produit des cations M^{2+} , tandis que l'hydrolyse peut produire des ions $[MOH]^+$, $[M(OH)_2]$, $[M(OH)_3]^-$ et $[M(OH)_4]^{2-}$. De plus, de petites quantités d'espèces polynucléaires comme $[M_2(OH)_3]^+$ et $[M_4(OH)_4]^{4+}$ peuvent être formées à des concentrations élevées et à des valeurs de pH appropriées.

Les nombreux travaux trouvés au sein de la littérature sur l'adsorption de métaux en solution par du charbon actif révèlent que le mécanisme d'adsorption est expliqué différemment par les divers auteurs.⁴⁹ Toutefois, la majorité de ceux-ci est d'accord sur les paramètres les plus importants influençant et déterminant l'adsorption des métaux en solution : la présence de groupes fonctionnels oxygénés à la surface du carbone et le pH de la solution. Ces deux paramètres déterminent la nature de la charge de surface du charbon actif et la nature et la concentration des espèces ioniques en solution. La nature et la concentration de la charge de surface du charbon actif peuvent être modifiées en changeant la valeur de pH car il existe un pH pour chaque carbone qui correspond au point de charge nulle (PZC), c'est-à-dire un pH pour lequel la surface du carbone est neutre. En dessous de cette

Chapitre I – Introduction générale

valeur, la surface présente une charge positive et au-dessus, la surface présente une charge négative.

L'origine de la charge positive a été attribuée à la présence de groupes basiques de surface, à la protonation importante de la surface à faible valeur de pH, et à des couches graphitiques qui agissent comme bases de Lewis, permettant la formation de complexes accepteur-donneur avec des molécules d'eau. Cependant, la contribution relative des fonctions oxygénées basiques et des couches graphitiques n'a pas encore été élucidée. Radovic⁴⁹ a fait remarquer que les interactions électrostatiques répulsives entre les ions métalliques et les couches graphitiques sont plus « néfastes pour l'efficacité de l'adsorbant » que la répulsion avec les groupes oxygénés basiques. La charge négative à la surface carbonée à valeur de pH élevée est principalement due à la déprotonation des groupes acides oxygénés de surface. Ceci signifie qu'en solution, le degré de déprotonation de la surface carbonée dépend du pH de la solution. La Figure I.1 schématise l'ionisation de quelques groupes fonctionnels oxygénés à la surface du carbone.

A pH supérieur au PZC, les ions hydronium H_3O^+ sont dans la phase liquide, laissant la surface carbonée avec des sites chargés négativement. Ainsi, des interactions électrostatiques entre les sites de surface chargés négativement et les ions métalliques chargés positivement en solution peuvent se produire. De plus, quand le charbon actif subit un traitement oxydatif, le nombre des fonctions acides de surface augmente, favorisant les interactions attractives et facilitant l'adsorption de cations métalliques. De la même manière, quand le nombre de groupes acides de surface décroît (par exemple, par chauffage sous atmosphère inerte), les interactions

électrostatiques attractives et l'adsorption métallique diminuent. Bansal et ses collaborateurs^{50,51} ont réalisé des études sur l'extraction par adsorption de certains cations métalliques sur des charbons actifs fibreux et granuleux, en augmentant ou diminuant graduellement le nombre de groupes fonctionnels de surface de type oxygénés, et ont montré qu'il existe une relation linéaire entre la quantité de métal adsorbée et l'acidité de surface de ces charbons. Le groupe de Biniak,^{49,52} quant à lui, a suggéré un mécanisme impliquant des interactions dipôle-dipôle (π -d) entre les couches graphitiques et les espèces ioniques métalliques.

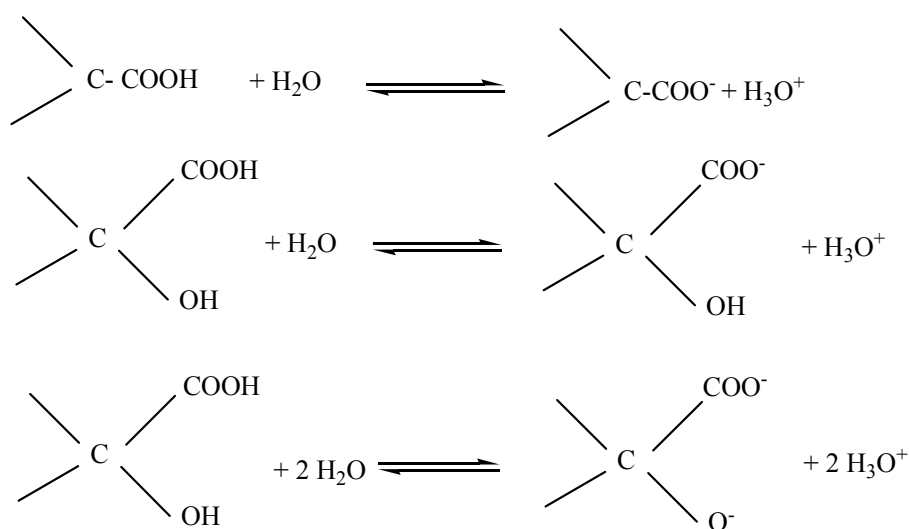


Figure I. 1: Schéma de protonation/déprotonation de groupes fonctionnels oxygénés à la surface du carbone à pH élevé

I.2.2. Synthèse de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone

Malgré, d'une part, une utilisation élevée des catalyseurs à base de métaux nobles (Pd, Pt,...) supportés sur carbone dans un grand nombre de procédés industriels, et malgré, d'autre part, un nombre important de techniques de préparation de ces systèmes, les nouveaux développements de synthèse restent empiriques (basés sur essais et erreurs). Par conséquent, l'état physique et chimique de la structure de surface de ces matériaux est complexe et inhomogène. De plus, la raison pour laquelle un catalyseur donné est plus efficace qu'un autre est rarement élucidée. Parmi les paramètres importants qui affectent les performances d'un catalyseur hétérogène, on trouve la nature du métal, le type de support et la charge en métal.¹ Ceci signifie que deux catalyseurs présentant la même désignation (par exemple Pd(5wt.%)/C) peuvent être très différents de par le type de carbone, ou de par leur méthode de préparation, menant à des paramètres catalytiques distincts. Les caractéristiques propres d'une phase active sont sa dispersion (en général, 10 à 60 % des atomes métalliques sont exposés), la taille de ses particules (habituellement dans la gamme de 2 à 20 nm), son degré de localisation dans les pores du support et le nombre d'oxydation du métal (réduit ou pas). Les paramètres importants concernant le support sont la taille de ses particules (usuellement de 1 à 100 μm), sa surface spécifique (la gamme habituelle est de 100 à 1500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), sa texture poreuse (le volume poreux et la distribution de taille des pores) et ses propriétés acido-basiques.

Parmi les méthodes de préparation de catalyseurs à base de métaux nobles supportés, l'imprégnation en phase aqueuse est la technique la plus

simple, la moins chère et la plus répandue.⁵³ Elle implique trois étapes : la mise en contact du support avec une solution métallique pendant un temps donné, le séchage du support pour enlever le liquide dont il s'est imbibé (étape pas toujours nécessaire en fonction du type d'activation) et l'activation du catalyseur par calcination, réduction ou autre traitement approprié. Les types d'imprégnation distingués par les différents auteurs dans la littérature sont la technique appelée « incipient wetness » ou « dry impregnation » (DI), la méthode nommée « wet impregnation » (WI), la méthode de dépôt-précipitation (DP), le mode d'adsorption électrostatique forte (SEA) et l'échange ionique (IE).

Les méthodes appelées « dry impregnation » et « wet impregnation » peuvent être distinguées par la quantité de solution introduite. Lorsqu'un excès de solution est engagé, on parle d'imprégnation totale ou de « wet impregnation », tandis que lorsque le support est mis en contact avec une solution métallique de concentration précise et dont la quantité correspond exactement (ou est légèrement inférieure) à celle du volume des pores, on parle de « dry impregnation » ou de « incipient wetness ».⁵⁴ Les trois autres terminologies (DP, SEA et IE) se distinguent par le type d'interaction précurseur-support, mais sont généralement menées dans des conditions correspondant à la « wet impregnation » (excès de solvant). La méthode appelée dépôt-précipitation consiste à déposer un hydroxyde ou un carbonate métallique à la surface du support par précipitation en milieu basique d'une solution de sel métallique (type oxalate, nitrate, sulfate, ...).⁵⁴ La méthode d'échange d'ions décrit tout procédé où les espèces métalliques cationiques de la phase aqueuse s'échangent avec les ions présents à la surface du support.⁵³ Lorsque l'imprégnation se réalise à une valeur de pH optimale,

Chapitre I – Introduction générale

c'est-à-dire à laquelle l'interaction entre le précurseur et le support est la plus forte, on parle d'adsorption électrostatique forte.⁵³ Ce mode de préparation se réalise en trois étapes. Dans un premier temps, le PZC du support est déterminé. Ensuite, la quantité de métal pouvant être adsorbée sur le support est établie en fonction du pH, pour déterminer la valeur de pH maximalisant cette grandeur. Dans une troisième étape, l'échantillon choisi est réduit par une méthode appropriée pour garder la grande dispersion de la phase active. D'autres techniques, parfois plus spécifiques à un métal, existent, comme par exemple, la méthode de greffage de complexes métalliques à la surface carbonée et la méthode dénommée « gold-sol method » (GS). A nouveau, ces deux techniques se conduisent dans un excès de solvant. Le greffage implique la formation de liens covalents entre le support et le précurseur métallique et la méthode GS utilise des colloïdes préformés en solution aqueuse grâce à la présence d'agents stabilisants.

Bien que ces modes de préparation soient définis dans la littérature, certains auteurs les confondent ou utilisent une autre terminologie. Par exemple, il n'est pas rare de rencontrer des auteurs ne distinguant pas le procédé d'échange d'ions avec celui d'une adsorption électrostatique forte. Tentons tout de même de donner des exemples récents de chacune de ces procédures de synthèse pour les systèmes monométalliques et bimétalliques supportés sur carbone étudiés dans le présent travail.

En ce qui concerne la méthode de dépôt-précipitation (DP), nous pouvons citer l'étude de Farkas *et al.*⁵⁵, réalisée en 2000, et traitant du dépôt de palladium à partir de K_2PdCl_4 sur un support carboné par précipitation de $Pd(OH)_2$. L'effet du type de support (graphite, noir de carbone et charbon

actif), d'un prétraitement du support (HCl , O_2/N_2 et HNO_3) et de la procédure d'activation (HCOONa ou H_2) ont été étudiés. Cette même procédure a été utilisée par le groupe de recherche de Lee⁵⁶ pour la préparation d'électrodes catalytiques Pt/C utilisées dans les piles à combustible à basse température, ainsi que par les groupes de Rossi³³ et de Gallezot⁵⁷ pour la synthèse de catalyseurs Au/C au départ de HAuCl_4 et en utilisant la formaline comme agent de réduction. Une version modifiée de la méthode décrite par Saïto⁵⁸ pour la synthèse de catalyseurs Bi-Pd/C, utilisant une procédure de dépôt-précipitation, a été récemment proposée par notre groupe de recherche pour des systèmes Au-Pd/C pour l'oxydation en phase liquide du glyoxal.¹⁷ La synthèse à pH basique de matériaux Au-Pd/C et Au-Pt/C a aussi respectivement été proposée par le groupe de Davis⁵⁹ et le groupe de Yeh.⁶⁰

Parmi les exemples de travaux utilisant le mode « wet impregnation » (WI), nous pouvons citer ceux de Simonov *et al.*⁶¹, Benedetti *et al.*⁶², Albers *et al.*⁶³ et Suh *et al.*⁶⁴ traitant de la préparation de catalyseurs Pd/C au départ du précurseur H_2PdCl_4 , et ceux de van Dam *et al.*², Kim *et al.*^{65,66}, Prado-Burguette *et al.*⁶⁷, Roman-Mertinez *et al.*⁶⁸, Torres *et al.*⁶⁹ et Fraga *et al.*⁷⁰ traitant de la synthèse de systèmes catalytiques Pt/C au départ de H_2PtCl_6 ou de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Un autre exemple de catalyseurs Pd/C préparés par cette technique est l'étude de Yang *et al.*⁷¹, en 1993, utilisant $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ comme précurseur et pré-adsorbant des ions halogènes à la surface du carbone afin d'étudier leur influence sur l'adsorption du métal. Récemment, des travaux utilisant cette technique d'imprégnation pour préparer des matériaux Pd/C⁷² ont montré qu'une réduction du complexe métallique Na_2PdCl_4 par du tétrahydroborate donne des catalyseurs

Chapitre I — Introduction générale

hautement chargés en phase active, laquelle est très bien dispersée sur le support. Cependant, si un effet de diminution de la taille des particules métalliques a également été observé lors de l'utilisation de cet agent de réduction pour la synthèse de matériaux catalytiques Pt/C,⁷³ d'autres auteurs ont parfois observé l'inverse.⁷⁴ Les groupes de Rossi²⁶ et de Hutchings³⁰ ont aussi préconisé ce mode de préparation pour la synthèse de matériaux Au/C. L'influence de l'ordre d'imprégnation des précurseurs métalliques par « wet impregnation » sur les propriétés physiques de systèmes Au-Pd/C a également fait l'objet d'une étude.⁷⁵

En ce qui concerne la préparation de catalyseurs par la méthode d'imprégnation « incipient wetness » (DI), les travaux de Gurrath *et al.*⁷⁶ portant sur des matériaux à base de palladium supportés sur charbon actif en sont un bon exemple. Ils ont étudié l'influence d'un traitement du carbone par de l'oxygène, de l'hydrogène, du chlore ou de l'ammoniac ainsi que l'influence de la charge du précurseur de palladium (anionique : H_2PdCl_4 dans l'eau, neutre : $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ dans l'acétone et cationique : $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ dans l'eau). Ce même groupe de recherche a aussi étudié les propriétés de catalyseurs Pd/C et Pt/C préparés par adsorption de précurseurs métalliques chlorés sur différents charbons actifs et réduction sous hydrogène.⁷⁷ Les recherches du groupe de Rodriguez-Reinoso^{78,79} peuvent aussi être mentionnées, portant sur la préparation et la caractérisation de catalyseurs Pt/C, utilisant comme précurseurs métalliques le H_2PtCl_6 et le $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ et la « dry impregnation » comme mode de synthèse. La préparation de catalyseurs Au/C par cette méthode a été réalisée par le groupe de Rossi³³ dans le but de les utiliser dans l'oxydation de diols en phase liquide.

Comme exemple de travaux utilisant la méthode d'échange d'ions, on peut citer celui de Heal et McKay⁸⁰ portant sur la synthèse de catalyseurs Pd(5wt.%)/C au départ d'une solution de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ et de charbon actif prétraité par oxydation soit à l'air (technique appelée « burn-off »), soit à l'acide nitrique ou encore à l'alcool furfurylique. D'autres exemples de synthèse de matériaux catalytiques par échange d'ions (IE) sont l'étude de A. Cabioc *et al.*,⁸¹ menant à des catalyseurs de palladium à particules métalliques hautement dispersées et l'étude du groupe de recherche de Gallezot pour des catalyseurs Pt/C préparés à partir de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ et de graphite ou de noir de carbone.⁸²

Le type d'imprégnation appelé adsorption électrostatique forte (SEA) a, pour le platine, été proposé et développé sur un support carboné par le groupe américain de Regalbuto.⁸³⁻⁸⁵ Parmi les travaux traitant de la synthèse de catalyseurs Pd/C par greffage de complexes de Pd sur un support carboné par échange de ligands, nous pouvons citer celui de S. Hermans *et al.*,⁸⁶ réalisé dans notre laboratoire au départ de charbon actif soumis à un traitement oxydatif. Parmi les études utilisant une méthode de greffage pour la préparation de catalyseurs platine sur nanotubes de carbone, nous pouvons mentionner celle réalisée par le groupe français de Serp.⁸⁷

La procédure dite « gold sol method » (GS) a été mise au point par le groupe de recherche de Prati pour, d'une part, des systèmes monométalliques Au/C avec le polyvinyl pyrrolidone (PVP)²², l'alcool polyvinylique (PVA)²², le citrate³⁵ ou encore le chlorure de tetrahydroxyméthylphosphonium⁸⁸ comme agents de protection, et d'autre

Chapitre I – Introduction générale

part, pour des matériaux bimétalliques Au-Pd/C^{43,46,89} ou Au-Pt/C^{43,46,90} avec le PVA comme agent stabilisant.

Toutes les techniques de préparation de catalyseurs supportés par imprégnation en phase aqueuse impliquent donc une mise en contact du support avec la solution du précurseur métallique approprié. Ainsi, seule une suffisamment grande interaction entre le support et le précurseur, pendant la mise en contact peut engendrer une haute dispersion de la phase active sur le support.⁹¹ Or, la dispersion est une propriété importante des matériaux qui affecte l'activité catalytique. La charge des espèces métalliques ainsi que celle de la surface du support, lorsqu'ils sont tous deux en solution, sont donc des paramètres affectant la dispersion. Si la charge des espèces métalliques dépend de la nature du métal, des ligands et du pH, celle du carbone dépend du type et du nombre de groupes fonctionnels présent à sa surface, et du pH. En effet, comme déjà mentionné, la surface du charbon actif (le support carboné le plus utilisé) présente différents types de groupes fonctionnels contenant des hétéroatomes (O, N, S et P) en quantités variables, lesquels peuvent être divisés en fonctions basiques, acides ou neutres. Ceux-ci influencent les propriétés du carbone, telles que les valeurs du point isoélectrique (PIE, pH correspondant à une mobilité électrophorétique nulle) et du point de charge nulle (PZC, pH correspondant à une charge de surface nulle), et donc son comportement d'adsorption. Il est donc clair, d'une part, que les valeurs de ces deux paramètres peuvent être modifiées de manière irréversible par oxydation de la surface du support considéré, et que d'autre part, ces deux valeurs peuvent influencer la quantité de métal adsorbée à la surface des charbons actifs. Ce fut d'ailleurs l'objet de nombreux travaux, que ce soit pour le platine^{2,65-70,83} ou le palladium.⁶⁴

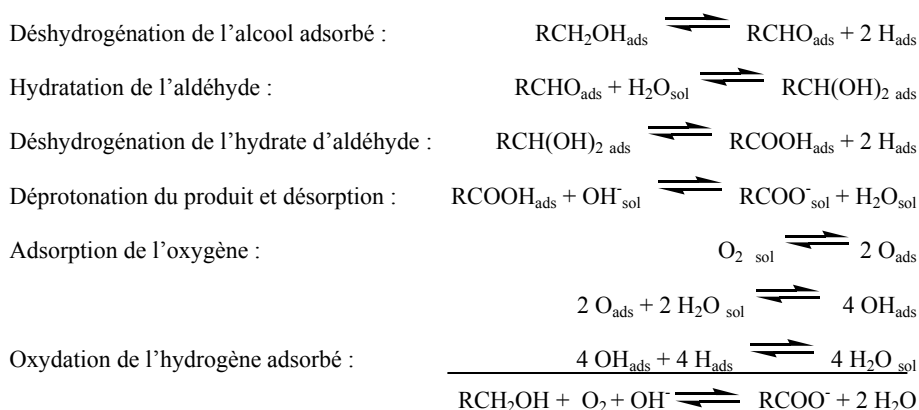
Par exemple, le groupe de Regalbuto a permis d'obtenir des matériaux Pt/C hautement dispersés pour une application dans le domaine des cellules électrocatalytiques.⁸³ Leurs résultats suggèrent que la quantité maximale de métal pouvant être adsorbée sur le support est fonction du pH de la solution d'imprégnation, du précurseur utilisé ainsi que de la valeur de PZC du support, impliquant un mécanisme d'adsorption électrostatique. Toutefois, comme déjà mentionné, le degré d'interaction entre le métal et le carbone ne dépend pas seulement de la nature du système, mais également de la méthode de préparation du catalyseur. Il est donc important de prendre en considération ces différents paramètres dans le but d'obtenir des matériaux contenant des particules métalliques dispersées de manière optimale à la surface du support.

I.2.3. Oxydation en phase liquide en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone

En raison du caractère nocif des réactifs d'oxydation les plus couramment utilisés (oxydes ou sels de métaux de transition tels que l'oxyde de chrome (VI) ou le permanganate de potassium),⁹² et de leur faible sélectivité lorsqu'ils sont employés en oxydation partielle pour transformer un alcool primaire en aldéhyde ou la fonction alcool ou aldéhyde d'une molécule polyfonctionnelle, l'oxydation catalytique présente une alternative très intéressante pour certaines réactions d'oxydation.⁹³ En effet, un procédé catalytique d'oxydation permet généralement l'emploi d'un agent oxydant non polluant (O_2 , H_2O_2 ,...) lequel est converti en eau si on travaille en milieu aqueux, ce qui limite la production de sous-produits et de déchets toxiques. De plus, il diminue le nombre d'étapes réactionnelles, modère la température à laquelle se déroulent les réactions, permet la réutilisation

Chapitre I – Introduction générale

(recyclage) du catalyseur lors d'un processus hétérogène, etc. Parmi les procédés catalytiques d'oxydation, un des plus importants et des plus simples est l'oxydation des alcools et aldéhydes, en phase liquide, par l'oxygène en présence d'un catalyseur à base de métaux nobles supportés.^{3,6,94} Il est généralement accepté que l'oxydation catalytique des alcools en phase liquide s'opère par un mécanisme de déshydrogénation oxydante. Cependant, trois voies de réaction ont été proposées.⁴ La première⁹⁵ suggère le clivage d'un lien C-H du substrat par le métal noble, suivi par l'oxydation de l'hydrogène adsorbé. Dans ce mécanisme, l'oxygène ne joue donc qu'un rôle accepteur d'hydrogène et ne réagit pas directement avec le substrat. La séquence réactionnelle proposée est :



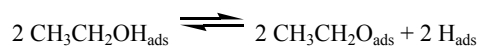
Cette voie suppose donc que la déprotonation du produit s'effectue en solution aqueuse à pH basique en présence du catalyseur métallique. Mais l'oxydation catalytique pouvant aussi se réaliser en milieu neutre et faiblement acide, la seconde voie de réaction⁹⁶ propose un mécanisme de déshydrogénation qui se passe entièrement à la surface métallique. Ainsi, la seule réaction qui diffère est la déprotonation du produit qui s'écrit, pour cette seconde voie :

Chapitre I – Introduction générale

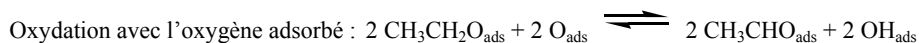
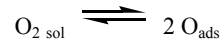


La troisième voie réactionnelle implique une réaction entre le substrat organique et l'oxygène, les deux étant adsorbés à la surface du métal.⁹⁷ La séquence réactionnelle de cette voie, proposée pour l'éthanol, est :

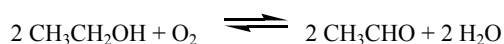
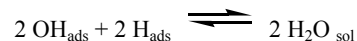
Abstraction de l'hydrogène de la fonction alcool :



Adsorption de l'oxygène :



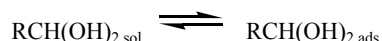
Oxydation de l'hydrogène adsorbé :



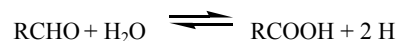
En conclusion, si un mécanisme de déshydrogénation oxydante est généralement accepté, le chemin réactionnel, quant à lui, est sujet à débat, et le restera tant que la concentration et la nature des espèces adsorbées ne seront pas exactement connues. Quant à l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques, elle procède *via* la forme hydratée de l'aldéhyde et est donc similaire à l'oxydation des alcools en aldéhydes⁹⁸ :



Adsorption du diol :



Déshydrogénation du diol adsorbé :



Chapitre I — Introduction générale

Les métaux nobles les plus employés pour ces transformations sont le palladium et le platine, souvent supportés soit sur carbone activé, sur silice, ou sur alumine.^{1,2} Les supports carbonés sont particulièrement appréciés pour leurs avantages d'inertie chimique, de faible coût, de stabilité en milieu aqueux et de grande surface spécifique. Néanmoins, ces systèmes catalytiques présentent comme problème principal leur désactivation rapide pendant le procédé oxydatif, empêchant ainsi souvent leur utilisation à un niveau industriel. Les principaux mécanismes de désactivation généralement invoqués dans la littérature^{3-5,99} sont l'empoisonnement chimique, l'empoisonnement par l'oxygène, la dissolution des sites actifs, le frittage ou la combinaison de l'un ou l'autre de ces effets. L'empoisonnement chimique d'un catalyseur résulte de l'adsorption de diverses substances sur ses sites actifs. Les espèces empoisonnantes peuvent provenir des réactifs ou des produits de réaction. L'empoisonnement par l'oxygène est généralement attribué à un recouvrement trop important des sites actifs par l'oxygène ou à la dissolution de l'oxygène dans le métal noble. Cet empoisonnement dépend de plusieurs facteurs tels que la structure et la texture du catalyseur, la nature des substrats organiques et les conditions de réaction. La désactivation par dissolution de la phase active, aussi appelée corrosion du catalyseur, est accrue par la présence de certains anions ou agents complexants tels que les ions chlorures et les polyhydroxyacides. Le quatrième processus de désactivation évoqué est un processus irréversible attribué à la coalescence des petites particules de métal noble aboutissant à la formation de particules plus volumineuses.

Il est connu que la désactivation de ce type de catalyseurs peut être évitée ou amoindrie grâce à l'ajout d'un élément, appelé promoteur, dans sa

composition. Cet élément ne possède généralement pas d'activité catalytique propre mais son association avec le métal noble permet d'améliorer considérablement les performances du catalyseur, en modifiant la vitesse et / ou la sélectivité de la réaction.^{4,6} Les performances catalytiques des systèmes bimétalliques dépendent bien souvent du degré avec lequel le promoteur recouvre le métal catalytique. Il doit être suffisant pour assurer une coopération maximale entre les métaux, mais ne doit pas être trop élevé afin d'éviter que le promoteur agisse comme un poison en supprimant l'accessibilité des sites actifs aux réactifs. Parmi les explications de l'effet positif exercé par un promoteur proposées au sein de la littérature, on trouve la formation d'un complexe de surface entre le promoteur et le substrat,¹⁰⁰⁻¹⁰² l'augmentation de la résistance du métal noble vis-à-vis de l'oxydation,^{103,104} le blocage géométrique d'une partie des sites actifs par les atomes de l'élément promoteur,^{102,105,106} la formation de nouveaux sites actifs,^{106,107} l'inhibition du phénomène de corrosion, la suppression de l'adsorption d'espèces empoisonnantes sur le métal noble,¹⁰⁶ ...

Le choix de la réaction d'oxydation sélective du glyoxal comme réaction-modèle résulte de l'intérêt que présente l'acide glyoxalique comme intermédiaire de synthèse dans le domaine de l'industrie pharmaceutique, de l'industrie du parfum et des arômes artificiels.¹⁰⁸ Il est notamment impliqué dans une étape-clef de la synthèse de la vanilline^{109,110} : la réaction entre l'acide glyoxalique et le guaiacol (o-méthoxyphénol) fournit l'acide 4-hydroxy-3-méthoxymandélique qui, par décarboxylation oxydative, donne la vanilline (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde). Il est aussi utilisé dans des réactions de condensation avec le phénol pour donner des molécules sophistiquées utilisables dans la synthèse de peptides, et en fluorescence

Chapitre I — Introduction générale

histochimique pour l'analyse de cellules. Cet acide et ses dérivés sont également extrêmement utiles en synthèse organique,¹¹¹ en réactions avec des amides, amines ou sulfonamides pour donner des α -acides aminés et des α -esters alkoxy.¹¹² Il peut aussi être utilisé comme agent de déprotection des oximes en solution aqueuse à température ambiante.¹¹³ Industriellement, l'acide glyoxalique est préparé par oxydation de glyoxal à l'aide de quantités stœchiométriques d'acide nitrique.¹⁰⁸ Malgré des rendements atteignant jusqu'à 75 %, d'importantes quantités d'oxydes nitrés (NOx), extrêmement nuisibles pour l'environnement, sont générées dans ce processus. D'autres méthodes de synthèse sont mentionnées dans la littérature, par exemple l'oxydation électrochimique du glyoxal sur des anodes en platine¹¹⁴ ou l'oxydation anodique simultanée du glyoxal et la réduction cathodique de l'acide oxalique,^{115,116} lesquelles sont restreintes par la complexité d'éliminer complètement le glyoxal restant en solution et d'obtenir des produits hautement concentrés. On peut citer également les méthodes biocatalytiques¹¹⁷⁻¹²⁰ et un processus catalytique utilisant le phosphate de fer comme catalyseur,¹²¹ exigeant une température réactionnelle élevée. Le procédé catalytique hétérogène semble donc être le plus approprié de par ses multiples avantages mentionnés ci-dessus. Cependant, cette oxydation sélective du glyoxal en acide glyoxalique reste un défi pour différentes raisons (Figure I.2). En effet, le glyoxal évolue facilement vers la formation d'acide oxalique par déshydrogénation oxydante ultérieure de l'acide glyoxalique. Il peut également donner lieu à la formation de deux autres produits secondaires : l'acide formique et l'acide glycolique, formés respectivement par une rupture de liaison C-C et par la réaction de dismutation de Cannizzaro intramoléculaire.¹²² De plus, le glyoxal se présente, en solution aqueuse, sous diverses formes oligomériques^{123,124} en

équilibre avec le monomère dihydraté $\text{CH}(\text{OH})_2\text{CH}(\text{OH})_2$ qui s'avère être l'espèce réactive (Figure I.3). La fraction de monomère est d'autant plus importante que la concentration de la solution de glyoxal est faible et que le pH est élevé. Cependant, pour que le procédé industriel soit rentable d'un point de vue économique, la concentration du glyoxal ne doit pas être trop faible et le pH ne peut pas être trop élevé car un milieu basique favorise la réaction de dismutation de Cannizzaro, produisant l'acide glycolique.

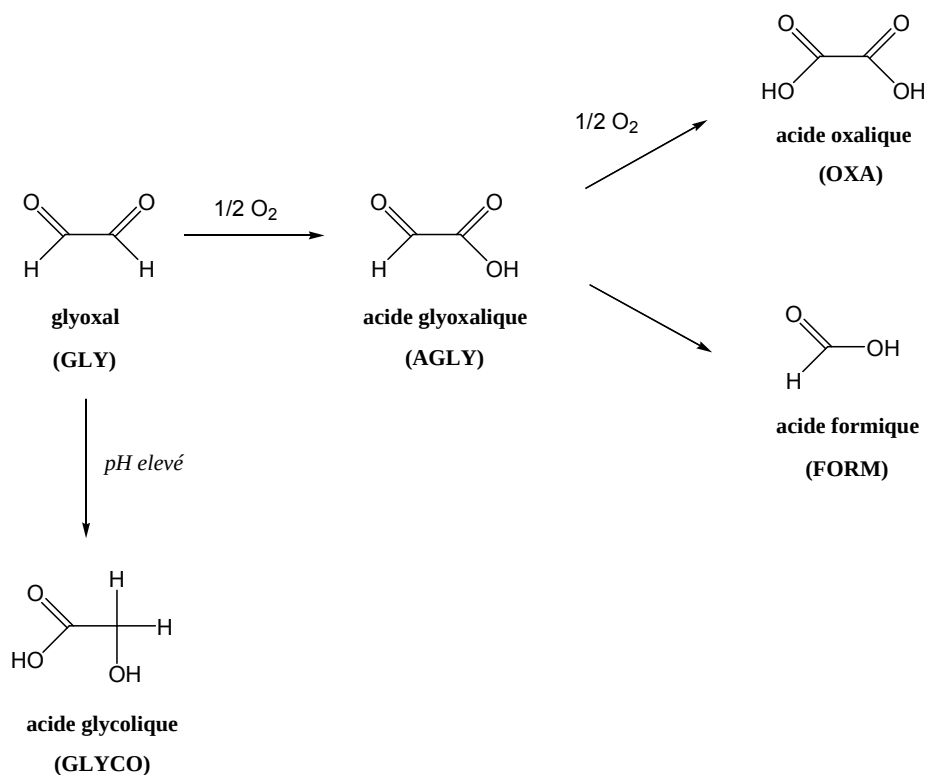


Figure I. 2: Les principaux produits de l'oxydation du glyoxal en solution aqueuse

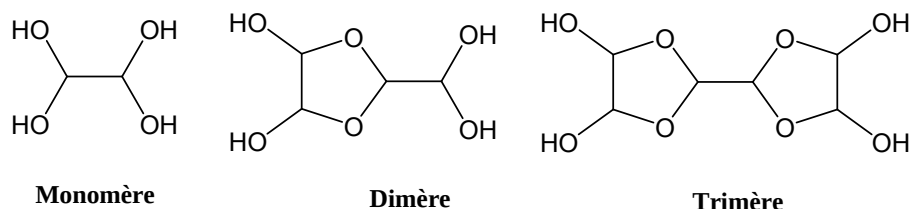


Figure I. 3: Les formes oligomériques du glyoxal en solution aqueuse

Des études portant sur le développement de catalyseurs hétérogènes supportés sur carbone pour cette réaction d'oxydation sélective ont déjà été menées antérieurement.^{7-10,17,125-127} La littérature mentionne que, parmi les catalyseurs monométalliques utilisables pour cette transformation, le platine est le métal le plus actif, suivi de près par le palladium.¹²⁵ L'activité décroît dans l'ordre : Pt > Ir > Pd > Rh > Ru = 0, ce qui correspond à la série des potentiels rédox de ces éléments. En effet, le métal le plus facilement oxydable, Ru, est probablement recouvert en solution aqueuse par des molécules d'oxygène ou des groupes hydroxyles, empêchant le déroulement du mécanisme de déshydrogénation menant à l'acide glyoxalique. L'addition de bismuth au platine ou au palladium et l'addition de plomb au palladium ont fait l'objet d'études détaillées dans notre laboratoire.^{7-10,128} Ces travaux ont montré que, malgré l'absence d'activité des catalyseurs monométalliques Bi/C et Pb/C, l'activité des catalyseurs Pt/C ou Pd/C en présence de l'un de ces éléments était nettement améliorée. Le bismuth et le plomb ne sont donc pas nécessaires au processus catalytique mais agissent chacun comme élément promoteur du platine ou du palladium, en augmentant considérablement la vitesse de réaction ainsi que, parfois, la sélectivité. Il existe malheureusement un inconvénient majeur de ces catalyseurs qui est lié au fait qu'une partie substantielle de l'élément promoteur se dissout dans le milieu réactionnel^{7,8,10}, ce qui dans le cas du plomb est particulièrement

redouté à cause de son caractère toxique. Le ruthénium a aussi démontré son effet promoteur dans cette réaction d'oxydation, mais de manière plus discrète.^{10,128} Récemment, une étude préliminaire sur des matériaux Pd/C promus à l'or a également été menée et s'est avérée prometteuse.¹⁷ En 2008, un nouveau type de catalyseur à base d'oxyde de vanadium supporté sur carbone a également montré de bonnes performances dans l'oxydation du glyoxal en utilisant de l'oxygène pur comme oxydant.¹²⁷

L'intérêt pour la seconde réaction catalytique étudiée dans ce travail, à savoir l'oxydation sélective du glucose en acide gluconique, est justifié par les nombreuses fonctions oxydables que possède la molécule de glucose (Figure I.4) permettant de mettre en évidence des effets de sélectivité en fonction du catalyseur et de son mode de préparation. En effet, de nombreux travaux ont déjà montré que la nature du métal catalytique influence la sélectivité. Par exemple, des catalyseurs monométalliques à base de palladium transforment le glucose en acide gluconique tandis que des systèmes Pt/C oxydent le glucose en acide glucarique.^{96,129} Si la promotion d'un catalyseur Pd/C par du bismuth ou du ruthénium ne modifie pas la nature du produit majoritairement formé^{16,103,130}, la promotion d'un système Pt/C par du plomb ou du bismuth oriente la réaction vers la formation d'acide-2-céto-gluconique,^{100,102,131} et la promotion d'un matériau Pt/C par de l'or diminue la désactivation du catalyseur.¹³¹ Cette réaction catalytique a, par ailleurs, fait l'objet d'une thèse réalisée au sein de notre laboratoire.¹³² Le rôle du bismuth comme élément promoteur sur l'activité de catalyseurs Pd/C a largement été analysé et la présence d'alliages Pd_xBi_y à la surface a été mise à jour, ainsi que le rôle actif du bismuth en solution dans le mécanisme réactionnel.¹¹⁻¹⁵ Récemment, l'oxydation du glucose a été étudiée

Chapitre I – Introduction générale

avec des catalyseurs à base d'or. Quel que soit le support utilisé (alumine, titane ou carbone),^{37,133-135} tous les systèmes monométalliques à base d'or ont montré une excellente activité et sélectivité en acide gluconique, mais le mode de préparation semble être extrêmement crucial. A notre connaissance, seule une étude a été réalisée portant sur des systèmes bimétalliques supportés sur carbone à base de platine, de palladium ou de rhodium, promus à l'or.¹³⁶ Les meilleurs résultats catalytiques ont été obtenus pour le système Au-Pt/C.

L'intérêt d'étudier cette réaction provient aussi du potentiel d'application non négligeable que possède l'acide gluconique dans l'industrie textile, alimentaire et pharmaceutique ainsi que dans les secteurs médical et agricole.¹³⁷ Il est principalement employé comme agent chélatant dans des opérations de nettoyage de surfaces. Il entre également dans la composition de certains détergents, produits cosmétiques, déodorants et ciments. A nouveau, un procédé catalytique représente une alternative particulièrement intéressante pour se substituer au processus d'oxydation enzymatique utilisé dans l'industrie pour sa synthèse.¹³⁸

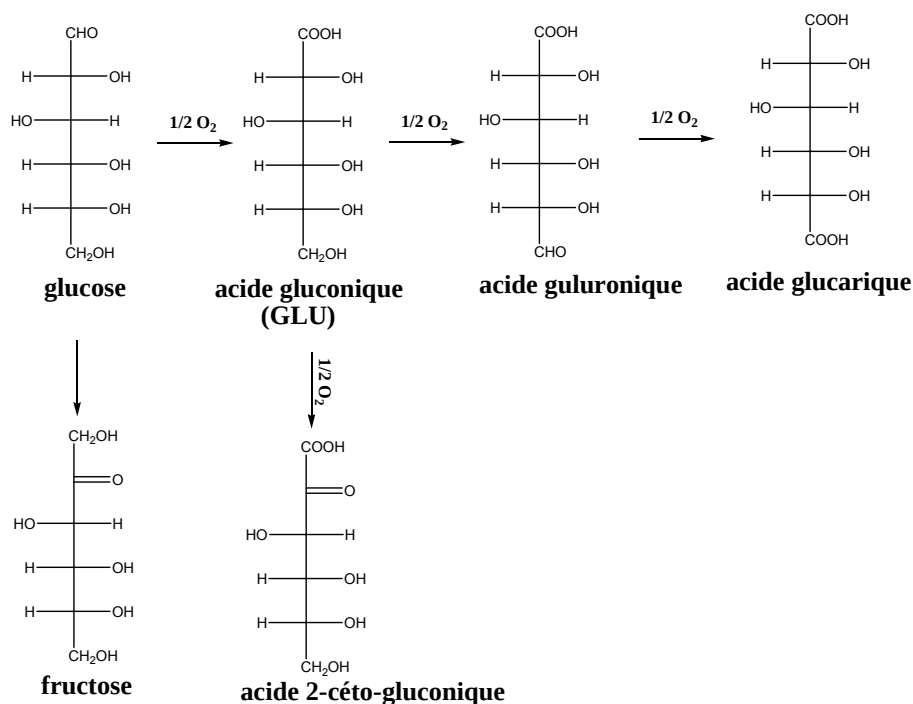


Figure I. 4: Les principaux produits de réaction du glucose en solution aqueuse

I.3. Objectifs du travail

A la lumière de ce qui a été exposé jusqu'à présent, nous pouvons définir l'objectif principal de ce travail, à savoir, l'optimisation de la synthèse par imprégnation en solution aqueuse de catalyseurs à base de Pd, de Pt et/ou d'Au supportés sur carbone, actifs et sélectifs dans les réactions d'oxydation du glyoxal en acide glyoxalique et du glucose en acide gluconique.

Dans cette optique, il semble primordial de consacrer les premiers efforts à l'optimisation de l'adsorption d'espèces métalliques de Pd, d'Au ou

Chapitre I — Introduction générale

de Pt sur un support carboné en solution aqueuse, et à la compréhension du ou des mécanismes d'adsorption mis en jeu. Ensuite, nos efforts se centraliseront sur la préparation de systèmes catalytiques monométalliques Pd/C, Pt/C et Au/C et bimétalliques Au/Pd/C et Au/Pt/C, par une méthode d'imprégnation en solution aqueuse. La méthode choisie utilisée s'inspire de la technique SEA (adsorption électrostatique forte) laquelle n'est pas encore très développée mais a déjà fait ses preuves pour le platine et récemment pour le cobalt que ce soit avec un support carboné^{83-85,139,140} ou un support de type oxyde inorganique comme la silice^{83,139,141-144} et l'alumine.^{83,145,146} Quant au choix des précurseurs, il est basé sur le fait que pour qu'il y ait une mise en contact en solution aqueuse du complexe métallique sur le carbone, il faut que, d'une part, les complexes soient solubles en solution aqueuse, et le restent même à pH basique, et que d'autre part, ils présentent des charges différentes en fonction du pH de la solution. Enfin, afin de maintenir tout au long de la procédure de synthèse la grande dispersion du métal à la surface du support, nous avons décidé d'utiliser comme étape d'activation, une réduction de l'échantillon adsorbé en phase aqueuse par la formaline par analogie avec les travaux antérieurs du laboratoire.¹⁷ Pour comparaison, la réduction sera aussi menée en phase aqueuse avec du tétrahydroborate de sodium, et de manière thermique sous hydrogène ou sous azote. Tous les catalyseurs ainsi obtenus seront caractérisés en détail avant d'être testés.

Dans un second temps, la valorisation des matériaux monométalliques et bimétalliques préparés de manière optimisée dans la réaction d'oxydation du glyoxal et dans celle du glucose sera l'objectif visé. La mise en évidence de corrélations entre les performances catalytiques de tous les systèmes et leur structure de surface évaluée par les différentes

techniques de caractérisation physico-chimique, ainsi que le mécanisme d'action de l'or en tant que promoteur seront aussi des buts recherchés. Enfin, l'étude mécanistique de l'oxydation du glyoxal sera également effectuée par le biais de mesures cinétiques.

I.4. Méthodologie

Les lignes directrices qui seront suivies dans ce travail sont présentées ci-dessous. Pour plus de clarté, ce travail sera scindé en deux parties principales, lesquelles sont divisées en chapitres. Chacun des chapitres reprend un des objectifs visés.

I.4.1. Optimisation de l'adsorption des espèces métalliques en solution sur le support carboné et optimisation de la synthèse et caractérisation des catalyseurs supportés

Dans un premier temps, la caractérisation détaillée des deux supports carbonés utilisés (du charbon actif SX PLUS noté C et du charbon actif SX PLUS soumis à un traitement oxydatif noté C_f) sera effectuée, et ce, dans le but d'avancer des hypothèses sur les mécanismes d'adsorption en présence.

Dans un deuxième temps, afin de maximaliser les interactions entre le(s) précurseur(s) métallique(s) et le support carboné en solution aqueuse, des courbes d'adsorption en fonction du pH seront réalisées en partant de précurseurs métalliques variant par leur charge et par le nombre d'oxydation du métal et des deux supports carbonés. Dans le but de vérifier si un modèle électrostatique peut expliquer le phénomène d'adsorption, la distribution des espèces métalliques en solution aqueuse en fonction du pH sera déterminée à

Chapitre I – Introduction générale

partir des constantes de stabilité des complexes impliquant les différents ligands potentiels. Celle-ci sera confrontée aux résultats d'adsorption obtenus, en tenant compte de la charge du support. Des caractérisations physico-chimiques telles que la spectroscopie des photoélectrons (XPS) et la microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à l'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) seront aussi mises en œuvre sur des échantillons d'adsorption caractéristiques afin de préciser la microstructure métallique obtenue à la surface du carbone.

Dans un troisième temps, des catalyseurs monométalliques Pt/C_(f), Pd/C_(f) et Au/C_(f) seront préparés par imprégnation de ces mêmes précurseurs métalliques sur les supports en solution aqueuse, avec un contrôle permanent du pH au cours des étapes de synthèse, de manière à le garder dans la gamme d'adsorption maximale. Plusieurs méthodes d'activation seront étudiées : des réductions chimiques en solution ou des réductions thermiques. La charge métallique sera également variée. Des catalyseurs bimétalliques à base d'Au et de Pt ou de Pd seront aussi synthétisés par la même méthode d'imprégnation en solution aqueuse dans le but d'étudier l'influence de l'or sur les performances catalytiques. Enfin, les matériaux synthétisés seront soumis à diverses analyses physico-chimiques (XPS, chimisorption du CO, SEM couplée à l'EDXS, TEM, DRX) afin de mettre en évidence le lien possible entre les propriétés catalytiques et la microstructure de la phase active à la surface du catalyseur.

I.4.2. Mesure des performances catalytiques dans l'oxydation sélective du glyoxal ou du glucose

Les performances catalytiques de ces différents matériaux monométalliques et bimétalliques seront ensuite mesurées dans la réaction d'oxydation du glyoxal et comparées entre elles, afin d'observer l'existence d'une éventuelle corrélation entre les conditions de synthèse et l'activité catalytique et afin de mettre en évidence l'effet promoteur de l'or. L'utilisation de certains de ces matériaux dans trois tests catalytiques successifs sera opérée afin de vérifier la stabilité en solution de ces systèmes. Ces divers matériaux seront également valorisés dans la réaction d'oxydation du glucose en acide gluconique, prise comme réaction-test afin de faire le parallélisme avec un travail précédemment réalisé au laboratoire.¹³²

L'évolution de l'activité catalytique dans l'oxydation du glyoxal en acide glyoxalique sera suivie au cours du temps pour certains catalyseurs afin de permettre une étude cinétique, dans le but de déterminer les constantes de vitesse du schéma global qui est fort complexe. En effet, le glyoxal évolue facilement vers la formation d'acide oxalique par déshydrogénation oxydante ultérieure de l'acide glyoxalique. Il peut également donner lieu à la formation de deux autres produits secondaires : l'acide formique et l'acide glycolique, formés respectivement par une rupture de liaison C-C et par la réaction de dismutation de Cannizzaro intramoléculaire.¹²²

Chapitre I – Introduction générale

En résumé, la partie 1 sera consacrée à la caractérisation des charbons actifs utilisés dans ce travail, à l'adsorption (monométallique ou bimétallique) optimale en solution des métaux sur ces supports (fonctionnalisés ou non) ainsi qu'à la synthèse de catalyseurs monométalliques et bimétalliques par imprégnation en phase aqueuse et de leur caractérisation physico-chimique. La partie 2 portera sur la valorisation de ces systèmes dans deux réactions catalytiques d'oxydation en phase liquide et sur une étude cinétique détaillée de l'oxydation du glyoxal pour certains de ces matériaux. La troisième et quatrième parties reprendront respectivement les conclusions et perspectives et les annexes dont la partie expérimentale.

1. Blaser, H. U., Indolese, A., Schnyder, A., Steiner, H., Studer, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2001**, 173 (1-2), 3-18.
2. Van Dam, H. E., Van Bekkum, H. *J. Catal.* **1991**, 131, 335-349.
3. Gallezot, P. *Catal. Today* **1997**, 37 (4), 405-418.
4. Besson, M., Gallezot, P. *Catal. Today* **2000**, 57 (1-2), 127-141.
5. Albers, P., Pietsch, J., Parker, S. F. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2001**, 173 (1-2), 275-286.
6. Mallat, T., Baiker, A. *Catal. Today* **1994**, 19 (2), 247-283.
7. Alardin, F., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Appl. Catal. A* **2001**, 215 (1-2), 125-136.
8. Alardin, F., Delmon, B., Ruiz, P., Devillers, M. *Catal. Today* **2000**, 61 (1-4), 255-262.
9. Alardin, F., Wullens, H., Hermans, S., Devillers, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 225 (1), 79-89.
10. Deffernez, A., Hermans, S., Devillers, M. *Appl. Catal. A* **2005**, 282 (1-2), 303-313.
11. Wenkin, M., Touillaux, R., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Appl. Catal. A* **1996**, 148 (1), 181-199.
12. Wenkin, M., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, 180, 141-159.
13. Wenkin, M., Devillers, M., Ruiz, P., Delmon, B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 139, 295-302.
14. Wenkin, M., Renard, C., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 108, 391-398.

Chapitre I – Introduction générale

15. Wenkin, M., Renard, C., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *110*, 517-526.
16. Hermans, S., Devillers, M. *Appl. Catal. A* **2002**, *235* (1-2), 253-264.
17. Hermans, S., Devillers, M. *Catal. Lett.* **2005**, *99* (1-2), 55-64.
18. Thompson, D. *Gold Bulletin* **1998**, *31* (4), 111-118.
19. Corma, A., Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096-2126.
20. Thompson, D. *Gold Bulletin* **1999**, *32* (1), 12-19.
21. Bond, G. C., Thompson, D. T. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **1999**, *41* (3-4), 319-388.
22. Prati, L., Martra, G. *Gold Bulletin* **1999**, *32* (3), 96-101.
23. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, - (2), 405-408.
24. Boccuzzi, F., Chiorino, A., Tsubota, S., Haruta, M. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (9), 3625-3631.
25. Cunningham, D. A. H., Vogel, W., Kageyama, H., Tsubota, S., Haruta, M. *J. Catal.* **1998**, *177* (1), 1-10.
26. Prati, L., Rossi, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *110*, 509-516.
27. Pina, C. D., Falletta, E., Prati, L., Rossi, M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2077-2095.
28. Demirel, S., Kern, P., Lucas, M., Claus, P. *Catal. Today* **2007**, *122* (3-4), 292-300.
29. Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M., Claus, P. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, *70* (1-4), 637-643.
30. Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Hutchings, G. J. *Chem. Comm.* **2002**, *7*, 696-697.

31. Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Kiely, C. J., Hutchings, G. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5 (6), 1329-1336.
32. Hutchings, G. J. *Gold Bulletin* **2004**, 37 (1-2), 3-11.
33. Prati, L., Rossi, M. *J. Catal.* **1998**, 176 (2), 552-560.
34. Mirel-Gulen, S., Lucas, M., Claus, P. *Catal. Today* **2005**, 102, 166-172.
35. Porta, F., Prati, L. *J. Catal.* **2004**, 224 (2), 397-403.
36. Prati, L., Porta, F. *Appl. Catal. A* **2005**, 291 (1-2), 199-203.
37. Biella, S., Prati, L., Rossi, M. *J. Catal.* **2002**, 206 (2), 242-247.
38. Onal, Y., Schimpf, S., Claus, P. *J. Catal.* **2004**, 223 (1), 122-133.
39. Comotti, M., la Pina, C., Matarrese, R., Rossi, M., Siani, A. *Appl. Catal. A* **2005**, 291 (1-2), 204-209.
40. Biella, S., Prati, L., Rossi, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, 197 (1-2), 207-212.
41. Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L. *Appl. Catal. A* **2005**, 291 (1-2), 210-214.
42. Ketchie, W. C., Murayama, M., Davis, R. J. *J. Catal.* **2007**, 250, 264-273.
43. Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L., Villa, A. *Catal. Lett.* **2005**, 99 (3-4), 181-185.
44. Dimitratos, N., Prati, L. *Gold Bulletin* **2005**, 38 (2), 73-77.
45. Dimitratos, N., Villa, A., Wang, D., Porta, F., Su, D. S., Prati, L. *J. Catal.* **2006**, 244 (1), 113-121.
46. Bianchi, C. L., Canton, P., Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L. *Catal. Today* **2005**, 102, 203-212.

Chapitre I – Introduction générale

47. Prati, L., Villa, A., Porta, F., Wang, D., Su, D. S. *Catal. Today* **2007**, 122 (3-4), 386-390.
48. Bansal, R. C.; Goyal, M. "Activated Carbon Adsorption"; Taylor and Francis Group: Boca Raton, **2005**.
49. Radovic, L. R. "Chemistry and Physics of Carbon"; Marcel Dekker: **2001**; Vol. 27.
50. Goyal, M., Rattan, V. K., Aggarwal, D., Bansal, R. C. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 190, 229-238.
51. Aggarwal, D., Goyal, M., Bansal, R. C. *Carbon* **1999**, 37, 1989-1997.
52. Swiatkowski, A., Pakula, M., Biniak, S., Walczyk, M. *Carbon* **2004**, 42 (15), 3057-3069.
53. Regalbuto, J. R. "Catalyst Preparation"; Taylor and Francis Group: Boca Raton, **2007**.
54. Perego, C., Villa, P. *Catal. Today* **1997**, 34 (3-4), 281-305.
55. Farkas, G., Hegedus, L., Tungler, A., Mathe, T., Figueiredo, J. L., Freitas, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, 153 (1-2), 215-219.
56. Kim, H., Park, J. N., Lee, W. H. *Catal. Today* **2003**, 87, 237-245.
57. Garcia, R., Besson, M., Gallezot, P. *Appl. Catal. A* **1995**, 127 (1-2), 165-176.
58. Saito, H. "Process for producing gluconic acid". European 0142725, **1987**.
59. Ketchie, W. C., Fang, Y. L., Wong, M. S., Murayama, M., Davis, R. *J. J. Catal.* **2007**, 250, 94-101.
60. Wang, K. W., Yeh, C. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 325, 203-206.

61. Simonov, P. A., Romanenko, A. V., Prosvirin, I. P., Moroz, E. M., Boronin, A. I., Chuvilin, A. L., Likholobov, V. A. *Carbon* **1997**, 35 (1), 73-82.
62. Benedetti, A., Bertoldo, L., Canton, P., Goerigk, G., Pinna, F., Riello, P., Polizzi, S. *Catal. Today* **1999**, 49 (4), 485-489.
63. Albers, P., Deller, K., Despeyroux, B. M., Prescher, G., Schäfer, A., Seibold, K. *J. Catal.* **1994**, 150, 368-375.
64. Suh, D. J., Park, T. J., Ihm, S. K. *Carbon* **1993**, 31 (3), 427-435.
65. Kim, K. T., Chung, J. S., Lee, K. H., Kim, Y. G., Sung, J. Y. *Carbon* **1992**, 30 (3), 467-475.
66. Kim, K. T., Kim, Y. G., Chung, J. S. *Carbon* **1993**, 31 (8), 1289-1296.
67. Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martinez De Lecea, C. *J. Catal.* **1989**, 115, 98-106.
68. Roman-Mertinez, M. C., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Salinas-Martinez, C., Yamashita, H., Anpo, M. *Carbon* **1995**, 33 (1), 3-13.
69. Torres, G. C., Jablonski, E. L., Baronetti, G. T., Castro, A. A., deMiguel, S. R., Scelza, O. A., Blanco, M. D., Jimenez, M. A. P., Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A* **1997**, 161 (1-2), 213-226.
70. Fraga, M. A., Jordao, E., Mendes, M. J., Freitas, M. M. A., Faria, J. L., Figueiredo, J. L. *J. Catal.* **2002**, 209 (2), 355-364.
71. Yang, Y. F., Zhou, Y. H., Cha, C. S., Carroll, W. M. *Electrochim. Acta* **1993**, 38 (15), 2333-2341.
72. Harada, T., Ikeda, S., Miyazaki, M., Sakata, T., Mori, H., Matsumura, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2007**, 268 (1-2), 59-64.
73. Ma, H. C., Xue, X. Z., Liao, J. H., Liu, C. P., Xing, W. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 8593-8597.

Chapitre I – Introduction générale

74. Su, F. B., Zeng, J. H., Bao, X. Y., Yu, Y. S., Lee, J. Y., Zhao, X. S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3960-3967.
75. Canton, P., Menegazzo, F., Signoretto, M., Pinna, F., Riello, P., Benedetti, A., Pernicone, N. *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts* **2002**, *143*, 1011-1018.
76. Gurrath, M., Kuretzky, T., Boehm, H. P., Okhlopkova, L. B., Lisitsyn, A. S., Likholobov, V. A. *Carbon* **2000**, *38* (8), 1241-1255.
77. Okhlopkova, L. B., Lisitsyn, A. S., Likholobov, V. A., Gurrath, M., Boehm, H. P. *Appl. Catal. A* **2000**, *204* (2), 229-240.
78. Rodriguez-Reinoso, F., Rodriguez-Ramos, I., Moreno-Castilla, C., Guerrero-Ruiz, A., Lopez-Gonzalez, J. D. *J. Catal.* **1986**, *99*, 171-183.
79. Sepulveda-Escribano, A., Coloma, F., Rodriguez-Reinoso, F. *Appl. Catal. A* **1998**, *173*, 247-257.
80. Heal, G. R., Mkayula, L. L. *Carbon* **1988**, *26* (6), 815-823.
81. Cabiac, A., Delahay, G., Durand, R., Trens, P., Coq, B., Plee, D. *Carbon* **2007**, *45* (1), 3-10.
82. Richard, D.; Gallezot, P. "Preparation of highly dispersed, carbon supported, platinum catalysts". In *Preparation of Catalysis IV*, Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. A., Poncelet, G., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, **1987**; pp 71-79.
83. Hao, X., Quach, L., Korah, J., Spieker, W. A., Regalbuto, J. R. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, *219* (1), 97-107.
84. Job, N., Lambert, S., Chatenet, M., Gommès, C. J., Maillard, F., Berthon-Fabry, S., Regalbuto, J. R., Pirard, J. P. *Catal. Today* **2009**, -, -.
85. Lambert, S., Job, N., D'Souza, L., Pereira, M. F. R., Pirard, R., Heinrichs, B., Figueiredo, J. L., Pirard, J. P., Regalbuto, J. R. *J. Catal.* **2009**, *261*, 23-33.

86. Hermans, S., Diverchy, C., Demoulin, O., Dubois, V., Gaigneaux, E. M., Devillers, M. *J. Catal.* **2006**, 243 (2), 239-251.
87. Solhy, A., Machado, B. F., Beausoleil, J., Kihn, Y., Goncalves, F., Pereira, M. F. R., Orfao, J. J. M., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Serp, P. *Carbon* **2008**, 46, 1194-1207.
88. Porta, F., Prati, L., Rossi, M., Coluccia, S., Martra, G. *Catal. Today* **2000**, 61 (1-4), 165-172.
89. Wang, D., Villa, A., Porta, F., Su, D. S., Prati, L. *Chem. Comm.* **2006**, -, 1956-1958.
90. Dimitratos, N., Messi, C., Porta, F., Prati, L., Villa, A. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, 256 (1-2), 21-28.
91. Toebe, M. L., van Dillen, J. A., de Jong, Y. P. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2001**, 173 (1-2), 75-98.
92. Haines, A. "Methods for the oxidation of organic compounds. Alcohols, alcohol derivatives, alkyl halides, nitroalkanes, alkyl azides, carbonyl compounds, hydroxyarenes and aminoarenes"; Academic Press; Harcourt Brace Jovanovich: London, **1988**; Vol. 2 2 6.
93. Van Bekkum, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, 121, 117-126.
94. Besson, M.; Gallezot, P. "Oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts". In *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, VCH: Weinheim, **2001**; pp 491-506.
95. Heyns, K., Paulsen, H. *Adv. Carbohydrate Chem.* **1962**, 17, 169-221.
96. Vinke, P., de Wit, D., de Goede, A. T. J. W., Van Bekkum, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 1-20.
97. van den Tillaart, J. A. A., Kuster, B. F. M., Marin, G. B. *Appl. Catal. A* **1994**, 120, 127-145.

Chapitre I – Introduction générale

98. Dicosimo, R., Whitesides, G. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 (2), 768-775.
99. Besson, M., Gallezot, P. *Catal. Today* **2003**, 81 (4), 547-559.
100. Abbadi, A., Vanbeekum, H. *Appl. Catal. A* **1995**, 124 (2), 409-417.
101. Verdeguer, P., Merat, N., Gaset, A. *J. Mol. Catal.* **1993**, 85, 327-344.
102. Abbadi, A., Vanbeekum, H. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1995**, 97 (2), 111-118.
103. Besson, M., Lahmer, F., Gallezot, P., Fuertes, P., Fleche, G. *J. Catal.* **1995**, 152 (1), 116-121.
104. Hronec, M., Cvengrosova, Z., Kizlink, J. *J. Mol. Catal.* **1993**, 83 (1-2), 75-82.
105. Kimura, H., Tsuto, K., Wakisaka, T., Kazumi, Y., Inaya, Y. *Appl. Catal. A* **1993**, 96 (2), 217-228.
106. Mallat, T., Bodnar, Z., Baiker, A., Greis, O., Strubig, H., Reller, A. *J. Catal.* **1993**, 142 (1), 237-253.
107. Mallat, T., Bodnar, Z., Hug, P., Baiker, A. *J. Catal.* **1995**, 153 (1), 131-143.
108. Mattioda, G.; Christidis, Y. "Glyoxylic Acid". In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5; VCH: Weinheim, **1989**; pp 495-497.
109. Li, K., Frost, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (40), 10545-10546.
110. Hocking, M. *J. Chem. Educ.* **1997**, 74 (12), 1384.
111. Hoefnagel, A. J., Vanbeekum, H., Peters, J. A. *J. Org. Chem.* **1992**, 57 (14), 3916-3921.

112. Meester, W. J. N., van Maarseveen, J. H., Schoemaker, H. E., Hiemstra, H., Rutjes, F. P. J. T. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, - (14), 2519-2529.
113. Chavan, S. P., Soni, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3161-3162.
114. Pierre, G., El Kordi, M., Cauquis, G. *Electrochim. Acta* **1985**, 30 (9), 1227-1230.
115. Scott, K. *Electrochim. Acta* **1991**, 36 (9), 1447-1452.
116. Jalbout, A. F., Zhang, S. H. *Acta Chimica Slovenica* **2002**, 49 (4), 917-+.
117. Yadav, G. D., Gupta, V. R. *Proc. Biochem.* **2000**, 36 (1-2), 73-78.
118. Seip, J. E., Fager, S. K., Gavagan, J. E., Gosser, L. W., Anton, D. L., Dicosimo, R. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2253-2259.
119. Isobe, K., Nishise, H. *J. Biotechnol.* **1999**, 75 (2-3), 265-271.
120. Gavagan, J. E., Fager, S. K., Seip, J. E., Payne, M. S., Anton, D. L., Dicosimo, R. *J. Org. Chem.* **1995**, 60 (13), 3957-3963.
121. Ai, M., Ohdan, K. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, 159 (1), 19-24.
122. Deffernez, A. "Etude de l'effet du ruthénium et du bismuth sur l'activité de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone appliqués à l'oxydation sélective du glyoxal, Mémoire de Licence"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **2003**.
123. Chastrette, F., Bracoud, C., Chastrette, M., Mattioda, G., Christidis, Y. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, 1-2, II-33-II-40.
124. Mattioda, G.; Blanc, A. "Glyoxal". In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5; VCH: Weinheim, **1989**; pp 491-494.
125. Gallezot, P., Demesanstourne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., Schouteeten, A. *J. Catal.* **1992**, 133 (2), 479-485.

Chapitre I — Introduction générale

126. Gallezot, P., Fache, F., Demesanstourne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., Schouteeten, A., Abramovici, M., Bhasin, M. M., Szabo, S., Rodriguezreinoso, F., Moulijn, J. A., Vandenbrink, F., Trifiro, F., Smith, G. V., Duprez, D., Datye, A. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 75, 195-204.
127. Niu, Y. L., Xu, Z., Li, M., Li, R. F. *Chinese Chemical Letters* **2008**, 19, 245-248.
128. Deffernez, A. "Mémoire de Licence"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **2003**.
129. Dirkx, J. M. H., van der Baan, H. S. *J. Catal.* **1981**, 67, 1-13.
130. Despeyroux, B. M., Deller, K., Peldszus, E. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 55, 159.
131. Besson, M., Fleche, G., Fuertes, P., Gallezot, P., Lahmer, F. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **1996**, 115 (4), 217-&.
132. Wenkin, M. "Thèse de doctorat"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **1999**.
133. Baatz, C., Prusse, U. *Catal. Today* **2007**, 122 (3-4), 325-329.
134. Baatz, C., Thielecke, N., Prusse, U. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, 70 (1-4), 653-660.
135. Mirescu, A., Prusse, U. *Catal. Commun.* **2006**, 7 (1), 11-17.
136. Comotti, M., la Pina, C., Rossi, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, 251 (1-2), 89-92.
137. Hustede, H.; Haberstroh, H. J.; Schinzig, E. "Gluconic acid". In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH: Weinheim, **1989**; pp 449-456.
138. de Wilt, H. G. J. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1972**, 11 (4), 370-373.

139. D'Souza, L., Jiao, L., Regalbuto, J. R., Miller, J. T., Kropf, A. J. *J. Catal.* **2007**, *248* (2), 165-174.
140. D'Souza, L., Regalbuto, J. R., Miller, J. T. *J. Catal.* **2008**, *254* (2), 157-169.
141. Miller, J. T., Schreier, M., Kropf, A. J., Regalbuto, J. R. *J. Catal.* **2004**, *225* (1), 203-212.
142. Schreier, M., Regalbuto, J. R. *J. Catal.* **2004**, *225* (1), 190-202.
143. Jiao, L., Regalbuto, J. R. *J. Catal.* **2009**, *260*, 329-341.
144. Jiao, L., Regalbuto, J. R. *J. Catal.* **2009**, *260*, 342-350.
145. Regalbuto, J. R., Navada, A., Shadid, S., Bricker, M. L., Chen, Q. *J. Catal.* **1999**, *184* (2), 335-348.
146. Spieker, W. A., Regalbuto, J. R. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (11), 3491-3504.

Chapitre I — Introduction générale

1

***Etude de l'adsorption
sur le support, synthèse
et caractérisation des
catalyseurs***

Chapitre II : Caractérisation des supports carbonés

Ce chapitre comporte trois parties. La première donne un bref aperçu des données de la littérature concernant les matériaux carbonés. La seconde présente les charbons actifs utilisés dans ce travail comme supports de catalyseurs et la troisième traite de la caractérisation de ceux-ci. La manière dont ont été menées les analyses physico-chimiques est détaillée dans la partie IV (annexe II).

II.1. Aperçu de la littérature

Durant ces trente dernières années, le développement de matériaux carbonés pour des applications de grande importance, dont la catalyse hétérogène, est fondamental car ils peuvent agir comme catalyseurs¹ en tant que tels, mais surtout comme supports très efficaces par diverses propriétés intéressantes qu'ils présentent.²⁻⁶ Ils peuvent aussi être utilisés, par exemple, comme adsorbants tant dans la récupération de matières précieuses que dans la séparation et l'élimination de contaminants toxiques de la phase aqueuse ou gazeuse, comme filtres, comme matériaux de stockage d'hydrogène et de gaz naturel dans les piles à combustibles, et plus simplement comme mines de crayons. Parmi les composés carbonés, on distingue deux groupes très différents⁷ : le groupe des carbones « amorphes » dont les propriétés varient dans un large domaine, et le groupe des carbones « cristallins ». Le groupe des carbones « amorphes » se subdivise en quatre sous-groupes : les charbons actifs (grande porosité) et non actifs (faible porosité), le noir de

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

carbone (petites particules, non poreux pour la plupart), les matériaux partiellement graphitiques et le « bone char » (matériau principalement inorganique, contenant environ 10% de carbone provenant de la pyrolyse d'os broyé). Dans le groupe des carbones « cristallins », on distingue le graphite et le diamant. Ce dernier est un cristal covalent pur, ce qui signifie que ses atomes constitutifs sont liés à leurs voisins par le partage d'une paire d'électrons ou plus rigoureusement par le recouvrement de leurs orbitales. Chaque atome de carbone apparaît donc au centre d'un tétraèdre dans lequel les quatre autres positions sont occupées par quatre autres atomes de carbone. L'hybridation est de type sp^3 . Le graphite, quant à lui, se présente comme un empilement de feuillets composés de cycles aromatiques, interconnectés entre eux par des forces de Van der Waals. L'état d'hybridation des atomes de carbone est de type sp^2 . Il est un bon conducteur électrique et un bon lubrifiant, tandis que le diamant est très isolant, très abrasif et de dureté élevée. Il existe aussi des formes nanoscopiques de carbone récemment identifiées (fullerènes, nanotubes, nanofibres,...).⁸ Le support carboné le plus utilisé en catalyse hétérogène est le charbon actif, suivi par le noir de carbone et les matériaux graphitiques. Nous allons nous attarder sur le premier qui a été sélectionné comme support dans le cadre de la présente étude. Il est à noter que les charbons actifs sont largement utilisés, aussi, comme adsorbants de polluants tels que les métaux lourds en phase gazeuse et aqueuse⁹⁻¹¹, dans la production d'électrodes⁹ pour les condensateurs électrochimiques, les batteries, les accumulateurs et les piles à combustible dans le but d'améliorer leurs performances.

Chapitre II – Caractérisation des supports carbonés

Parmi les propriétés désirées^{5,6} d'un support approprié dans le domaine de la catalyse hétérogène, on peut citer le fait que les charbons actifs sont stables en milieu acide et basique, ainsi qu'à hautes températures. Ils présentent une grande surface spécifique qui peut être adaptée afin d'obtenir une distribution de taille de pores adéquate pour une réaction donnée. Ils peuvent avoir plusieurs formes physiques (grains, granulés, fibres, tissu, ...). De plus, ils sont facilement récupérables du milieu réactionnel dans les procédés industriels de catalyse hétérogène en phase liquide, car leur état physique garantit une suspension. Un autre point important est leur faible coût et le recyclage des catalyseurs supportés à base de métaux. En effet, le matériau peut être brûlé, menant à des cendres hautement concentrées en métaux, ce qui permet une récupération économique des métaux précieux.¹²

La production^{9,10} de charbon actif se réalise le plus usuellement au départ de bois, de charbon, de lignine, de tourbe et d'écorce de noix de coco, bien que d'autres matériaux comme des noyaux de fruits, des coquilles de noix, des polymères synthétiques et des résidus de procédés pétroliers peuvent aussi être utilisés comme matières premières. Les produits finaux présentent des propriétés différentes au niveau de la structure poreuse et de la surface spécifique, lesquelles dépendent à la fois de la nature du précurseur utilisé, de l'agent d'activation et des conditions du procédé d'activation. Deux modes de préparation^{9,10,13} des charbons actifs existent, qui impliquent l'activation chimique ou l'activation physique. L'activation chimique consiste à carboniser la matière première (entre 400 et 800°C) en présence d'un agent chimique tel que l'acide phosphorique^{14,15}, le chlorure de zinc^{14,15}, l'hydroxyde de potassium¹⁴⁻¹⁶, l'hydroxyde de sodium¹⁷ ou le

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

carbonate de potassium.¹⁸ L'activation physique, aussi appelée « activation à la vapeur », se réalise en deux étapes : une étape de carbonisation obtenue en dégradant thermiquement (entre 600 et 800 °C) le précurseur carboné, avec¹⁹ ou sans²⁰ admission contrôlée d'air, suivie par une étape d'activation généralement réalisée en présence de vapeur d'eau et/ou de dioxyde de carbone à des températures entre 800 et 1100 °C ce qui permet de développer la porosité.^{21,22} Des étapes de lavage à l'eau ou à l'aide d'acides minéraux peuvent être ajoutées aux étapes de préparation des charbons actifs afin de déboucher certains pores et de diminuer la contenance en déchets, lesquels sont des sites d'empoisonnement potentiels.

Le charbon actif est constitué principalement de cycles à six atomes de carbone accolés les uns aux autres, formant un amas de feuilles planes. L'arrangement irrégulier de ces feuillets lui donne une structure tridimensionnelle et produit des interstices libres constituant les pores (Figure II.1). Ceux-ci sont classés selon leur diamètre: on distingue les macropores (> 50 nm), les micropores (< 2 nm) et les mésopores de diamètre intermédiaire (Figure II.2). C'est cette structure poreuse qui va conférer aux charbons actifs une de leurs caractéristiques importantes : leur grande surface spécifique, laquelle est principalement développée par les micropores.



Figure II. 1 : Représentation de la structure poreuse du charbon actif issue de l'empilement irrégulier de feuillets graphitiques ⁶

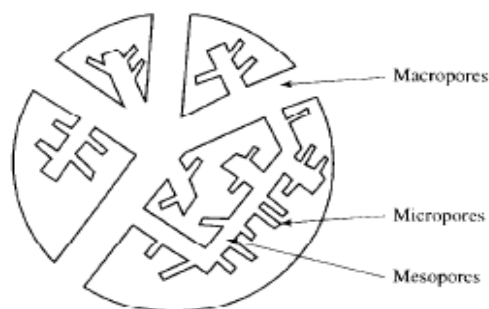


Figure II. 2 : Représentation schématique de la structure poreuse d'un grain de charbon actif (macropores, mésopores et micropores) ⁶

En plus des atomes de carbone, le charbon actif contient des hétéroatomes⁹⁻¹¹ tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore et le phosphore, lesquels ont été introduits, volontairement ou non, lors de sa préparation.²³⁻³² Parmi les groupes fonctionnels de surface, les fonctions oxygénées sont les plus abondantes et elles procurent à la surface un caractère acide.²⁵ Ces groupes fonctionnels ont été identifiés comme étant principalement des acides carboxyliques, lactones, phénols et carbonyles. D'autres groupes à caractère neutre, rendant la surface hydrophobe et apolaire, ont été identifiés, comme des groupes quinones.¹¹ Quant aux fonctions basiques de surface, elles peuvent être attribuées, d'une part, à des

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

structures de type pyrone et chromène^{11,33}, et d'autre part à la délocalisation des électrons π des noyaux aromatiques^{25,33,34} (Figure II.3). Ainsi, depuis quelques années, de nombreuses études ont été réalisées dans le but d'augmenter la quantité et la diversité des fonctions de surface, que ce soit par traitement en phase gazeuse^{23,26-30} ou liquide.^{23,24,27,28,31,32} Le but de ces études est aussi de caractériser ces fonctions³⁵⁻⁴⁰ et de comprendre leurs effets sur les performances du support en tant qu'adsorbant ou en tant que support catalytique.^{5,6} Comme mentionné ci-dessus, ces groupements présents en surface sont responsables du caractère amphotère et /ou acido-basique^{10,25} du charbon actif et peuvent diminuer son hydrophobicité et donc rendre sa surface plus accessible pour les précurseurs métalliques en solution aqueuse.^{6,41} Ceci influence les propriétés d'adsorption^{6,11} du charbon actif et détermine ainsi sa capacité à interagir, et par conséquent, à fixer la phase active dans le cas où il est utilisé comme support de catalyseur hétérogène. Deux paramètres critiques sont en relation directe avec ces propriétés et déterminent la charge de surface : le point de charge nulle (PZC pour « point of zero-charge ») défini comme la valeur de pH à laquelle la charge de surface est nulle, et le point isoélectrique (PIE) représentant la valeur de pH correspondant à un nombre égal de charges positives et négatives en surface et donc à une mobilité électrophorétique nulle.⁴² Cependant, une confusion entre ces deux paramètres existe toujours actuellement, et la compréhension de l'état de charge en surface du carbone n'est que partielle. En effet, dans le cas d'oxydes inorganiques tels que l'alumine ou la silice, il est admis⁴² que les groupes hydroxyles protonés (MOH_2^+), déprotonés (MO^-) ou neutres (MOH) sont responsables du caractère amphotère du solide. Les constantes

d'acidité K_{a1} et K_{a2} sont définies comme suit, avec $[H_3O^+]$ étant la concentration en hydronium à la surface de l'oxyde :

$$K_{a1} = \frac{[MOH]}{[MOH_2^+]} [H_3O^+] \qquad K_{a2} = \frac{[MO^-]}{[MOH]} [H_3O^+]$$

Un traitement mathématique^{43,44} de la distribution de Boltzmann reliant la concentration en proton dans le « bulk » et la charge nette de surface avait montré que, dans le cas précis de ces oxydes simples, le PZC était exactement la valeur de pH correspondant à la moyenne de ces deux pKa tels que définis ci-dessus. Pourtant, en refaisant le traitement mathématique et en reprenant la définition des points isoélectriques et de charge nulle, il nous semblerait plus correct de dire que la valeur de pH correspondant à la moyenne des deux pKa concorderait plutôt avec la valeur du PIE. Dans le cas du carbone, vu la diversité de fonctions présentes à la surface, ces notions deviennent encore plus complexes.

II.2. Supports carbonés utilisés

Le support carboné utilisé dans le cadre de ce travail est un charbon actif fourni par la firme NORIT et dénommé SX PLUS (SX+). Son aspect est une poudre fine de granulométrie variable. Afin de ne garder que les particules de charbon actif SX+ de diamètre compris entre 50 et 100 μm , nous avons procédé à un tamisage de celui-ci à l'aide de deux tamis métalliques (l'un avec une porosité de 50 μm et l'autre de 100 μm) fixés sur une machine vibrante pour une durée de 30 minutes.

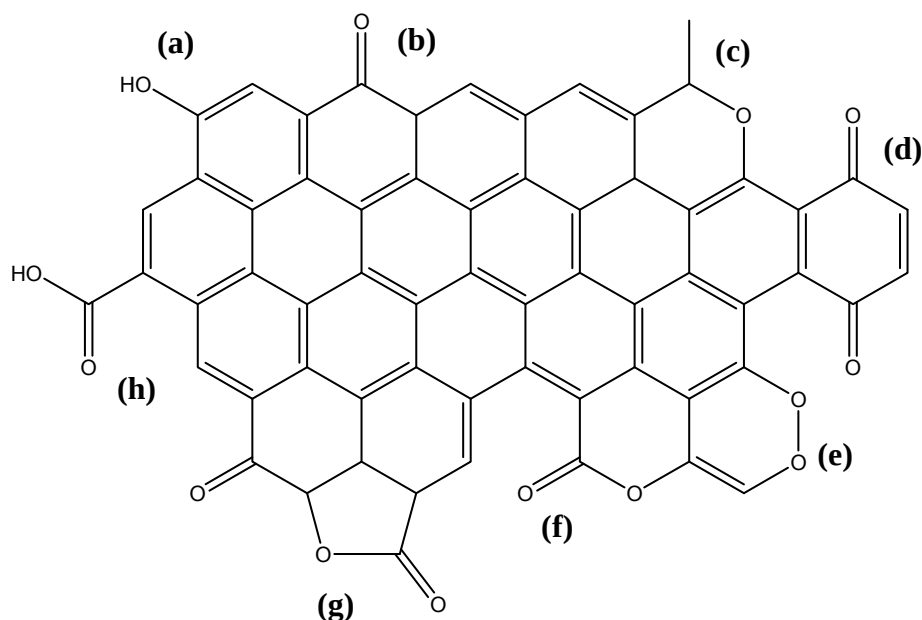


Figure II. 3 : Exemples de fonctions oxygénées présentes à la surface du charbon actif : (a) phénol, (b) cétonne, (c) chromène, (d) quinone, (e) peroxyde cyclique, (f) pyrone, (g) lactone, (h) acide carboxylique

Une quantité de ce charbon actif a été soumise à un traitement oxydatif, en suivant une procédure mise au point précédemment au sein du laboratoire,^{31,45} afin d'étudier l'influence de l'augmentation des fonctions oxygénées de surface sur ses propriétés. Le traitement oxydatif consiste à chauffer pendant 24 heures à reflux, dans un ballon de 250 mL, 4 g de carbone C en suspension dans 100 mL d'acide nitrique 2,5 mol.L⁻¹. Après ce traitement, le carbone est filtré sur verre fritté n°4, lavé sur Soxhlet pendant 24 heures et séché sous vide à 70°C pendant minimum 4 heures. Nous symboliserons le charbon actif SX+ par C et le charbon traité par C_f.

II.3. Caractérisation de la surface et de la texture des supports

Différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques ont été développées dans des études précédentes^{31,45,46} afin d'évaluer le degré de fonctionnalisation et d'examiner l'état structural du charbon actif modifié ou non. L'acidité totale (somme des fonctions acides carboxyliques, phénols et lactones) des charbons, le nombre de chacune de ces fonctions acides présentes à la surface ainsi que la basicité totale ont été déterminées par titrage de Boehm,^{28,45} et les mesures de surface spécifique et de volume poreux ont été réalisées par physisorption d'azote.

Le titrage de Boehm consiste à utiliser des bases de force croissante mises en excès (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH) afin de neutraliser des acides de nature différente présents en surface du carbone. Le dosage de l'excès de base par un titrage acide/base (à l'aide de HCl) permet alors de déterminer la quantité de sites acides présents en surface. Il est établi dans la littérature que NaHCO_3 neutralise les acides carboxyliques, Na_2CO_3 neutralise les lactones et acides carboxyliques, et NaOH neutralise les phénols, lactones et acides carboxyliques, menant à la détermination de « l'acidité totale » (mmol/100 g de carbone). Cette technique nécessite des conditions bien particulières comme la préparation des solutions à l'aide d'eau décarbonatée (eau fraîchement distillée et dégazée par barbotage d'azote) ainsi que la conservation des solutions à l'abri de l'air (sous azote dans des récipients bien fermés). Le titrage est réalisé le plus rapidement possible afin d'éviter toute réaction avec le dioxyde de carbone de l'air ambiant. Le mode opératoire standard consiste à ajouter une quantité de 0,7 g de support

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

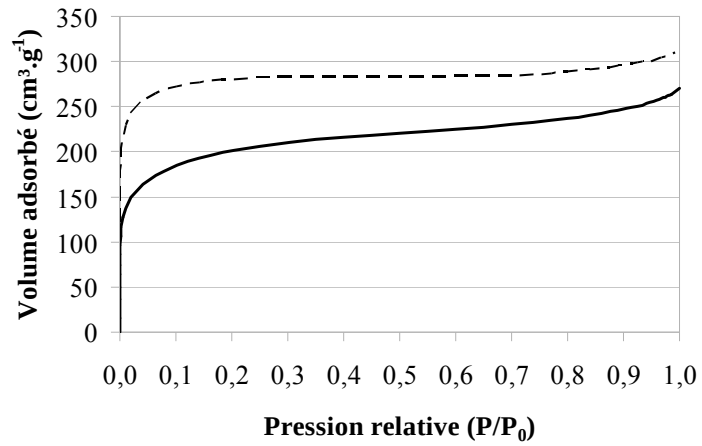
carboné à 50 mL d'hydroxyde de sodium $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (FIXANAL, Riedel-de-Haën) dans un ballon de 100 mL. Le mélange est alors agité pendant 24 heures sous azote et filtré rapidement sur verre fritté n°4. Ensuite, 10mL du filtrat (stocké sous azote) sont titrés par de l'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

La Figure II .4 illustre les isothermes d'adsorption d'azote BET ainsi que la distribution du volume poreux pour les deux carbones utilisés dans ce travail. Le tableau II.1 reprend les propriétés physico-chimiques de ces deux supports.

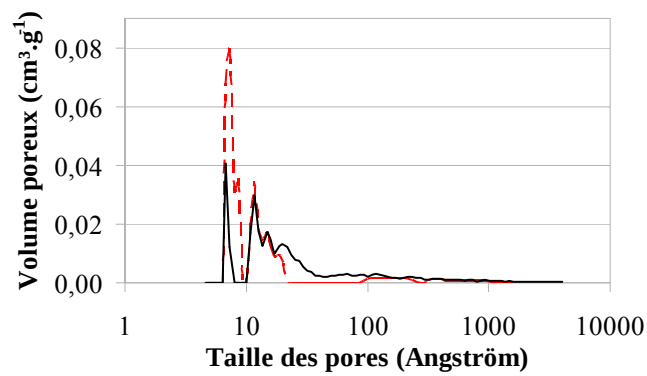
On remarque que les deux supports carbonés utilisés sont principalement microporeux, avec une taille moyenne inférieure et un nombre de micropores plus faible pour le carbone fonctionnalisé.

Le charbon actif non modifié (C) présente quelques fonctions acides à sa surface, et le nombre de celles-ci est multiplié par un facteur 10 lorsque le traitement oxydatif est effectué, tandis que les fonctions basiques disparaissent. Quant aux types de fonctions oxygénées présentes, ce sont principalement les fonctions de type acide carboxylique qui ont vu leur nombre augmenter. Ce traitement oxydatif tend aussi à diminuer faiblement la surface spécifique totale (isotherme BET), mais les matériaux restent majoritairement microporeux.

Chapitre II – Caractérisation des supports carbonés



(a)



(b)

Figure II. 4 : (a) Isotherme d'adsorption d'azote pour les supports carbonés utilisés : ---- C et — Cf, (b) distribution poreuse pour les supports carbonés utilisés : ---- C et — Cf

Tableau II. 1 : Propriétés physico-chimiques des charbons actifs utilisés

Propriété Physico-chimique	C	C _f
Surface Spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	922	756
Surface Spécifique BJH (m ² .g ⁻¹)	245	160
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0,41	0,32
Distribution de pores (majoritairement)	microporeux	microporeux
Acidité totale (mmol/100 g de carbone)	~32	~325
Nombre de fonctions acides carboxyliques (mmol/100g de carbone)	~6	~173
Nombre de fonctions lactones (mmol/100g de carbone)	~5	~10
Nombre de fonctions phénols (mmol/100g de carbone)	~18	~112
Basicité totale (mmol/100 g de C)	~25	~2

II.3.1. Détermination des valeurs de PZC

Le point de charge nulle des deux supports carbonés utilisés a été déterminé par deux procédures expérimentales : la méthode dite de « titrage de masse »^{43,47} et une version modifiée de la méthode proposée par Park et Regalbuto.⁴⁸ Ces deux techniques sont basées sur un équilibre acide/base entre les fonctions acides et basiques présentes en surface du support carboné et les ions hydronium et hydroxyle de l'eau, et ce en utilisant un pourcentage massique en charbon actif à saturation.

Dans la pratique, le titrage de masse consiste à préparer dans un berlin de 50 mL différentes suspensions aqueuses de pourcentage massique croissant (de 0,1 à 15 %) en charbon actif dans un volume d'eau distillée fixé

Chapitre II – Caractérisation des supports carbonés

à 10 mL, de pH initial fixé. Après 24 heures d'agitation, le pH des suspensions est mesuré à l'aide d'une électrode à pH (combinée Beckman modèle 39843). Cette opération est répétée pour différentes valeurs de pH initial.

Le PZC correspond au plateau obtenu sur le graphe reliant le pH final mesuré au pourcentage massique du carbone en suspension. Les valeurs de PZC déduites à partir de ces graphes repris à la figure II.5 sont respectivement de 8,3 et de 2,4 pour le C et le C_f.

La méthode proposée par Park et Regalbuto consiste à mettre en contact dans un berlin de 50 mL, 1 g de support avec 10 ml d'eau distillée à pH initial fixé, et à mesurer le pH final après 24 heures d'agitation à l'aide d'une électrode à pH (combinée Beckman modèle 39843). Cette opération est répétée sur une large gamme de pH initial (de 1 à 13). La modification apportée par rapport au protocole expérimental de la littérature^{47,48} est le type d'électrode utilisé.

Le graphe de la figure II.6 mettant en relation le pH final avec le pH initial met en évidence l'existence de plateaux à des valeurs de pH 8,5 et 2,3, lesquels sont attribués respectivement au PZC du charbon actif non traité C et du charbon actif fonctionnalisé C_f.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

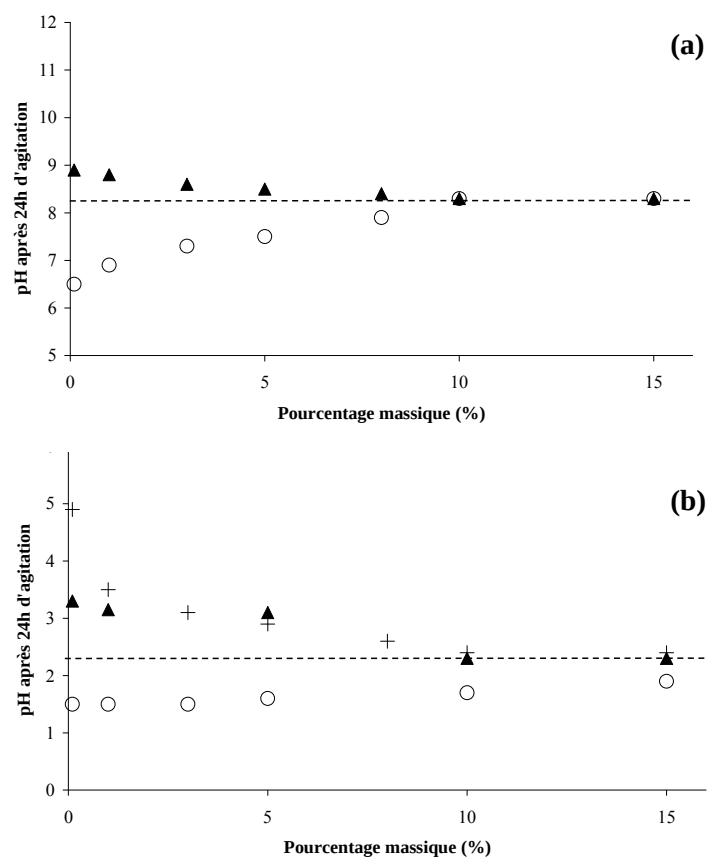


Figure II. 5 : Détermination du PZC par titrage de masse^{43,47} (a) C (▲ pH initial de 11,2, ○ pH initial de 5,6) et (b) Cf (+ pH initial de 7,7, ▲ pH initial de 3,4, ○ pH initial de 1,5)

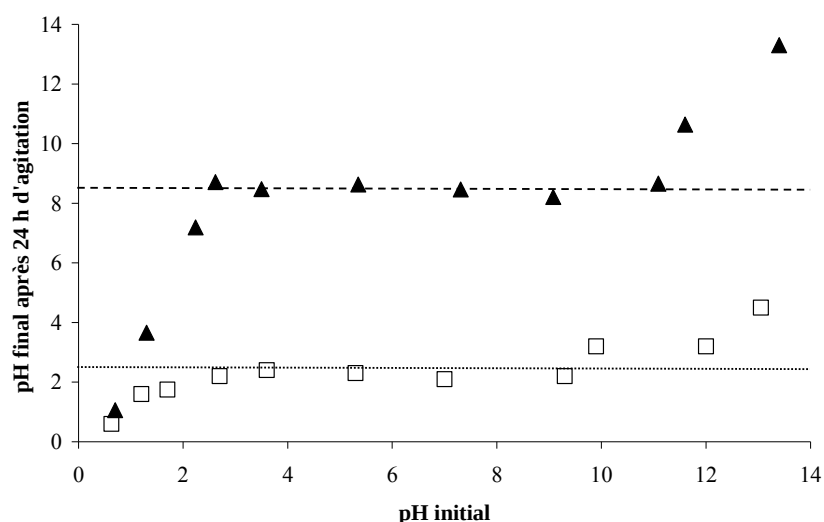


Figure II. 6 : Détermination du PZC par une modification de la méthode de Park et Regalbuto⁴⁸ : ▲ C, □ Cf, — — PZC de C, ... PZC de Cf

II.3.2. Détermination des valeurs de PIE

Le point isoélectrique a été évalué par mesure de la mobilité électrophorétique en utilisant un Laser Zee Meter 500 (Pen-Kem Inc.) sur des suspensions de carbone, à pH fixé et compris entre 3 et 10 (limitation expérimentale de la méthode), préparées dans du KNO_3 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ utilisé comme électrolyte. Seul le carbone surnageant, après 24 heures de décantation, a été utilisé afin de minimiser les effets d'agrégation. Cette technique^{6,49} consiste à appliquer un gradient de potentiel X à la suspension de carbone (surnageant) et à utiliser un microscope pour mesurer la vitesse de migration des particules sous l'effet de ce champ électrique. Les particules dont la surface est chargée positivement migrent dans le sens du champ électrique et les particules négatives migrent en sens contraire. La vitesse des particules par rapport à la vitesse du liquide s'appelle la vitesse

Partie I – Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

électrophorétique (V_E) et est proportionnelle au champ électrique. Les résultats s'expriment par la mobilité électrophorétique (μ_E) qui est reliée au potentiel Zeta (ξ) par une équation dont les paramètres dépendent du système étudié (rayon des particules (R), force ionique du milieu (I), valeur du champ électrique (X)) et qui repose sur la modélisation de Smoluchowski,^{51,52} qui est d'application lorsque R et I sont élevés et lorsque X est faible. La

mobilité électrophorétique (μ_E) est définie comme :
$$\mu_E = \frac{V_E}{X}$$

et est reliée au potentiel Zeta (ξ) (avec D la constante diélectrique de l'eau et

η la viscosité de l'eau) par :

$$\mu_E = \frac{D \cdot \xi}{4 \cdot \pi \cdot \eta}$$

A la température à 20°C, on obtient : $\xi \text{ (mV)} = 14,1 \cdot \mu_E \text{ (} 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \text{)}$

Le PIE correspond à l'intersection de la courbe (Figure II.7) présentant la mobilité électrophorétique en fonction du pH fixé avec l'axe des abscisses. Dans le cas de C, la valeur obtenue est approximativement de 3,5, tandis que dans le cas de C_f, une valeur plus faible que 2 peut être extrapolée (en raison de la limitation expérimentale de cette méthode).

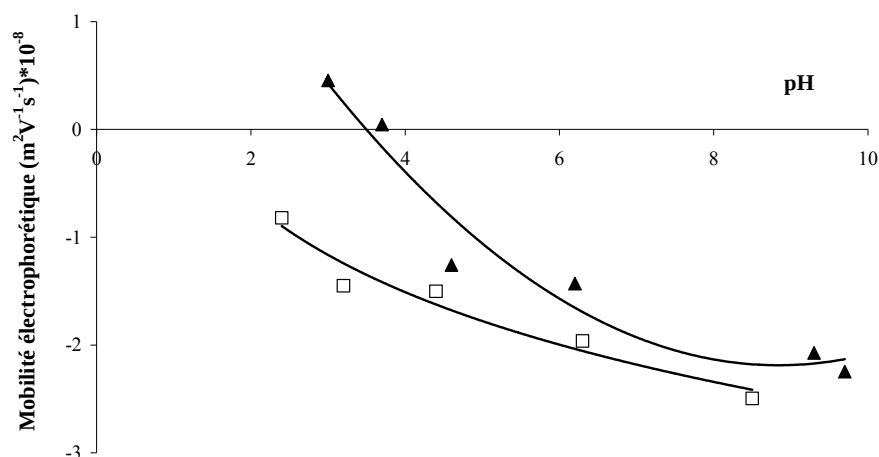


Figure II. 7 : Détermination du PIE par mesure de la mobilité électrophorétique : ▲ C, □ Cf

II.3.3. Discussion

Comme déjà mentionné, la surface du charbon actif présente des quantités non négligeables d'hétéroatomes qui ont un effet sur ses propriétés de surface, et donc d'adsorption. Ainsi, des sites de surface positivement ou négativement chargés existent en solution aqueuse, dépendant du pH et reliés à deux paramètres : le point de charge nulle et le point isoélectrique. A $\text{pH} > \text{PIE}$, la surface est recouverte de fonctions déprotonées lesquelles attireront les espèces cationiques en solution, tandis qu'à un pH inférieur à la valeur de PIE, la surface est susceptible d'attirer les espèces anioniques.^{6,50} Quant à la définition du point de charge nulle, elle nous informe qu'à pH inférieur à sa valeur, la surface est globalement chargée positivement et qu'à pH supérieur, elle est recouverte de fonctions déprotonées.⁵⁰ Ces deux concepts sont illustrés aux figures II.8 et II.9.

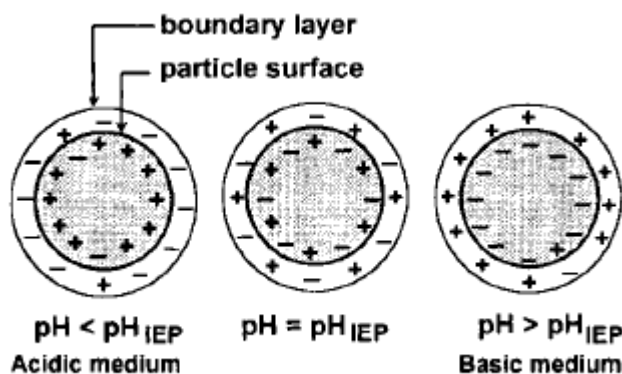


Figure II. 8 : Représentation du caractère amphotère du carbone en milieu aqueux par le point isoélectrique selon Rodriguez-Reinoso et al.²¹

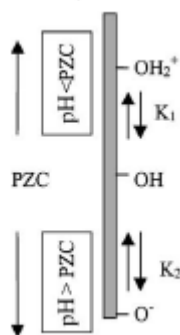


Figure II. 9 : Représentation du caractère amphotère du carbone en milieu aqueux par le point de charge nulle selon Schreier et al.⁵⁰

Malheureusement, outre le fait de confondre ces deux paramètres, certains auteurs n'hésitent pas à critiquer les méthodes utilisées pour leur détermination. Par exemple, Park et Regalbuto⁴⁸ pensent que dans le cas de matériaux à faible surface spécifique, le titrage de masse présente des limitations lorsque le pourcentage massique en carbone est élevé car le pH ne pourrait être mesuré correctement à l'aide d'une électrode à pH standard. C'est pourquoi nous avons utilisé les deux méthodes principales décrites dans la littérature (le titrage de masse et une version modifiée de la méthode

Chapitre II – Caractérisation des supports carbonés

recommandée par Park et Regalbuto) pour déterminer le PZC des deux supports utilisés dans ce travail. Une première observation est que ces deux procédures expérimentales fournissent des valeurs de PZC identiques pour les deux échantillons de carbone, ce qui indique leur fiabilité. Une seconde observation est que, comme mentionné par le groupe de Regalbuto, l'utilisation d'une solution initiale extrêmement acide ou basique fait apparaître la limitation du titrage de masse. Par exemple, un plateau n'est pas atteint, même avec un pourcentage massique en carbone de 15 %, lors de l'utilisation d'un pH initial de 1,3 (Figure II.5b). Quant à la détermination du point isoélectrique par mesure de la mobilité électrophorétique, deux limitations expérimentales de la méthode sont apparues très vite : l'emploi du carbone surnageant après 24 heures de décantation (afin d'utiliser les particules de carbone les plus fines) et l'extrapolation de la valeur du PIE pour le carbone fonctionnalisé (Figure II.7).

La connaissance des ces deux paramètres nous permet d'affirmer que : (i) en dessous de la valeur de PIE, la surface du support est chargée positivement et, (ii) au-dessus de la valeur du PZC, la surface est recouverte de fonctions déprotonées et est donc chargée négativement. Cependant, à des valeurs de pH comprises entre les valeurs de PIE et de PZC, la situation n'est pas aussi claire (Figure II.10). Selon le groupe de Radovic^{34,35,51}, le point isoélectrique est représentatif des charges externes de la surface des particules de carbone en solution, tandis que le point de charge nulle représente la charge totale (externe et interne) de surface de ces particules. D'où, une différence entre ces valeurs (PZC-PIE) représenterait une mesure de la distribution spatiale des fonctions oxygénées au sein du solide (répartition à la surface et/ou dans les pores). Des valeurs supérieures à zéro

Partie I – Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

indiqueraient qu'il y a plus de charges de surface négatives externes qu'internes, et des valeurs proches de zéro indiqueraient qu'il y a une distribution homogène de charges de surface. Cette dernière explication nous laisse perplexe. En effet, si le PZC représentait la charge totale (externe + interne) de surface et que le PIE représentait seulement la charge externe, la différence entre ces deux valeurs devrait, nous semble-t-il, être négative car il a été montré que les supports carbonés utilisés dans ce travail présentent une majorité de fonctions acides en surface (acidité totale > basicité totale).

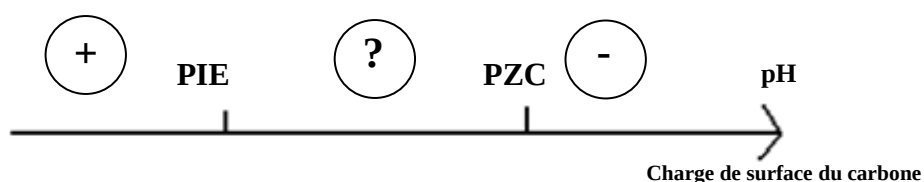


Figure II. 10 : Schéma de la charge de surface du carbone en fonction du pH

Une autre manière de comprendre la différence entre les concepts de PZC et PIE a été proposée par Jolivet⁴² pour les oxydes inorganiques en général et réside dans la fraction de sites ionisés lorsque la charge nette est nulle. Cette fraction dépend des forces relatives des acides MOH_2^+ et MOH , et de celles des bases MOH et MO^- . La fraction peut être évaluée à partir des constantes intrinsèques des équilibres de surface :

$$\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = \Delta\text{pK} = \log ([\text{MOH}]^2 / [\text{MOH}_2^+] [\text{MO}^-])$$

Si ΔpK est élevé (>4), $[\text{MOH}] \gg [\text{MOH}_2^+] [\text{MO}^-]$, l'acide $[\text{MOH}_2^+]$ est beaucoup plus fort que l'acide MOH , et la base MO^- est beaucoup plus forte que la base MOH . L'espèce majoritaire est MOH et le nombre de groupes ionisés tend vers zéro. On parle alors de PZC. Si ΔpK est faible, les

Chapitre II – Caractérisation des supports carbonés

acides MOH_2^+ et MOH sont de forces comparables. Il en est de même pour les bases MO^- et MOH . Le nombre de groupes chargés MOH_2^+ et MO^- est important. L'oxyde est caractérisé par un PIE. Jolivet propose donc de distinguer les deux notions et de ne pas les amalgamer, ce qui nous semble plus correct.

Cependant, le cas d'un support carboné n'est pas aussi simple vu, d'une part, la diversité des fonctions présentes en surface et donc des valeurs de pK_a , et d'autre part, l'influence qu'elles peuvent avoir l'une sur l'autre via la conjugaison au sein des cycles aromatiques. Il est donc, à ce stade, difficile de désigner un de ces deux termes (PZC ou PIE) comme étant la notion de charge globale nulle de surface pour les supports carbonés. Cependant, vu les limitations techniques de la mesure de PIE dans le présent travail, et le fait que les expériences d'adsorption et les synthèses des catalyseurs sont menées, dans l'eau à pH fixé, ce qui se rapproche de la détermination expérimentale du PZC, nous accorderons plus de crédit à cette dernière valeur.

Le tableau II.2 reprend les valeurs d'acidité et de basicité totale, de PZC et de PIE de charbons actifs présentant des surfaces spécifiques semblables (S_{BET}) à nos échantillons mais provenant de la littérature. Les valeurs de PZC et PIE obtenues dans ce travail sont similaires aux données de la littérature. Par exemple, des charbons actifs NORIT SX ULTRA et NORIT CA1 (traité à l'acide phosphorique) ont respectivement des PZC de 8,1 et 2,5, mesurés par la méthode de Park et Regalbuto⁴⁸; et un charbon actif NORIT C traité à l'acide nitrique concentré pendant 30 minutes⁵⁴

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

(NcH-HNO₃c1/2h) présente un PZC de 2,8 déterminé par titrage de masse^{43,47} et un PIE de 1,4 déterminé par mesure de la mobilité électrophorétique. Une autre observation est que le nombre total de fonctions acides est directement corrélé à la valeur de PZC, comme déjà observé par le groupe de Bandosz.⁵⁵ Malheureusement, à notre connaissance, aucun autre auteur n'a déterminé à la fois les valeurs de PZC et de PIE d'un charbon actif, ce qui ne permet pas de pousser davantage la discussion.

Tableau II. 2 : Résumé de quelques caractéristiques des supports carbonés étudiés dans ce travail et émanant de la littérature

Type de carbone ^a	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Acidité totale ^b (mmol/100 g de C)	Basicité totale ^c (mmol/100 g de C)	PZC	IEP
<i>Dans ce travail</i>					
C	922	32	25	8,5	3,5
C _f	756	325	2	2,3	< 2
<i>Dans la littérature</i>					
SX ⁵⁶	1200	n.d.	n.d.	8,1	n.d.
CA1 ⁵⁶	1400	n.d.	n.d.	2,5	n.d.
NcH-HNO ₃ c1/2h ⁵⁴	1240	n.d.	n.d.	2,8	1,4
NO ⁵⁵	1300	24	68	10,3	n.d.
NO-C ⁵⁵	n.d.	205	10	2,8	n.d.

^a SX = charbon actif commercial nommé NORIT SX ULTRA, CA = charbon actif commercial nommé NORIT CA1, NcH-HNO₃c1/2h = charbon actif commercial nommé NORIT C soumis à un traitement oxydatif à l'acide nitrique concentré pendant 30 minutes au point d'ébullition, NO = charbon actif commercial nommé NORIT, NO-C = charbon actif commercial nommé NORIT soumis à un traitement oxydatif à l'acide nitrique 15 mol/L pendant 2 heures à 78°C ; ^b mesuré par titrage de Boehm ; ^c mesuré par titrage de Boehm inverse ; n.d. = non déterminé.

Chapitre II – Caractérisation des supports carbonés

1. Stuber, F., Font, J., Fortuny, A., Bengoa, C., Eftaxias, A., Fabregat, A. *Top. Catal.* **2005**, 33 (1-4), 3-50.
2. Besson, M., Gallezot, P., Perrard, A., Pinel, C. *Catal. Today* **2005**, 102, 160-165.
3. Solar, J. M., Leon, C. A. L., Osseasare, K., Radovic, L. R. *Carbon* **1990**, 28 (2-3), 369-375.
4. Lyubchik, S. B., Tikhonova, L. P., Tarasenko, Y. A., Galushko, O. L., Galushko, L. Y., Fonseca, I. M. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252 (17), 6084-6088.
5. Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., Tacke, T. *Appl. Catal. A* **1998**, 173 (2), 259-271.
6. Rodriguez-Reinoso, F. *Carbon* **1998**, 36 (3), 159-175.
7. Kipling, J. J., Phil, D. *Quat. Rev.* **1956**, 10, 1-26.
8. Serp, P., Corrias, M., Kalck, P. *Appl. Catal. A* **2003**, 253 (2), 337-358.
9. Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J. "Active carbon"; Ellis Horwood: Chichester, **1991**.
10. Bansal, R. C.; Donnet, J.-B.; Stoeckli, F. "Active carbon"; Marcel.Dekker: New York, **1988**.
11. Bansal, R. C.; Goyal, M. "Activated Carbon Adsorption"; Taylor and Francis Group: Boca Raton, **2005**.
12. Hagelucken, C. *Erzmetall.* **1996**, 49, 122-133.
13. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. *Carbon* **1992**, 30, 1111-1118.
14. Bouchenafa-Saib, N., Grange, P., Verhasselt, P., Addoun, F., Dubois, V. *Appl. Catal. A* **2005**, 286 (2), 167-174.
15. Hsu, L. Y., Teng, H. *Fuel Process. Technol.* **2000**, 64, 155-166.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

16. Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. *Carbon* **2001**, 39 (5), 741-749.
17. Lillo-Rodenas, M. A., Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. *Carbon* **2001**, 39 (5), 751-759.
18. Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F. N. *Carbon* **2002**, 40 (13), 2381-2386.
19. Pastor, A. C., Rodriguez-Reinoso, F., Marsh, H., Martinez, M. A. *Carbon* **1999**, 37 (8), 1275-1283.
20. Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., Bellat, J.-P. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 82, 70-77.
21. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., Gonzalez, M. T. *Carbon* **1995**, 33, 15-23.
22. Rodriguez-Reinoso, F., Pastor, A. C., Marsh, H., Martinez, M. A. *Carbon* **2000**, 38 (3), 379-395.
23. Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Orfao, J. J. M. *Carbon* **1999**, 37 (9), 1379-1389.
24. Moreno-Castilla, C., Lopez-Ramon, M. V., Carrasco-Marin, F. *Carbon* **2000**, 38 (14), 1995-2001.
25. Boehm, H. P. *Carbon* **1994**, 32 (5), 759-769.
26. Pietrzak, R., Wachowska, H., Nowicki, P., Babel, K. *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88 (4), 409-415.
27. Jansen, R. J. J., Vanbekkum, H. *Carbon* **1994**, 32 (8), 1507-1516.
28. Polania, A., Papirer, E., Donnet, J. B., Dagois, G. *Carbon* **1993**, 31 (3), 473-479.
29. MacDonald, J. A. F., Evans, M. J. B., Liang, S., Meech, S. E., Norman, P. R., Pears, L. *Carbon* **2000**, 38 (13), 1825-1830.

Chapitre II – Caractérisation des supports carbonés

30. Menendez, J. A., Phillips, J., Xia, B., Radovic, L. R. *Langmuir* **1996**, 12 (18), 4404-4410.
31. Hermans, S., Diverchy, C., Demoulin, O., Dubois, V., Gaigneaux, E. M., Devillers, M. *J. Catal.* **2006**, 243 (2), 239-251.
32. Dubois, V., Dal, Y., Jannes, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, 143, 993-1002.
33. Montes-Moran, M. A., Suarez, D., Menendez, J. A., Fuente, E. *Carbon* **2004**, 42 (7), 1219-1225.
34. Leon, C. A. L. Y., Solar, J. M., Calemma, V., Radovic, L. R. *Carbon* **1992**, 30 (5), 797-811.
35. Corapcioglu, M. O., Huang, C. P. *Carbon* **1987**, 25 (4), 569-578.
36. Jansen, R. J. J., Van Bekkum, H. *Carbon* **1995**, 33 (8), 1021-1027.
37. Menendez, J. A., Xia, B., Phillips, J., Radovic, L. R. *Langmuir* **1997**, 13 (13), 3414-3421.
38. Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J., Swiatkowski, A. *Carbon* **1997**, 35 (12), 1799-1810.
39. Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F. *Carbon* **1999**, 37 (8), 1215-1221.
40. Burg, P., Fydrych, P., Cagniant, D., Nanse, G., Bimer, J., Jankowska, A. *Carbon* **2002**, 40 (9), 1521-1531.
41. Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martinez De Lecea, C. *J. Catal.* **1989**, 115, 98-106.
42. Jolivet, J. P. "De la Solution à l'Oxyde"; InterEditions et CNRS Editions: Paris, **1994**.
43. Noh, J. S., Schwarz, J. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 130 (1), 157-164.

Partie I – Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

44. Healy, T. W., Yates, D. E., White, L. R., Chan, D. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 80, 57-66.
45. Diverchy, C. "Thèse de Doctorat, en cours"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **2008**.
46. Willocq, C., Hermans, S., Devillers, M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (14), 5533-5541.
47. Subramanian, S., Noh, J. S., Schwarz, J. A. *J. Catal.* **1988**, 114 (2), 433-439.
48. Park, J., Regalbuto, J. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 175 (1), 239-252.
49. Cappelle, P. "Thèse de Doctorat"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **1987**.
50. Schreier, M., Regalbuto, J. R. *J. Catal.* **2004**, 225 (1), 190-202.^{1,2}
51. Dubois, V. "Détermination des lieux de réaction lors de l'hydrogénation catalytique d'un dérivé nitroaliphatique modèle. Evidence du caractère bifonctionnel des catalyseurs au Pd/C, Thèse de doctorat"; U.C.L.: Louvain-La-Neuve, **2000**.
52. www.ks.uiuc.edu/Services/Class/PHYS498/LectureNotes/chp4.pdf, 7 octobre 2009
53. Newcombe, G., Hayes, R., Drikas, M. *Colloids Surf. , A:* **1993**, 78, 65-71.
54. Menendez, J. A., Illangomez, M. J., Leon, C. A. L. Y., Radovic, L. R. *Carbon* **1995**, 33 (11), 1655-1657.
55. Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A. *Anal. Chem.* **1992**, 64 (8), 891-895.

Chapitre II — Caractérisation des supports carbonés

56. Hao, X., Quach, L., Korah, J., Spieker, W. A., Regalbuto, J. R. J.
Mol. Catal. A-Chem. **2004**, 219 (1), 97-107.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation
des catalyseurs

Chapitre III : Adsorption optimale des espèces métalliques sur le support à partir de solutions aqueuses

Ce chapitre traitera de l'optimisation de l'adsorption (monométallique ou bimétallique) de précurseurs de palladium, de platine et/ou d'or sur un support carboné (fonctionnalisé ou non) en phase aqueuse, et de l'investigation du ou des mécanismes mis en jeu et plus particulièrement de la possibilité d'expliquer l'adsorption via un modèle d'interaction électrostatique entre les espèces métalliques et la surface du charbon. Nous avons ainsi, dans un premier temps, déterminé les zones de pH pour lesquelles il y a adsorption totale de la quantité introduite de métal, et ce, en étudiant l'influence de la nature du précurseur métallique utilisé et l'influence de la quantité de fonctions acides présentes à la surface du carbone. Ensuite, nous avons caractérisé certains échantillons solides provenant des manipulations réalisées pour l'établissement des courbes d'adsorption. Enfin, nous avons établi les diagrammes de spéciation des espèces métalliques en solution sur toute la gamme de pH par étude théorique en utilisant les constantes de stabilité des différentes espèces possibles, et avons confronté la distribution des espèces métalliques en solution aux résultats d'adsorption obtenus, en tenant compte de la charge du support.

Les réactifs employés et les différentes techniques d'analyse physico-chimiques utilisées sont détaillés dans la partie IV en annexe I et II.

Quatre précurseurs de Pd et de Pt et un seul précurseur d'or (qui seront détaillés plus loin) ont été sélectionnés pour leur charge et pour le

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

nombre d'oxydation du métal, dans le but de comparer l'influence de ces paramètres sur l'adsorption des espèces métalliques en solution sur le support. Deux types de supports ont été utilisés : le carbone SX + tel quel (C) et le carbone fonctionnalisé (C_f). La quantité de métal introduite en solution en présence du support carboné a été calculée en prenant comme hypothèse de départ une monocouche de complexe métallique sur le carbone (C) comme adsorption maximale théorique. En ne tenant compte que de la surface développée par les mésopores et les macropores ($S_{BJH} = 245 \text{ m}^2/\text{g}$) et en considérant une masse de carbone de 1 g, on en déduit la surface de carbone disponible (soit 245 m^2). La surface développée par une molécule de complexe métallique a été calculée en prenant comme hypothèse géométrique un plan carré dans le cas d'un précurseur tétracoordonné et un octaèdre dans le cas d'un précurseur hexacoordonné, et en utilisant les rayons ioniques des ions métalliques et des ligands.^{1,2} On détermine alors la quantité maximale de métal que l'on peut introduire sur la surface de carbone disponible (Tableau III.1). Le pourcentage massique correspondant (lui aussi théorique) a été calculé après activation (c'est-à-dire sans les ligands). Dans le cas de l'utilisation de charbon fonctionnalisé (C_f), la même quantité de métal a été introduite, bien que la surface développée par les macropores et mésopores soit plus faible ($S_{BJH} = 160 \text{ m}^2/\text{g}$).

Le premier calcul de charge métallique théorique maximale a été réalisé avec le chlorure de palladium, lequel requiert l'utilisation d'un acide fort pour sa solubilisation en solution aqueuse. Ainsi, ayant utilisé l'acide chlorhydrique comme agent de solubilisation, nous avons supposé que l'espèce majoritaire de Pd était $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ en solution très acide. Les calculs ont donné une valeur de 9,5 % en masse comme charge métallique théorique

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

maximale de Pd sur le support. Cette valeur a été utilisée pour tous les autres complexes de Pd et pour le complexe d'Au. Cependant, pour des raisons explicitées plus loin, certaines courbes d'adsorption ont aussi été réalisées avec des quantités correspondant à un pourcentage massique de 5. Ces deux valeurs de charge massique (9,5 et 5 %) éliminent totalement la possibilité de précipitation du Pd sous forme $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Ceci a été vérifié par calcul (en utilisant $10^{-2,35}$ comme valeur de K_s ³) pour des valeurs de pH entre 1 et 14. Nous avons aussi expérimentalement réalisé des solutions de Pd en engageant les quantités correspondant au pourcentage massique de 9,5 à partir des précurseurs $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et PdCl_2 , et observé qu'aucun précipité n'apparaissait pour des valeurs de pH inférieures à 13 (Figure III.1).

Tableau III. 1: Calcul de la charge massique en métal pouvant être adsorbée sur le carbone

Précurseur métallique	Agent de solubilisation	Géométrie du complexe	Aire occupée par une molécule (m^2) _{1,2}	m métal (g) pour 0,1188 g de support	% massique de métal correspondant
PdCl_2	HCl	Plan carré	$4,1 \cdot 10^{-19}$	0,025 ^(a)	9,5
Na_2PtCl_4	-	Plan carré	$3,5 \cdot 10^{-19}$	0,021	15
H_2PtCl_6	-	Octaèdre	$5,9 \cdot 10^{-19}$	0,016	12
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	-	Plan carré	$4,3 \cdot 10^{-20}$	0,22	65
t- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$	-	Octaèdre	$5,9 \cdot 10^{-19}$	0,016	12

(a) masse de métal (g) pour 0,2375 g de support

Des calculs similaires ont été effectués pour le platine. La quantité de précurseur engagée dans le cas de Na_2PtCl_4 , H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ et trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ correspondrait respectivement à 15 %, 12 %, 65 % et 12 % en masse de Pt sur des catalyseurs activés. Cette dernière valeur a été sous-estimée en faisant l'hypothèse que la surface développée par l'octaèdre

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

est un cercle de rayon égal à la somme des rayons ioniques du Pt(IV) et de deux chlorures tandis qu'une ellipse de demi-grand axe égal à ce rayon et de demi-petit axe égal à la somme des rayons ioniques du Pt(IV) et de deux ammoniacs aurait été un modèle mathématique plus juste. Quoiqu'il en soit, ces valeurs de pourcentage massique en métal (12%, 15 % et 65 %) n'étant pas réalistes pour des catalyseurs à utiliser dans la réaction d'oxydation (pour des raisons économiques et pour comparer avec des résultats antérieurs (catalyseurs contenant 5% en masse de métal)), les courbes d'adsorption ont été réalisées à nouveau avec des quantités de précurseur correspondant à 5 % en masse dans tous les cas.

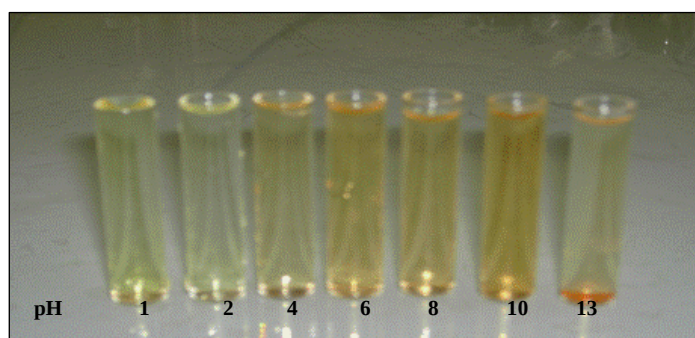


Figure III. 1: Solutions de Pd à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ solubilisé à l'acide nitrique à différentes valeurs de pH, préparées dans les mêmes conditions que lors des courbes d'adsorption

III.1. Les systèmes monométalliques

Afin de vérifier si l'état de surface du charbon actif ou la charge des espèces métalliques présentes en solution ont une influence sur l'adsorption des métaux sur le carbone, des courbes d'adsorption en fonction du pH ont été établies pour différents précurseurs sur les deux supports carbonés.

Le mode opératoire consiste à mettre en suspension une quantité de 0,238 g (cas du Pd et de l'Au) ou de 0,1188g (cas du Pt) de carbone (C ou

C_f) dans 50 mL d'eau distillée, dans un berlin de 100 mL, et agiter pendant 24 heures à pH fixé. Le pH est stabilisé à l'aide de Na₂CO₃ ou NaOH (cas de complexe ne contenant pas d'ammoniac) ou de NH₃ (cas de complexe azoté) pour atteindre un pH basique ou à l'aide de HNO₃ pour atteindre un pH acide. Une solution aqueuse de concentration fixée (calculée comme décrit ci-dessus) du précurseur métallique, préalablement solubilisé dans l'eau distillée à l'aide parfois d'acide nitrique concentré ou d'acide chlorhydrique concentré est stabilisée au même pH dans un berlin de 250 mL. Ces deux solutions sont mises en contact pour atteindre un volume final de 100 mL, puis agitées à température ambiante pendant 24 heures. Après filtration sur verre fritté n°4, l'échantillon solide est séché à température ambiante à l'air. La quantité de métal non adsorbée à la surface du carbone est déterminée par analyse du filtrat par spectrométrie d'absorption atomique. La quantité de métal adsorbée sur le support est déduite par soustraction. Ce procédé est répété pour différentes valeurs de pH.

III.2. Cas du Pd

III.2.1. Courbes d'adsorption

Chacun des quatre précurseurs de Pd a été adsorbé sur les deux supports carbonés (C et C_f). L'utilisation de l'acétate de palladium et du chlorure de palladium requiert un acide fort comme agent de solubilisation, soit l'acide nitrique, soit l'acide chlorhydrique. Ceci signifie que la solution d'imprégnation contenant le Pd solubilisé est au départ à un pH inférieur à 1. Ainsi, douze courbes d'adsorption ont été réalisées expérimentalement (Tableau III.2). Une hypothèse de travail a été émise pour chaque cas quant à la nature de l'espèce solubilisée : Pd(OAc)₂ serait solubilisé par l'acide

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

nitrique sous forme du complexe plan carré $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et PdCl_2 seraient solubilisés en milieu chloré sous forme de $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Cl})_{4-x}]^{(x-2)+}$ et le précurseur azoté $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ se solubiliserait sous forme du complexe $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Les résultats obtenus sont repris aux figures III.2 et III.3.

Tableau III. 2 : Courbes d'adsorption à base de Pd uniquement

	Précurseur métallique	Agent de solubilisation	Carbone utilisé	% massique ^(a)	Figure
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	HNO_3	C et C_f	9,5	III.2(a)
	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	HCl	C et C_f	9,5	III.2(c)
2	PdCl_2	HNO_3	C et C_f	9,5	III.2(b)
	PdCl_2	HCl	C et C_f	9,5	III.2(d)
3	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	-	C et C_f	9,5	III.3(a)
4	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	-	C et C_f	9,5 et 5	III.3(b) et (c)

(a) pourcentage massique en palladium qui serait obtenu après activation dans le cas d'une adsorption optimale.

Un maximum d'adsorption pour des valeurs de pH comprises entre 2,5 et 12,5 a été identifié dans le cas de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ solubilisé à HNO_3 sur le carbone non traité (Figure III.2(a)). Cette fenêtre d'adsorption maximale est située pour des valeurs de pH entre 3 et 12 lors de l'utilisation du PdCl_2 solubilisé à l'aide de ce même acide (Figure III.2(b)), alors que la solubilisation de ces deux précurseurs avec HCl réduit la gamme d'adsorption maximale sur le C dans une gamme de pH de 6 à 12 (Figures III.2(c) et III.2(d)). Les quatre courbes d'adsorption respectives pour le C_f (Figures III.2(a) à III.2(d)) donnent des fenêtres de pH d'adsorption maximale similaires à celles du C. Cependant, ces fenêtres sont parfois plus larges d'au moins une unité de pH de chaque côté dans le cas de l'acide nitrique comme agent de solubilisation.

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

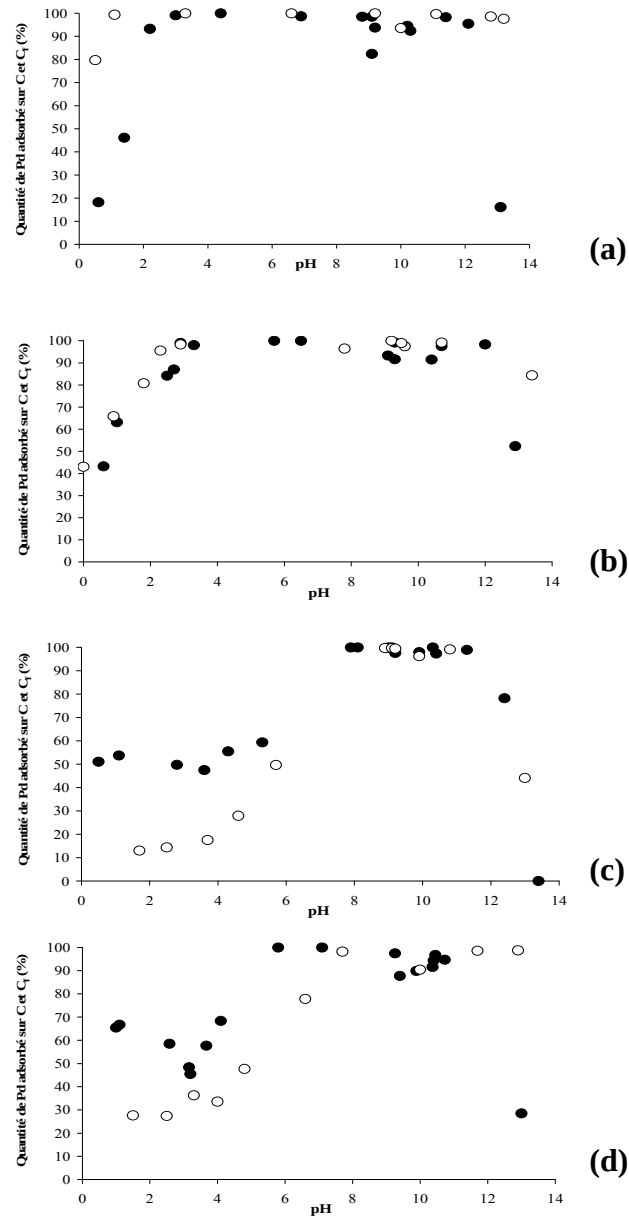


Figure III. 2: Courbes d'adsorption en solution aqueuse : (a) $Pd(OAc)_2 + HNO_3$, (b) $PdCl_2 + HNO_3$, (c) $Pd(OAc)_2 + HCl$, (d) $PdCl_2 + HCl$, ● quantité de Pd adsorbé sur C, ○ quantité de Pd adsorbé sur C_f

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

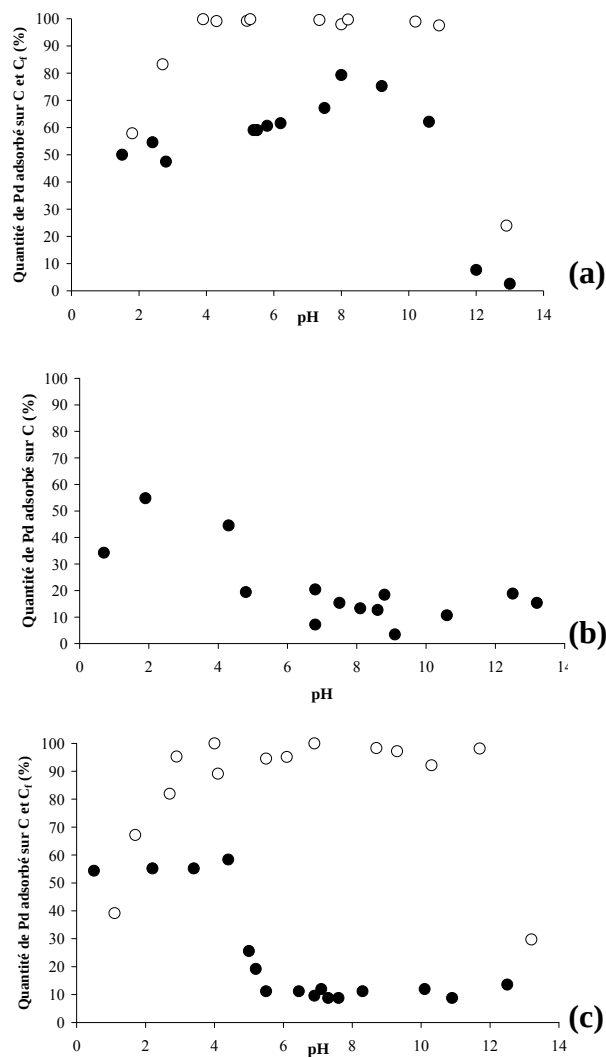


Figure III. 3: Courbes d'adsorption en solution aqueuse de (a) $Pd(NH_3)_2Cl_2$ avec un pourcentage massique de Pd de 9,5, (b) $Pd(NH_3)_4Cl_2$ avec un pourcentage massique en Pd de 9,5, (c) $Pd(NH_3)_4Cl_2$ avec un pourcentage massique en Pd de 5, ● quantité de Pd adsorbé sur C, ○ quantité de Pd adsorbé sur C_f

L'utilisation du complexe neutre $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ et du complexe chargé positivement $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ comme précurseurs montre qu'à nouveau

le charbon fonctionnalisé permet une plus vaste gamme de pH pour laquelle la totalité du Pd introduit dans les échantillons a été adsorbée (Figure III.3). Plus précisément, cette gamme se situe, respectivement, à des valeurs de pH entre 4 et 11 et à des valeurs de pH entre 3 et 12 pour les précurseurs $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Par contre, la gamme d'adsorption maximale se situe entre 8 et 10 et à des valeurs de pH inférieures à 5 respectivement pour ces deux précurseurs sur le carbone non fonctionnalisé, sans toutefois atteindre 100 %.

III.2.2. Caractérisation des échantillons adsorbés

Des échantillons provenant des manipulations permettant la réalisation des douze courbes d'adsorption ont été sélectionnés pour être caractérisés par spectroscopie des photoélectrons (XPS). Ceci signifie qu'après filtration du solide, celui-ci est simplement séché à l'air à température ambiante avant d'être introduit dans le spectromètre. Le palladium est présent à la surface dans tous les cas sous sa forme oxydée (Pd(II)) et sous sa forme réduite (Pd(0)). Pour les quatre premières courbes d'adsorption réalisées, les rapports d'intensité atomique Pd/C sont très élevés (par comparaison avec la valeur calculée sur base de la composition de l'échantillon : 0,012) lorsque les échantillons caractérisés appartiennent à la gamme d'adsorption maximale (Figure III.4). La première courbe d'adsorption (Figure III.4(a)) révèle les rapports d'intensité atomique Pd/C les plus élevés, allant respectivement jusqu'à 0,131 et 0,129 pour les échantillons adsorbés sur C et sur C_f , avec un Pd/C maximum vers un pH de 4 pour les deux carbones. Par contre, la caractérisation par XPS des échantillons provenant des courbes d'adsorption à partir des précurseurs $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ montre que les rapports Pd/C sont faibles

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

comparés aux valeurs calculées sur base de la composition de l'échantillon (à savoir 0,012 et 0,006 respectivement) (Figure III.5). Dans ces deux cas de figure, les rapports Pd/C semblent être légèrement plus élevés sur C_r que sur C. Tous les échantillons caractérisés sont faiblement contaminés par le chlore, le sodium et l'azote, présents à cause de l'ajout de HCl, HNO₃, Na₂CO₃ ou NaOH pour fixer le pH ou de leur présence dans le précurseur de départ.

Cette contamination nous inquiétant, nous avons réalisé des expériences à partir d'acétate de Pd solubilisé à l'acide nitrique à quatre valeurs de pH différentes en ajoutant en solution du NaCl, afin de vérifier l'influence des ions Na⁺ et Cl⁻ sur l'adsorption du Pd sur le C. La quantité de NaCl introduite correspond au double d'équivalents de sodium ajouté pour fixer le pH à l'aide de Na₂CO₃. Le tableau III.3 donne les résultats de ces expériences. Il semble que le Na⁺ et le Cl⁻ ne jouent aucun rôle sur l'adsorption du Pd pour trois de ces valeurs de pH (8,8, 9,1 et 10,3), tandis qu'à un pH de 4,9, ces ions diminuent d'un facteur deux la quantité de Pd adsorbée.

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

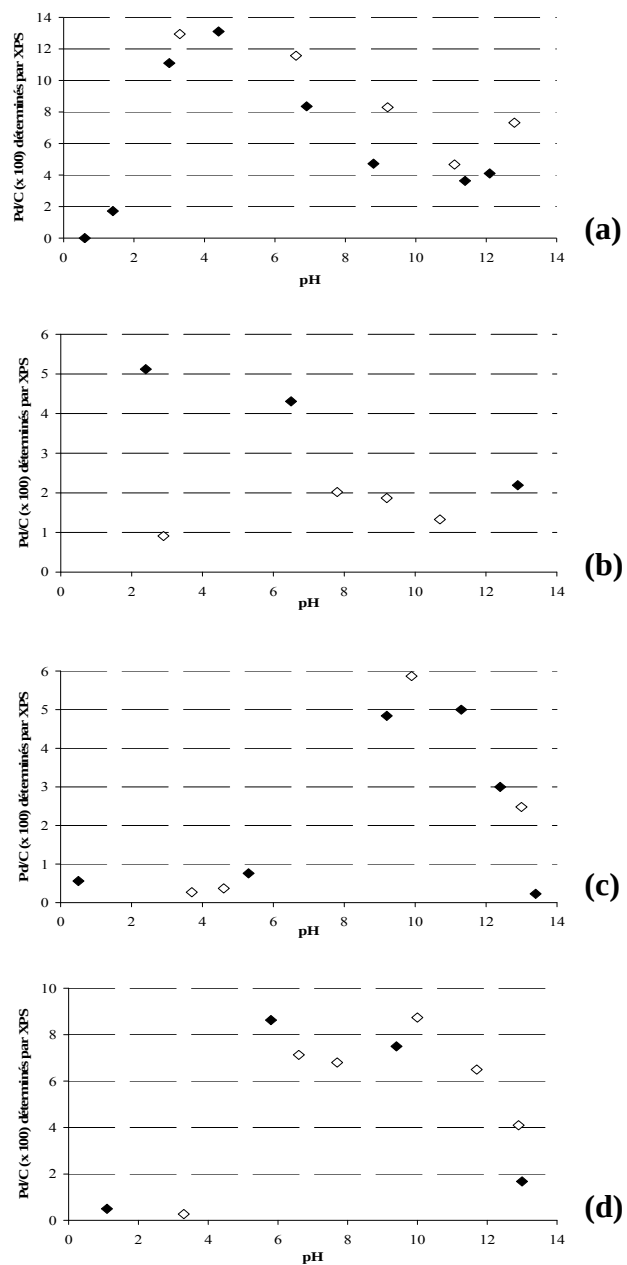


Figure III. 4 : Rapports d'intensité atomique Pd/C obtenus par XPS pour les échantillons provenant des courbes d'adsorption : (a) $Pd(OAc)_2 + HNO_3$, (b) $PdCl_2 + HNO_3$, (c) $Pd(OAc)_2 + HCl$, (d) $PdCl_2 + HCl$, $\blacklozenge$ Pd/C , $\diamond$ Pd/C_f

Partie I — Etude de l’adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

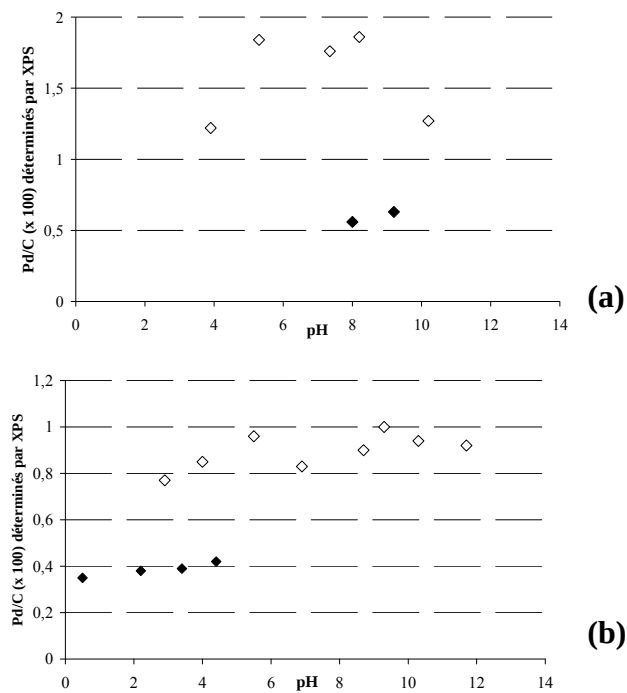


Figure III. 5 : Rapports d’intensité atomique Pd/C obtenus par XPS pour les échantillons provenant des courbes d’adsorption : (a) Pd(NH₃)₂Cl₂ avec un pourcentage massique de Pd de 9,5, (b) Pd(NH₃)₄Cl₂ avec un pourcentage massique en Pd de 5, ♦ Pd/C, ◇ Pd/C_f

Tableau III. 3 : Comparaison de la quantité de Pd adsorbée sur C (%) en présence ou non de NaCl dans les échantillons d’adsorption à partir de Pd(OAc)₂ + HNO₃

pH	Quantité de Pd adsorbé	pH	Quantité de Pd adsorbé
d’imprégnation	sur C sans NaCl (%)	d’imprégnation	sur C si NaCl (%)
4,4	100	4,9	51,1
8,8	98,5	8,5	99,8
9,1	98,5	9,6	99,4
10,3	94,6	10,7	98,8

L’échantillon adsorbé à partir d’acétate de Pd solubilisé à l’acide nitrique sur le carbone (C) à pH 4 a été analysé par SEM (Figure III.6), et les

images obtenues montrent, d'une part, des petites particules (≈ 10 nm) bien dispersées à la surface et d'autre part, la présence d'un précipité de Pd.

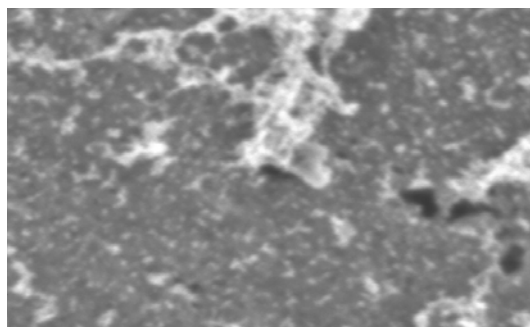


Figure III. 6 : Image SEM de l'échantillon imprégné à pH 4 sur C à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{HNO}_3$ (X 100000)

III.2.3. Mode d'adsorption des espèces de Pd sur les supports carbonés

2.3.1. Commentaire général

Afin de vérifier l'influence de la charge des espèces métalliques sur le comportement d'adsorption, nous avons déterminé les diagrammes de spéciation du Pd(II) sur toute la gamme de pH, et ce, en nous basant sur les constantes de stabilité^{4,5} des différents complexes de Pd(II), avec H_2O , OH^- , Cl^- , et NH_3 comme ligands. A notre connaissance, les constantes de stabilité pour la détermination des espèces de Pd(II) à partir de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ne sont pas publiées dans la littérature, et malheureusement la distribution des espèces de Pd(II) à partir de ce complexe n'a pu être établie.

Des essais de spectrométrie de masse en mode d'ionisation du type électrospray et de spectroscopie Raman en solution ont aussi été mis en

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

œuvre mais n'ont malheureusement pas porté leurs fruits en raison de différents problèmes techniques liés aux concentrations exigées et aux additifs utilisés pour fixer le pH (carbonate de sodium et hydroxyde de sodium).

2.3.2. Distribution des espèces de palladium en solution

Nous avons pris comme hypothèse de départ que $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ devient, en solution aqueuse, le complexe plan carré $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ en absence de chlorure et devient $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{Cl})_{4-x}]^{(x-2)+}$ en milieu chloré. Le calcul de la concentration en chlorure se fait à partir de la quantité de HCl ajouté et/ou de la quantité de Cl^- provenant du précurseur PdCl_2 . Cette partie théorique est directement reliée aux conditions expérimentales utilisées lors de l'établissement des courbes d'adsorption. Ainsi, deux concentrations en Cl^- ont été considérées, la première correspondant à l'utilisation de PdCl_2 solubilisé par l'acide nitrique, donnant une valeur fixe de pCl de 2,93, et la seconde correspondant à l'utilisation de l'acide chlorhydrique comme agent de solubilisation que ce soit pour l'acétate de Pd ou le chlorure de Pd (la contribution des ligands Cl^- devenant négligeable par rapport à la contribution des chlorures provenant de l'ajout d'acide chlorhydrique), donnant une valeur fixe de pCl de 0,92. Par conséquent, une seule variable existe dans les équations suivantes : la concentration en H^+ .

Les équations utilisées (1-3) dans le cas de complexes ne comprenant pas Cl^- et NH_3 comme ligands sont :

$$[\text{Pd}_{\text{tot}}] = [[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}] \left\{ 1 + \sum_{n=1}^4 \beta_{\text{OH}n} [\text{H}^+]^{-n} K_{\text{W}}^n \right\} \quad (1)$$

$$[[\text{Pd}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{(2-n)+}] = \beta_{\text{OH}n} [[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}] [\text{H}^+]^{-n} K_{\text{W}}^n \quad n = 0 \text{ à } 4 \quad (2)$$

avec $\beta_{OH\ n}$ comme constante globale de stabilité, correspondant à :

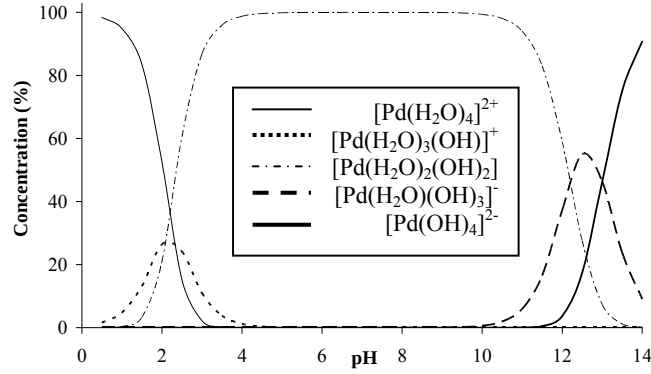
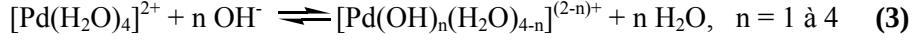


Figure III. 7 : Distribution des espèces de Pd(II) en solution avec comme ligands H_2O et OH^- (correspondant à la situation $Pd(OAc)_2 + HNO_3$)

Le diagramme de spéciation des espèces de Pd(II) obtenu, avec comme ligands H_2O et OH^- (Figure III.7), est divisé en trois zones, différenciées par la charge des espèces métalliques présentes en solution. Plus précisément, à des valeurs de pH inférieures à 2,5, les espèces chargées positivement prédominent et à des pH supérieurs à 12, ce sont des espèces anioniques qui sont majoritaires. A des valeurs de pH intermédiaires, seule l'espèce neutre $[Pd(H_2O)_2(OH)_2]$ existe en solution.

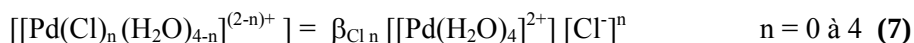
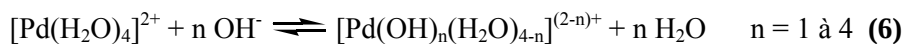
D'autres équations (4-8) ont permis la détermination de la distribution des espèces de Pd(II) avec comme ligands Cl^- , OH^- et H_2O et ce, pour deux valeurs de pCl (Figure III.8) :

$$[Pd_{tot}] = [[Pd(H_2O)_4]^{2+}] \{ 1 + \sum_{n=1}^4 (\beta_{OH\ n} [H^+]^{-n} K_W^n + \beta_{Cl\ n} [Cl^-]^n) \} \quad (4)$$

$$[[Pd(OH)_n(H_2O)_{4-n}]^{(2-n)+}] = \beta_{OH\ n} [[Pd(H_2O)_4]^{2+}] [H^+]^{-n} \quad n = 0 \text{ à } 4 \quad (5)$$

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

avec $\beta_{OH\ n}$ comme constante de stabilité globale, correspondant à :



avec $\beta_{Cl\ n}$ comme constante globale de stabilité, correspondant à :

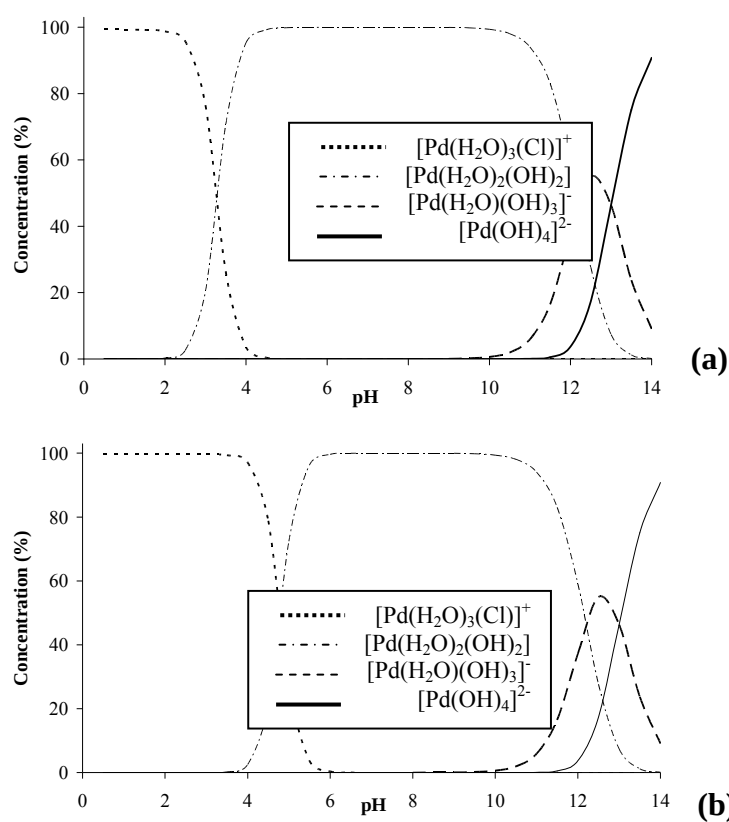
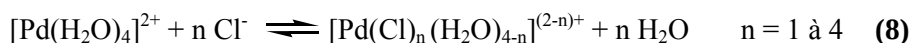


Figure III. 8 : Distribution des espèces de Pd(II) en solution avec comme ligands H_2O , OH^- et Cl^- : (a) $PdCl_2 + HNO_3$ (valeur de pCl de 2,93), (b) $Pd(OAc)_2$ ou $PdCl_2 + HCl$ (valeur de pCl de 0,92)

A nouveau, à pH acide, les espèces de Pd en solution sont positivement chargées tandis qu'à pH basique, les solutions sont constituées

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

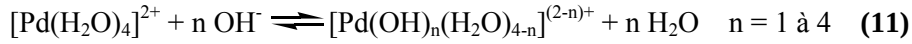
d'espèces chargées négativement. Entre ces deux extrêmes, l'espèce neutre $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ prédomine. Pour une valeur de pCl de 2,93, cette gamme d'existence de l'espèce neutre se situe entre des pH de 3,5 et 12, et est réduite à des valeurs de pH de 5 à 12 pour un pCl de 0,92.

Lors de l'utilisation de précurseurs à base de NH_3 , les équations deviennent **(9-15)** :

$$[\text{Pd}_{\text{tot}}] = [[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}] \left\{ 1 + \sum_{n=1}^4 (\beta_{\text{OH}n} [\text{H}^+]^{-n} K_{\text{W}}^n + \beta_{\text{Cl}n} [\text{Cl}^-]^n + \beta_{\text{NH}_3n} [\text{NH}_3]^n) \right\} \quad (9)$$

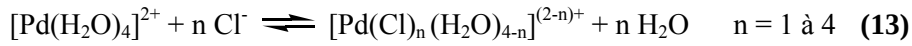
$$[[\text{Pd}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{(2-n)+}] = \beta_{\text{OH}n} [\text{Pd}^{2+}] [\text{H}^+]^{-n} K_{\text{W}}^n \quad n = 0 \text{ à } 4 \quad (10)$$

avec $\beta_{\text{OH}n}$ comme constante de stabilité globale, correspondant à



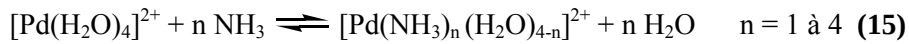
$$[[\text{Pd}(\text{Cl})_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{(2-n)+}] = \beta_{\text{Cl}n} [\text{Pd}^{2+}] [\text{Cl}^-]^n \quad n = 0 \text{ à } 4 \quad (12)$$

avec $\beta_{\text{Cl}n}$ comme constante globale de stabilité, correspondant à:



$$[[\text{Pd}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{2+}] = \beta_{\text{NH}_3n} [\text{Pd}^{2+}] [\text{NH}_3]^n \quad n = 0 \text{ à } 4 \quad (14)$$

avec β_{NH_3n} comme constante globale de stabilité, correspondant à:



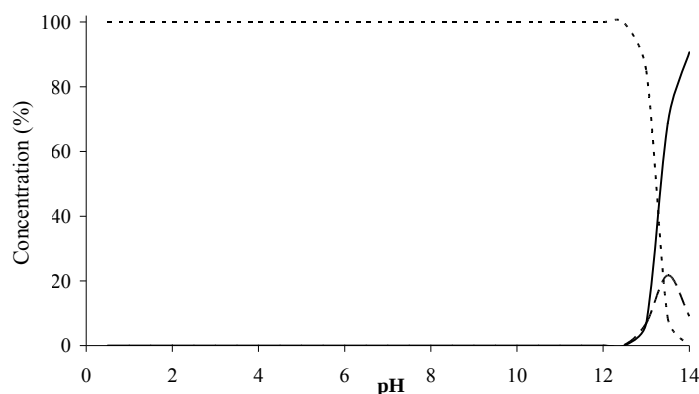


Figure III. 9 : Distribution des espèces de Pd(II) en solution avec comme ligands H_2O , OH^- et NH_3 à partir de $Pd(NH_3)_4Cl_2$ (valeur de pNH_3 de 2,33 et de pCl de 2,63)

La figure III.9 nous montre que c'est l'espèce chargée positivement $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ qui prédomine sur presque toute la gamme de pH. Ce n'est qu'à des pH supérieurs à 13 que les espèces négatives sont présentes en solution.

2.3.3. Mécanisme d'adsorption

Avant de discuter des résultats obtenus, précisons que dans la littérature, plusieurs mécanismes d'adsorption ont été décrits, lesquels peuvent coexister. A pH acide, les modes d'adsorption les plus souvent cités sont les échanges ioniques entre les espèces métalliques solubilisées et les ions présents à la surface du support carboné, et les interactions électrostatiques entre les espèces métalliques solubilisées et les groupes fonctionnels présents à la surface du carbone. A pH basique, c'est un mode d'adsorption apparenté au dépôt-précipitation qui s'effectue. La méthode de préparation dite dépôt-précipitation, décrite dans le chapitre I, consiste à déposer un hydroxyde ou carbonate métallique à la surface du support par

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

précipitation en milieu basique d'une solution de sel métallique. Ici, les espèces métalliques présentes en solution peuvent précipiter en entrant en contact avec les fonctions hydroxyles de la surface carbonée.

Afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption des espèces de Pd sur le support carboné, nous avons superposé les résultats des valeurs de PZC et de PIE du charbon et le diagramme de distribution des espèces de Pd(II) à la courbe d'adsorption correspondante en fonction du pH (Figures III.10 à III.12). Ceci permettrait de mettre en évidence un phénomène purement électrostatique.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

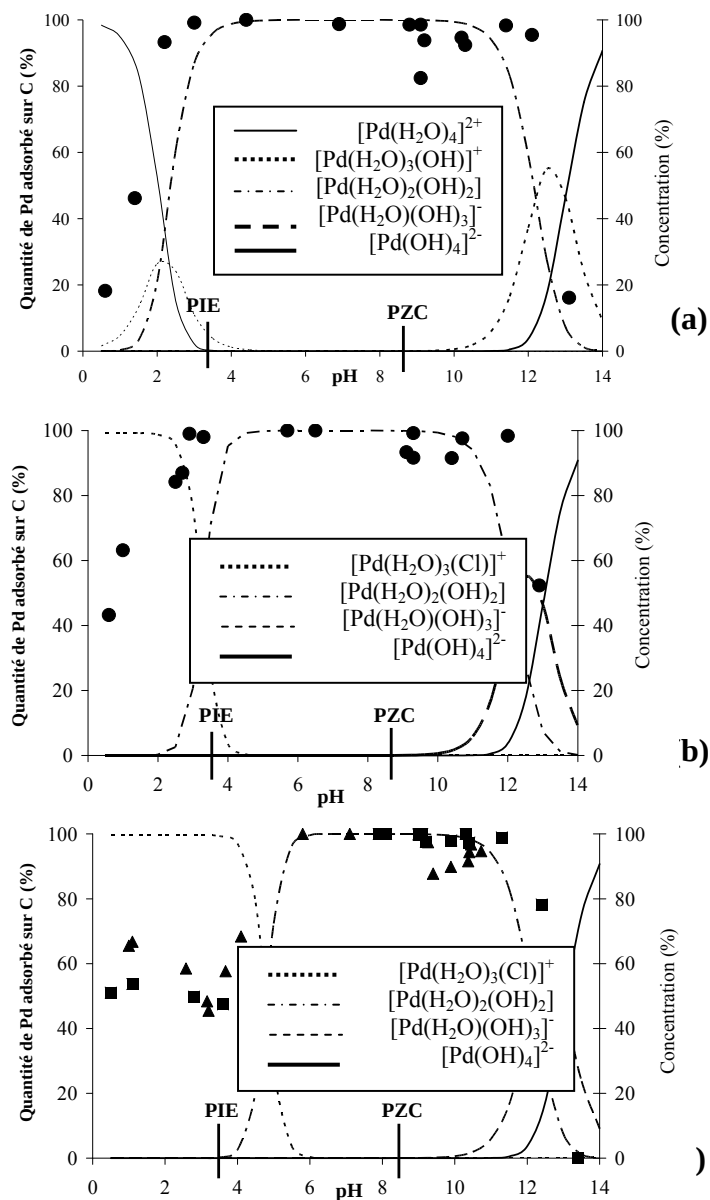


Figure III. 10 : Superposition des courbes d'adsorption sur C avec le diagramme de spéciation du Pd(II) et avec les valeurs de PZC et PIE de C : (a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{HNO}_3$, (b) $\text{PdCl}_2 + \text{HNO}_3$ ($p\text{Cl} = 2,93$), (c) $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{HCl}$ et $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$ ($p\text{Cl} = 0,92$) : ■ $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{HCl}$ et ▲ $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$

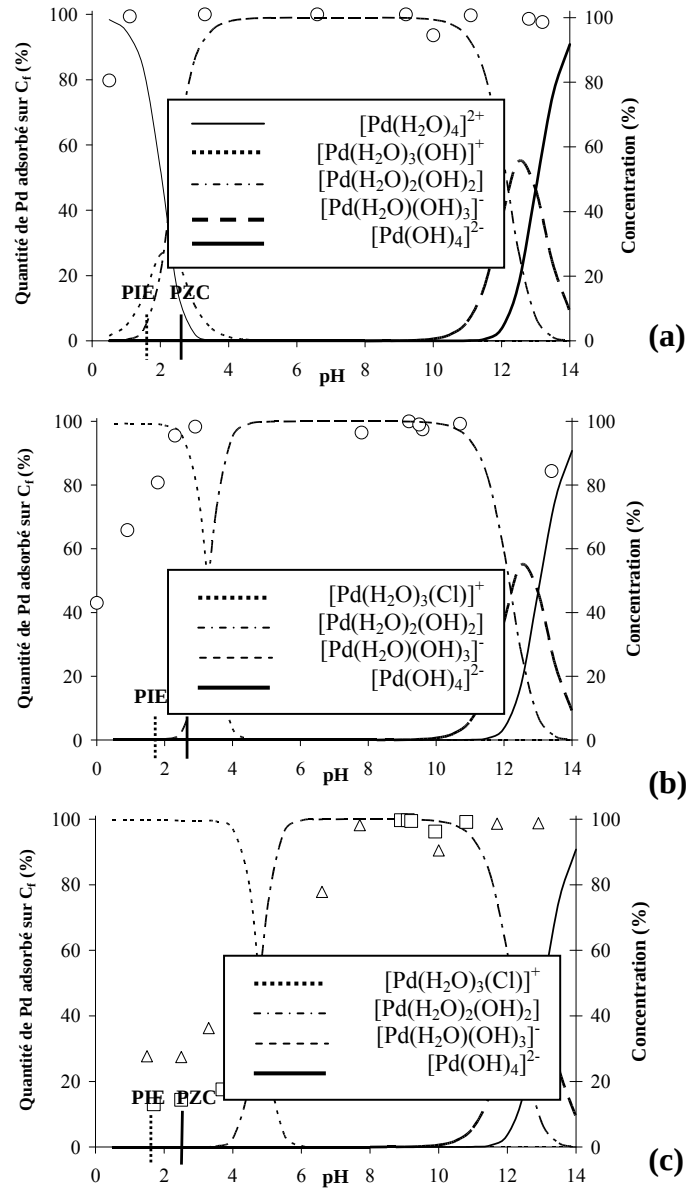


Figure III. 11 : Superposition des courbes d'adsorption sur C_f avec le diagramme de spéciation du Pd(II) et avec les valeurs de PZC et PIE de C_f : (a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{HNO}_3$, (b) $\text{PdCl}_2 + \text{HNO}_3$ ($p\text{Cl} = 2,93$), (c) $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{HCl}$ et $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$ ($p\text{Cl} = 0,92$) : $\square$ $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{HCl}$ et $\triangle$ $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Si les figures III.10 et III.11 nous montrent que la gamme d'adsorption maximale correspond à la fenêtre d'existence des espèces neutres de Pd, à savoir $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$, et que la charge de surface du carbone ne semble pas avoir d'influence, cette observation n'est pas vraie dans le cas de l'utilisation du complexe cationique de Pd : $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Figure III.12). Les figures III.10 et III.11 démontrent une discordance entre la charge des espèces métalliques et la charge de la surface du support carboné pour des valeurs de pH inférieures ou supérieures à la gamme d'adsorption maximale. Des interactions électrostatiques répulsives semblent en être à l'origine : à faible pH, les espèces de Pd(II) et la surface du support sont toutes deux chargées positivement tandis qu'à pH très basique, elles sont de charge négative. Cette tendance est très claire dans le cas du charbon non traité (C) (Figure III.10), mais l'est un peu moins pour le C_f (Figure III.11). Cependant, le fait que l'adsorption maximale se réalise lorsque les espèces métalliques sont neutres ne peut pas s'expliquer par un simple modèle électrostatique. Cela pourrait suggérer que l'adsorption du Pd en phase aqueuse implique des échanges de ligands avec les fonctions de surface du charbon, lesquelles peuvent être protonées ou déprotonées en fonction du pH. Alternativement, les espèces neutres de Pd pourraient se déposer sur le charbon *via* un phénomène de précipitation localisé. Les images SEM d'un échantillon adsorbé à partir d'acétate de Pd solubilisé à l'acide nitrique à pH 4 (Figure III.6) ont d'ailleurs révélé ce phénomène de précipitation. Le fait que l'adsorption du palladium sur le charbon fonctionnalisé (C_f) fournit, dans certains cas, des fenêtres optimales de pH plus larges que sur le charbon non traité (C) pourrait être expliqué par la quantité de fonctions oxygénées de surface qui est plus importante dans le cas de C_f . En effet, il est connu que les charbons actifs sont hydrophobes et

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

associés, comme déjà précisé, à un faible nombre de groupes fonctionnels oxygénés de surface. L'augmentation du nombre de ceux-ci, de caractère acide, rend la surface plus hydrophile et peut faciliter l'adsorption à partir de la phase aqueuse. Nous savons que le traitement oxydatif imposé au charbon a permis d'augmenter le nombre de fonctions oxygénées en surface⁶, et plus particulièrement les fonctions acides carboxyliques, donnant ainsi une explication partielle de l'extension des fenêtres d'adsorption dans le cas du charbon fonctionnalisé.

Un autre élément pouvant contribuer à l'explication de cet élargissement de fenêtre d'adsorption maximale observé dans le cas du carbone fonctionnalisé est celui de l'épaisseur de la double couche électrique existant entre la phase aqueuse contenant le sel métallique et la surface du carbone. En effet, le nombre plus important de groupes fonctionnels à la surface du carbone fonctionnalisé (C_f) pourrait induire une double couche diffuse plus épaisse laquelle limiterait les interactions électrostatiques répulsives entre espèces métalliques chargées et la surface du carbone de charge identique. Cependant, cette hypothèse n'est pas vérifiée dans les cas correspondant aux figures III.2 (c) et (d). Le pourcentage de Pd adsorbé sur le C_f est moindre que sur le C à des valeurs de pH inférieures à 8.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

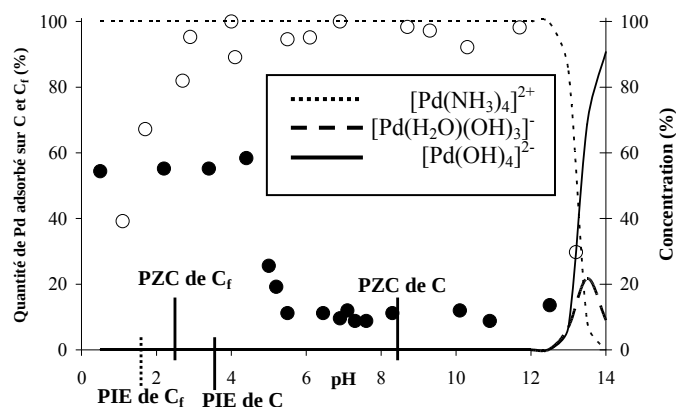


Figure III. 12 : Superposition des courbes d'adsorption sur C et C_f avec le diagramme de spéciation du Pd(II) et des valeurs de PZC et PIE de C et C_f : $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ($p\text{Cl} = 2,63$ et $p\text{NH}_3 = 2,33$) : • sur C, ○ sur C_f

Dans le cas où l'espèce cationique $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est stable pour toute valeur de pH inférieure à 13 (Figure III.12), l'adsorption maximale n'est observée que sur le charbon fonctionnalisé pour cette gamme de pH. Au vu des valeurs de PZC et de PIE obtenues pour ce support, ceci est en accord avec un modèle électrostatique. Au contraire, dans le cas du charbon non fonctionnalisé, la superposition des valeurs de PZC et de PIE au diagramme de distribution des espèces de Pd montre que ce modèle est totalement incohérent.

Ces différents résultats ne sont pas en accord avec l'interprétation électrostatique formulée par le groupe de Regalbuto⁷ pour l'adsorption de complexes de Pt sur des supports carbonés et des oxydes de type alumine et silice. Ce mécanisme électrostatique prévoit qu'en dessous de la valeur de PZC du support, les groupes oxygénés à la surface carbonée sont protonés, et que cette surface peut alors adsorber des complexes métalliques anioniques, tandis qu'à pH supérieur au PZC, les groupes fonctionnels sont déprotonés et

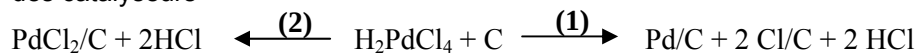
Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

les cations sont fortement adsorbés. La théorie du groupe de Regalbuto prévoit que l'adsorption maximale est réalisée entre une surface carbonée positive et un précurseur chargé négativement, ou vice-versa, alors que dans notre cas, l'adsorption maximale correspond soit à l'existence des espèces neutres de Pd quelle que soit la charge de la surface du charbon, soit à l'existence d'espèces positives quelle que soit la charge du support, tant que la quantité des fonctions oxygénés en surface est importante. Toutefois, les études EXAFS réalisées par ce groupe de recherche ont montré qu'il y avait échange de ligands Cl et O durant l'adsorption, suggérant un mécanisme d'adsorption plus sophistiqué qu'un simple modèle électrostatique.

Le groupe de Radovic⁸ a conclu, lui aussi, que la dispersion maximale d'un catalyseur est favorisée quand la surface carbonée entière est chimiquement accessible, c'est-à-dire quand il y a attraction électrostatique entre la surface chargée positivement (en dessous de la valeur de PIE) et des précurseurs anioniques ou entre la surface chargée négativement (au-dessus de la valeur de PIE) et des précurseurs cationiques. Dans notre cas, cette observation n'est vraie que pour l'adsorption du précurseur $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ sur le charbon fonctionnalisé.

Simonov⁹ a étudié la nature des interactions entre le H_2PdCl_4 et la surface d'un matériau carboné de type graphitique. Il en a déduit que le mécanisme d'adsorption procède en deux étapes compétitives: (1) un processus de réduction localisé à la surface externe du carbone, donnant des particules métalliques de Pd de 6 à 100 nm, et (2) un processus de formation de π -complexes de PdCl_2 avec des fragments $>\text{C}=\text{C}<$ sur la surface totale du carbone :

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs



Au vu de nos résultats de caractérisation par XPS (détaillées plus loin) des échantillons d'adsorption de l'acétate de Pd et du chlorure de Pd solubilisés par l'acide chlorhydrique, cette interprétation semble être plausible car la surface carbonée présente tant du Pd(0) que du Pd(II), et une certaine quantité de chlorure.

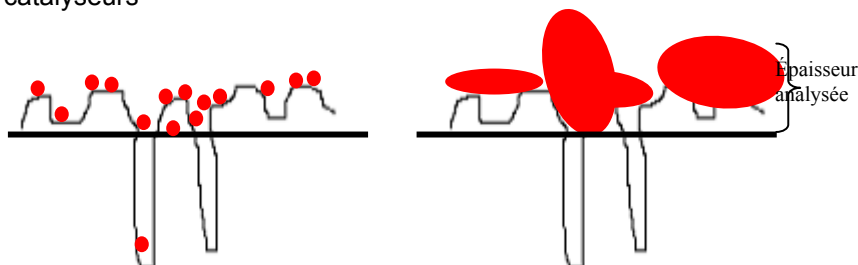
Les expériences réalisées afin de mieux comprendre l'influence des ions Na^+ et Cl^- en solution sur l'adsorption du Pd sur le C démontrent, à nouveau, que la gamme d'adsorption maximale correspond exactement à l'existence des espèces neutres de Pd. En effet, en tenant compte de la concentration des ions chlorures en solution, les trois valeurs de pH (à savoir 8,5, 9,6 et 10,7) pour lesquelles l'adsorption était maximale sont dans la gamme correspondant à l'espèce neutre, tandis que la valeur de 4,9 pour laquelle l'adsorption n'était pas totale, donne une valeur de pCl de 0,6, laquelle donne lieu à une espèce de Pd chargée positivement. Regalbuto¹⁰ avait souligné qu'une haute force ionique pouvait avoir un effet négatif sur la quantité de métal adsorbée, mais cet effet n'est pas observé ici. Par opposition, le groupe de Moreno-Castilla¹¹, étudiant l'influence de NaCl sur l'adsorption en phase aqueuse d'ions Cr(III) et Cr(IV) sur du charbon actif, avait observé un effet bénéfique de la concentration de cet électrolyte sur la quantité de métal adsorbée. L'étude de Radovic¹² réalisée dans le but de vérifier l'influence de la force ionique sur l'adsorption d'ions métalliques (chrome et nickel) sur du charbon actif a montré que l'augmentation de la force ionique réduit les interactions électrostatiques, qu'elles soient répulsives ou attractives, à cause de l'effet de diffusion de l'électrolyte. Plus précisément, cela signifie que lorsque les interactions électrostatiques entre

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

la surface et l'ion adsorbant sont répulsives, une augmentation de la force ionique augmentera l'adsorption. Inversement, quand les interactions sont attractives, une augmentation de la force ionique diminuera l'adsorption. Dans notre cas, les espèces déterminées de Pd en solution étant neutres, nous ne pouvons pas nous baser sur ces études antérieures pour interpréter nos résultats.

Afin de discuter au mieux des résultats de spectroscopie des photoélectrons, précisons d'abord quel type d'informations cette méthode physique d'analyse peut nous fournir. Celle-ci donne accès, d'une part, à la composition chimique de la surface du matériau analysé (nature des éléments présents ainsi que leur degré d'oxydation), et ce, sur une profondeur maximale de 10 nanomètres, et d'autre part, à la quantité des éléments présents en surface via les rapports d'intensité atomique calculés par intégration des pics. Cette mesure de surface n'est donc pas un critère de dispersion mais donne des indices quant à l'homogénéité de la répartition des particules métalliques à la surface externe et interne du carbone en reflétant l'enrichissement ou non d'un élément chimique à la surface carbonée externe. Pour être plus précis, si un rapport d'intensité atomique M/C est élevé, plusieurs interprétations sont possibles : soit le métal (M) est réparti sous forme de petites particules (< 10 nm) principalement à la surface externe du carbone, soit le métal se trouve sous forme de plus grosses particules (voire d'amas) réparties de manière assez homogène. Le schéma suivant représentant une partie d'un grain de carbone sur lequel on a déposé du métal (en rouge) illustre ces deux interprétations.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs



Les résultats de caractérisation par XPS nous ont montré que les rapports d'intensité atomique Pd/C sont très élevés pour les échantillons appartenant à la gamme d'adsorption maximale. Comme schématisé ci-dessus, cette observation pourrait être un indice soit de la présence de petites particules de Pd bien réparties à la surface carbonée, soit de la présence de particule de tailles plus importantes majoritairement et homogènement présentes à la surface externe. Le fait que les rapports d'intensité atomique Pd/C déterminés par XPS soient plus élevés, dans la plupart des cas, pour le carbone fonctionnalisé (C_f) que pour le carbone non traité (C) en partant du même précurseur métallique pourrait s'expliquer soit par la taille moyenne des pores, soit par la quantité de ceux-ci. En effet, comme mentionné dans le chapitre II, tant la taille moyenne des micropores du C_f que leur nombre est inférieur à ceux du C et pourrait donc amener le métal à se localiser préférentiellement à la surface externe du carbone fonctionnalisé. La surface externe serait alors enrichie par le métal et les rapports Pd/C déterminés par XPS deviendraient plus importants.

III.3. Cas du Pt

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

La plupart des résultats figurant dans cette section proviennent du mémoire de Licence de Nathalie Meyer,¹³ qui fut le fruit d'une collaboration active.

III.3.1. Courbes d'adsorption

Quatre précurseurs de Pt ont été utilisés dans ce travail, se différenciant d'une part par le nombre d'oxydation du métal et d'autre part, par leur charge. Deux précurseurs sont anioniques (Na_2PtCl_4 et H_2PtCl_6), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ est cationique et $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ est neutre. Le tableau III.4 reprend les différentes combinaisons réalisées pour les courbes d'adsorption du Pt. Des hypothèses ont été émises pour chaque précurseur quant à la nature du complexe solubilisé : le tétrachloroplatinate (II) se solubiliserait en solution aqueuse sous la forme d'un complexe plan carré $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, l'hexachloroplatinate (IV) se solubiliserait sous la forme d'un octaèdre $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ et les deux précurseurs azotés seraient en solution aqueuse sous la forme des complexes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ou $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Les courbes d'adsorption obtenues sont présentées aux figures III.13 à III.16.

Tableau III. 4 : Courbes d'adsorption à base de Pt uniquement

Précurseur métallique	Carbone utilisé	% massique ^(a)	Figure
Na_2PtCl_4	C	15	III.13(a)
Na_2PtCl_4	C et C _f	5	III.13(b)
H_2PtCl_6	C	12	III.14(a)
H_2PtCl_6	C et C _f	5	III.14(b)
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	C et C _f	5	III.15
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$	C et C _f	5	III.16

(a) pourcentage massique en platine qui serait obtenu après activation dans le cas d'une adsorption maximale

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Suite à notre hypothèse quant à la quantité maximale de platine pouvant être adsorbée sur le carbone, une première courbe a été établie en partant d'une quantité de Na_2PtCl_4 correspondant à un pourcentage massique de Pt de 15% (après activation si adsorption maximale). Un maximum d'adsorption situé à environ 70 % de la quantité de Pt introduite est obtenu dans la zone de pH comprise entre 1 et 6, tandis que l'adsorption devient nulle à pH basique (Figure III.13(a)). En engageant des quantités correspondant à 5 % en masse de métal (Figure III.13(b)), un maximum d'adsorption de 100 % est observé dans la zone de pH comprise entre 2 et 7 dans le cas de l'adsorption du platine sur le carbone non fonctionnalisé (C). Par contre, dans le cas de l'utilisation de carbone fonctionnalisé (C_f), la quantité adsorbée est moindre (54 %). A nouveau, à pH basique, le complexe anionique n'est pas adsorbé pas, que ce soit sur l'un ou l'autre support.

Dans le cas d'échantillons préparés à partir de H_2PtCl_6 avec une quantité maximale adsorbée correspondant à 12 % en masse de Pt, aucune zone d'adsorption préférentielle n'apparaît clairement (Figure III.14(a)). Le pourcentage maximum de Pt déposé sur le carbone (C) est de 70 %. Par contre, l'adsorption de ce même précurseur sur le carbone est maximale dans une zone de pH comprise entre 2 et 7 pour des échantillons où la quantité de métal engagée correspond à un pourcentage massique en Pt de 5 % (Figure III.14(b)). Ce maximum d'adsorption diminue fortement (< 50 %) en utilisant du carbone fonctionnalisé comme support et la fenêtre d'adsorption optimale est fortement réduite. Un pH basique ne permet pas d'adsorption de ce précurseur de Pt quel que soit le carbone utilisé (C ou C_f).

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

Seule une étude à partir d'une quantité de précurseur correspondant à 5 % en masse de Pt a été réalisée dans le cas de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Figure III.15). Dans une gamme de pH allant de 7 à 12, on remarque que l'adsorption de ce précurseur sur du carbone fonctionnalisé (C_f) est maximale. La même fenêtre de pH permet une adsorption sur le carbone non fonctionnalisé, mais en quantité nettement inférieure (< 30 %). Ici, c'est à pH acide que l'adsorption est annulée.

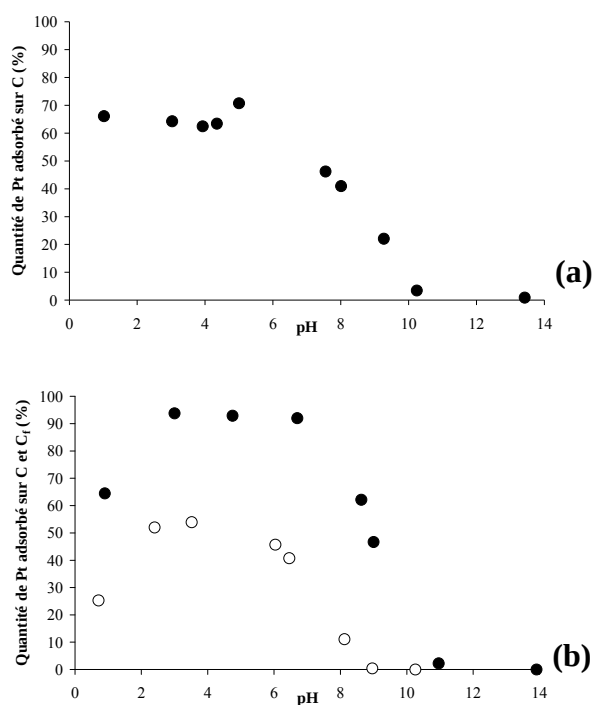


Figure III. 13 : Courbes d'adsorption en solution aqueuse pour Na_2PtCl_6 , avec : (a) un pourcentage massique en Pt de 15, (b) un pourcentage massique en Pt de 5, ● quantité de Pt adsorbé sur C, ○ quantité de Pt adsorbé sur C_f

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Dans le cas du précurseur $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, un maximum d'adsorption de 80 à 90 % est observé pour des pH allant de 3 à 10 pour le carbone fonctionnalisé, tandis que l'utilisation du carbone SX PLUS non traité ne permet l'adsorption que de maximum 60 % du Pt à des pH entre 3 et 6 (Figure III.16).

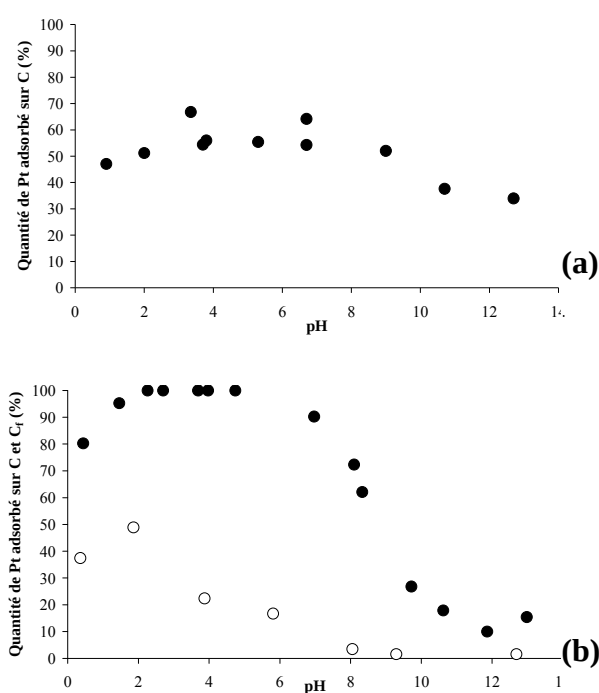


Figure III. 14 : Courbes d'adsorption en solution aqueuse pour H_2PtCl_6 , avec : (a) un pourcentage massique en Pt de 12, (b) un pourcentage massique en Pt de 5, ● quantité de Pt adsorbé sur C, ○ quantité de Pt adsorbé sur C_f

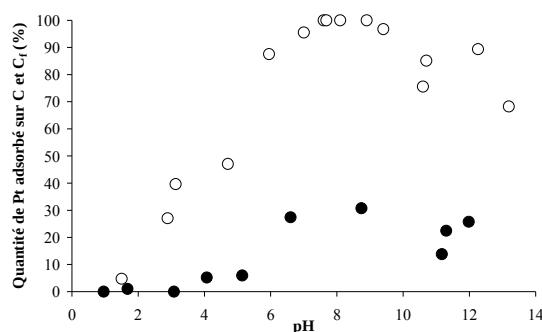


Figure III. 15 : Courbes d'adsorption en solution aqueuse pour $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ avec un pourcentage massique en Pt de 5 : ● quantité de Pt adsorbé sur C, ○ quantité de Pt adsorbé sur C_f

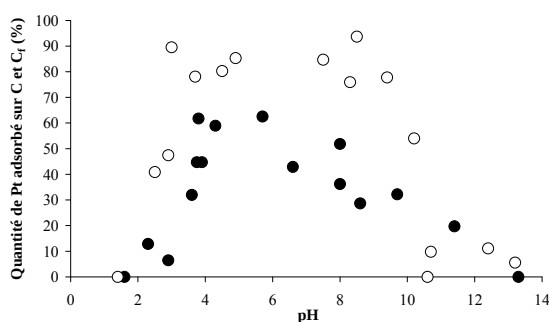


Figure III. 16 : Courbes d'adsorption en solution aqueuse pour $Pt(NH_3)_2Cl_4$ avec un pourcentage massique en Pt de 5 : ● quantité de Pt adsorbé sur C, ○ quantité de Pt adsorbé sur C_f

III.3.2. Caractérisation des échantillons adsorbés

Dans le but de comparer l'enrichissement en surface du platine sur le carbone à différentes valeurs de pH, des analyses XPS ont été réalisées sur certains échantillons provenant des différentes courbes d'adsorption. Les échantillons sélectionnés pour ces analyses correspondent chaque fois à des optima d'adsorption. Les résultats sont présentés dans le tableau III.5. Dans le cas du précurseur Na_2PtCl_4 adsorbé sur le C, les rapports d'intensité

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

atomique Pt/C expérimentaux sont relativement proches les uns des autres mais augmentent néanmoins légèrement lorsque le pH augmente lors de l'adsorption. Ils sont également proches de la valeur théorique de 0,0032, calculée sur base de la composition d'un échantillon hypothétique Pt(5wt.%)/C après activation. La même tendance s'observe dans le cas des précurseurs H_2PtCl_6 et $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$. Par contre, les rapports d'intensité atomique Pt/C obtenus dans le cas du précurseur $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ sont plus élevés que pour les précurseurs anioniques et donc supérieurs à la valeur théorique de 0,0032, mais sans corrélation avec le pH d'imprégnation.

Tableau III. 5 : Rapports d'intensité atomique Pt/C déterminés par XPS pour les échantillons provenant de l'établissement des courbes d'adsorption pour les différents précurseurs de platine

Précurseur	pH imprégnation	% Pt adsorbé sur le C	Pt/C ($\times 100$)
Na_2PtCl_4 Pt(5wt.%)/C	3,0	100	0,27
	4,8	100	0,30
	6,7	100	0,33
H_2PtCl_6 Pt(5wt.%)/C	2,7	100	0,25
	3,7	100	0,27
	4,0	100	0,30
	7,0	90	0,57
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ Pt(5wt.%)/C _f	7,6	100	0,60
	8,1	100	0,64
	8,9	100	0,60
	9,4	97	0,54
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ Pt(5wt.%)/C _f	4,9	86	0,19
	7,5	85	0,26
	8,5	94	0,26
	9,4	78	0,27

A nouveau, des quantités parfois importantes de Cl, Na et N sont présentes à la surface des échantillons mais aucune corrélation entre leurs concentrations de surface et le pH n'a été observée. Quant au platine, il est présent majoritairement sous sa forme oxydée Pt(II), même lorsqu'il est adsorbé à partir d'un précurseur de Pt(IV).

III.3.3. Mode d'adsorption des espèces de Pt sur les supports carbonés

3.3.1. Commentaire général

Afin de vérifier si l'origine des interactions intervenant lors de l'étape d'adsorption du métal sur le support carboné est électrostatique, nous avons tenté de déterminer, à partir des constantes de stabilité des différentes espèces possibles, comme pour le palladium, la distribution des espèces de Pt présentes en solution en fonction du pH. Seules les constantes de stabilité des espèces de platine (II) en solution en présence d'ions chlorure et d'ions hydroxydes ont été trouvées dans la littérature^{4,14-16}. La détermination de la nature des espèces de Pt en solution en fonction du pH a donc été réalisée uniquement pour le précurseur Na_2PtCl_4 .

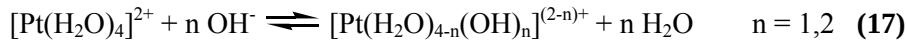
3.3.2. Distribution des espèces de platine en solution

La concentration en chlorure dépend uniquement de la quantité de précurseur de départ. Pour les échantillons Pt(15wt%)/C et Pt(5wt%)/C, le pCl vaut donc respectivement 2,36 et 2,89. Les équations utilisées (16-19) pour l'établissement des courbes de distribution des espèces de Pt(II) en solution en fonction du pH sont :

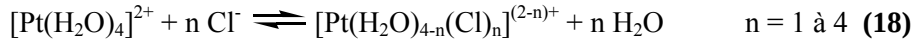
Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

$$[\text{Pt}_{\text{tot}}] = [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^2 \beta_{\text{OHn}} [\text{OH}]^n + \sum_{n=1}^4 \beta_{\text{Cln}} [\text{Cl}]^n + \sum_{n=1}^4 \beta_{\text{Cl4}} \frac{[\text{Cl}^-]^{(4-n)}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n} \right\} \quad (16)$$

où β_{OHn} est la constante de stabilité globale de l'équilibre suivant:



et β_{Cln} est la constante de stabilité globale de l'équilibre suivant:



et $\beta_{(\text{Cl-OH})n}$ est la constante de stabilité globale de l'équilibre suivant:



Au vu des nombreuses valeurs différentes de constantes trouvées dans la littérature, divers graphiques montrant la distribution des espèces de Pt en fonction du pH ont été réalisés : les courbes de spéciation du Pt(II) avec OH^- , Cl^- et H_2O comme ligands sont donc présentées aux figures III.17 à III.20, en tenant compte de différentes valeurs de constantes, comme précisé dans le tableau III.6.

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

Tableau III. 6 : Constantes de stabilité des espèces de Pt(II) en solution aqueuse à 25°C utilisées pour l'établissement des diagrammes de spéciation. Les sources de ces données sont citées dans les figures correspondantes.

β_{0001}	β_{0002}	β_{001}	β_{012}	β_{023}	β_{134}	β_{130001}	β_{130002}	β_{130003}
$8,110^{-4}$	$6,510^{-3}$	$2,110^{-1}$	$1,410^{-1}$	$1,410^{-2}$	$4,610^{-3}$	/	/	/
/	$6,510^{-3}$	$2,110^{-1}$	$1,410^{-1}$	$1,410^{-2}$	$4,610^{-3}$	/	/	/
$8,110^{-4}$	$6,510^{-3}$	$5,410^{-1}$	$5,10^{-1}$	$1,110^{-1}$	$6,10^{-4}$	/	/	/
$8,110^{-4}$	$6,510^{-3}$	$2,110^{-1}$	$1,410^{-1}$	$1,410^{-2}$	$4,610^{-3}$	$2,10^{-3}$	$6,610^{-3}$	$2,10^{-3}$

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

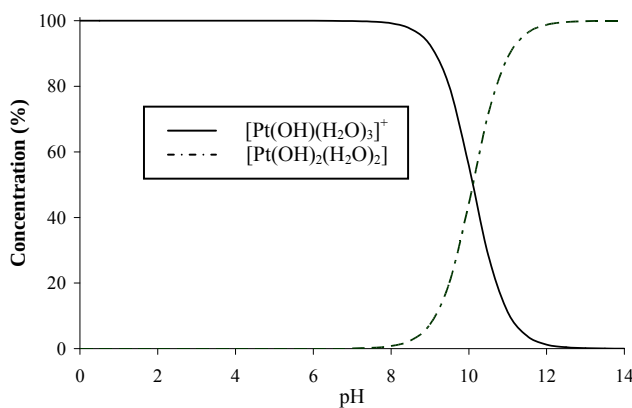


Figure III. 17 : Distribution des espèces de Pt(II) en fonction du pH déterminé à partir des constantes de stabilité provenant de ^{4,14}

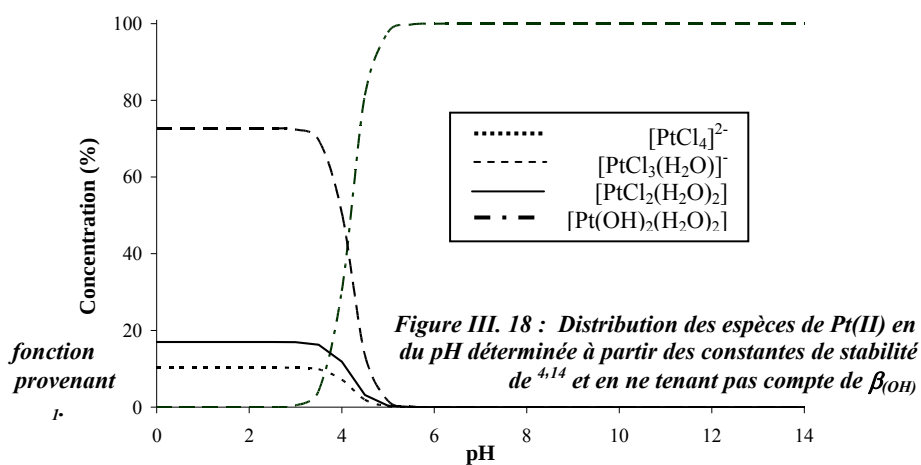


Figure III. 18 : Distribution des espèces de Pt(II) en du pH déterminée à partir des constantes de stabilité de ^{4,14} et en ne tenant pas compte de $\beta_{(OH)}$

L'utilisation des constantes de stabilité déterminées par les groupes de Azaroual ($\beta_{(OH)1}$ et $\beta_{(Cl)n}$)¹⁴ et Wood ($B_{(OH)2}$)⁴ nous informe que, dans le cas du précurseur Na₂PtCl₄, l'espèce chargée positivement [Pt(OH)(H₂O)₃]⁺ prédomine dans la zone de pH allant de 0 à 10, tandis qu'à pH plus élevé,

c'est l'espèce neutre $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ qui est majoritaire (Figure III.17). Cette même évolution est observée lorsque nous utilisons les constantes de stabilité $\beta_{(\text{Cl})n}$ déterminées par le groupe de Elding¹⁵ (ces valeurs ont été corrigées pour une force ionique nulle) (Figure III.19).

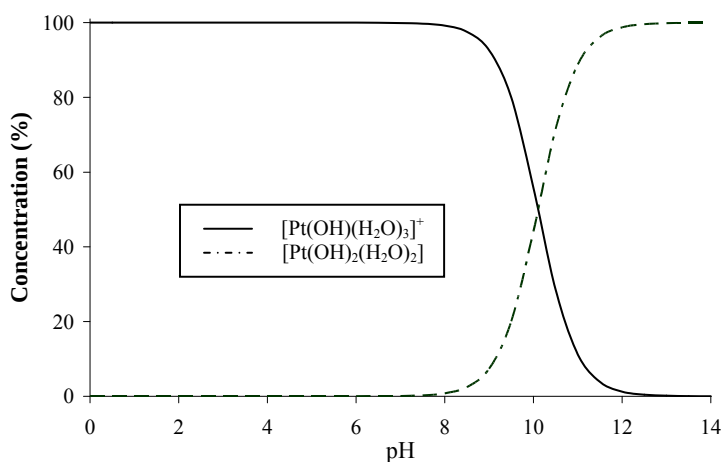


Figure III. 19 : Distribution des espèces de Pt(II) en fonction du pH déterminée à partir des constantes de stabilité provenant de ^{14,15,17}.

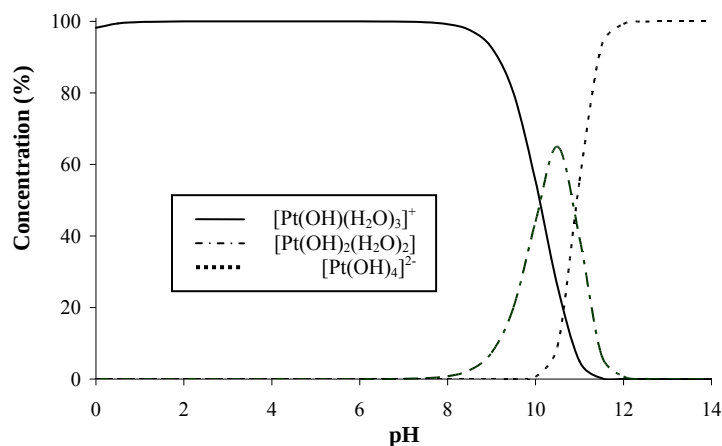


Figure III. 20 : Distribution des espèces de Pt(II) en fonction du pH déterminée à partir des constantes de stabilité provenant de ^{4,14,16}.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Selon Wood⁴, l'espèce neutre $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ étant l'espèce prédominante parmi les complexes contenant des ligands hydroxydes, la constante $\beta_{(\text{OH})1}$ peut être négligée. Une courbe de distribution des espèces de Pt a donc aussi été réalisée sans tenir compte de cette constante (Figure III.18). Celle-ci suggère qu'à de faibles valeurs de pH (< 4), les espèces présentes en solution sont $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$, cette dernière étant largement majoritaire. A partir de pH 4, l'espèce prédominante est $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Un quatrième essai de spéciation du Pt(II) a aussi été réalisé en tenant compte des constantes d'équilibre relatives à la substitution des ligands hydroxydes par des ligands chlorures.¹⁶ Ceci conduit à la prédominance de l'espèce cationique $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ pour des valeurs de pH allant de 0 à 10, tandis qu'à des valeurs de pH supérieures, l'espèce majoritaire devient $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ (Figure III.20). De pH 8 à 12, l'espèce neutre $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ est présente.

3.3.3 Mécanisme d'adsorption

Rappelons d'abord que plusieurs mécanismes d'adsorption sont relatés au sein de la littérature : les échanges ioniques entre espèces métalliques solubilisées et ions présents à la surface du support carboné, les interactions électrostatiques entre espèces métalliques solubilisées et groupes fonctionnels présents à la surface du carbone, et le dépôt-précipitation.

L'interprétation des résultats des courbes d'adsorption se fera uniquement sur celles réalisées en engageant des quantités de précurseurs

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

qui correspondent à un pourcentage massique en Pt de 5, c'est-à-dire les figures III.13(b), III.14(b), III.15 et III.16. Pour rappel, les deux précurseurs anioniques donnent un maximum d'adsorption de 100 % du platine sur le carbone non modifié (C) dans la zone de pH comprise entre 2 et 7. La quantité de Pt adsorbée est moindre lorsque du carbone fonctionnalisé C_f est utilisé, dans les deux cas. En revanche, pour les précurseurs $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ et $Pt(NH_3)_2Cl_4$, la tendance est inversée : on atteint un maximum d'adsorption sur le carbone fonctionnalisé à pH basique et une moins grande quantité de Pt est adsorbée lorsque du carbone non traité (C) est utilisé.

Dans le but de vérifier s'il existe une interaction électrostatique entre les précurseurs de platine et le support carboné, les courbes d'adsorption doivent tout d'abord être confrontées à la distribution d'espèces de Pt en solution et à la charge de surface du carbone. La comparaison impliquant les courbes de spéciation ne peut être réalisée malheureusement que pour le précurseur anionique Na_2PtCl_4 par manque de données concernant le Pt(IV) et les complexes aminés. Plusieurs courbes différentes de distribution d'espèces en fonction du pH ont été réalisées pour ce précurseur à cause de données divergentes dans la littérature. Toutefois, bien qu'il soit difficile de faire un choix fiable de valeurs de constantes de stabilité lesquelles ont inévitablement été déterminées sans tenir compte de la présence du support en solution, la discussion est menée ici avec les résultats les plus complets obtenus en tenant compte de toutes les constantes d'équilibre, c'est-à-dire celles relatives à la substitution des ligands hydroxyles par des ligands chlorures (Figure III.20).

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

La zone d'adsorption optimale du Pt sur le carbone C pour Na_2PtCl_4 se situe donc dans une zone de pH comprise entre 2 et 7 (Figure III.13(b)). Le PZC du carbone C étant de 8,5, la surface du support est donc chargée positivement en dessous de $\text{pH} = 8,5$ et négativement au-dessus. La courbe de distribution des espèces de Pt nous montre que, à pH inférieur à 8,5, seule l'espèce chargée positivement $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ est présente. A un pH supérieur à 8,5, deux espèces se succèdent : l'espèce neutre $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ entre pH 8 et 12 et l'espèce chargée négativement $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ au-delà de pH 10. Le fait que l'adsorption de Pt sur le carbone C soit de 0 % à pH supérieur à 10 pourrait s'expliquer par la présence de l'espèce chargée négativement dans cette zone, puisque la surface de carbone est également chargée négativement, menant à une répulsion électrostatique entre le support et l'espèce de Pt. Par contre, à un pH inférieur à 8,5, l'espèce de Pt chargée positivement est supposée présente en solution et la surface du carbone est également chargée positivement : on s'attend donc à nouveau à une répulsion électrostatique et à aucune adsorption du Pt sur le carbone C. Or, c'est l'effet inverse : l'adsorption est maximale dans cette zone. Cette courbe de distribution des espèces de Pt(II) en solution ne permet donc pas d'expliquer la zone d'adsorption maximale. Dans le cas du carbone fonctionnalisé, la quantité de Pt adsorbé est moindre en valeur absolue (~ 50 %) alors que dans la zone d'adsorption optimale, la surface est ici chargée négativement pour une espèce en solution cationique.

En raison de l'absence des données suffisantes pour réaliser les courbes de spéciation pour chaque précurseur de Pt employé dans ce travail, une comparaison a été réalisée au premier niveau, en ne considérant que les valeurs de PZC des supports carbonés pour les confronter aux courbes

d'adsorption. La figure III.21 reprend la courbe d'adsorption de H_2PtCl_6 sur C ou C_f , en y ajoutant les valeurs de PZC et PIE des supports. Prenons par exemple le cas du carbone non traité C dont le PZC est de 8,5 : en dessous de ce pH, le carbone est chargé positivement et c'est dans cette zone que l'adsorption du Pt est maximale. Autrement dit, lorsque le support est chargé positivement et le précurseur de départ est chargé négativement, le Pt est adsorbé. En revanche, au-dessus du PZC, le carbone est chargé négativement et une très petite quantité de Pt est adsorbée sur le support. La même observation peut être faite pour le carbone fonctionnalisé C_f dont le PZC est de 2,3. A nouveau, l'adsorption du Pt est maximale lorsque l'on se trouve à un pH inférieur au PZC et diminue fortement lorsque l'on passe à une valeur de pH supérieure au PZC. Dans le cas de Na_2PtCl_4 , exactement le même effet est observé, tandis que c'est la tendance inverse pour $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ et $Pt(NH_3)_2Cl_4$.

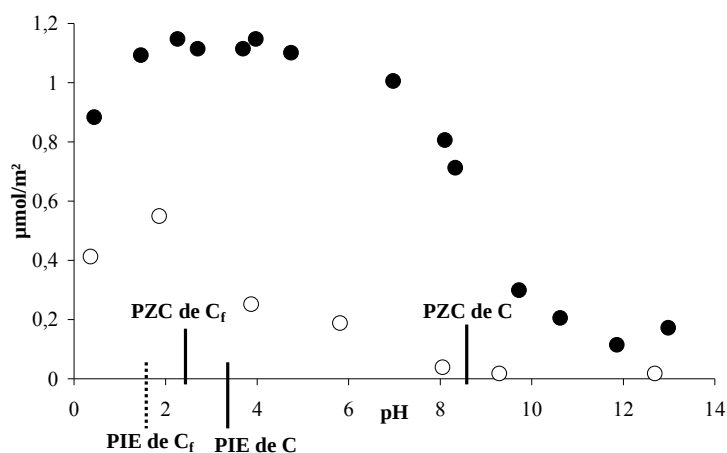


Figure III. 21 : Quantité de platine adsorbée ($\mu mol/m^2$) sur C et C_f à partir de H_2PtCl_6 en fonction du pH, et PZC et PIE des supports

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Ces résultats sont en accord avec l'interprétation donnée par le groupe de Regalbuto qui utilise un modèle purement électrostatique pour expliquer l'adsorption du Pt sur des supports carbonés.⁷ Cette interprétation simpliste part du postulat que la charge du complexe de Pt reste la même sur toute la gamme de pH (0→14). Le mécanisme d'adsorption électrostatique de Regalbuto implique que, en dessous du point de charge nulle, les groupes oxygénés couvrant la surface sont protonés, ce qui permet à la surface d'adsorber les complexes métalliques anioniques tels que l'hexachloroplatinate (IV), alors que, au-dessus du PZC, les groupes oxygénés deviennent chargés négativement et des cations tels que le tétraammineplatine (II) peuvent être fortement adsorbés. Le groupe de Regalbuto a également observé que des supports carbonés qui diffèrent dans leurs valeurs de PZC diffèrent également dans leur capacité d'adsorption de complexes métalliques. Il a été observé que, à un pH donné, le carbone possédant le plus haut PZC adsorbe le plus de H_2PtCl_6 , et le carbone possédant le plus petit PZC adsorbe le moins de H_2PtCl_6 . Inversement, le carbone avec le plus petit PZC adsorbe le plus de complexe $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, alors que le carbone avec le plus haut PZC adsorbe une quantité moindre de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Figure III.22). De plus, la quantité de Pt qui est adsorbée diminue à pH extrêmement acide dans le cas du précurseur anionique et à pH extrêmement basique, dans le cas du précurseur cationique. Le groupe de Regalbuto a attribué ce phénomène à l'effet d'une force ionique élevée à pH très acide ou très basique, qui inhibe l'adsorption de toute espèce à la surface du support. Les résultats de Regalbuto révèlent donc qu'il existe un pH optimal pour chaque type de complexe, anionique et cationique, pour un carbone de PZC donné, auquel la quantité de Pt adsorbée est la plus grande et où l'interaction métal-support est la plus grande. Soulignons cependant

que des études EXAFS ont été réalisées dans le cas du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, également par le groupe de Regalbuto⁷, lesquelles ont démontré un échange entre les ligands Cl du complexe et O de la surface durant l'adsorption, ce qui voudrait donc dire que le mécanisme d'adsorption est un peu plus complexe qu'un simple modèle électrostatique.

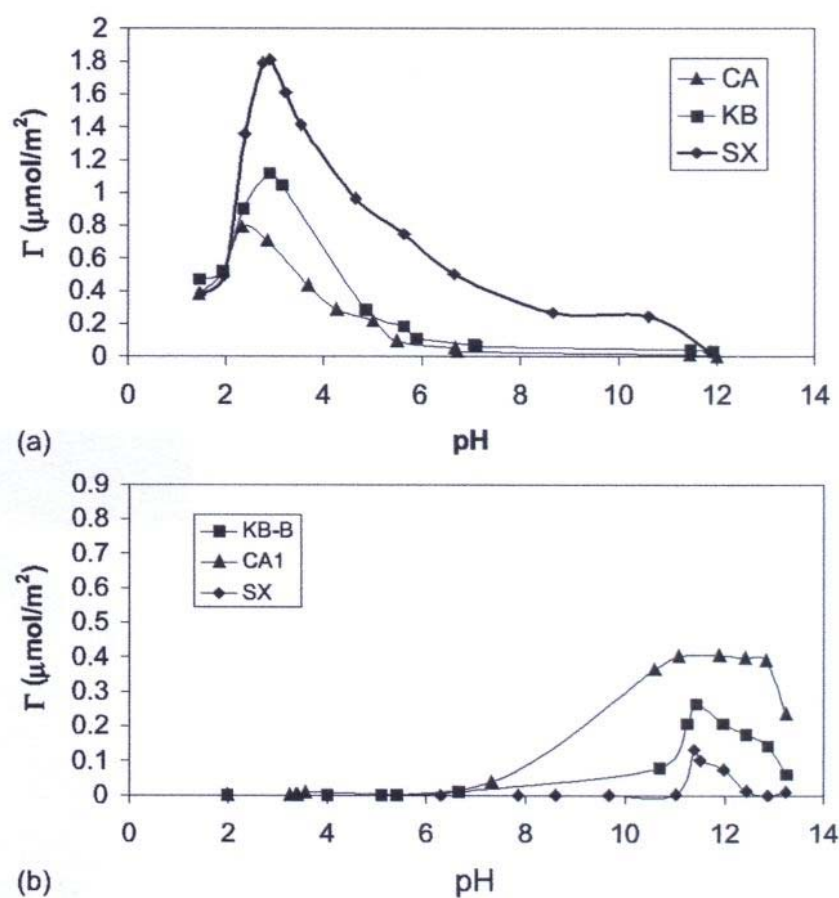


Figure III. 22 : Quantité de Pt ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) qui est adsorbée en fonction du pH sur du charbon actif SX ($\text{PZC} = 8,1$), KB ($\text{PZC} = 5,0$) et CA ($\text{PZC} = 2,5$) pour les précurseurs : (a) H_2PtCl_6 ; (b) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ selon Regalbuto et al.⁷

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Dans notre cas, si nous partons du modèle électrostatique simple proposé par le groupe de Regalbuto, le fait que le carbone possédant le plus petit PZC adsorbe le moins de H_2PtCl_6 se justifierait donc par le fait que, non seulement la surface du carbone C_f est chargée négativement sur une grande gamme de pH, mais aussi parce que, à pH très acide, la force ionique a un effet délétère sur la quantité de métal qui est adsorbée. Le fait qu'on atteigne 100 % d'adsorption du Pt sur du carbone fonctionnalisé à partir d'un précurseur cationique pourrait être expliqué par la présence d'une plus grande quantité de fonctions oxygénées à caractère acide (principalement des fonctions acides carboxyliques qui seraient donc déprotonées à $\text{pH} > \text{PZC}$) à la surface du support, diminuant l'hydrophobicité du carbone et donc rendant sa surface plus accessible pour l'adsorption d'espèces chargées positivement de la phase aqueuse. Quant au complexe neutre de Pt, son comportement vis-à-vis de l'adsorption sur un support carboné est intermédiaire entre celui du complexe chargé négativement $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ et entre celui du complexe chargé positivement $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. L'utilisation du carbone non traité avec ce précurseur neutre permet l'adsorption d'une quantité plus grande de Pt qu'avec le précurseur $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ et l'utilisation du carbone fonctionnalisé permet aussi l'adsorption d'une quantité plus importante de métal qu'avec le H_2PtCl_6 .

Regalbuto¹⁸ a également réalisé des études EXAFS sur la chimie de coordination du complexe hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène afin de déterminer la spéciation de ce complexe en phase aqueuse. Son étude a montré, premièrement, que l'espèce $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ n'est présente qu'en solution très acide avec un excès modéré d'ion chlorure ou en solution neutre avec un large excès d'ion chlorure. Deuxièmement, le précipité $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ n'est

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

formé qu'avec de très faibles concentrations du complexe étudié (< 30 ppm) et à très faible pH. Et troisièmement, à pH acide ($2 < \text{pH} < 8$), ce sont les espèces de Pt neutres $[\text{PtCl}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{PtCl}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ qui sont les espèces majoritaires. A pH basique ($\text{pH} = 12$), ce sont les espèces anioniques $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ et $[\text{PtCl}(\text{OH})_5]^{2-}$ qui sont présentes en solution aqueuse. Dès lors, dans nos conditions expérimentales d'établissement des courbes d'adsorption, le précipité $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ne serait pas présent en solution (concentration du complexe ≈ 35 ppm). A des valeurs de pH inférieures à 8, la solution aqueuse contiendrait majoritairement des espèces neutres, tandis qu'à un pH basique de 12, ce sont des espèces négativement chargées qui seraient présentes. Ces résultats de spéciation reviendraient à dire qu'à pH inférieur à 8, la gamme d'adsorption maximale de H_2PtCl_6 sur C correspondrait à l'existence d'espèces métalliques de Pt neutres, alors qu'à pH supérieur à 8, la surface du carbone et les espèces solubilisées de Pt sont chargées négativement et il y aurait répulsion électrostatique entre celles-ci.

Les travaux effectués par le groupe de Van Bekkum¹⁹ sur l'adsorption du précurseur anionique H_2PtCl_6 semblent être aussi en accord avec un mécanisme électrostatique, dans le sens où, un carbone n'ayant pas subi de traitement oxydatif (c'est-à-dire ayant un PZC plus élevé) adsorbe une plus grande quantité de ce complexe anionique. Une réduction provoquée par le carbone d'une certaine quantité de ce complexe de Pt(IV) en Pt(II) a été observée, comme dans notre cas.

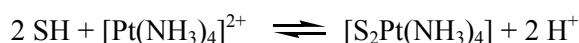
L'étude de Figueiredo,²¹ traitant du rôle des sites de surface du charbon sur les propriétés de catalyseurs Pt/C préparés à partir de H_2PtCl_6 , a

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

conclu que les sites basiques à la surface du carbone sont des ancras pour une forte adsorption du Pt et que la dispersion du Pt diminue avec la quantité de sites oxygénés de surface. Un autre groupe²¹ est arrivé à cette même conclusion, quelle que soit la charge du précurseur de Pt.

Kim *et al.*,²⁰ en étudiant le mécanisme d'adsorption du précurseur anionique $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ sur support carboné, ont distingué trois types de mécanismes d'adsorption dépendant du pH de la solution : une adsorption rapide et forte d'anions de Pt sur des sites protonés (OH_2^+) à faible valeur de pH, une faible adsorption sur des sites d'ammonium préadsorbé pour des valeurs de pH intermédiaires, et le dépôt de composés neutres de Pt formés par précipitation du complexe à pH basique. Ils ont aussi remarqué que ces mécanismes d'adsorption ainsi que la quantité de groupes oxygénés à la surface carbonée influencent fortement la dispersion du Pt après que ces échantillons soient réduits. Ces résultats suggèrent que chaque site d'adsorption et/ou espèces adsorbées présentent une résistance différente au frittage.

Si certaines études^{19,21} ont montré que la dispersion du Pt n'était pas améliorée en augmentant le nombre de sites oxygénés en surface, d'autres²³⁻²⁵ tendent à montrer que l'oxydation du carbone a un effet positif sur l'obtention d'un catalyseur à dispersion élevée. C'est, par exemple, le cas de l'étude²⁴ qui suggère que le dépôt de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ sur le charbon peut être expliqué par un mécanisme d'échange d'ions entre des sites de surface échangeables (SH), c'est-à-dire des groupes fonctionnels de surface de type acide carboxylique et hydroxyle et l'espèce cationique, selon la réaction :

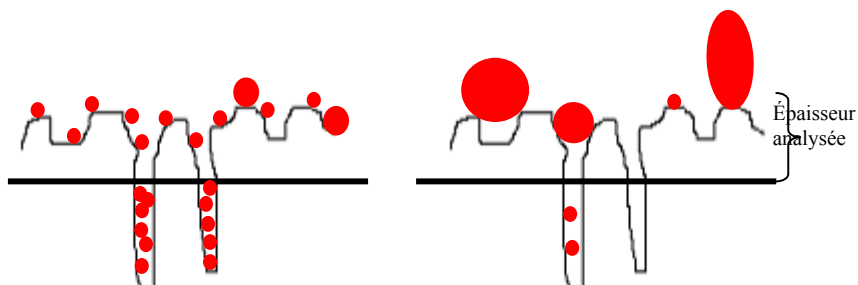


Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

Selon eux, l'adsorption de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ augmente si le pH de la solution augmente, car cette réaction serait déplacée vers la droite. Cette dernière observation est en accord avec nos résultats d'adsorption du complexe aminé chargé positivement sur les supports : plus le pH augmente et plus la quantité de fonctions oxygénées de surface augmente (en passant de C à C_f), plus la quantité de Pt adsorbée est importante. Mais ceci n'est plus vrai à pH très basique.

Intéressons-nous maintenant aux rapports d'intensité atomique déterminés par XPS. Comme dit précédemment, des valeurs élevées de ces rapports peuvent être interprétés de plusieurs manières lesquelles mènent à des conclusions très différentes. Ici, nous ne pourrions pas comparer les valeurs de rapports d'intensité atomique Pt/C obtenues pour les deux supports carbonés utilisés pour un même précurseur métallique. En effet, un même précurseur n'a jamais fourni de zone d'adsorption maximale pour les deux supports. Par contre, il est possible d'émettre des hypothèses quant aux faibles valeurs Pt/C obtenues dans tous les cas. En effet, ces faibles valeurs Pt/C sont peut-être révélatrices d'une très bonne dispersion du métal dans la masse, c'est-à-dire d'une plus grande homogénéité tant à la surface externe qu'interne du carbone, ce qui signifierait que le platine serait présent sous la forme de très petites particules ayant la possibilité d'aller s'insérer à l'intérieur des pores. Ou bien ces faibles valeurs indiqueraient la présence de grosses particules sous forme d'amas répartis de manière inhomogène à la surface externe, et de tailles trop importantes pour se glisser à l'intérieur des pores et donc pour avoir accès à la surface interne. Le schéma suivant illustre ces deux hypothèses :

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs



Les analyses XPS ont aussi précisé qu'une fois de plus les deux précurseurs anioniques ont le même comportement, avec des rapports Pt/C de surface peu élevés, proches de la valeur calculée, et qui augmentent avec le pH. Ce dernier effet semble indiquer qu'un pH basique est bénéfique à l'enrichissement en surface en platine, et pourrait être expliqué par un mécanisme d'adsorption par précipitation du complexe avec les ions hydroxyles de la surface carbonée. Ce mécanisme d'adsorption avait d'ailleurs été proposé par Kim *et al.*, comme mentionné ci-dessus.

Dans le cas du précurseur cationique, les valeurs des rapports Pt/C sont plus élevées dans toute la fenêtre d'adsorption maximale, sans évolution particulière, ce qui impliquerait l'obtention d'un enrichissement en surface à partir de ce précurseur dans toute la gamme de pH.

III.4. Cas de l'Au

III.4.1. Courbes d'adsorption

Un seul précurseur d'or a été utilisé dans ce travail : le tétrachloroaurate (III) d'hydrogène trihydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et le

pourcentage massique d’Au engagé a été fixé à 9,5. La figure III.23 montre que pour toutes valeurs de pH, l’adsorption de ce précurseur est totale, quel que soit le carbone utilisé.

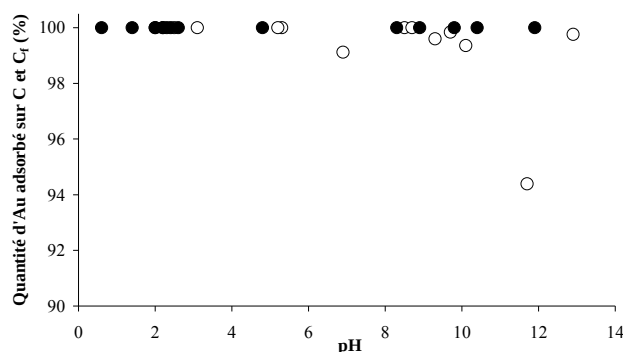


Figure III. 23 : Courbes d’adsorption en solution aqueuse à partir de HAuCl_4 : ● quantité de Au adsorbé sur C, ○ quantité de Au adsorbé sur C_f

III.4.2. Caractérisation des échantillons adsorbés

La caractérisation par XPS des différents échantillons d’adsorption a montré que dans le cas du charbon C, les valeurs des rapports d’intensité atomique Au/C sont relativement similaires pour tout pH, aucune zone de pH ne permet donc leur optimisation. Dans le cas du charbon fonctionnalisé C_f , un pH de 7 semble améliorer ce rapport (Figure III.24), même si sa valeur n’est pas fort élevée par rapport à la valeur calculée sur base de la composition de l’échantillon (0,006).

III.4.3. Mode d'adsorption des espèces d'Au sur les supports carbonés

4.3.1. Commentaire général

A nouveau, afin de vérifier l'influence de la charge des espèces métalliques en solution sur le comportement d'adsorption de l'Au sur les carbones utilisés dans ce travail, la distribution des espèces d'Au en fonction du pH a été réalisée avec H₂O, Cl⁻ et OH⁻ comme ligands. Cette fois, les constantes de stabilité des espèces d'Au avec simultanément des chlorures et des hydroxyles comme ligands²⁵ ont été utilisées.

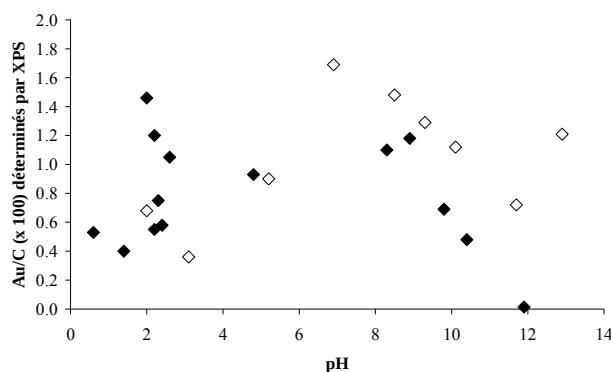


Figure III. 24 : Rapports d'intensité atomique Au/C des échantillons d'adsorption : ♦ Au/C pour les échantillons d'adsorption provenant de la courbe HAuCl₄/C, ◇ Au/C pour les échantillons d'adsorption provenant de la courbe HAuCl₄/C_f

4.3.2. Distribution des espèces d'or en solution

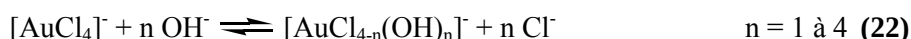
Les équations (20-22) ont été utilisées pour l'établissement des espèces d'Au(III) en solution :

$$[\text{Au}_{\text{tot}}] = [\text{Au}^{3+}] \left\{ 1 + \sum_{n=1}^4 \beta_{\text{Cl}_n} [\text{Cl}^-]^n + (\beta_{\text{Cl}_4} [\text{Cl}^-]^4) * \left(\sum_{n=1}^4 \beta_{(\text{Cl}-\text{OH})_n} \left(\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]} \right)^n \right) \right\} \quad (20)$$

avec β_{Cl_n} comme constante globale de stabilité correspondant à :



avec $\beta_{(\text{Cl-OH})_n}$ comme constante globale de stabilité correspondant à :



La figure III.25 montre que quelle que soit la valeur de pH, les espèces d'Au(III) en solution sont toutes chargées négativement.

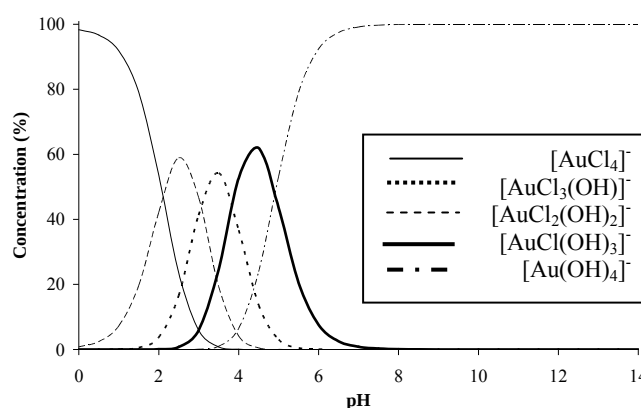


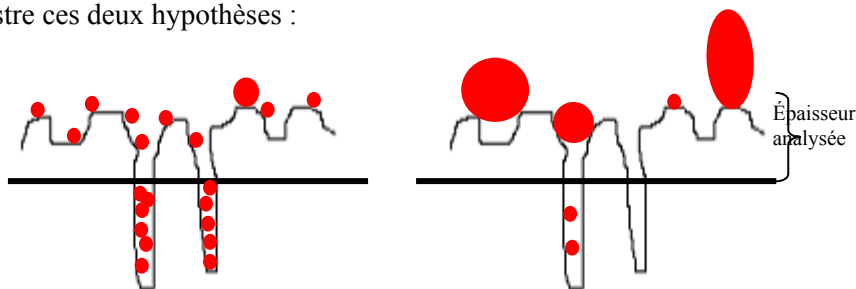
Figure III. 25 : Distribution des espèces d'Au(III) en fonction du pH déterminée à partir des constantes de stabilité

4.3.3. Mécanisme d'adsorption

Cette fois, la distribution des espèces d'Au en solution, les analyses XPS sur les échantillons d'adsorption et la comparaison entre les valeurs de PZC et PIE des supports et les courbes d'adsorption ne nous expliquent pas pourquoi, quel que soit le carbone utilisé, la totalité de l'or introduit est adsorbé sur le support pour toute valeur de pH. En effet, les espèces d'or sont anioniques sur toute la gamme de pH et celles-ci s'adsorbent totalement. De plus, les très faibles rapports d'intensité atomique Au/C obtenus par XPS nous interpellent. Ceux-ci suggéreraient que, soit l'or est

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

réparti de manière uniforme sous forme de très petites particules, avec une préférence nette pour l'insertion dans les pores (surface interne), soit l'or est sous forme de gros amas disposés à la surface externe. Le schéma suivant illustre ces deux hypothèses :



L'attraction *aurophilique* ou *aurophilicité*,²⁷ qui a été mise en évidence, par exemple, quand les ions d'Au se lient fermement l'un à l'autre à l'état solide, pourrait aussi indiquer que les particules d'or sont de grandes tailles à la surface carbonée. Ainsi, les espèces d'Au chargées négativement seraient très proches les unes des autres au cours des expériences d'adsorption et auraient tendance à être adsorbées ensemble sur le support carboné, formant ainsi de grosses particules. De plus, la nature réductrice du carbone pourrait limiter le dépôt de l'Au dans un état dispersé pendant l'étape d'adsorption. Cette observation a d'ailleurs été faite lors de la préparation de catalyseurs Au/C à partir de précurseurs chlorés par la méthode de dépôt-précipitation.²⁷

Même si le phénomène n'est pas très marqué, les rapports d'intensité atomique Au/C plus élevés obtenus pour les échantillons supportés sur le carbone fonctionnalisé (C_f) que ceux obtenus pour les échantillons supportés sur le carbone non traité (C) pourrait être expliqué soit par une taille moyenne des pores différente pour les deux supports, soit par leur nombre.

En effet, comme déjà mentionné, si la taille moyenne des micropores du C_f est inférieure à celle du C ou que le nombre de pores du C_f est moindre que le nombre du C, le métal se localiserait préférentiellement à la surface externe du carbone fonctionnalisé, surface qui est analysée par XPS. La surface externe serait alors enrichie par le métal et les rapports Au/C deviendraient plus grands.

III.5. Les systèmes bimétalliques

Deux types de courbes d'adsorption bimétalliques ont été réalisés dans ce travail, se différenciant par le nombre d'oxydation du premier métal introduit.

Le premier type de courbe est obtenu en utilisant un échantillon de type « catalyseur M(5wt%)/C » dans lequel le premier métal incorporé (M) a été réduit préalablement à l'aide de formaline. Le mode opératoire pour la synthèse des échantillons de type « catalyseur M(5wt%)/C » est le suivant : une quantité de 0,95 g de carbone (C ou C_f) est mise en suspension dans 50 mL d'eau distillée pendant 24 heures à un pH fixé (pH n°1). Le précurseur métallique est solubilisé (parfois à l'aide d'acide nitrique ou chlorhydrique concentré) dans 50 mL d'eau distillée. On amène le pH de la solution du métal à la valeur désirée (pH n°1) à l'aide de Na_2CO_3 ou de NaOH pour atteindre un pH basique ou à l'aide de HNO_3 pour atteindre un pH acide. La suspension de carbone est ajoutée à la solution de métal pour atteindre un volume final de 100 mL, et le tout est agité pendant 24 heures (pH mesuré n°1). Ensuite, le pH de la solution est préalablement amené à pH basique (pH n°2) et la solution est chauffée à 80°C. Le catalyseur monométallique

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

est réduit sous hotte, à un pH fixé (pH n°3) pendant 1 heure à 80°C, par ajout de 1 mL de formaline. Lors de l'utilisation du précurseur chloré d'or, le catalyseur activé est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau chaude. Le tableau III.7 résume les conditions de synthèse des échantillons type catalyseur Pd(5wt.%)/C et Au(5wt.%)/C. Le catalyseur monométallique est récupéré par filtration et séché à l'air à température ambiante. 50 mL d'une suspension aqueuse contenant cet échantillon monométallique (0,238 g) sont alors mélangés à 50 mL d'une solution aqueuse de concentration fixée en précurseur du second métal (M'). Le mode opératoire est alors identique à celui utilisé dans le cas d'échantillons monométalliques.

Tableau III.7 : Conditions de synthèse des catalyseurs Pd(5wt.%)/C et Au(5wt.%)/C_f

Catalyseur	Précurseur	Agent de solubilisation	Agent d'activation	pH de synthèse		
				n°1	n°2	n°3
Pd(5wt%)/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	4	10	10
Au(5wt%)/C	HAuCl ₄	-	Form	10	10	10
Au(5wt%)/C _f	HAuCl ₄	-	Form	7	10	10

Le second type de courbe d'adsorption bimétallique est une adsorption successive des deux précurseurs métalliques sans étape de réduction intermédiaire, avec donc pour seule modification par rapport au mode opératoire concernant les échantillons monométalliques, une étape supplémentaire consistant à ajouter le second précurseur (M') solubilisé dans 50 mL d'eau (en fixant le pH d'abord) à la suspension de carbone contenant le premier métal (M) (volume total de 150 mL), et à mélanger la suspension finale pendant 24 heures supplémentaires.

Afin de déterminer la quantité de métal adsorbée sur le support, tous les filtrats d'adsorption ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique, comme précédemment.

III.6. Cas des échantillons bimétalliques Au-Pd

III.6.1. Courbes d'adsorption

Dans le cas des échantillons bimétalliques à base de Pd et d'Au, quatre courbes d'adsorption ont été réalisées en utilisant l'acétate de Pd solubilisé à l'acide nitrique comme précurseur de Pd et le carbone non traité (C) comme support. Ce choix se justifie parce que cette combinaison donne les meilleurs rapports d'intensité atomique pour les échantillons monométalliques et les meilleurs résultats catalytiques, comme nous le verrons dans le chapitre V. Les quatre courbes se différencient par l'ordre d'incorporation des précurseurs métalliques et par le nombre d'oxydation du premier métal introduit. Le tableau III.8 reprend les caractéristiques de ces quatre courbes, avec les pourcentages massiques des deux métaux qui ont été calculés en supposant l'absence de ligands et 100 % d'adsorption.

Tableau III. 8 : Courbes d'adsorption bimétalliques à base de Pd et d'Au

Premier précurseur incorporé (M)	P. m. de M (%)	Réduction de M	Second précurseur incorporé (M')	P. m. de M' (%)	Dénomination
HAuCl ₄	4,7	OUI	Pd(OAc) ₂	10	Pd(OAc) ₂ - Au/C
HAuCl ₄	4,5	NON	Pd(OAc) ₂	10	Pd(OAc) ₂ - HAuCl ₄ /C
Pd(OAc) ₂	10	NON	HAuCl ₄	4,5	HAuCl ₄ - Pd(OAc) ₂ /C
Pd(OAc) ₂	4,7	OUI	HAuCl ₄	10	HAuCl ₄ - Pd/C

P.m. : pourcentage massique

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

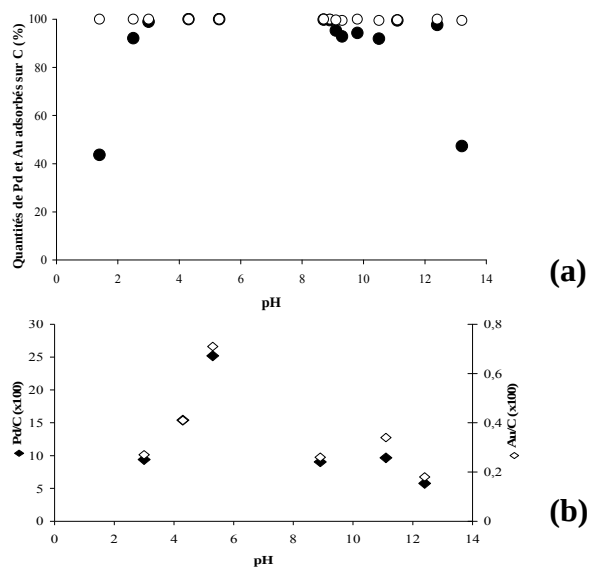


Figure III. 26 : (a) Courbe d'adsorption en solution aqueuse nommée $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Au/C}$, ● quantité de Pd adsorbé sur C, ○ quantité de Au adsorbé sur C ; (b) Rapports d'intensité atomique Pd/C et Au/C pour les échantillons d'adsorption provenant de la courbe $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Au/C}$

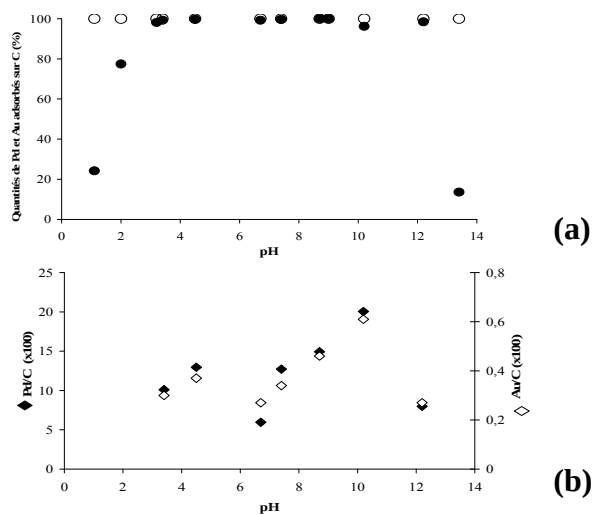


Figure III. 27: (a) Courbe d'adsorption en solution aqueuse nommée $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-HAuCl}_4\text{/C}$, ● quantité de Pd adsorbé sur C, ○ quantité de Au adsorbé sur C ; (b) Rapports d'intensité atomique Pd/C et Au/C pour les échantillons d'adsorption provenant de la courbe $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-HAuCl}_4\text{/C}$

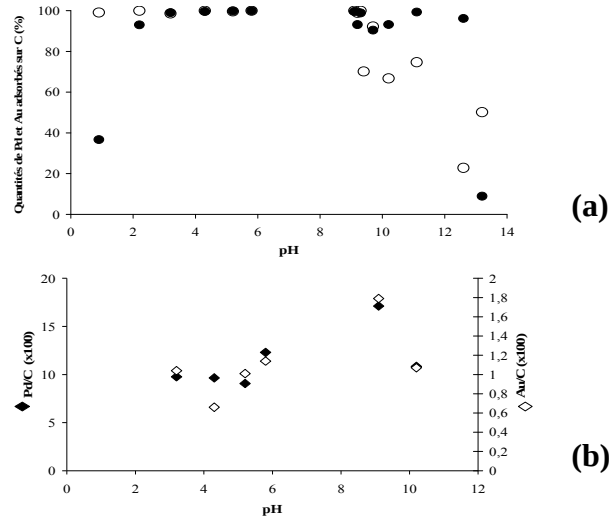


Figure III. 28 : (a) Courbe d'adsorption en solution aqueuse nommée $\text{HAuCl}_4\text{-Pd(OAc)}_2/\text{C}$, ● quantité de Pd adsorbé sur C, ○ quantité de Au adsorbé sur C ; (b) Rapports d'intensité atomique Pd/C et Au/C pour les échantillons d'adsorption provenant de la courbe $\text{HAuCl}_4\text{-Pd(OAc)}_2/\text{C}$

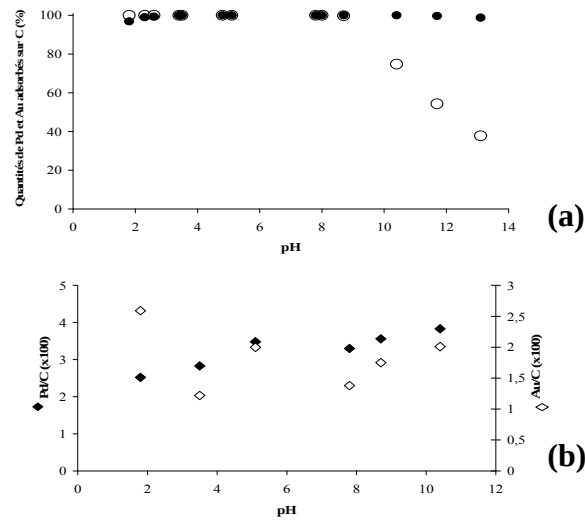


Figure III. 29 : (a) Courbe d'adsorption en solution aqueuse nommée $\text{HAuCl}_4\text{-Pd/C}$, ● quantité de Pd adsorbé sur C, ○ quantité de Au adsorbé sur C ; (b) Rapports d'intensité atomique Pd/C et Au/C des échantillons d'adsorption provenant de la courbe $\text{HAuCl}_4\text{-Pd/C}$

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Les figures III.26(a) et III.27(a) montrent que si le précurseur d'Au est adsorbé avant le précurseur de Pd, la zone d'adsorption maximale du Pd se situe entre 2,5 et 12 tandis que la totalité de l'Au, qu'il soit réduit ou pas, reste adsorbée sur le support pour toute valeur de pH. Par contre, si l'ordre d'incorporation est inversé, le précurseur d'Au n'est plus adsorbé pour des pH supérieurs à 9, tandis que le Pd présente toujours la même zone d'adsorption maximale (Figure III.28(a)). La dernière courbe d'adsorption (Figure III.29(a)) montre que, si le Pd est réduit avant l'introduction du précurseur d'Au, il n'y a pas de redissolution du Pd et que des valeurs de pH inférieures à 9 permettent l'adsorption totale de l'Au.

III.6.2. Caractérisation des échantillons adsorbés

Les résultats des analyses XPS réalisées sur les échantillons provenant des quatre courbes d'adsorption sont présentés dans les figures III.26(b) à III.29(b). Les rapports expérimentaux Au/C sont faibles tandis que ceux obtenus pour Pd/C sont élevés, mais tous deux sont largement supérieurs à ceux calculés sur base de la composition des échantillons (rapports théoriques), et ce, dans tous les cas. Par exemple, pour la courbe d'adsorption $\text{HAuCl}_4\text{-Pd(OAc)}_2/\text{C}$, les rapports théoriques Pd/C et Au/C sont respectivement de 0,0132 et 0,0032, alors que les valeurs expérimentales varient de 0,09 à 0,17 pour le Pd et de 0,006 à 0,018 pour l'Au. La courbe donnant les rapports Au/C les plus élevés (jusqu'à 0,018) est celle correspondant à l'adsorption de l'acétate de Pd suivie de l'adsorption du précurseur d'Au ($\text{HAuCl}_4\text{-Pd(OAc)}_2/\text{C}$), tandis que celle fournissant les meilleurs rapports Pd/C (entre 0,058 et 0,252) est $\text{Pd(OAc)}_2\text{-Au/C}$. Dans les trois premiers cas, une valeur de pH à laquelle les rapports d'intensité atomique Pd/C et Au/C sont maximaux est identifiable. Ces valeurs de pH

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

sont respectivement de 5, 10 et 9 pour les courbes $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Au/C}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-HAuCl}_4\text{/C}$ et $\text{HAuCl}_4\text{-Pd}(\text{OAc})_2\text{/C}$. Dans le cas de la courbe $\text{HAuCl}_4\text{-Pd/C}$, aucun pH n'optimise les rapports Pd/C et Au/C. Une fois de plus, une faible contamination au chlorure a été observée pour la plupart des échantillons. Le palladium et l'or, lorsqu'ils n'ont pas subi d'étape de réduction intermédiaire, se présentent sous leur forme oxydée (Pd(II) et Au(III)) et sous leur forme réduite (Pd(0) et Au(0)) tandis que lorsque l'étape de réduction intermédiaire a lieu, ils se présentent uniquement sous leur forme réduite.

L'échantillon issu de chaque courbe d'adsorption bimétallique à base de Pd et d'Au fournissant les meilleurs rapports Pd/C et Au/C par XPS, a été examiné par SEM couplé à l'EDXS. Dans le cas de l'échantillon de la courbe $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Au/C}$ préparé à pH 5, les images SEM (Figure III.30(a)) révèlent des particules sphériques de diamètre supérieur à 100 nm à la surface. Cependant, les analyses EDXS (Figure III.32(a)) indiquent seulement la présence d'Au et de C. Pour les deux courbes d'adsorption $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-HAuCl}_4\text{/C}$ et $\text{HAuCl}_4\text{-Pd}(\text{OAc})_2\text{/C}$, la microscopie couplée à l'analyse EDXS réalisée sur les échantillons préparés à pH 10 et 9 respectivement (Figures III.30(b) et (c) et III.32(b) et (c)), a montré que la surface du carbone était recouverte d'un précipité de Pd et de grosses particules d'Au. Ces deux cas se distinguent, d'une part, par la concentration du précipité de Pd, qui est plus importante quand celui-ci est introduit en second lieu, et d'autre part, par l'ordre de recouvrement des particules : si l'or est introduit en premier lieu, ses grosses particules sont recouvertes du précipité de Pd ; si le Pd est adsorbé d'abord, son précipité est recouvert ou se trouve près de grosses particules d'Au. Comme déjà mentionné, les

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

analyses XPS des échantillons provenant de la courbe d'adsorption HAuCl_4 -Pd/C n'ont pas fourni de pH où les rapports Pd/C et Au/C étaient optimisés. Nous avons donc réalisé de l'imagerie sur deux échantillons préparés à pH 5 et pH 10 (Figure III.31). Aucune différence notable entre ces deux échantillons n'apparaît clairement. Dans les deux cas, de grosses particules d'Au et de très petites particules de Pd (≈ 10 nm) sont présentes, mais à nouveau, l'EDXS ne détecte que la présence d'Au et de C (Figure III.32(d)).

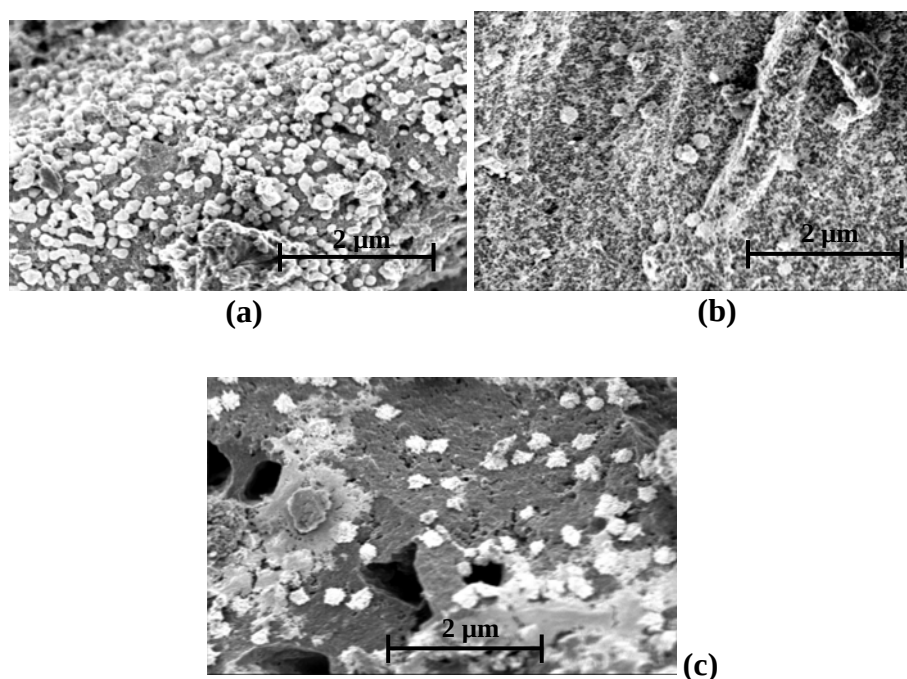


Figure III. 30 : Images SEM d'échantillons bimétalliques provenant des courbes d'adsorptions (a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Au/C préparé à pH 5 (x 20 000), (b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - HAuCl_4 /C préparé à pH 10 (x 20 000), (c) HAuCl_4 - $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /C préparé à pH 9 (x 20 000)

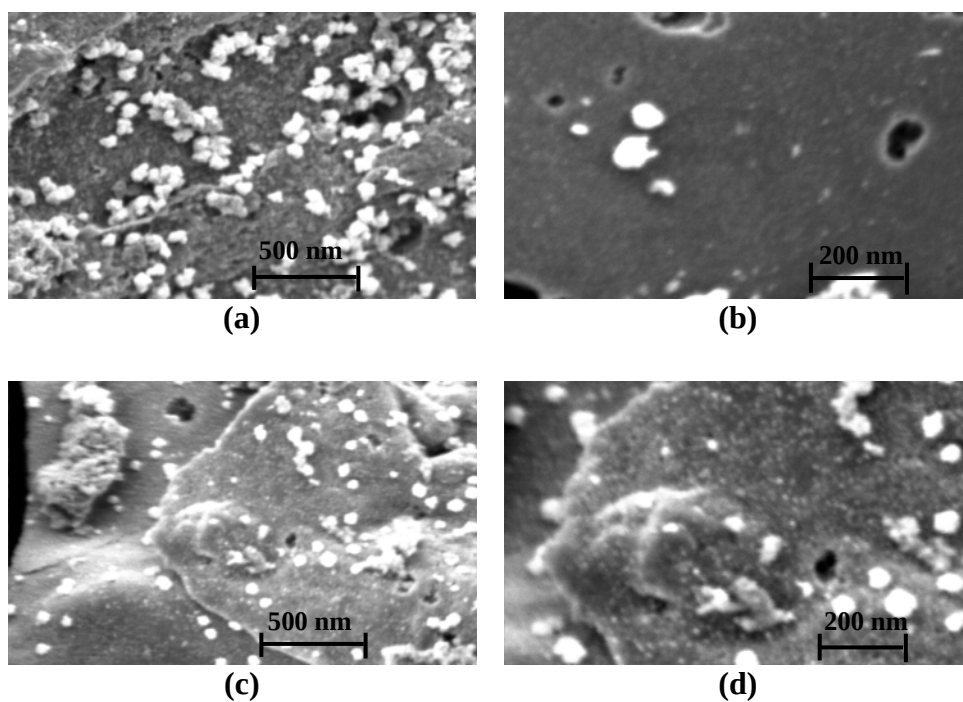


Figure III. 31 : Images SEM d'échantillons bimétalliques provenant de la courbe d'adsorption HAuCl_4 -Pd/C : (a) préparé à pH 5 (x 50000), (b) préparé à pH 5 (x 100000), (c) préparé à pH 10 (x 50000), (d) préparé à pH 10 (x 100000).

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

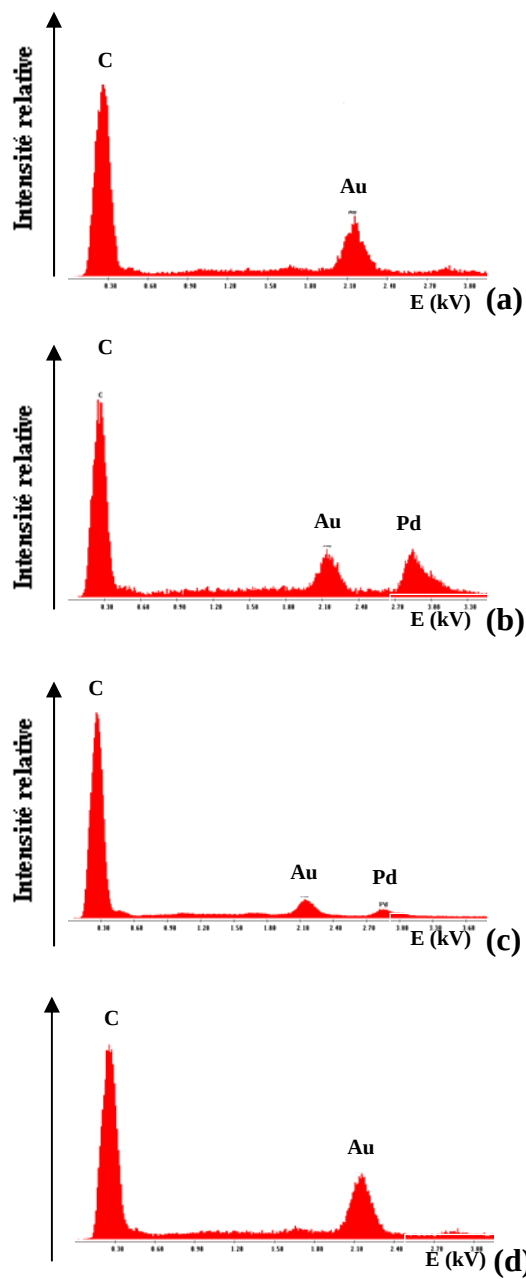


Figure III. 32: Spectres EDXS représentatifs de : (a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Au/C préparé à pH 5, (b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -HAuCl₄/C préparé à pH 10, (c) HAuCl₄- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /C préparé à pH 9, (d) HAuCl₄-Pd/C préparé à pH 10.

III.6.3. Mode d'adsorption des espèces métalliques sur les supports carbonés

Pour rappel, les quatre cas traités dans cette étude sont différents les uns des autres à cause du nombre d'oxydation du premier métal introduit et de l'ordre d'incorporation des deux métaux. Les résultats obtenus en termes de fenêtres d'adsorption maximale et de données de caractérisation sont aussi fort différents. A nouveau, parmi les divers mécanismes d'adsorption possibles, nous avons considéré un modèle d'interaction électrostatique en solution entre les espèces métalliques d'Au et de Pd et la surface carbonée. Dans le but de vérifier si ce modèle est plausible, nous avons, d'une part, déterminé la charge de la surface carbonée lorsque celle-ci a adsorbé du Pd, et d'autre part, établi la distribution des espèces de Pd et d'Au en solution en utilisant les constantes de stabilité^{4,5} dans les conditions expérimentales de la réalisation des deux courbes d'adsorption sans réduction.

La charge de surface a été déterminée par mesure de PZC par la méthode élaborée par Regalbuto²⁸ décrite dans le chapitre II. Cette mesure a été réalisée pour deux échantillons de Pd(5wt%)/C préparés à pH 4 à partir d'acétate de Pd solubilisé à l'acide nitrique. L'un est de type « catalyseur Pd(5wt.%)/C », c'est-à-dire, a subi la réduction du Pd à l'aide de formoline comme décrit à la section III.5 tandis que l'autre a été utilisé tel quel. Précisons qu'aucune perte de métal en solution n'a été observée, tous les filtrats ayant été analysés par spectrométrie d'adsorption atomique. Les résultats sont présentés dans le graphique III.33, avec pour indication les valeurs de PZC du C et du C_f, décrites précédemment. Les plateaux obtenus correspondent à des valeurs de PZC de 4,7 et 9,6 respectivement pour

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{C}$ et Pd/C . Ces valeurs sont très différentes entre elles et très différentes de la valeur de PZC du carbone SX PLUS (8,5). Le dépôt d'espèces de Pd chargées positivement à la surface carbonée, développant des sites acides, pourrait expliquer la faible valeur obtenue pour l'échantillon $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{C}$. Toutefois, la détermination des espèces de Pd en solution, décrite au point 2.3.2 (Figure III.7), avait montré que ce sont des espèces neutres qui sont prédominantes pour des pH entre 3 et 12. Une autre possibilité est que ces espèces neutres de Pd préfèrent recouvrir les fonctions basiques à la surface du carbone, masquant celles-ci vis-à-vis de la solution et diminuant ainsi la valeur de PZC. Pour l'échantillon Pd/C , le fait qu'il présente une valeur de PZC supérieure à la valeur de PZC de C pourrait être expliqué par la réduction des fonctions acides de surface par la formaldéhyde.

Le graphique III.34 révèle la distribution des espèces de Pd(II) en solution en fonction du pH avec une concentration en Cl^- fixée par la présence du complexe chloré d'Au(III), c'est-à-dire avec un pCl de 2,77. A nouveau, le complexe neutre $[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ est l'espèce majoritaire pour des valeurs de pH allant de 4 à 12. La distribution des espèces d'Au est identique à celle obtenue précédemment (Figure III.25) : les espèces d'Au sont chargées négativement sur toute la gamme de pH.

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

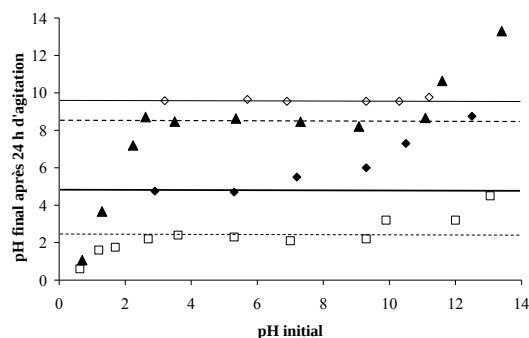


Figure III. 33 : Détermination du PZC par la méthode de Park et Regalbuto²⁸ pour $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{C}$ et Pd/C : $\diamond$ $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{C}$, $\blacktriangle$ Pd/C , $\blacktriangle$ C , $\square$ C_f

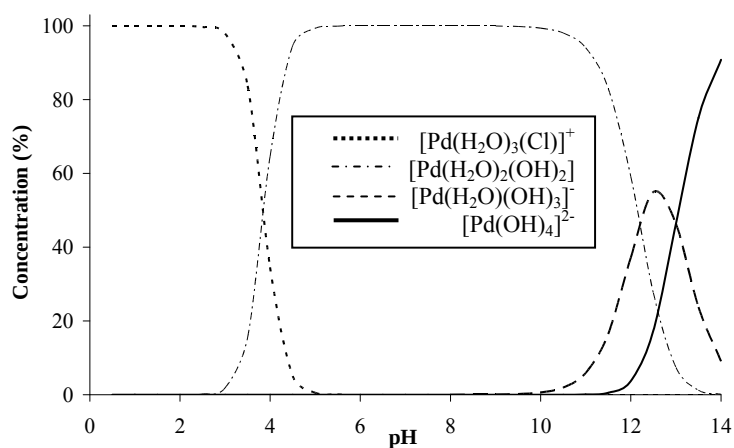


Figure III. 34 : Distribution des espèces de Pd(II) en solution avec H_2O , OH^- et Cl^- comme ligands, $p\text{Cl} = 2,77$

Ainsi, la charge des métaux en solution et la charge du support n'expliquent pas pourquoi nous n'obtenons pas la même tendance pour les deux courbes d'adsorption sans réduction : $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-HAuCl}_4/\text{C}$ et $\text{HAuCl}_4\text{-Pd}(\text{OAc})_2/\text{C}$. En effet, si le précurseur d'Au est adsorbé en premier (courbe d'adsorption $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-HAuCl}_4/\text{C}$ (Figure III.27)), il y a adsorption maximale de l'or pour toutes valeurs de pH alors que dans le cas de la

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

courbe d'adsorption $\text{HAuCl}_4\text{-Pd}(\text{OAc})_2/\text{C}$ (Figure III.28), l'or n'est plus adsorbé pour des pH supérieurs à 9. Pourtant, dans la gamme de pH allant de 4,7 à 9, toutes les espèces d'or sont chargées négativement et la surface du support l'est aussi (cf détermination du PZC de $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{C}$), ce qui devrait induire une répulsion électrostatique et donc une faible adsorption ; or ce n'est pas le cas.

La taille des espèces métalliques (y compris la sphère d'hydratation) en solution pourrait également avoir une influence, d'une part, sur les résultats d'adsorption, et d'autre part, sur les résultats de caractérisation par spectroscopie des photoélectrons. En effet, des espèces en solution de petites tailles s'inséreront plus facilement au sein des pores (surface interne) que des espèces de tailles plus importantes, et plus grandes que la taille des pores.

Une autre explication des résultats d'adsorption de ces deux courbes basée sur la prise en compte de la modification de la charge de surface lors de l'adsorption du premier métal sur le support est également proposée ci-dessous, mais n'est, à nouveau, pas cohérente. Par exemple, lorsque le précurseur de Pd est adsorbé en premier, et si nous considérons que son espèce majoritaire est le complexe neutre $[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, l'état de la charge du support est inchangé mais la surface disponible pour l'adsorption de l'or a diminué (si l'on considère que l'or se place préférentiellement sur le support plutôt que sur le Pd). Ainsi, l'adsorption de l'or à pH supérieur à la valeur du PZC n'est pas favorisée par la charge identique du support et des espèces d'Au, ni par la faible surface disponible. Au contraire, l'adsorption du précurseur acide d'or en premier lieu pourrait diminuer la valeur de PZC du support, mais nous avons observé dans les courbes d'adsorption

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

monométalliques du Pd que l'utilisation d'un charbon fonctionnalisé n'influencait pas la gamme d'adsorption maximale. La même observation est réalisée ici : l'adsorption préalable de HAuCl_4 ne semble pas influencer l'adsorption de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, et c'est aussi vrai pour les autres courbes d'adsorption : la présence de l'or n'a pas d'effet sur la quantité de Pd adsorbée, tandis que la présence du Pd semble influencer le rendement d'adsorption de l'or sur le support. La caractérisation par SEM (couplée à l'EDXS) de ces échantillons d'adsorption a montré que l'ordre d'incorporation a aussi une influence sur la microstructure de surface. Toutefois, le rapport d'intensité atomique Au/C très élevé obtenu à pH 10 pour la courbe $\text{HAuCl}_4\text{-Pd}(\text{OAc})_2/\text{C}$ n'est pas expliqué.

Par contre, dans le cas de la quatrième courbe d'adsorption ($\text{HAuCl}_4\text{-Pd}/\text{C}$, Figure III.29), un modèle électrostatique peut expliquer la tendance de la courbe : les charges de la surface de l'échantillon Pd/C et des espèces d'Au sont négatives à pH supérieur à 9,6, et l'adsorption d'or est diminuée à pH basique. Dans le cas des courbes d'adsorption $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Au}/\text{C}$ et $\text{HAuCl}_4\text{-Pd}/\text{C}$, la caractérisation des échantillons réduits Pd/C et Au/C a montré que de très petites particules de Pd recouvrent de manière homogène le support tandis que de grosses particules d'or sont déposées sur la surface du carbone dans les matériaux monométalliques. Ainsi, le fait que l'analyse EDXS des échantillons bimétalliques présentant les rapports Pd/C et Au/C les plus élevés provenant de ces deux courbes fournit uniquement les signaux correspondant au carbone et à l'or indique que les grosses particules correspondent aux particules d'or monométalliques, tandis que les petites particules de Pd aussi présentes sont indétectables par l'analyse spectroscopique par dispersion de l'énergie des rayons X.

III.7. Cas des échantillons bimétalliques Au-Pt

III.7.1. Courbes d'adsorption

Six courbes d'adsorption ont été réalisées dans le cas des échantillons bimétalliques à base de Pt et d'Au. Tout comme dans le cas Au-Pd/C, ces courbes se différencient par l'ordre d'incorporation des précurseurs métalliques et par le nombre d'oxydation du premier métal introduit lors de l'adsorption du second précurseur métallique. Nous avons utilisé deux échantillons dit type « catalyseur M(5wt.%)/C_(f) » préparés comme décrit dans le point III.5. Le précurseur anionique de Pt(IV) (H₂PtCl₆) et le précurseur cationique de Pt(II) (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂), associés chaque fois au carbone ayant fourni des maxima d'adsorption dans le cas des échantillons monométalliques, ont été employés. Le tableau III.9 reprend les caractéristiques de ces six courbes.

Tableau III. 9 : Courbes d'adsorption bimétalliques à base de Pt et d'Au

Support carboné	Premier précurseur incorporé (M)	P. m. de M (%)	Réduction de M	Second précurseur incorporé (M')	P. m. de M' (%)	Dénomination
C	HAuCl ₄	4,7	OUI	H ₂ PtCl ₆	5	H ₂ PtCl ₆ -Au/C
C	HAuCl ₄	5	NON	H ₂ PtCl ₆	5	H ₂ PtCl ₆ -HAuCl ₄ /C
C	H ₂ PtCl ₆	5	NON	HAuCl ₄	5	HAuCl ₄ -H ₂ PtCl ₆ /C
C _f	HAuCl ₄	4,7	OUI	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	5	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ -Au/C _f
C _f	HAuCl ₄	5	NON	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	5	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ -HAuCl ₄ /C _f
C _f	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	5	NON	HAuCl ₄	5	HAuCl ₄ -Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ /C _f

P.m. : pourcentage massique

Les trois courbes d'adsorption réalisées à partir de H₂PtCl₆ et de carbone non traité (C) (courbes H₂PtCl₆-Au/C, H₂PtCl₆-HAuCl₄/C et H₂PtCl₆-HAuCl₄/C, Figure III.35) sont assez similaires et présentent une

zone d'adsorption maximale pour les deux métaux à des pH compris entre 2 et 6. La seule différence notable est la perte d'adsorption totale de l'Au à des pH supérieurs à 8, si celui-ci est adsorbé sur le support en second lieu (Figure III.35 (c)).

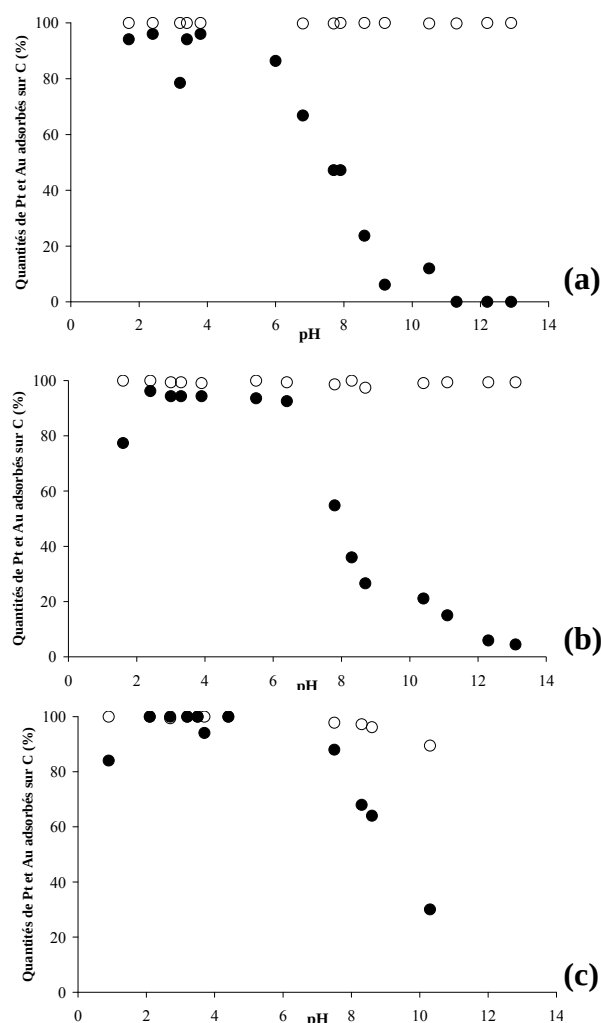


Figure III. 35 : Courbes d'adsorption en solution aqueuse pour : (a) H_2PtCl_6 -Au/C, (b) H_2PtCl_6 -HAuCl₄/C, (c) $HAuCl_4$ - H_2PtCl_6 /C : ● quantité de Pt adsorbé sur C, ○ quantité de Au adsorbé sur C

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

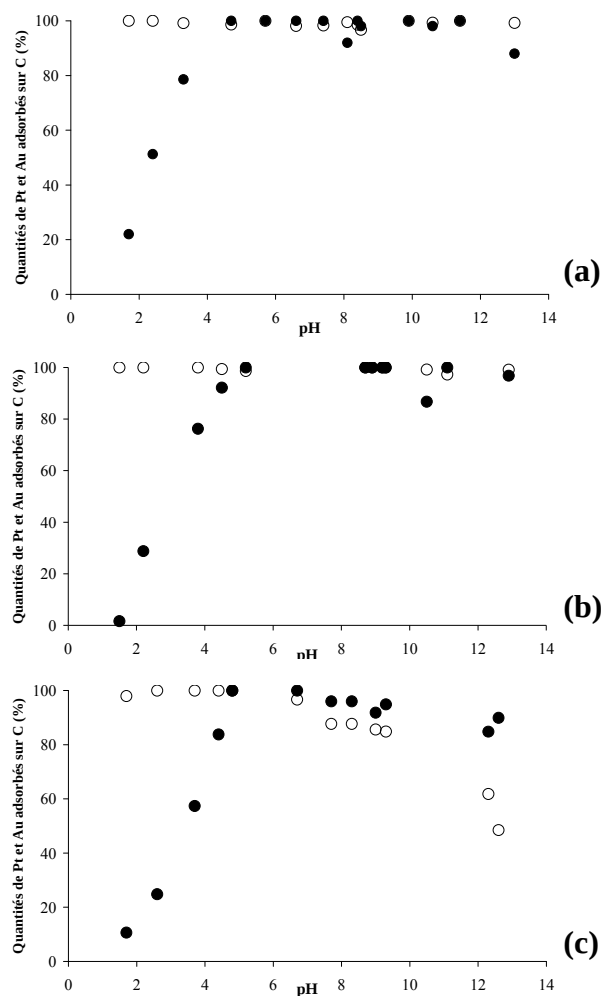


Figure III. 36 : Courbes d'adsorption en solution aqueuse pour : (a) $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 - Au/C_f$, (b) $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 - HAuCl_4/C_f$, (c) $HAuCl_4 - Pt(NH_3)_4(NO_3)_2/C_f$ • quantité de Pt adsorbé sur C_f , ○ quantité de Au adsorbé sur C_f .

Dans le cas des courbes d'adsorption Au-Pt/C réalisées à partir de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ (Figure III.36), la zone d'adsorption maximale observée pour le Pt se situe entre pH 5 et 12. L'Au est totalement adsorbé sur les échantillons lorsqu'il est introduit en premier lieu, mais il ne présente plus

qu'un pourcentage d'adsorption de 80 % au moins au-delà de pH 8 s'il est introduit en second lieu (Figure III.36(c)).

III.7.2. Caractérisation des échantillons adsorbés

Les rapports d'intensité atomique Pt/C et Au/C déterminés par XPS pour certains échantillons provenant de chaque courbe sont présentés dans les tableaux III.10 et III.11. Les rapports expérimentaux sont faibles et similaires aux valeurs calculées sur base de la composition chimique des échantillons. Par exemple, les échantillons correspondant à la courbe $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-HAuCl}_4/\text{C}$, avec des compositions en Pt et Au de 5 % en masse, présentent des rapports Pt/C et Au/C respectivement entre 0,0029-0,0038 et 0,0028-0,0061, alors que les valeurs théoriques (dans le cas d'une adsorption maximale) sont de 0,0034 pour les deux métaux. Seuls les échantillons réalisés par adsorption de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ suivie de l'adsorption de HAuCl_4/C montrent des rapports Au/C plus élevés. Une fois de plus, une faible contamination au chlorure a été détectée et l'or, lorsqu'il n'a pas subi d'étape de réduction intermédiaire, se présente sous sa forme oxydée (Au(III)) et sous sa forme réduite (Au(0)) tandis qu'il se présente uniquement sous sa forme réduite lorsqu'une étape de réduction intermédiaire a lieu. Quant au platine, il est présent majoritairement sous sa forme oxydée Pt(II), même lorsqu'il est adsorbé à partir d'un précurseur de Pt(IV).

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau III. 10 : Rapports d'intensité atomique Pt/C et Au/C déterminés par XPS pour les échantillons d'adsorption provenant des courbes H_2PtCl_6 -Au/C, H_2PtCl_6 -HAuCl₄/C et HAuCl₄- H_2PtCl_6 /C

Courbe	pH imprégnation	% Pt adsorbé sur C	% Au adsorbé sur C	Pt/C (× 100)	Au/C (× 100)
H_2PtCl_6 -Au/C	2,4	96	100	0,28	0,27
	3,4	94	100	0,30	0,27
	3,8	96	100	0,34	0,17
	6,8	67	100	0,25	0,28
	7,7	47	100	0,25	0,25
H_2PtCl_6 -HAuCl ₄ /C	2,4	96	100	0,29	0,42
	3,0	94	99	0,31	0,28
	3,9	94	99	0,38	0,61
	6,4	93	99	0,32	0,37
HAuCl ₄ - H_2PtCl_6 /C	2,1	100	100	0,28	0,50
	2,7	100	99	0,28	0,36
	4,4	100	100	0,32	0,33
	7,5	88	98	0,26	0,58
	8,3	68	97	0,34	0,64

III.7.3. Mode d'adsorption des espèces métalliques sur les supports carbonés

Comme déjà mentionné dans le point III.3, la détermination des espèces en solution de Pt en fonction du pH, à partir de H_2PtCl_6 et $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ n'a pu être réalisée par manque de constantes de stabilité. Nous nous baserons donc sur une explication purement électrostatique, suggérée par le groupe de Regalbuto⁷, qui part du simple principe que la charge du complexe de Pt reste la même sur toute l'échelle de pH. Par exemple, traitons le cas de la courbe d'adsorption HAuCl₄- H_2PtCl_6 /C. La figure III.37 reprend cette courbe, en y ajoutant la valeur de PZC du C. En

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

dessous de cette valeur (8,5), la surface du carbone est positive et c'est dans cette zone que l'adsorption de Pt et celle d'Au sont maximales. Autrement dit, le support est chargé positivement, les deux complexes métalliques sont chargés négativement, et les deux métaux sont adsorbés. En revanche, au-dessus du PZC, le carbone est chargé négativement et les deux complexes aussi, une très petite quantité de Pt est adsorbée sur le support. La tendance inverse est observée pour le complexe de Pt chargé positivement $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Figure III.38) : c'est à pH supérieur au PZC que l'adsorption du Pt est maximale.

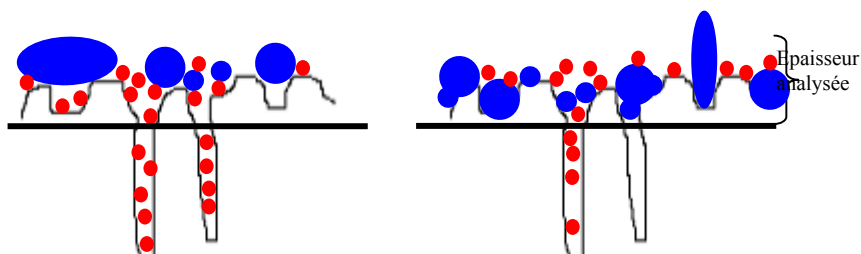
Tableau III. 11 : Rapports d'intensité atomique Pt/C et Au/C déterminés par XPS pour les échantillons d'adsorption provenant des courbes $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{-Au/C}_f$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{-HAuCl}_4/\text{C}_f$ et $\text{HAuCl}_4\text{-Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2/\text{C}_f$

Courbe	pH imprégnation	% Pt adsorbé sur C_f	% Au adsorbé sur C_f	Pt/C ($\times 100$)	Au/C ($\times 100$)
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{-Au/C}_f$	4,7	100	99	0,55	0,61
	7,4	100	98	0,55	0,92
	8,4	100	99	0,50	0,87
	9,9	100	100	0,52	0,98
	11,4	100	100	0,48	0,78
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{-HAuCl}_4/\text{C}_f$	5,2	100	99	0,60	0,60
	8,7	100	100	0,47	0,40
	9,3	100	100	0,56	0,89
$\text{HAuCl}_4\text{-Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2/\text{C}_f$	4,8	100	100	0,30	1,40
	6,7	100	97	0,38	1,85
	7,7	96	88	0,52	2,25
	8,3	96	88	0,41	1,53
	9,3	95	85	0,60	1,17

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Malheureusement, ceci n'explique pas pourquoi l'ordre d'incorporation des deux métaux a une influence sur la quantité d'Au adsorbée. En effet, lorsque le précurseur d'Au est incorporé en premier, la totalité de l'Au est adsorbée sur les supports sur toute l'échelle de pH, alors qu'un pH supérieur à 8 diminue cette quantité lorsqu'il est adsorbé en second lieu quel que soit le précurseur de Pt.

Comme déjà mentionné pour les courbes d'adsorption à base de Pd et d'Au, la taille des espèces métalliques en solution pourrait être un facteur influençant, d'une part, les résultats d'adsorption, et d'autre part, les résultats de caractérisation par XPS. En effet, si des espèces en solution de très petites tailles s'insèrent en premier lieu sur le carbone, ils peuvent entrer facilement au sein des pores (surface interne) et être indétectables par XPS. Par exemple, cet effet pourrait expliquer les résultats différents des deux courbes d'adsorption $\text{HAuCl}_4\text{-Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2/\text{C}_f$ et $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{-HAuCl}_4/\text{C}_f$. Dans cette première courbe, le platine se distribuerait sous forme de très petites particules (< 10 nm) à la surface totale du carbone, s'insérant préférentiellement au sein des pores. L'or serait donc obligé de se déposer au dessus du platine, enrichissant ainsi la surface. Dans le cas de la seconde courbe, les très petites particules de Pt pourraient soit se déposer sur l'or, soit s'insérer entre des particules d'or directement sur le support, soit entrer au sein des pores. Cette hypothèse est illustrée ci-dessous, avec le platine en rouge et l'or en bleu :



Courbe $\text{HAuCl}_4\text{-Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2/\text{C}$ Courbe $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{-HAuCl}_4/\text{C}$

Tout comme dans le cas des courbes bimétalliques à base de Au et de Pd, l'adsorption préalable de HAuCl_4 ne semble pas influencer l'adsorption du précurseur de Pt, quel qu'il soit, tandis que la présence du Pt semble influencer le rendement d'adsorption de l'or sur le support pour des pH basiques. Cependant, le fait que les rapports d'intensité atomique Pt/C des échantillons d'adsorption provenant des courbes $\text{HAuCl}_4\text{-H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-HAuCl}_4/\text{C}$, $\text{HAuCl}_4\text{-Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2/\text{C}_f$ et $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{-HAuCl}_4/\text{C}_f$ soient comparables entre eux et plus faibles que ceux des échantillons d'adsorption des courbes monométalliques à base de Pt respectives n'est pas expliqué. Il en est de même pour les rapports d'intensité atomique Au/C élevés obtenus pour les échantillons réalisés par adsorption de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ suivie de l'adsorption de HAuCl_4 sur le carbone fonctionnalisé.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

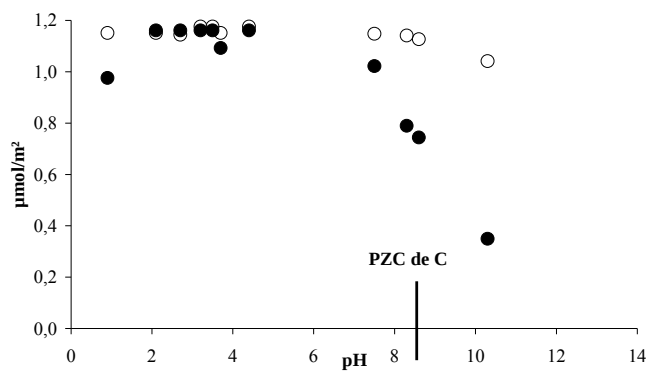


Figure III. 37 : Quantité de platine et d'Au adsorbée ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) sur C à partir de HAuCl_4 - H_2PtCl_6 en fonction du pH et PZC du support : ● Pt, ○ Au

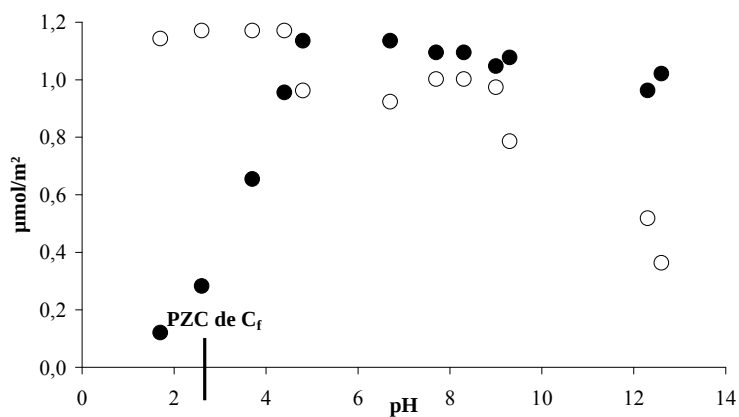


Figure III. 38 : Quantité de platine et d'Au adsorbée ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) sur C_f à partir de HAuCl_4 - $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ en fonction du pH et PZC du support : ● Pt, ○ Au

III.8. CONCLUSIONS

Nous avons déterminé les zones de pH pour lesquelles il y a adsorption totale de la quantité introduite de métal, en phase aqueuse, à

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

partir de différents précurseurs de palladium, platine ou d'or et de deux supports carbonés.

Dans le cas du palladium, l'utilisation du carbone ou du carbone fonctionnalisé, avec l'acétate ou le chlorure de Pd comme précurseurs, quel que soit l'agent de solubilisation, donne des zones d'adsorption maximale bien déterminées. La caractérisation par XPS de certains échantillons provenant de ces quatre courbes d'adsorption a révélé des rapports d'intensité atomique Pd/C très élevés, indiquant un enrichissement en palladium à la surface carbonée. Par contre, seul le carbone fonctionnalisé permet une adsorption totale des complexes aminés et les rapports Pd/C sont faibles comparés aux valeurs calculées sur base de la composition de l'échantillon, révélant ainsi une vraisemblable inhomogénéité de la distribution du Pd à la surface.

Dans le cas des échantillons d'adsorption à base de platine, l'utilisation des précurseurs Na_2PtCl_4 ou H_2PtCl_6 avec le carbone non traité, ou l'utilisation de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ avec le carbone fonctionnalisé ont donné des zones de pH présentant un maximum d'adsorption. Les analyses XPS réalisées sur ces échantillons d'adsorption ont donné des rapports d'intensité atomique Pt/C faibles, suggérant une localisation du Pt à l'intérieur des pores ou la présence de gros agglomérats.

En ce qui concerne les courbes d'adsorption monométalliques à base d'or, une adsorption maximale du complexe d'or à tout pH a été observée, et ce pour les deux supports utilisés. Un pH de 7 semble optimiser les rapports d'intensité atomique Au/C pour les échantillons adsorbés sur le

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

carbone fonctionnalisé alors qu'aucune optimisation n'a été démontrée dans le cas du carbone C.

Dans le cas des systèmes bimétalliques Au-Pd, des maxima d'adsorption des deux métaux ont été obtenus pour les quatre courbes d'adsorption réalisées à partir de HAuCl_4 , de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ solubilisé au HNO_3 et de C. L'identification de rapports d'intensité Pd/C et Au/C maximaux (par XPS) a été réalisée pour trois d'entre elles ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Au/C, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - HAuCl_4 /C, HAuCl_4 - $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /C).

Les six combinaisons des courbes d'adsorption à base d'or et de platine, se différenciant par le carbone utilisé (C ou C_f), le précurseur de platine (H_2PtCl_6 ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$), l'ordre d'incorporation des deux métaux et le nombre d'oxydation de l'or quand il est adsorbé en premier lieu (Au(III) ou Au(0)), ont également présenté des maxima d'adsorption pour les deux métaux. Par contre, aucune des courbes d'adsorption n'a dévoilé de pH optimal pour lequel les rapports d'intensité atomique Pt/C et/ou Au/C sont les plus élevés.

Quant au mécanisme d'adsorption des espèces métalliques sur les supports carbonés en solution, nous avons considéré un modèle d'interaction électrostatique. Afin de le mettre à l'épreuve, nous avons, d'une part, déterminé la charge de surface des deux supports carbonés utilisés, et d'autre part, établi la distribution des espèces métalliques en solution en utilisant les constantes de stabilité dans les conditions expérimentales de la réalisation des différentes courbes d'adsorption. Quel que soit le métal, ce mécanisme

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

d'interaction électrostatique, à lui seul, ne semble pas expliquer le phénomène d'adsorption des espèces métalliques sur le support carboné.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

1. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, L. R. "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity". Harper Collins: **1993**; pp 114-117.
2. Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, 32, 751-767.
3. Sillen, L. G. "Stability constants of metal-ion complexes, Section I"; The Chemical Society: London, **1964**.
4. Wood, S. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, 55 (7), 1759-1767.
5. Sillen, L. G. "Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Section I"; The Chemical Society: London, **1964**.
6. Hermans, S., Diverchy, C., Demoulin, O., Dubois, V., Gaigneaux, E. M., Devillers, M. *J. Catal.* **2006**, 243 (2), 239-251.
7. Hao, X., Quach, L., Korah, J., Spieker, W. A., Regalbuto, J. R. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, 219 (1), 97-107.
8. Leon, C. A. L. Y., Solar, J. M., Calemme, V., Radovic, L. R. *Carbon* **1992**, 30 (5), 797-811.
9. Simonov, P. A., Romanenko, A. V., Prosvirin, I. P., Moroz, E. M., Boronin, A. I., Chuvilin, A. L., Likholobov, V. A. *Carbon* **1997**, 35 (1), 73-82.
10. Regalbuto, J. R. "A scientific method to prepare supported metal catalysts". In *Surface and nanomolecular catalysis*, Richards, R., Ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2006**; pp 161-193.
11. Bautista-Toledo, I., Rivera-Utrilla, J., Ferro-Garcia, M. A., Moreno-Castilla, C. *Carbon* **1994**, 32, 93-100.
12. Lopez-Ramon, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Radovic, L. R. *Carbon* **2003**, 41 (10), 2020-2022.
13. Meyer, N. "Oxydation sélective du glyoxal sur des catalyseurs de type Pt/C préparés par adsorption contrôlée de complexes métalliques, Mémoire de Licence"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **2007**.

Chapitre III — Adsorption optimale sur le support

14. Azaroual, M., Romand, B., Freyssinet, P., Disnar, J. R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 65 (24), 4453-4466.
15. Elding, L. I. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, 255-262.
16. Peshchevitskiy, B.I., Ptitsyn, .V., Leskova, N. M. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1962**, 11, 143-145.
17. Albers, P., Burmeister, R., Seibold, K., Prescher, G., Parker, S. F., Ross, D. K. *J. Catal.* **1999**, 181 (1), 145-154.
18. Spieker, W.A., Liu, J. Miller, J.T., Kropf, A.J., Regalsbuto; J.R. *Appl. Catal. A* **2002**, 232, 219-235.
19. Van Dam, H. E., Van Bakkum, H. *J. Catal.* **1991**, 131, 335-349.
20. Kim, K. T., Chung, J. S., Lee, K. H., Kim, Y. G., Sung, J. Y. *Carbon* **1992**, 30 (3), 467-475.
21. Fraga, M. A., Jordao, E., Mendes, M. J., Freitas, M. M. A., Faria, J. L., Figueiredo, J. L. *J. Catal.* **2002**, 209 (2), 355-364.
22. Roman-Mertinez, M. C., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Salinas-Martinez, C., Yamashita, H., Anpo, M. *Carbon* **1995**, 33 (1), 3-13.
23. Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martinez De Lecea, C. *J. Catal.* **1989**, 115, 98-106.
24. Kim, K. T., Kim, Y. G., Chung, J. S. *Carbon* **1993**, 31 (8), 1289-1296.
25. Noh, J. S., Schwarz, J. A. *Carbon* **1990**, 28 (5), 675-682.
26. Mironov, I. V., Tselodub, L. D. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2000**, 45 (4), 633-637.
27. Bond, G. C.; Louis, C.; Thompson, D. T. "Catalysis by Gold"; 6; Imperial College Press: London, **2006**.
28. Park, J., Regalbuto, J. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 175 (1), 239-252.

Partie I — Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation
des catalyseurs

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des catalyseurs

L'objet de ce chapitre est, d'une part, la préparation de catalyseurs monométalliques et bimétalliques à base de Pd, de Pt et/ou d'Au supportés sur carbone, caractérisés par un pourcentage massique de 5 % en chacun des métaux, et d'autre part, la caractérisation physico-chimique de tous ces systèmes. Ce chapitre comporte cinq parties dont chacune traite d'un système catalytique. Les trois premières parties concernent respectivement les systèmes Pd/C, Pt/C et Au/C, tandis que les quatrième et cinquième parties traitent des systèmes bimétalliques Au/Pd/C et Au/Pt/C.

La procédure de synthèse des catalyseurs consiste à imprégner en solution aqueuse les précurseurs métalliques sur le support carboné, tout en vérifiant le pH de la solution au cours de chaque étape de synthèse et ce, dans le but de rester dans la gamme d'adsorption maximale déterminée comme décrit dans le chapitre III. Les valeurs de pH utilisées dans la synthèse des matériaux correspondent aussi à celles ayant donné par XPS les rapports d'intensité atomique M/C les plus élevés durant la phase d'adsorption. Le mode opératoire standard pour la synthèse d'un système monométallique M(5wt.%)/C(f) est le suivant : une quantité de 0,95 g de carbone (C ou Cf) est mise en suspension dans 50 mL d'eau distillée pendant 24 heures à un pH fixé (pH n°1). Le précurseur métallique est solubilisé (parfois à l'aide d'acide nitrique ou chlorhydrique concentré) dans 50 mL d'eau distillée. On amène le pH de la solution du métal à la valeur désirée (pH n°1) à l'aide de Na_2CO_3 , NaOH ou NH_3 (pour les précurseurs azotés) pour atteindre un pH basique ou à l'aide de HNO_3 pour atteindre un pH

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

acide. La suspension de carbone est ajoutée à la solution de métal pour atteindre un volume final de 100 mL, et le tout est agité pendant 24 heures (pH mesuré n°1). Ensuite, si l'on procède à une activation chimique et pour améliorer l'efficacité de celle-ci¹, le pH de la solution est préalablement amené à pH basique (pH n°2) et la solution est chauffée à 80°C. Le catalyseur monométallique est réduit sous hotte, à un pH fixé (pH n°3) pendant 1 heure à 80°C, par ajout de 1 mL de formaline. Lors de l'utilisation de précurseurs chlorés, le catalyseur activé est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau chaude ($80\text{ °C} < T < 100\text{ °C}$) pour éliminer les chlorures et un test à l'AgNO₃ est effectué dans les eaux de lavage (pour vérifier l'absence de précipité blanc d'AgCl dans les dernières eaux de lavage). Le catalyseur est récupéré par filtration et séché à l'air à température ambiante.

Dans le cas de systèmes bimétalliques, deux manières de procéder, différenciées par la réduction préalable ou non du premier métal incorporé (M), ont été comparées. Lorsqu'il n'y a pas de réduction intermédiaire du premier métal, le mode opératoire des catalyseurs bimétalliques est identique à celui des catalyseurs monométalliques, avec pour seule modification une étape d'imprégnation supplémentaire de 24 heures avec le second précurseur métallique (M') solubilisé (à l'aide d'acide nitrique dans le cas de l'acétate de Pd) dans 50 mL d'eau distillée à pH fixe (pH n°1) (volume total de 150 mL) avant l'étape de passage à pH basique dans le mode opératoire décrit ci-dessus pour les systèmes monométalliques. Dans le cas d'une réduction préalable du premier métal, la méthode consiste à remplacer le support carboné par un échantillon de type catalyseur monométallique activé « M(5wt.%)/C_(t) » (préparé dans des conditions optimales) dans la première

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

étape de synthèse des systèmes monométalliques. L'activation chimique se réalise par ajout de 2 mL de formaline.

Dans un premier temps, nous avons donc synthétisé de nombreux catalyseurs Pd/C_(f), Pt/C_(f) et Au/C_(f) en partant des différents précurseurs envisagés dans ce travail, en modifiant les pH d'imprégnation et d'activation, et les avons caractérisés par XPS, chimisorption du CO, SEM et TEM. Ensuite, nous avons utilisé le même schéma de travail pour les systèmes Au/Pd/C et Au/Pt/C.

Il nous semblait aussi intéressant de vérifier l'influence des conditions d'activation. Comme agent de réduction chimique, en plus de la formaline, nous avons utilisé soit le tétrahydroborate de sodium (NaBH₄) soit l'hydrogène (en le faisant buller en solution). Concrètement, après avoir fixé le pH de la solution à un pH basique (pH n°2), une quantité de 0,5032 g (1,0064 g dans le cas des systèmes bimétalliques) de NaBH₄ préalablement dissous dans 10 ml d'eau a été ajouté ou de l'hydrogène pur a été introduit dans la solution par bullage. Dans le cas d'une activation thermique, nous avons employé une atmosphère d'azote ou d'hydrogène pour la décomposition des ligands. Ceci a été réalisé à la fin des 24 (48) heures d'agitation de l'échantillon monométallique (bimétallique) et après filtration de la solution résultante et séchage à l'air à température ambiante. Ces activations ont été menées dans un four tubulaire de marque Carbolite à 350 °C pendant 18 heures pour les catalyseurs Pd/C et à 300 °C pendant 3 heures pour les systèmes Pt/C et Au/Pt/C.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

La charge métallique a également été modifiée pour le système Pd/C. Ainsi, des catalyseurs caractérisés par une teneur en métal de 3 % ou 1 % en masse ont été synthétisés.

Pour plus de clarté, des tableaux reprennent les caractéristiques de synthèse des catalyseurs et dans le cas des systèmes bimétalliques, les pourcentages massiques de chaque métal. Par la suite, nous utiliserons seulement leur dénomination, précédée d'un numéro d'ordre. Dans le cas des catalyseurs bimétalliques Au/Pd/C, l'agent de solubilisation du précurseur de palladium est par défaut l'acide nitrique, et ne sera pas noté dans ces tableaux. Voici trois exemples de catalyseurs permettant d'illustrer notre propos.

Exemple 1 :

Catalyseur	Précurseur	Agent de solubilisation	Agent d'activation	pH de synthèse		
				n°1	n°2	n°3
1Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	4	10	10

Exemples 2 et 3 :

Catalyseur	Pr. de M	P. m. de M (%)	Réduction de M	Pr. de M'	P. m. de M' (%)	Agent d'activation	pH de synthèse		
							n°1	n°2	n°3
1AuPd/C	Pd(OAc) ₂	5	NON	HAuCl ₄	5	Form	9	9	9
1PtAu/C	HAuCl ₄	4,7	OUI	H ₂ PtCl ₆	5	Form	2	8	8

Pr. = précurseur, P.m. = pourcentage massique

Le premier est un catalyseur Pd/C, synthétisé à partir d'acétate de palladium solubilisé à l'aide d'acide nitrique concentré, adsorbé sur le

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

carbone (C) à pH 4 et activé à la formaline à pH 10. Le second et le troisième exemples sont respectivement des systèmes bimétalliques Au/Pd/C et Au/Pt/C. Le catalyseur 1AuPd/C est préparé à partir d'acétate de palladium (solubilisé à l'acide nitrique) imprégné en premier lieu (M_1) sur le carbone (C) à pH 9, et à partir de tétrachloroaurate d'hydrogène imprégné en second (M_2) à pH 9. L'activation de ce dernier est réalisée à pH 9 par la formaline. Le catalyseur 1PtAu/C est synthétisé en utilisant un catalyseur monométallique activé Au(5wt.%)/C sur lequel on a adsorbé de l'hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène à pH 2. L'activation de ce catalyseur est réalisée à pH 8 à la formaline. Donc, lorsque nous décrivons un catalyseur bimétallique précis avec un ordre d'incorporation donné, le catalyseur est nommé $n^\circ M_1 M_2 / C$, tandis que quand une famille de catalyseur au sens large est décrite, nous utiliserons le symbole Au/M/C où $M = Pd$ pour les catalyseurs bimétalliques AuPd et PdAu et où $M = Pt$ pour les catalyseurs AuPt et PtAu.

Précisons, à ce stade, les conditions de synthèse systématiquement choisies pour les catalyseurs monométalliques activés $M(5wt.\%)/C$, dans le cas de leur utilisation lors de la synthèse de matériaux bimétalliques avec réduction préalable du premier métal. Pour un catalyseur activé Pd/C, les conditions utilisées sont une imprégnation sur le carbone de l'acétate de palladium solubilisé à l'acide nitrique à pH 4 et une activation à la formaline à pH 10. Pour les catalyseurs activés Au/C ou Au/C_f, l'imprégnation a été réalisée à partir du tétrachloroaurate d'hydrogène respectivement à pH 10 ou à pH 7 sur le C ou le C_f et une activation à pH 10 à la formaline a été pratiquée.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tous les filtrats de synthèse des différents catalyseurs ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique afin de détecter la présence éventuelle de métaux en solution (c'est-à-dire non adsorbés sur le carbone). Notons directement que tous les catalyseurs présentés dans la suite de ce travail contiennent exactement la charge massique métallique imposée. Ceci signifie que la perte en solution des métaux pendant la synthèse est nulle.

Précisons aussi que certaines synthèses ont été réalisées plusieurs fois, afin de garantir la reproductibilité des résultats catalytiques qui seront présentés dans les chapitres V, VI et VIII.

Avant de poursuivre, définissons clairement les informations apportées par chacune des techniques d'analyse physico-chimique utilisées. La spectroscopie des photoélectrons (XPS) est, comme déjà mentionné, une technique d'analyse de surface (avec une épaisseur d'analyse de maximum 10 nm) qui permet, d'une part, de préciser les éléments chimiques présents en surface et leurs nombres d'oxydation, et d'autre part, de quantifier ces éléments l'un par rapport à l'autre *via* des rapports d'intensité atomique. Cette méthode est donc limitée par l'épaisseur de la couche analysée, ce qui tend à dire que seule la surface externe est réellement étudiée. La chimisorption du CO permet de déterminer la dispersion d'un métal, c'est-à-dire de renseigner la quantité d'atomes métalliques accessibles, et ce, sur toute la surface carbonée (externe et interne). L'hypothèse d'une stœchiométrie d'adsorption 1 : 1 entre l'atome métallique et la molécule de CO ayant été considérée, mais étant parfois critiquée dans la littérature, nous avons également donné dans les tableaux de résultats le volume de CO

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

adsorbé par g d'échantillon dans les conditions standard de pression et de température. Les deux techniques de microscopie électronique (SEM et TEM) fournissent des images des échantillons analysés. Celles-ci donnent donc des preuves visuelles de l'état de surface (dans le cas de SEM) et de la taille des particules (dans le cas de la TEM).

IV.1. Catalyseurs Pd/C

Nous avons réalisé la synthèse de catalyseurs Pd/C_(f) en partant de quatre précurseurs de palladium parfois solubilisés à l'aide d'une acide fort (acide nitrique ou acide chlorhydrique) et de deux supports carbonés (C et C_f). Les catalyseurs ont été préparés en vérifiant à chaque étape de synthèse le pH de la solution, de manière à rester dans la zone d'adsorption maximale déterminée dans le chapitre III. Pour rappel, l'utilisation du carbone ou du carbone fonctionnalisé avec l'acétate ou le chlorure de Pd comme précurseurs, quel que soit l'agent de solubilisation, donne des zones d'adsorption maximale bien déterminées tandis que seul le carbone fonctionnalisé permet une adsorption totale des complexes aminés de palladium.

IV.1.1. Influence des conditions de synthèse

Nous commencerons par comparer les catalyseurs activés à la formaline. Le tableau IV.1 reprend les conditions de synthèse des différents catalyseurs Pd(5wt%)/C_(f), avec, dans la première colonne, le numéro du catalyseur auquel on fera référence dans la suite de ce chapitre.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 1: Numérotation et conditions de synthèse des catalyseurs Pd/C_(f)

Catalyseur	Précurseur	Agent de solubilisation	Agent d'activation	pH de synthèse		
				n°1	n°2	n°3
1Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	4	10	10
1Pd/C _f	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	5	8	10
2Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	4	12	12
3Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	6	9	9
4Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	5	8	10
5Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	10	10	10
6Pd/C	PdCl ₂	HNO ₃	Form	8	10	10
6Pd/C _f	PdCl ₂	HNO ₃	Form	8	10	10
7Pd/C	Pd(OAc) ₂	HCl	Form	8	8	10
7Pd/C _f	Pd(OAc) ₂	HCl	Form	8	8	10
8Pd/C	PdCl ₂	HCl	Form	8	10	10
8Pd/C _f	PdCl ₂	HCl	Form	8	10	10
9Pd/C _f	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	-	Form	5	8	8
10Pd/C _f	Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂	-	Form	8	8	8
11Pd/C _f	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	-	Form	10	10	10

1.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Les résultats de caractérisation par XPS et chimisorption du CO de ces différents matériaux sont donnés dans le tableau IV.2. Nous observons que les rapports d'intensité atomique Pd/C sont élevés par rapport à la valeur calculée sur base de la composition chimique du matériau (0,006), avec toutefois des valeurs plus faibles pour les catalyseurs préparés en partant de PdCl₂ solubilisé au HNO₃ (catalyseurs 6Pd/C et 6Pd/C_f) et pour le catalyseur synthétisé en utilisant Pd(NH₃)₄Cl₂ (catalyseur 11Pd/C_f). Le Pd

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

est toujours présent à la surface du carbone sous forme métallique (Pd(0)) et la présence de chlore et de sodium est souvent observée. Quant à la dispersion du Pd déterminée par chimisorption du CO, elle varie très fort d'un catalyseur à l'autre, avec de très faibles valeurs pour les catalyseurs préparés à partir de chlorure de Pd solubilisé à l'acide nitrique (catalyseurs 6Pd/C et 6Pd/C_f).

Tableau IV. 2: Résultats XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Pd/C_(f)

Catalyseur	Pd/C (X 100)	Dispersion (%)	Volume de CO adsorbé par
			g d'échantillon dans les conditions STP (cm ³ .g ⁻¹)
1Pd/C	4,0	17,1	1,8
1Pd/C _f	4,6	12,1	1,2737
2Pd/C	3,3	15,1	1,5895
3Pd/C	3,7	8,7	0,9158
4Pd/C	4,0	15	1,5789
5Pd/C	3,5	n.d.	n.d.
6Pd/C	1,2	0,5	0,0526
6Pd/C _f	1,3	1,9	0,2000
7Pd/C	2,3	18,6	1,9579
7Pd/C _f	3,9	16,2	1,7053
8Pd/C	3,7	16,1	1,6947
8Pd/C _f	2,6	21,5	2,2632
11Pd/C _f	1,2	6,9	0,7263

n.d. = non déterminé

1.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les images SEM représentatives de certains catalyseurs préparés sur C sont présentées dans les figures IV.1. Il apparaît très nettement que le catalyseur préparé avec du chlorure de Pd solubilisé à l'acide nitrique

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

(6Pd/C) présente de gros agglomérats de Pd (> 400 nm) à la surface carbonée, tandis que l'on trouve une distribution homogène de très petites particules métalliques (≈ 10 nm) à la surface des catalyseurs 1Pd/C, 7Pd/C et 8Pd/C. Quant aux matériaux préparés à partir de carbone fonctionnalisé (Figure IV.2), l'imagerie SEM ne montre pas de différence notable avec leurs correspondants supportés sur carbone (C) (comparaison de 1Pd/C avec 1Pd/C_f et de 6Pd/C avec 6Pd/C_f). Si le Pd est très bien dispersé sur le carbone, il l'est aussi sur le carbone fonctionnalisé, et inversement, s'il est mal dispersé sous forme de gros agglomérats sur le C, il l'est aussi sur le C_f. Quant au catalyseur préparé en partant de Pd(NH₃)₄Cl₂ adsorbé sur C_f, les images SEM montrent que sa surface est inhomogène, avec tantôt de petites particules (≈ 20 nm) et tantôt de gros amas (> 400 nm).

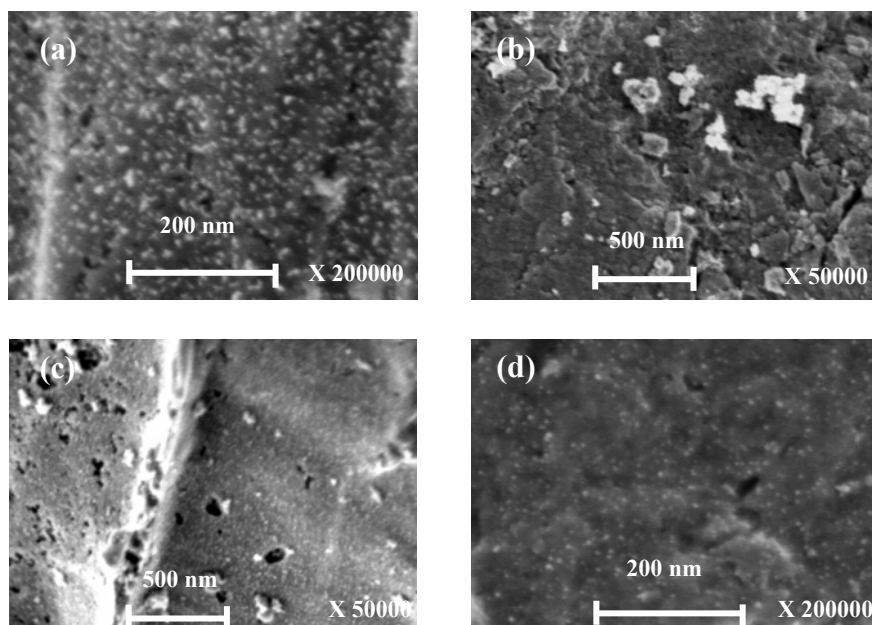


Figure IV. 1: Images SEM des catalyseurs (a) 1Pd/C, (b) 6Pd/C, (c) 7Pd/C, (d) 8Pd/C

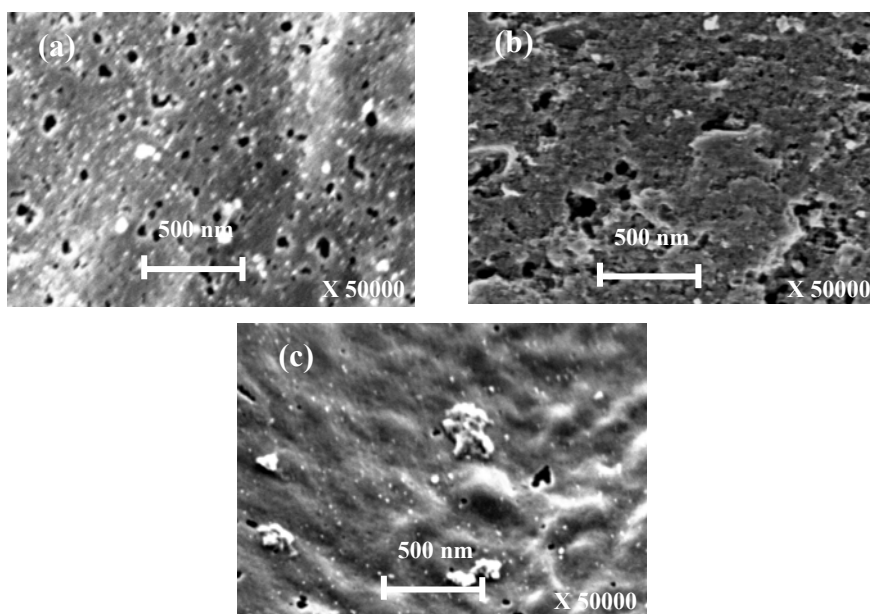


Figure IV. 2 : Images SEM des catalyseurs (a) 1Pd/C_f, (b) 6Pd/C_f, (c) 11Pd/C_f

IV.1.2. Influence des conditions d'activation

Les conditions d'adsorption optimales et les conditions de synthèse créant de petites particules de Pd distribuées homogènement à la surface du support carboné étant maintenant définies, nous pouvons maintenant vérifier l'influence de l'agent d'activation. Le tableau IV.3 reprend les conditions de synthèse, d'une part, de catalyseurs Pd/C synthétisés à partir d'acétate de Pd solubilisé à l'acide nitrique concentré, et d'autre part de catalyseurs Pd/C_f préparés avec du chlorure de tétramminepalladium. Dans le cas des catalyseurs Pd/C, cinq agents d'activation ont été utilisés : la formaline, le tétrahydroborate de sodium et l'hydrogène pur comme réducteurs chimiques en solution, et l'azote et l'hydrogène pur comme gaz dans le cas d'une activation thermique. Dans le cas des catalyseurs Pd/C_f, la formaline a été utilisée en solution et l'hydrogène sous forme gazeuse dans le four tubulaire.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 3: Numérotation et conditions de synthèse des catalyseurs Pd/C_(f) activés de manière variable

Catalyseur	Précurseur	Agent de	Agent	pH de synthèse		
		solubilisation	d'activation	n°1	n°2	n°3
12Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form (sol)	4	5	9
13Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	NaBH ₄ (sol)	4	5	9
14Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	H ₂ (sol)	4	5	9
15Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	N ₂ (gaz)	4	5	-
16Pd/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	H ₂ (gaz)	4	5	-
11Pd/C _f	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	-	Form (sol)	10	10	10
17Pd/C _f	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	-	H ₂ (gaz)	10	10	-

1.2.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Les résultats de caractérisation par spectroscopie des photoélectrons et chimisorption du CO des matériaux présentés dans le tableau IV.3 sont donnés dans le tableau IV.4. A nouveau, les catalyseurs préparés avec du Pd(OAc)₂ présentent des rapports d'intensité atomique Pd/C élevés et similaires mais des dispersions variables, avec le catalyseur activé à la formaline présentant le plus grand pourcentage d'atomes de Pd accessibles. Lorsqu'ils sont préparés en partant de Pd(NH₃)₄Cl₂ (catalyseurs 11Pd/C_f et 17Pd/C_f), les rapports Pd/C sont plus faibles et la dispersion est meilleure pour le catalyseur activé sous H₂. Les particules de Pd présentes à la surface sont métalliques et une faible contamination au chlore (et à l'azote) est observée (pour le précurseur aminé).

Tableau IV. 4: Résultats XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Pd/C_(f) activés de manière variable

Catalyseur	Pd/C (X 100)	Dispersion (%)	Volume de CO adsorbé par g d'échantillon dans les conditions STP(cm ³ .g ⁻¹)
12Pd/C	2,8	16,5	1,7368
13Pd/C	4,2	7,8	0,8211
14Pd/C	3,3	5,2	0,5474
15Pd/C	3,9	7,3	0,7684
16Pd/C	3,6	10,1	1,0632
11Pd/C _f	1,2	6,9	0,7263
17Pd/C _f	0,5	12,3	1,2947

1.2.2. Microscopies électroniques à balayage (SEM) et en transmission (TEM)

La figure IV.3 montre des images SEM obtenues pour les catalyseurs 13Pd/C et 16Pd/C. Les particules métalliques sont extrêmement petites dans les deux cas. Afin d'avoir une meilleure estimation de la taille de celles-ci, l'imagerie TEM a été réalisée et montre clairement que le catalyseur activé au tétrahydroborate de sodium (13Pd/C) présente les plus petites particules de Pd (Figure IV.4). Leur taille est inférieure à 8 nm.

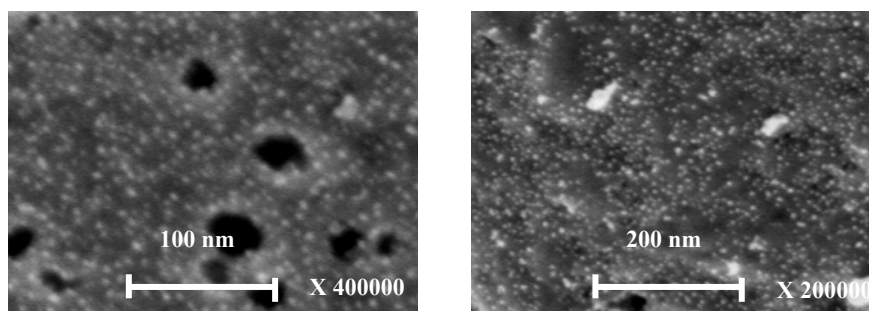


Figure IV. 3: Images SEM des catalyseurs (a) 13Pd/C, (b) 16Pd/C

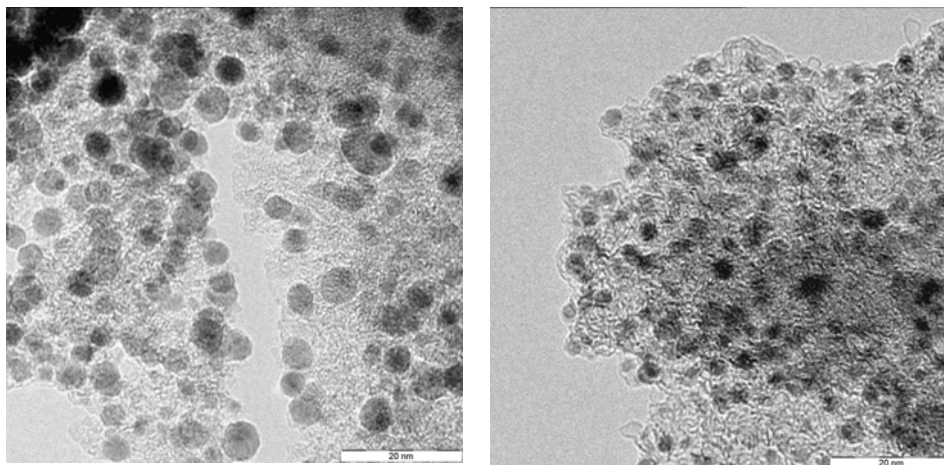


Figure IV. 4: Images TEM des catalyseurs (a) 12Pd/C, (b) 13Pd/C

IV.1.3. Influence de la charge en Pd

Afin de vérifier si une charge massique en Pd plus faible serait bénéfique pour la dispersion, nous avons préparé des catalyseurs présentant une charge massique de 1 % et de 3 %, et ce pour quatre combinaisons de matériaux. Le tableau IV.5 reprend les conditions de synthèse de ceux-ci.

1.3.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Les valeurs de rapports d'intensité atomique Pd/C et de dispersion en palladium pour les échantillons Pd/C de charges variables sont données dans le tableau IV.6. Une tendance logique entre la charge massique en métal et les rapports d'intensité atomique expérimentaux Pd/C apparaît, et ces derniers sont, à nouveau, plus élevés que les rapports théoriques calculés sur base de la composition du catalyseur (0,006 pour Pd(5wt.%)/C, 0,0035 pour Pd(3wt.%)/C et 0,0011 pour Pd(1wt.%)/C). Cependant, une charge

Chapitre IV – Synthèse et caractérisation des catalyseurs

massique en Pd plus faible ne semble pas être bénéfique pour la dispersion du métal sur le support carboné déterminée par chimisorption du CO. A nouveau, le Pd est présent en surface sous forme métallique et une contamination au chlore et au sodium est observée.

Tableau IV. 5 : Numérotation et conditions de synthèse pour les catalyseurs Pd/C_(f) présentant des charges en Pd différentes

Catalyseur	Charge en Pd (%)	Précurseur	Agent de solubilisation	Agent d'activation	pH de synthèse		
					n°1	n°2	n°3
1Pd/C	5	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	4	10	10
18Pd/C	3	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	4	10	10
19Pd/C	1	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	4	10	10
1Pd/C _f	5	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	5	8	10
18Pd/C _f	3	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	5	8	10
19Pd/C _f	1	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	5	8	10
7Pd/C	5	Pd(OAc) ₂	HCl	Form	8	8	10
20Pd/C	3	Pd(OAc) ₂	HCl	Form	8	8	10
21Pd/C	1	Pd(OAc) ₂	HCl	Form	8	8	10
7Pd/C _f	5	Pd(OAc) ₂	HCl	Form	8	8	10
20Pd/C _f	3	Pd(OAc) ₂	HCl	Form	8	8	10
21Pd/C _f	1	Pd(OAc) ₂	HCl	Form	8	8	10

1.3.2. Microscopie électronique en transmission (TEM)

La figure IV.5 montre des images TEM obtenues pour les matériaux 18Pd/C et 19Pd/C. Dans les deux cas, les particules métalliques sont extrêmement petites (leur taille est inférieure à 10 nm) mais le catalyseur 18Pd/C semble présenter les plus petites particules de Pd.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 6: Résultats XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Pd/C_(f) présentant des charges en Pd différentes

Catalyseur	Pd/C (X 100)	Dispersion (%)	Volume de CO adsorbé par g
			d'échantillon dans les conditions STP (cm ³ .g ⁻¹)
1Pd/C	4,1	17,1	1,8
18Pd/C	1,2	21,1	1,3326
19Pd/C	0,7	10,2	0,2147
1Pd/C _f	4,5	12,1	1,2737
18Pd/C _f	1,9	12,8	0,8084
19Pd/C _f	0,7	11,1	0,2337
7Pd/C	2,3	18,6	1,9579
20Pd/C	2,9	22,2	1,4021
21Pd/C	1,1	7,9	0,1663
7Pd/C _f	3,8	16,2	1,7053
20Pd/C _f	3,3	10,6	0,6695
21Pd/C _f	0,5	14,2	0,2989

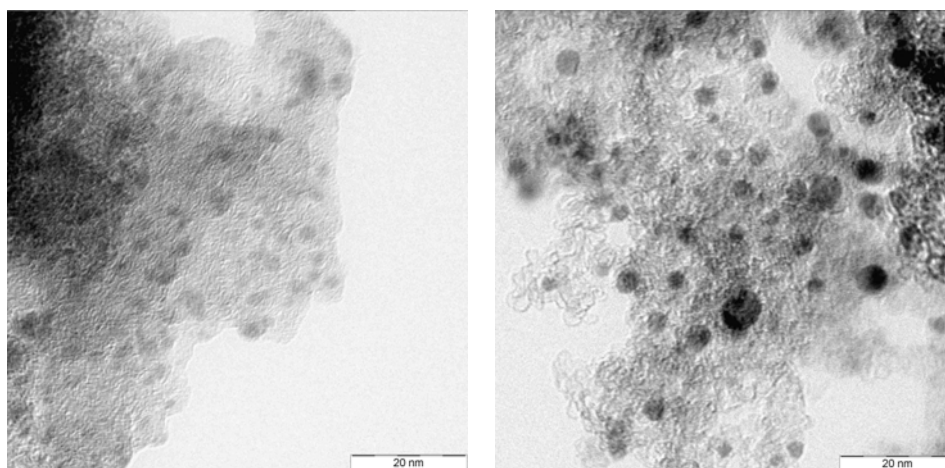


Figure IV. 5: Images TEM des catalyseurs : (a) 18Pd/C, (b) 19Pd/C

IV.1.4. Influence de la présence de sodium et de chlore

Afin de vérifier si la présence de chlore ou de sodium (présents sur le catalyseur soit à cause de l'ajout de base ou d'acide, soit de par la nature du précurseur) est profitable ou non pour les caractéristiques de surface du catalyseur, nous avons volontairement ajouté du chlorure de sodium sur un catalyseur préparé en utilisant du $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et du HNO_3 et activé préalablement. Concrètement, 1 g de chlorure de sodium est ajouté sur un catalyseur $\text{Pd}(5\text{wt.}\%)/\text{C}$ préparé au départ de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et de HNO_3 , imprégné à pH 4 et activé à pH 10 à la formaline. Les conditions de synthèse de ce matériau sont présentées dans le tableau IV.7.

Tableau IV. 7 : Numérotation et conditions de synthèse d'un catalyseur Pd/C avant et après contamination au NaCl

Catalyseur	m NaCl ajoutée (g)	Précurseur	Agent de solubilisation	Agent d'activation	pH de synthèse		
					n°1	n°2	N°3
1Pd/C	0	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	HNO_3	Form	4	10	10
1Pd/C(NaCl)	1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	HNO_3	Form	4	10	10

Le tableau IV.8 compare les résultats XPS de ce matériau avant et après contamination au NaCl. On remarque que le rapport d'intensité atomique Pd/C diminue d'un facteur deux à cause de la présence de Na^+ et de Cl^- à la surface du catalyseur. La contamination au NaCl de ce catalyseur 1Pd/C sera discutée dans le chapitre V en regard des propriétés catalytiques de ce système dans l'oxydation du glyoxal.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 8: Résultats XPS pour le catalyseur Pd/C avant et après contamination au NaCl

Catalyseur	Pd/C (X 100)	Na/C (X 100)	Cl/C (X 100)
1Pd/C	4,1	-	-
1Pd/C(NaCl)	1,9	0,4	0,7

IV.2. Catalyseurs Pt/C

Une série de catalyseurs Pt/C_(f) a été synthétisée en tenant compte des résultats des courbes d'adsorption. Ceci signifie que seuls des matériaux Pt/C ont été préparés avec Na₂PtCl₄ et H₂PtCl₆ comme précurseurs, tandis que seuls des catalyseurs Pt/C_f ont été synthétisés en partant de deux complexes aminés de Pt. Précisons que la majorité des résultats Pt/C est tirée du mémoire de Nathalie Meyer².

IV.2.1. Influence des conditions de synthèse

Le tableau IV.9 reprend les conditions de synthèse des différents catalyseurs Pt(5wt%)/C_(f) activés à la formaline ainsi que le nom du catalyseur auquel on fera référence dans la suite de ce travail.

Tableau IV. 9: Numérotation et conditions de synthèse des catalyseurs Pt/C_(f)

Catalyseur	Précurseur	Agent d'activation	pH de synthèse		
			n°1	n°2	n°3
1Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	Form	4	4	4
2Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	Form	4,5	4,5	4,5
3Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	Form	8	8	8
4Pt/C	H ₂ PtCl ₆	Form	3	8	8
5Pt/C	H ₂ PtCl ₆	Form	6	8	8
6Pt/C	H ₂ PtCl ₆	Form	8	8	8
1Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Form	8,8	8	8
2Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Form	9,4	10	10
3Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄	Form	8	8	8

2.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Les résultats des analyses XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Pt/C activés à la formoline sont présentés dans le tableau IV.10. Ces échantillons présentent majoritairement du platine métallique et de petites quantités de chlore, d'azote et de sodium à leur surface. Les rapports d'intensité atomique Pt/C sont relativement faibles pour tous ces différents échantillons, mais néanmoins supérieurs à la valeur théorique de 0,0032 calculée sur base de la composition globale, surtout pour les catalyseurs préparés à partir de H₂PtCl₆. La dispersion du Pt déterminée par chimisorption du CO pour le catalyseur 6Pt/C est d'ailleurs très élevée.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 10: Résultats XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Pt/C_(f)
Volume de CO adsorbé par g

Catalyseur	Pt/C (X 100)	Dispersion (%)	d'échantillon dans les conditions STP (cm ³ .g ⁻¹)
2Pt/C	0,45	n.d.	n.d.
3Pt/C	1,11	n.d.	n.d.
5Pt/C	2,06	n.d.	n.d.
6Pt/C	2,50	41,3	2,3710
1Pt/C _f	0,54	n.d.	n.d.
2Pt/C _f	0,56	n.d.	n.d.

n.d. = non déterminé

2.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les images SEM de certains catalyseurs Pt/C sont présentées à la figure IV.6. Si le matériau préparé à pH 4,5 avec du Na₂PtCl₄ (2Pt/C) présente des particules de Pt de différentes tailles (comprises entre 30 et 80 nm) réparties de manière inhomogène sur le support carboné, celui synthétisé à pH 8 à partir du même précurseur (3Pt/C) présente de très petites particules (< 16 nm) dispersées de manière assez homogène à la surface. Il en va de même pour les deux catalyseurs à base de H₂PtCl₆. Celui préparé par imprégnation à pH 6 et activé à la formaline à pH 8 (5Pt/C) présente des particules de Pt de différentes tailles (comprises entre 16 et 30 nm, certaines allant même jusqu'à 150 nm). En revanche, on peut observer la présence de très petites particules de Pt (< 10 nm) réparties de façon homogène sur le support dans le cas du matériau 6Pt/C, préparé par imprégnation à pH 8 et activé chimiquement à ce même pH.

Les deux catalyseurs présentant les plus petites particules de Pt à la surface ont aussi été caractérisés par TEM (Figure IV.7). Les images

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

montrent que la taille moyenne des particules est inférieure à 10 nm, avec par endroits de plus grosses (≈ 15 nm).

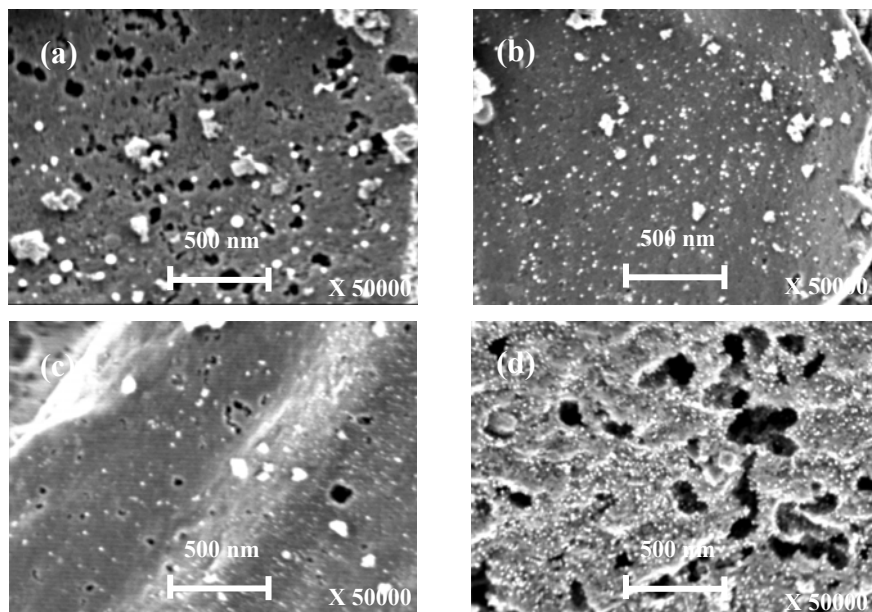


Figure IV. 6 : Images SEM des catalyseurs (a) 2Pt/C, (b) 3Pt/C, (c) 5Pt/C, (d) 6Pt/C

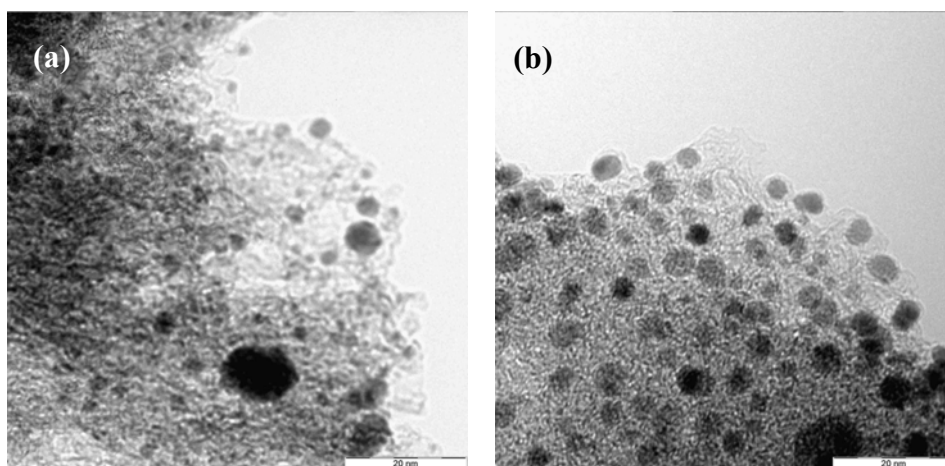


Figure IV. 7: Images TEM des catalyseurs (a) 3Pt/C, (b) 6Pt/C

IV.2.2. Influence des conditions d'activation

Il s'agit maintenant de vérifier si le mode d'activation a une influence sur la dispersion et la taille des particules de Pt à la surface carbonée. Le tableau IV.11 présente les conditions de synthèse de matériaux activés soit chimiquement à la formaline ou au tétrahydroborate de sodium, soit thermiquement sous un flux d'hydrogène ou d'azote à 300 °C pendant 3 heures.

2.2.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Le tableau IV.12 rassemble les valeurs expérimentales des rapports d'intensité atomique Pt/C et de la dispersion déterminée par chimisorption du CO pour les catalyseurs Pt/C_(f) activés de différentes manières.

Le platine se présente majoritairement sous forme métallique et des contaminants tels que le chlore, le sodium et l'azote sont observés également pour ces échantillons. Les rapports Pt/C des catalyseurs activés chimiquement à la formaline sont plus élevés que ceux des catalyseurs activés thermiquement ou au NaBH₄, et sont supérieurs à la valeur théorique calculée sur base de la composition globale (0,0032), et ce pour tous les catalyseurs. Cette fois, la dispersion du Pt déterminée par chimisorption semble être corrélée au rapport d'intensité atomique Pt/C. En effet, plus celui-ci est élevé, plus la dispersion du Pt l'est aussi (Figure IV.8).

Chapitre IV – Synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 11: Numérotation et conditions de synthèse des catalyseurs Pt/C_(f) activés de différentes manières

Catalyseur	Précurseur	Agent d'activation	pH de synthèse		
			n°1	n°2	n°3
7Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	H ₂	3	-	-
1Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	Form	4	4	4
8Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	H ₂	4	-	-
2Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	Form	4,5	4,5	4,5
9Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	H ₂	4,5	-	-
10Pt/C	Na ₂ PtCl ₄	H ₂	5	-	-
4Pt/C	H ₂ PtCl ₆	Form	3	8	8
11Pt/C	H ₂ PtCl ₆	H ₂	3	-	-
5Pt/C	H ₂ PtCl ₆	Form	6	8	8
12Pt/C	H ₂ PtCl ₆	H ₂	6	-	-
6Pt/C	H ₂ PtCl ₆	Form	8	8	8
13Pt/C	H ₂ PtCl ₆	H ₂	8	-	-
14Pt/C	H ₂ PtCl ₆	N ₂	8	-	-
15Pt/C	H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	8	8	8
1Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Form	8,8	8	8
4Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	H ₂	8,1	-	-
2Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Form	9,4	10	10
5Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	H ₂	9,5	-	-
3Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄	Form	8	8	8
6Pt/C _f	Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄	H ₂	8	-	-

Contrairement au cas du palladium, une activation au NaBH₄ n'augmente pas la dispersion du métal à la surface carbonée. En effet, ni les rapports d'intensité atomique Pt/C, ni la dispersion déterminée par chimisorption du CO ne sont améliorés pour le catalyseur 15Pt/C en comparaison avec les valeurs du catalyseur 6Pt/C activé à la formaline.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 12: Résultats XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Pt/C_(f) activés de différentes manières

Catalyseur	Pt/C (X 100)	Dispersion (%)	Volume de CO adsorbé par g d'échantillon dans les conditions STP (cm ³ .g ⁻¹)
2Pt/C	0,45	n.d.	n.d.
9Pt/C	0,24	n.d.	n.d.
11Pt/C	0,23	n.d.	n.d.
5Pt/C	2,06	n.d.	n.d.
12Pt/C	0,29	n.d.	n.d.
6Pt/C	2,50	41,3	2,3710
13Pt/C	0,84	13,8	0,7922
14Pt/C	0,42	12,4	0,7119
15Pt/C	1,47	25,5	1,4639
1Pt/C _f	0,54	n.d.	n.d.
4Pt/C _f	0,34	22,8	1,3089
2Pt/C _f	0,56	n.d.	n.d.
5Pt/C _f	0,28	n.d.	n.d.
6Pt/C _f	0,50	n.d.	n.d.

n.d. = non déterminé

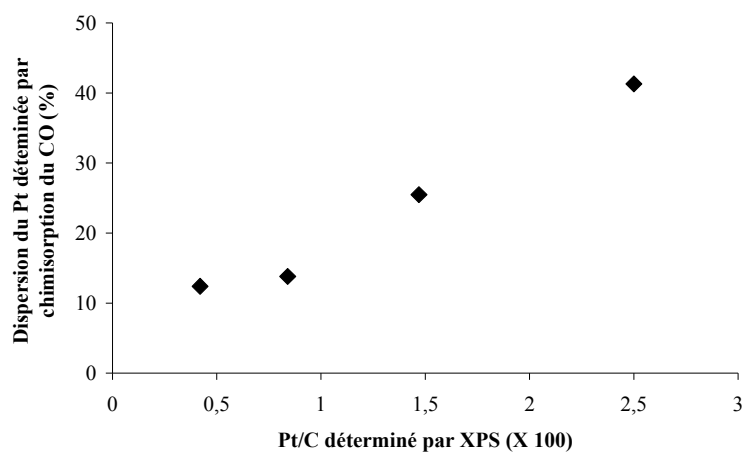


Figure IV.8 : Evolution de la dispersion du platine déterminée par chimisorption du CO (%) en fonction du rapport d'intensité atomique Pt/C déterminé par XPS (X 100)

2.2.2. Microscopies électroniques à balayage (SEM) et en transmission (TEM)

Les catalyseurs 6Pt/C et 13Pt/C, respectivement activés chimiquement à la formaline et thermiquement sous H_2 ont été caractérisés par SEM (Figure IV.9). Il apparaît clairement que de plus petites particules de Pt sont obtenues lorsque l'activation est menée à la formaline.

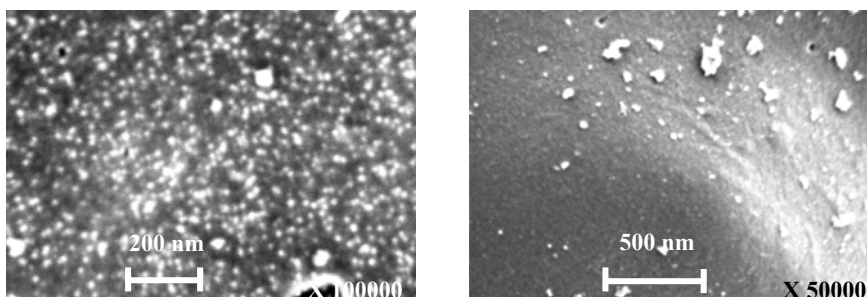


Figure IV. 9: Images SEM des catalyseurs (a) 6Pt/C, (b) 13Pt/C

Le catalyseur 5Pt/C_f imprégné à pH 9,5 et activé sous H_2 , quant à lui, présente de grosses particules de Pt en surface (> 50 nm) (Figure IV.10). Par contre, les images TEM (Figure IV.11) du catalyseur 4Pt/C_f (préparé par imprégnation de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ à pH 8,1 et activé thermiquement sous H_2) montrent de très petites particules de diamètre inférieur à 10 nm.

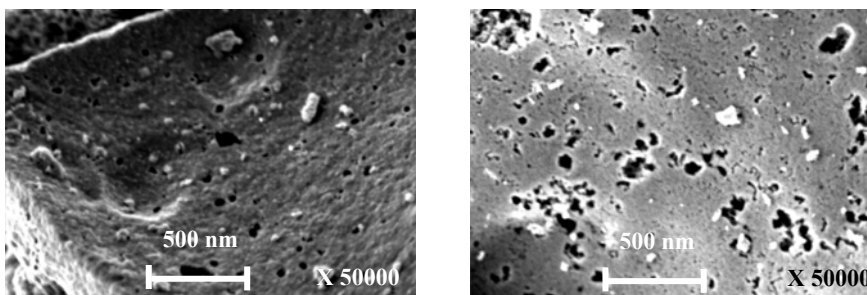


Figure IV. 10: Images SEM du catalyseur 5Pt/C_f

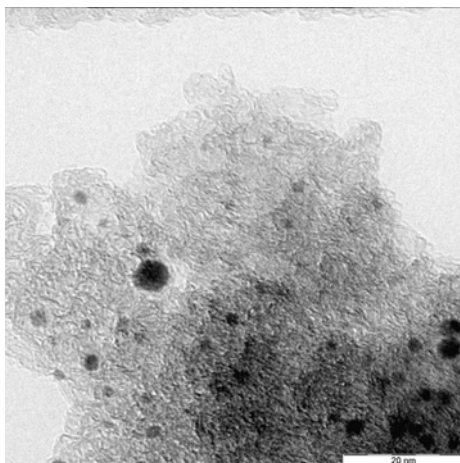


Figure IV. 11 : Image TEM du catalyseur 4Pt/C_f

IV.3. Catalyseurs Au/C

Tout comme les catalyseurs à base de Pd ou de Pt, des catalyseurs Au(5wt%)/C ont été synthétisés en tenant compte des résultats des courbes d'adsorption réalisées comme décrit dans le chapitre III. Pour rappel, une adsorption maximale du complexe d'or à tout pH a été observée, et ce pour les deux supports utilisés. Un pH de 7 semble optimiser les rapports d'intensité atomique Au/C pour les échantillons adsorbés sur le carbone fonctionnalisé (C_f) alors qu'aucune optimisation n'a été démontrée dans le cas du carbone C.

IV.3.1. Influence des conditions de synthèse

Vu qu'un seul précurseur d'or a été utilisé dans ce travail et qu'il ne nécessite pas d'agent de solubilisation, les catalyseurs Au/C_(f) ne diffèrent entre eux que par le carbone utilisé (C ou C_f) et par le pH d'imprégnation. Le tableau IV.13 reprend les conditions de synthèse utilisées pour les

Chapitre IV – Synthèse et caractérisation des catalyseurs

matériaux $\text{Au/C}_{(f)}$. Dans le cas des catalyseurs Au/C , différents pH d'imprégnation ont été utilisés car aucune fenêtre d'adsorption maximale n'est apparue tandis que dans le cas des catalyseurs Au/C_f , un pH de 7 semblait optimiser l'adsorption et les rapports Au/C .

Tableau IV. 13 : Numérotation et conditions de synthèse des catalyseurs $\text{Au/C}_{(f)}$

Catalyseur	Précurseur	Agent d'activation	pH de synthèse		
			n°1	n°2	n°3
1Au/C	HAuCl_4	Form	2,4	10	10
2Au/C	HAuCl_4	Form	3,1	10	10
3Au/C	HAuCl_4	Form	6,8	10	10
4Au/C	HAuCl_4	Form	8,0	10	10
5Au/C	HAuCl_4	Form	8,9	10	10
6Au/C	HAuCl_4	Form	10	10	10
1Au/C _f	HAuCl_4	Form	7	10	10

3.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Le tableau IV.14 reprend les valeurs des rapports d'intensité atomique Au/C expérimentaux obtenues pour les catalyseurs $\text{Au/C}_{(f)}$ du tableau IV.13, ainsi que les valeurs de dispersion déterminées par chimisorption du CO.

Pour les catalyseurs Au/C , seule l'utilisation d'un pH d'imprégnation basique permet de dépasser la valeur théorique (0,003) du rapport d'intensité atomique Au/C . L'utilisation du carbone fonctionnalisé semble aussi être bénéfique : le catalyseur 1Au/C_f présente le rapport Au/C expérimental le plus élevé. Tous ces matériaux comportent de l'or sous forme métallique et d'infimes quantités de sodium et de chlore.

Tableau IV. 14 : Résultats XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Au/C_(f)

Catalyseur	Au/C (X 100)	Dispersion (%)	Volume de CO adsorbé par
			g d'échantillon dans les conditions STP (cm ³ .g ⁻¹)
1Au/C	0,29	n.d.	n.d.
2Au/C	0,28	n.d.	n.d.
3Au/C	0,22	n.d.	n.d.
4Au/C	0,24	n.d.	n.d.
5Au/C	0,35	n.d.	n.d.
6Au/C	0,86	0,45	0,0256
1Au/C _f	1,28	0,82	0,0466

n.d. = non déterminé

En ce qui concerne les résultats de dispersion de l'or déterminée par chimisorption du CO, deux hypothèses peuvent être formulées. Soit cette technique physico-chimique n'est pas appropriée pour ce métal et ces résultats sont erronés, soit ces valeurs sont à prendre en compte et cela signifie que la dispersion est très faible, voire nulle. Nous avons considéré cette seconde hypothèse étant donné que cette technique de caractérisation est souvent utilisée et décrite dans la littérature pour la caractérisation de catalyseurs Au/C ou à base d'or.³⁻⁵

3.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Certains échantillons Au/C_(f) ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. La figure IV.12 montre des clichés SEM obtenus pour les catalyseurs 1Au/C, 4Au/C, 6Au/C et 1Au/C_f.

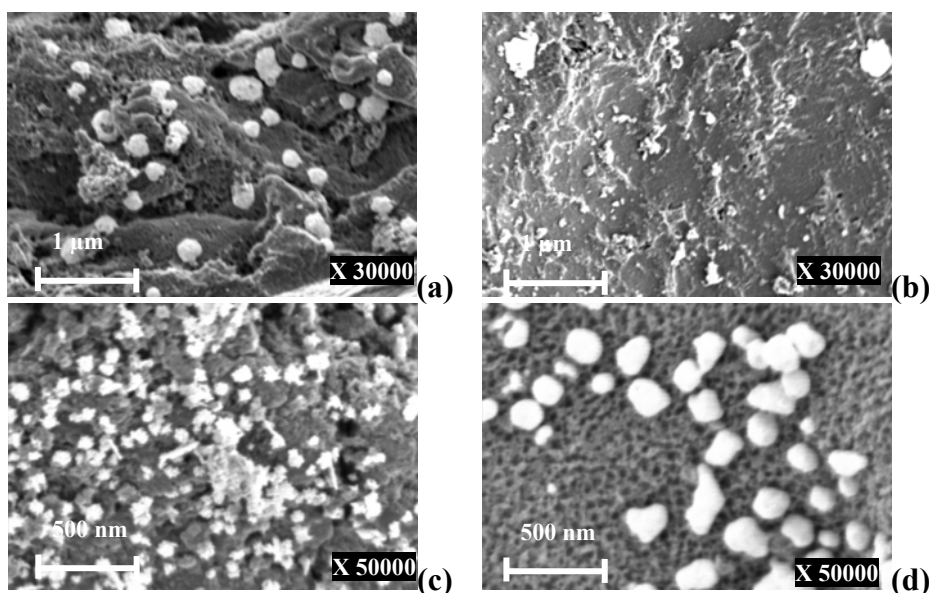


Figure IV. 12 : Images SEM des catalyseurs (a) 1Au/C, (b) 4Au/C, (c) 6Au/C, (d) 1Au/C_f

Nous observons qu'une augmentation du pH d'imprégnation lors de la synthèse de catalyseurs Au/C (catalyseurs 1Au/C, 4Au/C, 6Au/C) diminue la taille des particules métalliques, même si à pH 10 (catalyseur 6Au/C), leur taille approximative est encore de 50 nm. La taille moyenne des particules du catalyseur préparé sur carbone fonctionnalisé (1Au/C_f) est plus importante et est supérieure à 200 nm.

IV.3.2. Influence des conditions d'activation

Dans le but de vérifier l'influence de l'agent d'activation, nous avons réalisé la synthèse de catalyseurs Au/C_(f) dans les conditions optimales, avec pour agent chimique de réduction le tétrahydroborate de sodium. Le tableau IV.15 résume les conditions de synthèse des matériaux ainsi préparés, et de leurs homologues activés à la formaline.

Tableau IV. 15: Numérotation et conditions de synthèse des catalyseurs Au/C_(f) activés de manière variable

Catalyseur	Précurseur	Agent d'activation	pH de synthèse		
			n°1	n°2	n°3
6Au/C	HAuCl ₄	Form	10	10	10
7Au/C	HAuCl ₄	NaBH ₄	10	10	10
1Au/C _f	HAuCl ₄	Form	7	10	10
2Au/C _f	HAuCl ₄	NaBH ₄	7	10	10

3.2.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Les résultats de la caractérisation par spectroscopie des photoélectrons et chimisorption du CO de ces échantillons sont donnés dans le tableau IV.16. A nouveau, les rapports d'intensité atomique Au/C sont faibles et très légèrement supérieurs à la valeur calculée sur base de la composition globale du catalyseur (0,003), et la dispersion de l'Au à la surface carbonée est faible. Une activation chimique au tétrahydroborate de sodium ne semble ni améliorer la dispersion ni diminuer la taille des particules métalliques.

Tableau IV. 16: Résultats XPS et de chimisorption du CO des catalyseurs Au/C_(f) activés de manière variable

Catalyseur	Au/C (X 100)	Dispersion (%)	Volume de CO adsorbé par g d'échantillon dans les conditions STP (cm ³ .g ⁻¹)
6Au/C	0,86	0,45	0,0256
7Au/C	0,34	0,65	0,0370
1Au/C _f	1,28	0,82	0,0466
2Au/C _f	0,49	0,54	0,0307

IV.4. Catalyseurs Au/Pd/C

Au vu des maxima d'adsorption des deux métaux obtenus pour les quatre courbes d'adsorption réalisées dans le chapitre III et de l'optimisation des rapports d'intensité Pd/C et Au/C déterminés par XPS pour trois d'entre elles, la synthèse de catalyseurs supportés sur carbone à base d'or et de palladium sera réalisée de quatre manières différentes, avec, pour trois d'entre elles, des valeurs de pH ciblées pendant l'étape d'imprégnation. Précisons que pour la synthèse de matériaux bimétalliques pour lesquels le premier métal adsorbé (M_1) est préalablement réduit, nous avons utilisé soit un catalyseur Pd(5wt.%)/C, soit un catalyseur Au(5wt.%)/C, préparés comme décrit dans le tableau IV.17. Dans ce cas, le matériau bimétallique ne contient dès lors que 4,7 % (et non 5 %) en masse de ce premier métal.

Tableau IV. 17 : Conditions de synthèse des catalyseurs Pd(5wt.%)/C et Au(5wt.%)/C

Catalyseur	Précurseur	Agent de solubilisation	Agent d'activation	pH de synthèse		
				n°1	n°2	n°3
Pd(5wt%)/C	Pd(OAc) ₂	HNO ₃	Form	4	10	10
Au(5wt%)/C	HAuCl ₄	-	Form	10	10	10

IV.4.1. Influence des conditions de synthèse

Le tableau IV.18 reprend les conditions de synthèse des matériaux Au/Pd/C activés à la formaline.

4.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 18 : Numérotation et conditions de synthèse des catalyseurs Au/Pd/C

Catalyseur	Précurseur	P. m. de	Réduction	Précurseur	Agent	pH de synthèse		
	de M	M (%)	de M	de M ^a	d'activation	n°1	n°2	n°3
1PdAu/C	HAuCl ₄	4,7	OUI	Pd(OAc) ₂	Form	4	10	10
2PdAu/C	HAuCl ₄	4,7	OUI	Pd(OAc) ₂	Form	5	10	10
3PdAu/C	HAuCl ₄	5	NON	Pd(OAc) ₂	Form	10	10	10
1AuPd/C	Pd(OAc) ₂	5	NON	HAuCl ₄	Form	9	9	9
2AuPd/C	Pd(OAc) ₂	5	NON	HAuCl ₄	Form	10	10	10
3AuPd/C	Pd(OAc) ₂	4,7	OUI	HAuCl ₄	Form	5	10	10
4AuPd/C	Pd(OAc) ₂	4,7	OUI	HAuCl ₄	Form	10	10	10

P.m. : pourcentage massique, (a) : pourcentage massique de M^a = 5 %

Les valeurs de rapports d'intensité atomique Pd/C et Au/C expérimentaux obtenues pour les catalyseurs Au/Pd/C du tableau IV.18 sont données dans le tableau IV.19, ainsi que les valeurs de dispersion déterminées par chimisorption du CO. Pour cette analyse, nous avons pris comme hypothèse que la dispersion de l'or était très faible, voire nulle pour tous les systèmes bimétalliques au vu des résultats de cette analyse pour les catalyseurs monométalliques Au/C. Ainsi, nous avons négligé l'existence de l'or lors de l'analyse des échantillons bimétalliques et avons uniquement déterminé par chimisorption du CO la dispersion du Pd.

Les rapports d'intensité atomique Pd/C obtenus pour tous ces matériaux bimétalliques sont élevés et largement supérieurs à la valeur théorique calculée sur base de la composition du catalyseur, laquelle vaut 0,0062 pour les catalyseurs 1PdAu/C et 2PdAu/C, 0,0063 pour les catalyseurs 3PdAu/C, 1AuPd/C et 2AuPd/C et 0,0059 pour les matériaux 3AuPd/C et 4AuPd/C. L'adsorption du précurseur d'or en seconde position semble être bénéfique pour les rapports d'intensité atomique Au/C : les catalyseurs 1AuPd/C à 4AuPd/C présentent des rapports Au/C

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

expérimentaux plus élevés que les catalyseurs 1PdAu/C à 3PdAu/C. Toutefois, ces rapports restent faibles comparés aux valeurs théoriques (0,0032 pour les catalyseurs 1PdAu/C et 2PdAu/C et 0,0034 pour les autres). Tous ces matériaux comportent de l'or et du palladium à l'état métallique et des traces de chlore à la surface. La dispersion du palladium déterminée par chimisorption du CO pour ces matériaux ne semble pas être en corrélation avec les rapports Pd/C déterminés par XPS, et varie entre 6 % et 22 %.

A ce stade, la comparaison entre ces différents résultats et ceux obtenus pour les catalyseurs monométalliques correspondants suggère que la présence d'or n'influence pas systématiquement de manière positive les rapports d'intensité atomique Pd/C et la dispersion du métal à la surface carbonée. Par exemple, les valeurs des rapports Pd/C obtenus respectivement pour les catalyseurs 1Pd/C et 1PdAu/C, préparés exactement dans les mêmes conditions, sont de 0,04 et 0,027 alors que les valeurs de dispersion du Pd sont respectivement de 17,1 % et 21,8 %.

Tableau IV. 19 : Résultats XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Au/Pd/C

Catalyseur	Pd/C (X 100)	Au/C (X 100)	Dispersion du Pd (%)	Volume de CO adsorbé par g d'échantillon dans les conditions STP (cm ³ .g ⁻¹)
1PdAu/C	2,27	0,07	21,8	0,4589
2PdAu/C	3,50	0,20	n.d.	n.d.
3PdAu/C	3,49	0,26	6,9	0,1453
1AuPd/C	4,10	0,39	14,6	0,3074
2AuPd/C	3,77	0,36	8,8	0,1853
3AuPd/C	1,32	0,24	n.d.	n.d.
4AuPd/C	1,71	0,72	18,4	0,3874

n.d. = non déterminé

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

4.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à l'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) et microscopie électronique en transmission (TEM)

Certains échantillons Au/Pd/C ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDXS. La figure IV.12 illustre des clichés SEM obtenus pour les catalyseurs 1PdAu/C, 3PdAu/C, 2AuPd/C et 4AuPd/C et la figure IV.13 montre le spectre EDXS obtenu pour le catalyseur 2AuPd/C.

Les figures IV.13 (a) et (d) montrent à la fois des particules de petite taille (diamètre < 20 nm) dispersées de manière homogène à la surface du support, et à la fois de grosses particules de taille supérieure à 150 nm. Ces figures correspondent aux matériaux 1PdAu/C et 4AuPd/C qui ont subi une réduction préalable du premier métal introduit. Par contre, les clichés obtenus pour les catalyseurs 3PdAu/C et 2AuPd/C (Figure IV.13 (b) et (c)) révèlent la présence de petites particules, lesquelles semblent se recouvrir les unes les autres. La taille moyenne de ces particules est très difficile à évaluer. Les spectres EDXS obtenus pour tous ces catalyseurs révèlent la présence de carbone et d'or, mais pas de palladium (Figure IV.14).

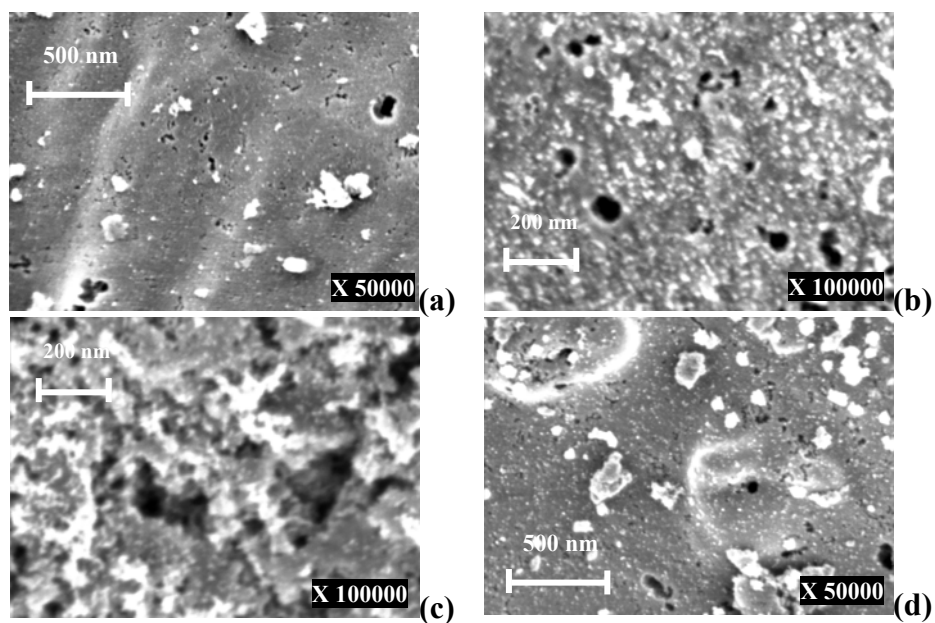


Figure IV. 13 : Images SEM des catalyseurs : (a) 1PdAu/C, (b) 3PdAu/C, (c) 2AuPd/C, (d) 4AuPd/C

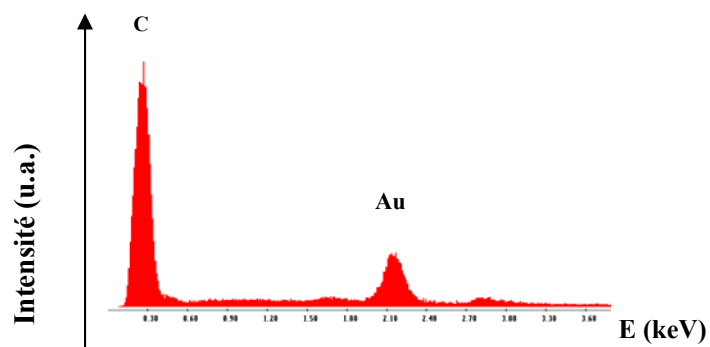


Figure IV. 14 : Spectre EDXS représentatif du catalyseur 2AuPd/C

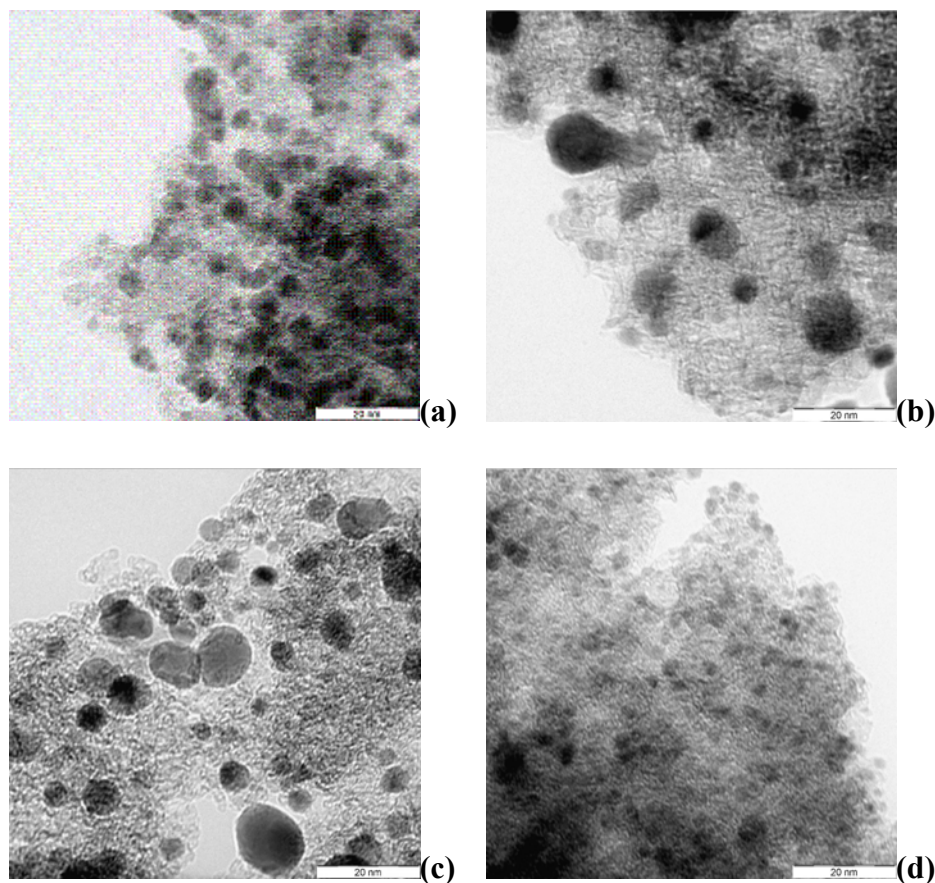


Figure IV. 15 : Images TEM des catalyseurs : (a) 1PdAu/C, (b) 3PdAu/C, (c) 2AuPd/C, (d) 4AuPd/C

Les images IV.15 (a) et (d) montrent une dispersion assez homogène, à la surface du support, de petites particules de diamètre moyen de 4 nm pour le catalyseur 1PdAu/C, et de diamètre moyen de 2 nm pour le catalyseur 4AuPd/C. La réduction préalable du premier métal introduit semble donc avoir une influence positive sur la taille des particules métalliques à la surface du support. En effet, même si des particules de taille supérieure à 150 nm sont observées, les matériaux 1PdAu/C et 4AuPd/C

présentent en surface des particules métalliques de diamètre inférieur à 5 nm. Dans le cas des catalyseurs 3PdAu/C et 2AuPd/C, les clichés obtenus (Figures IV.15 (b) et (c)) révèlent la présence de particules dont le diamètre est compris entre 4 et 15 nm.

4.1.3. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)

Une étude par diffraction des rayons X de certains systèmes catalytiques à base de palladium et d'or a été réalisée. La figure IV.16 montre un diffractogramme typique de ces matériaux.

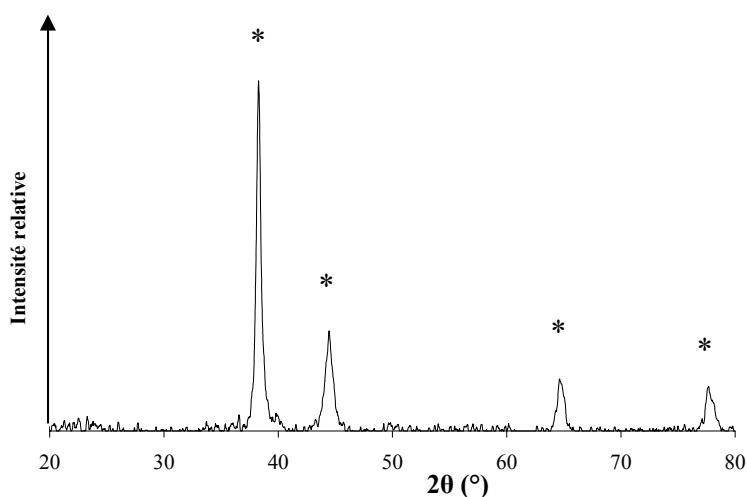


Figure IV. 16 : Exemple de diffractogramme RX obtenu pour les systèmes Au/Pd/C, la présence d'or métallique est indiquée par les astérisques (*)

Seule la phase cristalline correspondant à l'or à l'état métallique a été détectée pour tous les matériaux Au/Pd/C analysés. Ces résultats sont totalement cohérents avec ceux des analyses SEM et EDXS. En effet, ils suggèrent tous que les particules, recouvrant la surface, de tailles plus importantes sont constituées d'or tandis que celles de plus petites tailles

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

correspondent à du palladium, lesquelles sont indétectables par EDXS et DRX.

IV.4.2. Influence des conditions d'activation

Nous avons réalisé la synthèse d'un catalyseur Au/Pd/C avec pour agent chimique réducteur le tétrahydroborate de sodium exactement dans les mêmes conditions que le catalyseur 2AuPd/C. Le tableau IV.20 résume les conditions de synthèse de ces deux matériaux.

Tableau IV. 20: Numérotation et conditions de synthèse de deux catalyseurs AuPd/C activés de manière variable

Catalyseur	Précurseur	Réduction	Précurseur	Agent	pH de synthèse		
	de M ₁ ^(a)	de M	de M' ^(a)	d'activation	n°1	n°2	n°3
2AuPd/C	Pd(OAc) ₂	NON	HAuCl ₄	Form	10	10	10
5AuPd/C	Pd(OAc) ₂	NON	HAuCl ₄	NaBH ₄	10	10	10

(a) pourcentage massique de métal = 5 %

4.2.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Les résultats de la spectroscopie des photoélectrons et de la chimisorption du CO pour ces deux matériaux sont donnés dans le tableau IV.21. Il apparaît clairement qu'une activation chimique au tétrahydroborate de sodium améliore aussi bien les rapports d'intensité atomique Pd/C que les rapports Au/C. Par contre, la dispersion du palladium déterminée par chimisorption du CO n'est pas améliorée.

Tableau IV. 21 : Résultats XPS et de chimisorption du CO de deux catalyseurs Au/Pd/C activés de manière variable

Catalyseur	Pd/C (X 100)	Au/C (X 100)	Dispersion du Pd (%)
2AuPd/C	3,77	0,36	8,8
5AuPd/C	6,39	1,09	6,6

4.2.2. Microscopie électronique à balayage (SEM) et en transmission (TEM) couplées à l'analyse spectrométrique dispersive des rayons X (EDXS)

Les clichés issus de la caractérisation par microscopie électronique à balayage des catalyseurs 2AuPd/C et 5AuPd/C sont montrés à la figure IV.17. Si le catalyseur 2AuPd/C présente de petites particules recouvrant régulièrement la surface carbonée, ce n'est pas le cas du catalyseur 5AuPd/C activé au NaBH₄, qui révèle la présence d'un précipité, avec des zones plus denses et des zones où le support est à nu.

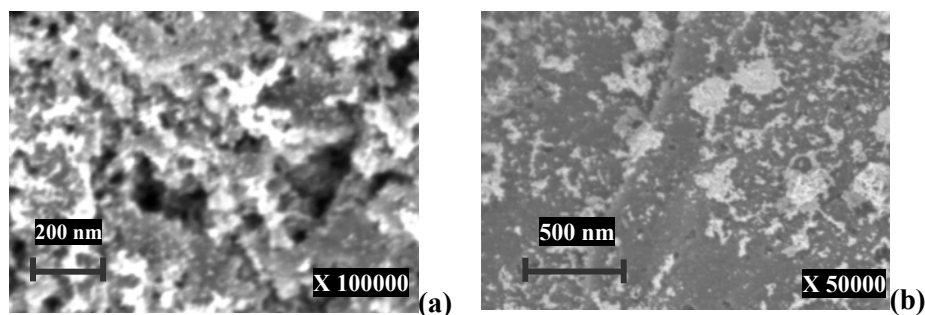


Figure IV. 17 : Images SEM des catalyseurs : (a) 2AuPd/C, (b) 5AuPd/C

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

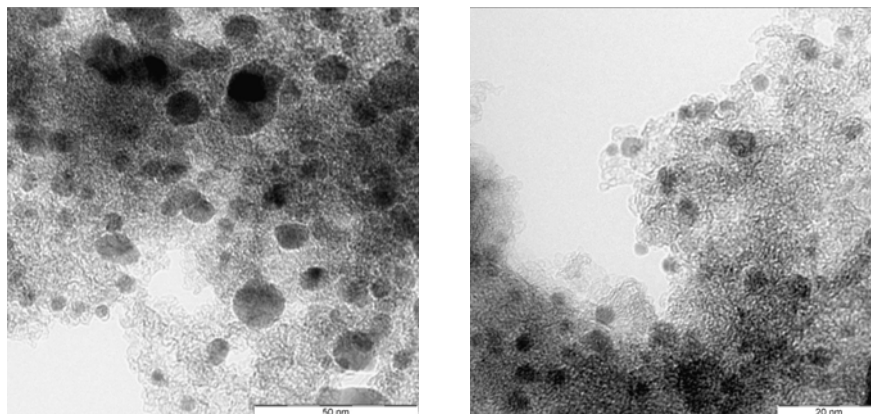


Figure IV. 18 : Images TEM du catalyseur 5AuPd/C

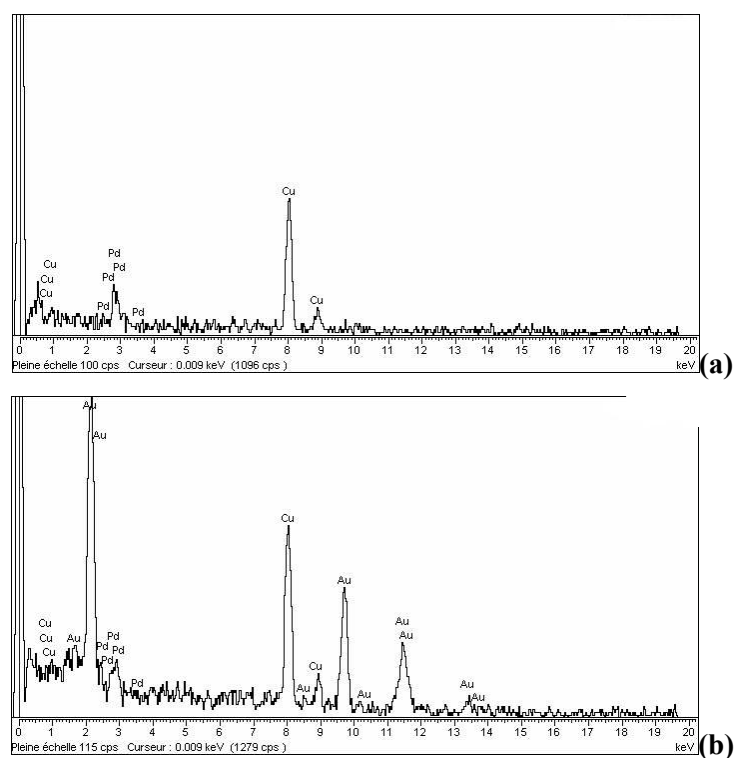


Figure IV. 19 : Spectre EDXS représentatif du catalyseur 5AuPd/C : (a) petite particule de 10 nm, (b) gros amas de diamètre supérieur à 100 nm

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

Les images TEM du catalyseur 5AuPd/C activé au tétrahydroborate de sodium sont présentées dans la figure IV.18. Il apparaît que ce matériau présente des particules de différentes tailles, dans une gamme de diamètre allant de 4 à 25 nm. Les spectres EDXS réalisés pour ce matériau indiquent que ces petites particules contiennent uniquement du Pd (Figure IV.19 (a)) alors que les plus gros amas ($d > 100$ nm) sont constitués principalement d'or (Figure IV.19(b)).

IV.5. Catalyseurs Au/Pt/C

Les six combinaisons des courbes d'adsorption (voir chapitre III) ayant donné des maxima d'adsorption pour les deux métaux, les systèmes bimétalliques à base de platine et d'or seront synthétisés par six voies, se différenciant par le carbone utilisé (C ou C_f), le précurseur de platine (H_2PtCl_6 ou $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$), l'ordre d'incorporation des deux métaux, l'étape d'oxydation de l'or quand il est adsorbé en premier lieu (Au(III) ou Au(0)) et le mode d'activation (formaline en solution ou H_2 dans le four tubulaire). Par contre, aucune des courbes d'adsorption n'a dévoilé de pH optimal pour lequel les rapports d'intensité atomique Pt/C et/ou Au/C sont les plus élevés. Ainsi, pour une même combinaison, nous avons fait varier le pH d'imprégnation des métaux sur le support. Le pH d'activation chimique a été fixé pour tous les systèmes Au/Pt/C à une valeur de 8, car au-delà de cette valeur, l'adsorption des deux métaux n'est plus totale.

IV.5.1. Influence des conditions de synthèse et d'activation

Le tableau IV.22 reprend les conditions de synthèse et d'activation des matériaux Au/Pt/C_(f).

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Tableau IV. 22 : Numérotation et conditions de synthèse des catalyseurs Au/Pt/C₆₀

Catalyseur	Précurseur de M	P.	Réduction de M	Précurseur de M* (a)	pH de synthèse		
		m.			n°1	n°2	n°3
		de M (%)					
1PtAu/C (a)	HAuCl4	4,7	OUI	H2PtCl6	2	8	8
2PtAu/C(a)	HAuCl4	4,7	OUI	H2PtCl6	4	8	8
3PtAu/C(a)	HAuCl4	4,7	OUI	H2PtCl6	8	8	8
4PtAu/C(a)	HAuCl4	5	NON	H2PtCl6	2	8	8
5PtAu/C(a)	HAuCl4	5	NON	H2PtCl6	4	8	8
6PtAu/C(a)	HAuCl4	5	NON	H2PtCl6	8	8	8
1AuPt/C(a)	H2PtCl6	5	NON	HAuCl4	6	8	8
2AuPt/C(a)	H2PtCl6	5	NON	HAuCl4	8	8	8
1PtAu/Cf (b)	HAuCl4	4,7	OUI	Pt(NH3)4(NO3)2	8	-	-
2PtAu/Cf (b)	HAuCl4	4,7	OUI	Pt(NH3)4(NO3)2	10	-	-
3PtAu/Cf (b)	HAuCl4	5	NON	Pt(NH3)4(NO3)2	6	-	-
4PtAu/Cf (b)	HAuCl4	5	NON	Pt(NH3)4(NO3)2	8	-	-
1AuPt/Cf (b)	Pt(NH3)4(NO3)2	5	NON	HAuCl4	6	-	-
2AuPt/Cf (b)	Pt(NH3)4(NO3)2	5	NON	HAuCl4	8	-	-

(a) agent d'activation = formaline, (b) agent d'activation = H₂, (c) pourcentage massique de M' = 5 %, P. m. = pourcentage massique

5.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS) et chimisorption du CO

Tous ces matériaux catalytiques ont été caractérisés par spectroscopie des photoélectrons et la dispersion du platine a été déterminée par chimisorption du CO, en admettant, comme déjà expliqué dans le point 3.1.1 de ce chapitre, que la dispersion de l'or est quasi nulle sur le carbone.

Chapitre IV – Synthèse et caractérisation des catalyseurs

Le tableau IV.23 reprend les résultats de ces caractérisations physico-chimiques.

Tableau IV. 23 : Résultats XPS et de chimisorption du CO pour les catalyseurs Au/Pt/C_f

Catalyseur	Pt/C (X 100)	Au/C (X 100)	Dispersion du Pt (%)	Volume de CO adsorbé par g d'échantillon dans les conditions STP (cm ³ .g ⁻¹)
1PtAu/C	1,60	0,06	n.d.	n.d.
2PtAu/C	2,76	*	36,7	2,1069
3PtAu/C	0,52	*	n.d.	n.d.
4PtAu/C	3,16	0,16	n.d.	n.d.
5PtAu/C	3,89	0,10	33,4	1,9175
6PtAu/C	2,87	0,09	n.d.	n.d.
1AuPt/C	1,92	0,19	n.d.	n.d.
2AuPt/C	1,92	0,27	50,0	2,8705
1PtAu/C _f	0,33	0,66	15,1	0,8669
2PtAu/C _f	0,26	0,30	n.d.	n.d.
3PtAu/C _f	0,53	0,47	n.d.	n.d.
4PtAu/C _f	0,32	0,60	19,4	1,1137
1AuPt/C _f	0,71	1,25	n.d.	n.d.
2AuPt/C _f	0,46	1,62	21,6	1,2400

n.d. = non déterminé, * = en dessous des limites de détection

Les rapports d'intensité atomique Pt/C sont beaucoup plus élevés que les rapports Au/C dans le cas des catalyseurs supportés sur carbone (catalyseurs 1PtAu/C à 6PtAu/C et 1AuPt/C à 2AuPt/C). La tendance inverse est observée dans le cas des catalyseurs supportés sur carbone fonctionnalisé (C_f) préparés avec du Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Les matériaux

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

1AuPt/C_f et 2AuPt/C_f surtout présentent des rapports Au/C élevés. Les deux métaux se présentent sous forme métallique pour tous ces matériaux. De faibles contaminations à l'azote et au chlore ont aussi été observées par XPS. Quant à la dispersion du platine déterminée par chimisorption du CO, sur la base de la même hypothèse que pour les catalyseurs Au/Pd/C, elle est très élevée (jusqu'à 50 % des atomes de Pt sont présents en surface pour le catalyseur 2AuPt/C) pour les systèmes analysés, et d'autant plus pour les catalyseurs préparés en partant de C et de H₂PtCl₆. Par contre, aucune corrélation entre les résultats de dispersion du Pt et les rapports Pt/C n'apparaît.

5.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les figures IV.20 et IV.21 montrent les images SEM obtenues pour certains systèmes Au/Pt/C et Au/Pt/C_f, respectivement.

Dans le cas des matériaux préparés à partir de H₂PtCl₆ et de carbone, tant l'ordre d'incorporation des métaux que l'étape d'oxydation de l'or avant l'adsorption du platine influencent la structure de surface. En effet, le catalyseur 2PtAu/C présente de grosses particules (non visible sur la figure IV.20 (a)) et de très petites particules inférieures à 8 nm, alors que la surface du catalyseur 5PtAu/C (Figure IV.20 (b)) ne semble présenter qu'une seule sorte de particules métalliques d'environ 50 nm de diamètre. Ces deux catalyseurs ne se différencient que par l'étape d'oxydation de l'or avant l'imprégnation du précurseur de platine. Par contre, les matériaux 5PtAu/C et 2AuPt/C se distinguent par l'ordre d'incorporation des deux métaux et par le pH utilisé pour l'étape d'adsorption de ceux-ci (pH 4 pour le catalyseur 5PtAu/C et pH 8 pour le catalyseur 2AuPt/C). La figure IV.20 (c) révèle

Chapitre IV – Synthèse et caractérisation des catalyseurs

aussi bien une distribution homogène de petites particules (≈ 15 nm) que la présence de plus gros amas (> 50 nm) sur ce dernier catalyseur. Malheureusement, l'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X n'a pu faire la distinction entre les petites particules et les gros amas couvrant la surface carbonée de ces catalyseurs car les pics de l'or et du platine se recouvrent. Néanmoins, il nous semble peu risqué, vu les clichés obtenus pour les systèmes monométalliques Pt/C et Au/C (Figure IV.6(d) du catalyseur 6Pt/C et Figure IV.12(c) du catalyseur 6Au/C) d'attribuer les grosses particules à l'or et les petites au platine, du moins pour les catalyseurs 2PtAu/C et 2AuPt/C.

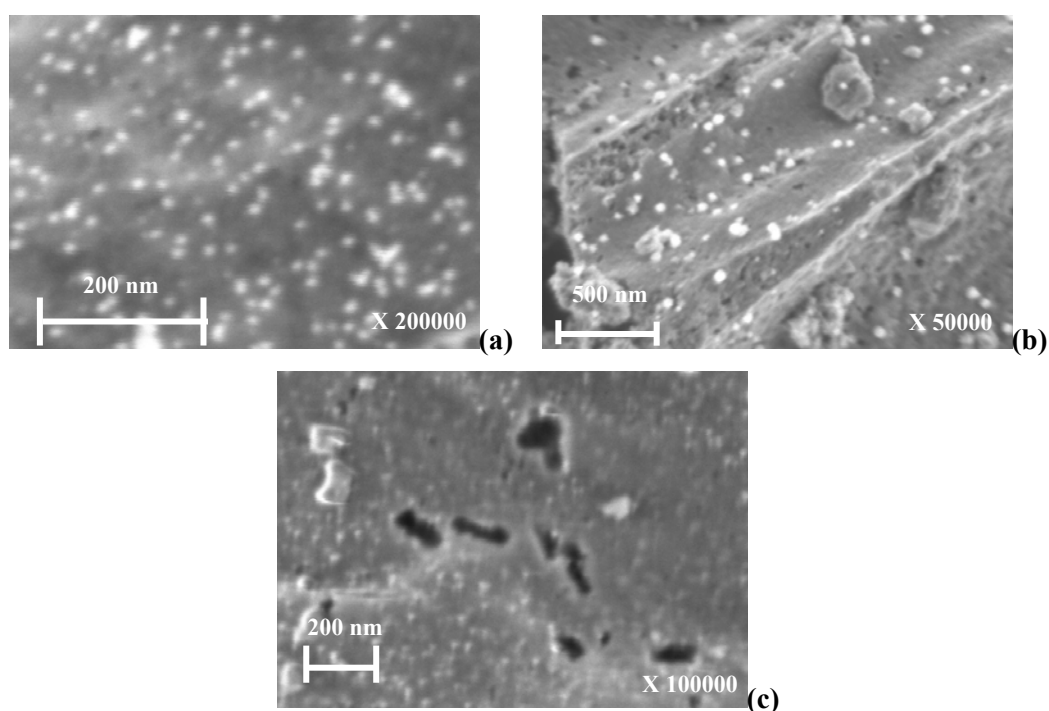


Figure IV. 20 : Images SEM obtenues pour les catalyseurs Au/Pt/C : (a) 2PtAu/C, (b) 5PtAu/C, (c) 2AuPt/C

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Quant aux systèmes catalytiques Au/Pt/C_f, les clichés obtenus pour les deux catalyseurs représentatifs montrent de grosses particules (> 200 nm). A nouveau, nous attribuons celles-ci à des amas d'or (comparaison avec les images SEM du catalyseur 1Au/C_f, Figure IV.12(d)).

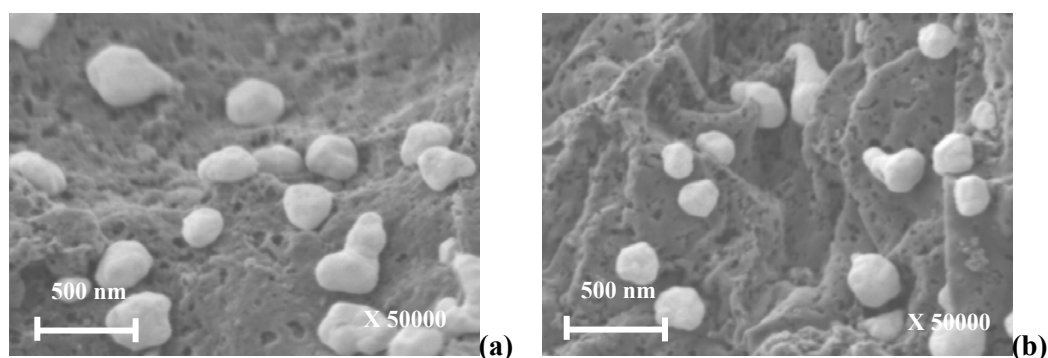


Figure IV. 21 : Images SEM obtenues pour les catalyseurs Au/Pt/C_f : (a) 1PtAu/C_f, (b) 4PtAu/C_f

Cette fois, il semble que les résultats de caractérisation par SEM et chimisorption du CO sont corrélés entre eux. En effet, lorsque les valeurs de dispersion du Pt augmentent, la taille des particules de Pt diminue.

5.1.3. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Les catalyseurs 2PtAu/C, 5PtAu/C, 1PtAu/C_f et 4PtAu/C_f ont été caractérisés par diffraction des rayons X. La figure IV.22 montre les diffractogrammes obtenus pour les matériaux 5PtAu/C et 1PtAu/C_f.

Le diffractogramme du matériau 5PtAu/C est identique à celui du catalyseur 2PtAu/C, et révèle essentiellement la présence d'or à l'état métallique et plus discrètement de platine (0). Par contre, l'analyse des

matériaux supportés sur carbone fonctionnalisé (matériaux 1PtAu/C_f et 4PtAu/C_f) indique que seule la phase de l'or métallique est détectée.

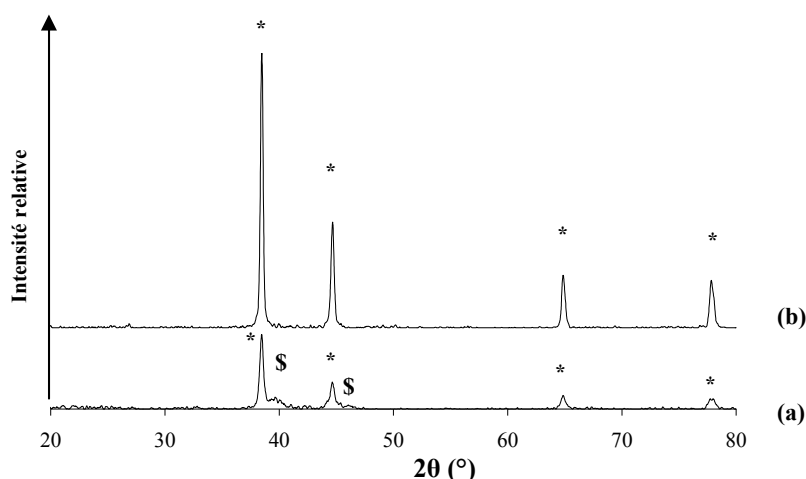


Figure IV. 22: *Diffractogrammes RX de : (a) 5PtAu/C, (b) 1PtAu/C_f, la présence d'or et de platine métallique sont respectivement indiquées par les astérisques (*) et par le symbole (\$)*

A nouveau, la taille des particules de Pt étant très faible (déterminée par SEM) pour tous les catalyseurs bimétalliques Au/Pt/C(f), il semble normal que la phase cristalline correspondant au platine métallique ne soit pas nécessairement détectée.

IV.6. Catalyseur Au/Pd/Pt/C

Un seul essai de synthèse de catalyseur trimétallique à base d'or, de palladium et de platine a été réalisé. Ce matériau contient 3 % en masse en chacun des métaux et a été préparé par adsorption successive de l'hexachloroplatinate d'hydrogène (IV), de l'acétate de palladium (II) (solubilisé à l'acide nitrique) et du tétrachloroaurate d'hydrogène (III) sur le carbone (C). Chaque étape d'adsorption a été réalisée en fixant le pH à 8 et a

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

duré 24 heures. Le tout a ensuite été réduit à la formaline à pH 8 en chauffant à 80°C pendant 1 heure. Le tableau IV.24 reprend ces conditions de synthèse.

Tableau IV. 24 : Numérotation et conditions de synthèse du catalyseur Au/Pd/Pt/C

Catalyseur	Précurseur	Précurseur	Précurseur	Agent	pH de synthèse		
(a)	de M ₁	de M ₂	de M ₃	d'activation	n°1	n°2	n°3
1AuPdPt/C	H ₂ PtCl ₆	Pd(OAc) ₂	HAuCl ₄	Form	8	8	8

(a) Pourcentage massique de M_{1,2,3} = 3 %

6.1.1. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)

Le tableau IV.25 rassemble les résultats de la spectroscopie des photoélectrons réalisée sur ce matériau catalytique.

Tableau IV. 25 : Résultats XPS pour le catalyseur Au/Pd/Pt/C

Catalyseur	Pt/C (X 100)	Pd/C (X 100)	Au/C (X 100)
1AuPdPt/C	1,1	2,4	0,5

Tous les rapports d'intensité atomique expérimentaux dépassent largement les valeurs calculées sur base de la composition globale du catalyseur (0,002 pour le Pt, 0,0037 pour le Pd et 0,002 pour l'Au), ce qui suggère une bonne dispersion des trois métaux en surface. A nouveau, chacun des métaux est présent sous forme métallique et une faible contamination au chlore a été détectée.

6.1.2. Microscopie électronique à balayage (SEM)

La figure IV.23 expose une image typique obtenue en microscopie électronique pour ce système trimétallique.

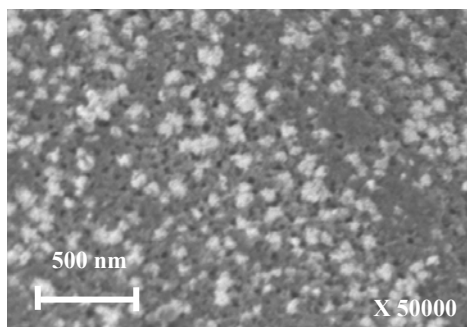


Figure IV. 23 : Image SEM obtenue pour le catalyseur 1AuPdPt/C

La surface carbonée semble recouverte de petites particules regroupées en amas d'environ 50 nm à 100 nm. Cependant, l'analyse EDXS n'étant pas pertinente pour ce système à cause du recouvrement Au et Pt, aucune information quant à la composition de ces amas ne peut être fournie.

6.1.3. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

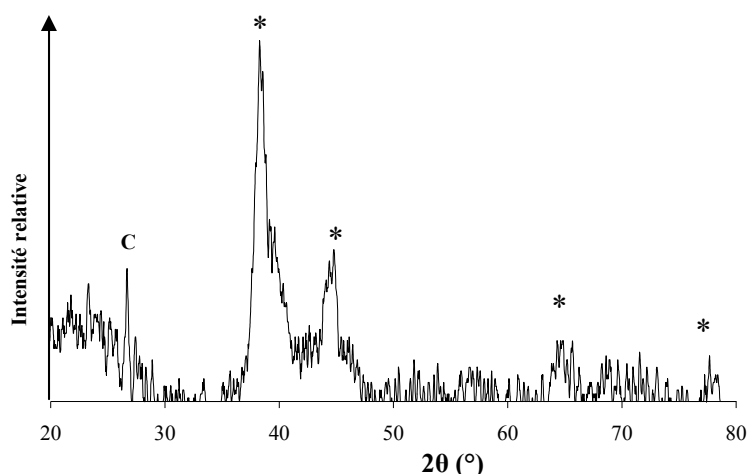


Figure IV. 24 : Diffractogramme RX de 1AuPdPt/C, la présence d'or métallique est indiquée par les astérisques () et celle du carbone est indiquée par C*

Ce matériau a également été caractérisé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu (Figure IV.24) étant de mauvaise qualité, il est très difficile d'identifier les phases présentes à la surface du catalyseur. Ceci indique l'absence de cristallites d'une certaine taille et est en accord avec la SEM. Seul de l'or métallique et du carbone semblent être présents, indiquant une très bonne dispersion des deux autres métaux en surface.

IV.7. Conclusions

Des catalyseurs monométalliques et bimétalliques à base de palladium, platine et/ou d'or supportés sur carbone, caractérisés par un pourcentage massique de 5 % en chacun des métaux, ont été préparés par une méthode d'imprégnation en solution aqueuse, laquelle respecte les zones d'adsorption maximale déterminées dans le chapitre III. Certains de ces matériaux ont été caractérisés par XPS, chimisorption du CO, SEM, TEM et DRX.

La plupart des catalyseurs Pd/C synthétisés au sein de ce travail, hormis ceux préparés soit en partant de chlorure de palladium solubilisé à l'acide nitrique, soit en partant du complexe $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, présentent d'une part, des rapports d'intensité atomique Pd/C élevés, et d'autre part, une distribution homogène de très petites particules de Pd métalliques en surface (≈ 10 nm). Par contre, aucune corrélation entre les rapports Pd/C déterminés par XPS et la dispersion du Pd déterminée par chimisorption du CO n'est apparue. Une activation au tétrahydroborate de sodium semble être bénéfique sur la taille des particules métalliques, celle-ci étant inférieure à 8 nm, ainsi que sur le rapport Pd/C.

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

Les matériaux Pt/C_(f) fournissant à la fois les meilleurs résultats des analyses XPS, de chimisorption du CO et des imageries SEM et TEM sont, d'une part, ceux préparés par imprégnation à pH 8 à partir d'hexachloroplatinate d'hydrogène supportés sur le carbone non traité et activés à la formaline, et d'autre part, ceux synthétisés par imprégnation à pH 8 à partir de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ et de C_f et activés thermiquement sous H₂. Cette fois, la dispersion du Pt semble être corrélée au rapport d'intensité atomique Pt/C. Contrairement au Pd, une activation au NaBH₄ ne semble pas améliorer les propriétés de surface des matériaux.

Quant aux catalyseurs Au/C_(f), quelles que soient les conditions de synthèse et d'activation, ils présentent tous des rapports d'intensité atomique Au/C faibles, des particules métalliques de grandes tailles à la surface carbonée et des valeurs médiocres de dispersion de l'or.

Les matériaux à base de Pd et d'Au supportés sur carbone non traité, préparés de quatre manières différentes, fournissent tous, d'une part, des rapports d'intensité atomique Pd/C élevés et largement supérieurs à la valeur théorique calculée sur base de la composition du catalyseur, et d'autre part, des rapports Au/C faibles. La réduction préalable du premier métal introduit semble avoir une influence positive sur la taille des particules métalliques à la surface du support, laquelle peut atteindre 2 nm. Quant à l'effet de l'agent de réduction NaBH₄, il améliore les rapports d'intensité atomique Pd/C et Au/C mesurés par XPS mais diminue la dispersion du palladium déterminée par chimisorption du CO par rapport au catalyseur activé à la formaline. Les tailles des particules métalliques à la surface carbonée sont aussi

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

augmentées. La comparaison entre les résultats de ces matériaux bimétalliques et ceux obtenus pour les catalyseurs monométalliques correspondants suggère que la présence d'or n'influence pas systématiquement de manière positive les caractéristiques physico-chimiques.

Les systèmes bimétalliques synthétisés à base de Pt et d'Au présentent des caractéristiques physico-chimiques de surface très variables en fonction du carbone, du précurseur de platine, de l'ordre d'incorporation des deux métaux, de l'étape d'oxydation de l'or quand il est introduit en premier lieu et du mode d'activation utilisés. Par exemple, les catalyseurs supportés sur carbone présentent des rapports d'intensité atomique Pt/C beaucoup plus élevés que les rapports Au/C, alors que la tendance inverse est observée pour les matériaux supportés sur carbone fonctionnalisé. Si les résultats de dispersion du platine sont bons (entre 15% et 50 % des atomes de Pt sont présents en surface), ils ne sont par contre pas en corrélation avec ceux des analyses XPS mais semblent l'être avec ceux de l'imagerie SEM. En effet, lorsque la dispersion du Pt augmente, la taille des particules de Pt diminue. Tout comme pour les systèmes bimétalliques Au/Pd/C, la présence d'or n'améliore pas nécessairement les caractéristiques de surface des systèmes à base de Pt et d'Au par rapport à leurs homologues monométalliques Pt/C.

Chapitre IV — Synthèse et caractérisation des catalyseurs

1. Saito, H. "Process for producing gluconic acid". European 0142725, **1987**.
2. Meyer, N. "Oxydation sélective du glyoxal sur des catalyseurs de type Pt/C préparés par adsorption contrôlée de complexes métalliques, Mémoire de Licence"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **2007**.
3. Menegazzo, F., Manzoli, M., Chiorini, A., Boccuzzi, F., Tabakova, T., Signoretto, M., Pinna, F., Pernicone, N. *J. Catal* **2006**, 237, 431-434.
4. Chiorini, A., Manzoli, M., Menegazzo, F., Signoretto, M., Vindigni, F., Boccuzzi, F., Pinna, F., Boccuzzi, F. *J. Catal* **2009**, 262, 169-176.
5. Menegazzo, F., Pinna, F., Signoretto, M., Trevisan, V., Boccuzzi, F., Chiorini, A., Manzoli, M. *Appl. Catal A* **2009**, 356, 31-35.
6. Agashe, K. B., Regalbuto, J. R. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 185 (1), 174-189.

Partie I — Adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

2

Catalyse d'oxydation en phase liquide

Chapitre V : Comportement des catalyseurs dans l'oxydation sélective du glyoxal en acide glyoxalique

L'objet de ce chapitre est la mesure des performances catalytiques dans la transformation du glyoxal en acide glyoxalique en phase aqueuse. Ce chapitre est divisé en six parties dont la première présente la manière dont ont été mis en œuvre les tests catalytiques et dont les cinq autres concernent, chacune, la mesure de ces performances pour un système étudié dans ce travail, à savoir Pd/C, Pt/C, Au/C, Au/Pd/C et Au/Pt/C. Etant donné que la réaction d'oxydation du glyoxal mène à de nombreux produits secondaires, les résultats catalytiques seront présentés *via* le rendement en acide glyoxalique, le taux de conversion corrigé du glyoxal et la sélectivité corrigée en acide glyoxalique, lesquels sont définis dans le point V.1. Les catalyseurs sont référencés par la numérotation établie dans le chapitre IV.

Nous avons, dans un premier temps, évalué l'influence des conditions de synthèse (pH d'imprégnation et d'activation) et celle des conditions d'activation sur les résultats catalytiques pour tous les systèmes envisagés. Ensuite, au vu des résultats catalytiques encourageants avec les matériaux Pd(5wt%)/C_(f), l'influence de la charge en Pd a été vérifiée ainsi que la présence de sodium et de chlore à la surface de ces catalyseurs. Dans le but d'identifier la phase active, nous avons scindé en plusieurs étapes le protocole expérimental de synthèse des catalyseurs Pd/C et testé les échantillons récoltés à chacune de ces étapes. Et enfin, nous avons estimé la stabilité de ces matériaux en les utilisant plusieurs fois en catalyse. La stabilité des systèmes Au/Pd/C a également été vérifiée.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Tous les filtrats des tests catalytiques ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique afin de vérifier la présence éventuelle de métaux en solution. Notons immédiatement qu'aucune dissolution des métaux n'a été observée, et que tous les catalyseurs monométalliques et bimétalliques présentent donc respectivement 5 % et 10 % en masse avant, pendant et après tests catalytiques.

Précisons aussi que tous les tests catalytiques ont été effectués au moins deux fois, et ce, afin de garantir la reproductibilité des résultats. Les résultats catalytiques présentés au sein des tableaux sont donc une moyenne des différents tests, lesquels ont été réalisés pour un temps fixé de 20 heures de réaction. Indiquons, à titre d'exemple, qu'une variance de 0,14 à 0,65 % par rapport aux rendements en différents acides produits a été calculée dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur Pd/C, lequel a été testé 3 fois (voir calcul en annexe III). Nous avons donc décidé d'écarter toute valeur de rendement en acide plus éloignée de plus d'une unité (en %) par rapport à la valeur moyenne.

V.1 Mise en oeuvre des tests catalytiques

Le réacteur dans lequel sont mises en oeuvre les réactions d'oxydation est un récipient en verre à double paroi d'une contenance de 600 mL, thermostaté par circulation d'eau et permettant le contrôle des différents paramètres expérimentaux (Figure V.1). Le pH de la solution est mesuré en continu à l'aide d'une électrode **(a)** combinée Beckman (modèle 39843). Un titrateur **(b)** Metrohm (modèle 718 STAT TITRINO) est utilisé afin de neutraliser les acides formés au cours du temps par addition d'une

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

base. Une vitesse d'agitation constante est assurée par un agitateur mécanique **(c)** (type Heidolph RZR 2051). La température est stabilisée à l'aide d'un thermostat et vérifiée à l'aide d'un thermomètre plongeant dans le milieu réactionnel **(d)**. L'oxydant est introduit au cœur de la solution sous débit constant, contrôlé par un débitmètre **(e)**. Les paramètres expérimentaux sélectionnés pour la mise en œuvre des tests catalytiques (Tableau V.1) résultent de données de la littérature^{1,2} et d'expériences de contrôle réalisées précédemment^{3,4}

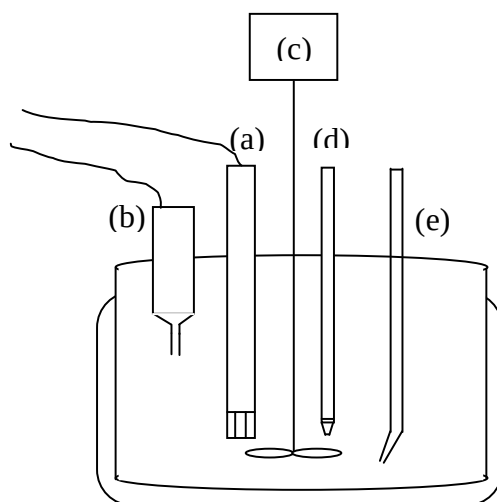


Figure V. 1: Réacteur utilisé pour les tests catalytiques

Dans la pratique, pour l'oxydation sélective du glyoxal en acide glyoxalique, un volume de 370 mL d'une solution de glyoxal $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est chauffé dans le réacteur à une température de 38°C . L'air est alors introduit dans le milieu réactionnel sous agitation. La réaction d'oxydation démarre dès que le catalyseur est ajouté à la solution à l'aide des 30 mL de la solution de glyoxal restants.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

A la fin des tests catalytiques, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par filtration, lavé à l'eau et séché à l'air.

Tableau V. 1: Conditions adoptées pour la conversion du glyoxal en acide glyoxalique

Paramètre	Valeur
Volume initial de la solution de glyoxal (0,1 mol.L ⁻¹)	400 mL
Température	38 °C
pH	7,2
Débit d'air	0,4 L.min ⁻¹
Vitesse d'agitation	1000 tpm
Durée des tests	20 h
Masse de catalyseur	100 mg
Solution basique pour fixer le pH	Na ₂ CO ₃ 0,3 mol.L ⁻¹

Les produits présents dans les filtrats des tests catalytiques sont dosés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et les résultats catalytiques sont exprimés en termes de rendement, taux de conversion corrigé et sélectivité corrigée. Le **rendement (Y)** est défini comme la quantité de produit obtenue par rapport à la quantité de glyoxal introduite dans le réacteur et est exprimé en %. Par définition, le **taux de conversion (X)** est la proportion de réactif (glyoxal) transformé durant la réaction catalytique par rapport à la quantité de réactif engagée. Vu la difficulté de doser directement le glyoxal, et en supposant qu'il n'y a pas d'autres produits de réaction que les acides identifiés par HPLC, on considère que le taux de conversion est la somme des rendements obtenus pour les différents produits, en admettant que 2 molécules d'acide formique sont produites à partir d'une seule de glyoxal:

$$X_{\text{GLY}} = Y_{\text{AGLY}} + Y_{\text{OXA}} + Y_{\text{GLYCO}} + (Y_{\text{FORM}}) / 2$$

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Etant donné que la formation d'acide glycolique résulte d'une réaction en phase homogène qui ne dépend que du pH, nous avons choisi de comparer les performances des différents catalyseurs sur base d'un **taux de conversion corrigé (X^*)**, qui ne tient pas compte du rendement en acide glycolique :

$$X^*_{\text{GLY}} = Y_{\text{AGLY}} + Y_{\text{OXA}} + (Y_{\text{FORM}}) / 2$$

La **sélectivité (S)**, quant à elle, est le rapport entre le rendement du produit désiré (acide glyoxalique) et le taux de conversion du glyoxal :

$$S_{\text{AGLY}} = (Y_{\text{AGLY}} / X_{\text{GLY}}) \times 100$$

Mais à nouveau, nous comparerons les performances des systèmes catalytiques sur base de la **sélectivité corrigée (S^*)** qui est le rapport entre le rendement (en acide glyoxalique) et le taux de conversion corrigé du glyoxal :

$$S^*_{\text{AGLY}} = (Y_{\text{AGLY}} / X^*_{\text{GLY}}) \times 100$$

Afin de vérifier l'inactivité des supports carbonés eux-mêmes dans la réaction d'oxydation du glyoxal ainsi que l'absence de produits d'oxydation autres que l'acide glycolique par réaction homogène, des tests « blancs » ont été mis en oeuvre. Les analyses du mélange réactionnel après test ont confirmé l'absence d'acides formés autres que l'acide glycolique en phase homogène ou en présence du C ou du C_f .

V.2. Catalyseurs Pd/C

V.2.1. Influence des conditions de synthèse

Le tableau V.2 reprend les performances dans la réaction du glyoxal des différents catalyseurs Pd(5wt%)/C_(f) activés à la formaline (préparés comme décrit dans le tableau IV.1).

Ce premier tableau de résultats montre que toutes les formulations de catalyseurs Pd/C sont actives dans la réaction d'oxydation du glyoxal, hormis celles à base de complexes aminés (catalyseurs 9Pd/C_f, 10Pd/C_f et 11Pd/C_f). Les catalyseurs sont donc sensibles au précurseur de Pd utilisé. De plus, les matériaux préparés à partir de PdCl₂ (catalyseurs 6Pd/C, 6Pd/C_f, 8Pd/C et 8Pd/C_f) sont moins actifs que leurs correspondants préparés à partir de Pd(OAc)₂ (catalyseurs 1Pd/C à 5Pd/C, 1Pd/C_f, 7Pd/C et 7Pd/C_f). L'effet de l'agent de solubilisation semble moins marqué. Par exemple, les catalyseurs fabriqués en partant de Pd(OAc)₂ et de HCl (catalyseurs 7Pd/C et 7Pd/C_f) ou de Pd(OAc)₂ et de HNO₃ (catalyseurs 4Pd/C et 1Pd/C_f) donnent des résultats similaires. Par contre, dans le cas de PdCl₂, l'utilisation de HNO₃ mène toujours à de faibles performances (catalyseurs 6Pd/C et 6Pd/C_f). L'utilisation du carbone fonctionnalisé semble, quant à lui, avoir un faible effet positif sur le taux de conversion mais principalement *via* le rendement en acide formique, au détriment donc de la sélectivité en acide glyoxalique. Le pH d'imprégnation pendant la synthèse des catalyseurs influence aussi leurs performances catalytiques. En effet, un catalyseur préparé avec un pH d'imprégnation basique (catalyseur 5Pd/C) est beaucoup moins actif qu'un catalyseur préparé à un pH d'imprégnation acide

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

(catalyseurs 1Pd/C, 2Pd/C, 3Pd/C et 4Pd/C). En bref, les meilleurs résultats catalytiques du système Pd/C sont obtenus lorsque le matériau est préparé à partir d'acétate de Pd solubilisé à l'acide nitrique et de carbone non traité, imprégné à pH faiblement acide et activé à pH basique.

V.2.2. Influence des conditions d'activation

Tableau V. 2: Performances dans la réaction du glyoxal de catalyseurs Pd/C_f (voir Tableau IV.1)

Catalyseur	Y _{AGLY} (%)	X* (%)	S* (%)
1Pd/C	15,3	21,2	72
1Pd/C _f	12,3	24,6	50
2Pd/C	13,7	19,4	71
3Pd/C	14,4	20,3	71
4Pd/C	15,8	22,5	70
5Pd/C	2,8	3,2	88
6Pd/C	3,5	4,7	75
6Pd/C _f	4,7	8,2	57
7Pd/C	16,8	26,6	63
7Pd/C _f	12,5	31,2	40
8Pd/C	12,5	20,2	62
8Pd/C _f	9,3	20,6	45
9Pd/C _f	0,6	0,8	75
10Pd/C _f	1,1	1,7	65
11Pd/C _f	0,3	0,4	75

Les conditions de synthèse fournissant les meilleurs résultats catalytiques maintenant connues, nous pouvons vérifier l'influence de l'agent d'activation sur les performances catalytiques. Le tableau V.3 présente les résultats catalytiques obtenus avec cinq catalyseurs Pd/C

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

synthétisés à partir d'acétate de Pd solubilisé à l'acide nitrique en utilisant les mêmes valeurs de pH d'imprégnation mais activés par différentes méthodes, ainsi que d'un catalyseur Pd/C_f préparé en partant de chlorure de tétramminepalladium et activé de deux façons différentes.

Tableau V. 3: Performances dans la réaction du glyoxal de catalyseurs Pd/C_θ activés de manière variable (conditions de synthèse décrites dans le Tableau IV.3)

Catalyseur	Y _{AGLY} (%)	X* (%)	S* (%)
12Pd/C	10,9	16,8	65
13Pd/C	8,3	35,9	23
14Pd/C	6,3	8,9	71
15Pd/C	9,7	12,6	77
16Pd/C	9,7	12,9	75
11Pd/C _f	0,3	0,4	75
17Pd/C _f	0,5	0,6	83

Les résultats catalytiques des cinq premiers catalyseurs de ce tableau montrent que l'agent d'activation n'influence pas réellement les rendements en acide glyoxalique. Par contre, la sélectivité en cet acide est quelque peu améliorée avec une activation thermique (catalyseurs 15Pd/C et 16Pd/C). En outre, le catalyseur activé au tétrahydroborate de sodium (catalyseur 13Pd/C) fournit d'importantes quantités de produits secondaires (acides oxalique et formique), diminuant ainsi fortement la sélectivité en acide glyoxalique. Quant aux catalyseurs préparés avec Pd(NH₃)₄Cl₂ (11Pd/C_f et 17Pd/C_f), les rendements restent faibles même en modifiant le mode d'activation.

V.2.3. Influence de la charge en Pd

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Afin de vérifier si une charge massique en Pd plus faible serait bénéfique pour les résultats catalytiques, nous avons testé des catalyseurs présentant 1 % et 3 % en masse de Pd, et ce pour 4 combinaisons de matériaux. Le tableau V.4 reprend les performances de ceux-ci, ainsi que le rendement en acide glyoxalique normalisé par rapport à la masse en Pd engagée.

Tableau V. 4 : Performances dans la réaction du glyoxal de catalyseurs Pd/C_{ff} avec des charges en Pd différentes (voir Tableau IV.5)

Catalyseur	Charge en Pd (%)	Y _{AGLY} (%)	X* (%)	S* (%)	Y _{AGLY} / m Pd (%/mg)	X* / m Pd (%/mg)
1Pd/C	5	15,3	21,2	72	3,1	4,2
18Pd/C	3	5,2	6,2	84	1,7	2,1
19Pd/C	1	0,5	0,5	100	0,5	0,5
1Pd/C _f	5	12,3	24,6	50	2,5	4,9
18Pd/C _f	3	6,4	11,0	58	2,1	3,7
19Pd/C _f	1	0,7	1,5	47	0,7	1,5
7Pd/C	5	16,8	26,6	63	3,4	5,3
20Pd/C	3	3,6	4,4	82	1,2	1,5
21Pd/C	1	0,8	0,9	89	0,8	0,9
7Pd/C _f	5	12,5	31,2	40	2,5	6,2
20Pd/C _f	3	6,3	9,9	64	2,1	3,3
21Pd/C _f	1	0,7	1,4	50	0,7	1,4

Une première observation est que l'activité dépend de la quantité de Pd introduite sur le carbone. En effet, plus la charge en Pd est grande, plus le rendement en acide glyoxalique et plus le taux de conversion corrigé sont élevés. Cette tendance reste vraie lorsque le rendement ou le taux de conversion corrigé sont normalisés par rapport à la masse en Pd engagée. Le fait d'avoir diminué la charge n'a donc pas conduit à une meilleure activité

intrinsèque, au contraire. A nouveau, l'utilisation du carbone non traité donne de meilleures activités et sélectivités en acide glyoxalique.

V.2.4. Effet du chlorure de sodium sur les performances

Afin de vérifier si la présence de chlore et de sodium (présents sur le catalyseur soit à cause de l'utilisation de base ou d'acide, soit à cause du précurseur même) influence les performances catalytiques, nous avons testé le catalyseur préparé à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et de HNO_3 et contaminé par du chlorure de sodium. Ces résultats catalytiques sont présentés dans le tableau V.5.

On remarque que l'activité du catalyseur reste importante mais diminue légèrement de par la présence de Na^+ et de Cl^- à sa surface. Ces deux ions pourraient donc être des poisons pour cette réaction catalytique mais leur effet sur les performances n'est pas dramatique. Par contre, la sélectivité est légèrement augmentée.

Tableau V. 5: Performances dans la réaction du glyoxal d'un catalyseur Pd/C contaminé par du NaCl (voir Tableau IV.7)

Catalyseur	M de NaCl ajoutée (g)	Y_{AGLY} (%)	X^* (%)	S^* (%)
1Pd/C	0	15,3	21,2	72
1Pd/C(NaCl)	1	12,1	15,5	78

V.2.5. Caractérisation des catalyseurs après test catalytique

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Le tableau V.6 reprend les rapports d'intensité atomique Pd/C déterminés par XPS pour les catalyseurs Pd/C après leur utilisation dans la réaction d'oxydation du glyoxal. Les résultats obtenus pour ces mêmes catalyseurs avant leur utilisation sont également repris dans ce tableau.

Tableau V. 6 : Caractérisation par XPS des catalyseurs Pd/C_(f) avant et après leur utilisation dans la réaction d'oxydation du glyoxal.

Catalyseur	Pd/C (X 100)	
	Avant test	Après test
1Pd/C	4,1	3,9
1Pd/C _f	4,6	4,6
6Pd/C	1,2	1,5
6Pd/C _f	1,3	1,3
7Pd/C	2,3	2,3
7Pd/C _f	3,9	3,9
8Pd/C	3,7	2,6
8Pd/C _f	2,6	2,6
12Pd/C	2,8	2,2
13Pd/C	4,2	3,6
15Pd/C	3,9	2,6
16Pd/C	3,6	2,8

De manière générale, les rapports d'intensité XPS mesurés à la surface des catalyseurs sont élevés, même après test catalytique, et sont largement supérieurs à la valeur calculée sur base de la composition du catalyseur (0,006). Si pour certains matériaux, ces rapports d'intensité restent stables (catalyseurs 1Pd/C_(f), 6Pd/C_(f) et 7Pd/C_(f)), ils diminuent faiblement pour d'autres (catalyseurs 8Pd/C et 12Pd/C à 16Pd/C). Si le palladium est présent sous sa forme métallique avant test catalytique, une

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

petite quantité de Pd(II) est présente à la surface du catalyseur après son utilisation (Figure V.2).

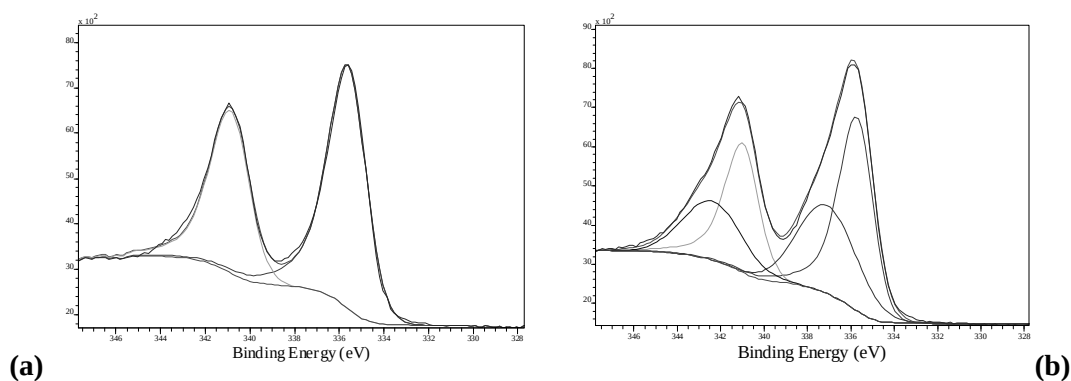


Figure V. 2 : Spectres XPS dans la région Pd 3d pour le catalyseur 1Pd/C (a) frais, (b) testé pendant 20 heures dans l'oxydation du glyoxal

V.2.6. Caractérisation après chaque étape de synthèse

Dans le but d'identifier la phase active, nous avons scindé en plusieurs étapes le protocole expérimental de synthèse des catalyseurs Pd/C et testé les échantillons récoltés à chacune de ces étapes dans la réaction considérée dans ce chapitre. Ces échantillons ont aussi été caractérisés par XPS. Deux systèmes ont été choisis pour cette étude : l'un, synthétisé à partir d'acétate de palladium solubilisé dans l'acide nitrique concentré (Tableaux V.7 et V.8) lequel a été étudié avec deux pH d'activation différents (pH 9 et 11), et l'autre synthétisé avec du chlorure de palladium solubilisé dans l'acide chlorhydrique concentré (Tableau V.9). Les filtrats de synthèse de chaque étape ont été analysés par absorption atomique, et aucune trace de Pd n'a été détectée.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Tableau V. 7 : Catalyseur Pd/C préparé à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ solubilisé par HNO_3 étudié à chaque étape de sa synthèse (activation à pH 9)

Etape de synthèse	Y_{AGLY} (%)	Pd/C (X100)	XPS Etage d'oxydation
Mélange de la solution de Pd et de la suspension de C (t = 18h, pH = 6)	0	3,9	Pd(0) + Pd(II)
Addition de NaOH (t = 5 min, pH = 9)	0	5,4	Pd(0) + Pd(II)
Addition de formaline (t = 1h, pH = 7)	0	3,7	Pd(0) + Pd(II)
Addition de formaline et chauffage à 80 °C (t = 1h, pH = 5)	15	3,7	Pd(0)

Tableau V. 8: Catalyseur Pd/C préparé à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ solubilisé par HNO_3 étudié à chaque étape de sa synthèse (activation à pH 11)

Etape de synthèse	Y_{AGLY} (%)	Pd/C (X100)	XPS Etage d'oxydation
Mélange de la solution de Pd et de la suspension de C (t = 18h, pH = 6)	0	3,9	Pd(0) + Pd(II)
Addition de NaOH (t = 5 min, pH = 11)	0	8,1	Pd(0) + Pd(II)
Addition de formaline (t = 1h, pH = 7)	0	2,4	Pd(0) + Pd(II)
Addition de formaline et chauffage à 80 °C (t = 1h, pH = 5)	12	3,4	Pd(0)

Dans les trois cas, nous remarquons que l'espèce active dans la réaction d'oxydation est le palladium sous sa forme réduite (Pd(0)). En effet, tant que celui-ci ne se trouve pas totalement sous cette forme, les catalyseurs sont inactifs. Les rapports d'intensité atomique Pd/C mesurés par XPS sont élevés pour toutes les étapes de synthèse et augmentent de manière brutale dès l'ajout de la base. La comparaison entre les performances catalytiques de tous les échantillons après addition de formaline et de ceux après addition de formaline et chauffage à 80 °C permet de démontrer la nécessité d'un chauffage après l'ajout de l'agent d'activation. Le pH d'activation ne semble

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

pas avoir d'influence marquante (comparaison des tableaux V.7 et V.8), si ce n'est sur l'augmentation du rapport Pd/C après ajout de la base qui est plus importante à pH 11.

Tableau V. 9: Catalyseur Pd/C préparé à partir de PdCl_2 solubilisé par HCl étudié à chaque étape de sa synthèse

Etape de synthèse	Y_{AGLY} (%)	Pd/C (X100)	XPS
			Etage d'oxydation
Mélange de la solution de Pd et de la suspension de C (t = 18h, pH = 8)	0	2,7	Pd(0) + Pd(II)
Addition de NaOH (t = 5 min, pH = 11)	0	9,5	Pd(0) + Pd(II)
Addition de formaline (t = 1h, pH = 11)	0	2,7	Pd(0) + Pd(II)
Addition de formaline et chauffage à 80 °C (t = 1h, pH = 11)	9	5,5	Pd(0)

V.2.7. Recyclage des catalyseurs

Un catalyseur préparé à partir d'acétate de palladium et d'acide nitrique a été engagé dans 3 tests catalytiques successifs de 20 heures afin de vérifier sa stabilité. Ce catalyseur a été caractérisé par XPS et chimisorption du CO après chaque utilisation. Le tableau V.10 répertorie les résultats catalytiques ainsi que la caractérisation de ces matériaux et la figure V.3 met en graphique ces propriétés en fonction du nombre d'utilisations de ce catalyseur dans la réaction d'oxydation considérée.

Il apparaît clairement que l'utilisation successive du même catalyseur Pd/C dans la réaction d'oxydation du glyoxal le désactive. En effet, à la fois le rendement en acide glyoxalique et le taux de conversion corrigé diminuent d'un facteur deux à chaque utilisation. Cette diminution

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

semble directement corrélée à la dispersion du Pd à la surface du support : une tendance linéaire apparaît entre le rendement en acide glyoxalique et la dispersion du Pd mesurée par chimisorption du CO (Figure V.4). De plus, les rapports d'intensité atomique Pd/C mesurés par XPS diminuent mais restent toujours élevés, même après 3 utilisations, par rapport à la valeur calculée sur base de la composition (0,006).

Tableau V. 10 : Performances dans la réaction du glyoxal d'un catalyseur Pd/C utilisé dans 3 tests successifs de 20 heures

Catalyseur	Test	Y_{AGLY} (%)	X^* (%)	S^* (%)	Pd/C (X 100)	Dispersion du Pd (%)
1Pd/C	0	-	-	-	4,1	17,1
1Pd/C	1	15,3	21,2	72	3,9	11,2
1Pd/C	2	6,4	9,9	65	3,1	6,5
1Pd/C	3	3,2	4,5	71	2,8	3,9

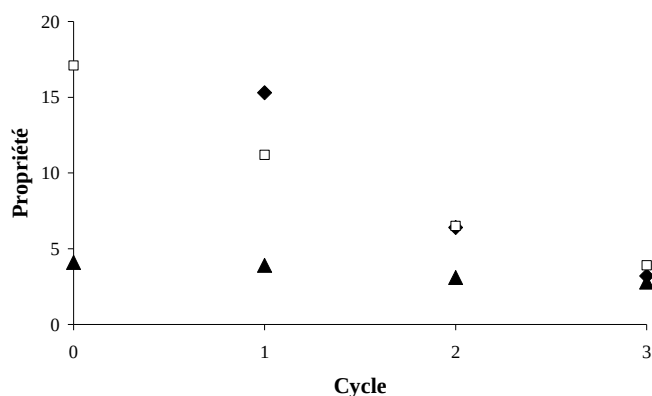


Figure V. 3: Evolution de propriétés d'un catalyseur Pd/C en fonction du nombre de tests catalytiques de 20 heures auquel il a été soumis : ♦ Y_{AGLY} (%), □ dispersion du Pd (%) et ▲ Pd/C (X 100).

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

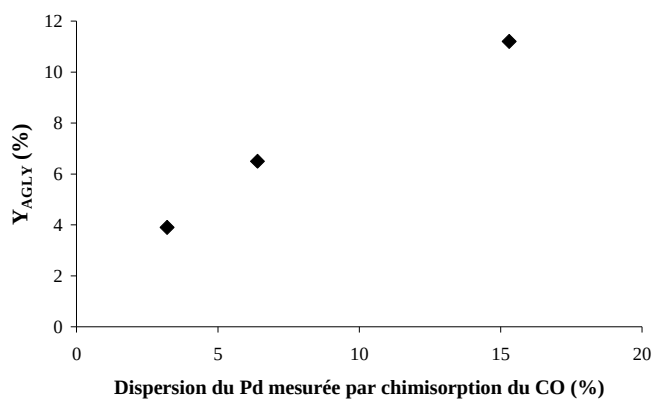


Figure V. 4 : Evolution du rendement en acide glyoxalique en fonction de la dispersion du Pd déterminée par chimisorption du CO

V.3. Catalyseurs Pt/C

A nouveau, précisons que la majorité des résultats issus du système Pt/C est tirée du mémoire de Nathalie Meyer.⁵

V.3.1. Influence des conditions de synthèse

Le tableau V.11 reprend les performances catalytiques obtenues dans l'oxydation du glyoxal avec les différents catalyseurs Pt(5wt%)/C_(f) activés à la formaline.

Ces matériaux Pt/C conduisent tous à une très faible activité. Celle-ci est cependant influencée par les pH d'imprégnation et d'activation utilisés. Par exemple, dans le cas des catalyseurs préparés à partir de Na₂PtCl₄ ou de H₂PtCl₆, l'activité est d'autant plus grande que les valeurs de pH sont basiques (comparaison des activités des catalyseurs 1Pt/C, 2Pt/C et 3Pt/C et

à la fois entre celles des matériaux 4Pt/C, 5Pt/C et 6Pt/C). L'utilisation du carbone fonctionnalisé donne d'encore plus mauvais résultats catalytiques.

Tableau V. 11: Performances dans la réaction du glyoxal de catalyseurs Pt/C_(f) (voir Tableau IV.9)

Catalyseur	Y _{AGLY} (%)	X* (%)	S* (%)
1Pt/C	1,1	1,1	100
2Pt/C	1,7	2,4	71
3Pt/C	4,9	7,9	62
4Pt/C	2,4	3,2	75
5Pt/C	2,6	3,8	68
6Pt/C	4,0	6,6	61
1Pt/C _f	0,4	0,7	57
2Pt/C _f	0,4	0,7	57
3Pt/C _f	0,3	0,6	50

V.3.2. Influence des conditions d'activation

Nous pouvons maintenant examiner le comportement des catalyseurs activés par différentes méthodes. Le tableau V.12 présente les résultats de ces matériaux activés soit chimiquement à la formaline ou au tétrahydroborate de sodium, soit thermiquement sous un flux d'hydrogène ou d'azote à 300°C pendant 3 heures.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Tableau V. 12: Performances dans la réaction du glyoxal de catalyseurs Pt/C₀ activés de différentes manières (voir Tableau IV.11)

Catalyseur	Y _{AGLY} (%)	X* (%)	S* (%)
7Pt/C	1,0	1,5	67
1Pt/C	1,1	1,1	100
8Pt/C	0,9	1,3	69
2Pt/C	1,7	2,4	71
9Pt/C	0,9	1,4	64
10Pt/C	1,0	1,5	67
4Pt/C	2,4	3,2	75
11Pt/C	0,8	1,3	62
5Pt/C	2,6	3,8	68
12Pt/C	0,9	1,3	69
6Pt/C	4,0	6,6	61
13Pt/C	0,9	1,3	69
14Pt/C	0,6	0,6	100
15Pt/C	1,6	1,7	94
1Pt/C _f	0,4	0,7	57
4Pt/C _f	3,3	5,0	66
2Pt/C _f	0,4	0,7	57
5Pt/C _f	1,4	2,3	62
3Pt/C _f	0,3	0,6	50
6Pt/C _f	0,2	0,3	67

A nouveau, les résultats catalytiques obtenus avec ces catalyseurs Pt/C sont médiocres. Toutefois, il apparaît que les catalyseurs préparés à partir de complexes de Pt chargés négativement sont un peu plus actifs quand ils sont activés chimiquement à la formaline (comparaison du catalyseur 1Pt/C avec 8Pt/C, du catalyseur 2Pt/C avec 9Pt/C, du catalyseur 4Pt/C avec 11Pt/C, du catalyseur 5Pt/C avec 12Pt/C, et des catalyseurs

6Pt/C, 13Pt/C, 14Pt/C et 15Pt/C). Par contre, l'activation thermique semble être la plus appropriée pour les catalyseurs préparés en partant de complexes de Pt chargés positivement ou neutres. Par exemple, les catalyseurs 4Pt/C_f et 5Pt/C_f sont respectivement plus actifs que les catalyseurs 1Pt/C_f et 2Pt/C_f. Notons aussi que ces catalyseurs donnent lieu à la formation d'acide formique en quantités non négligeables, augmentant considérablement le taux de conversion, mais diminuant la sélectivité. Le mode d'activation semble donc influencer les performances catalytiques de ces matériaux Pt/C_(f). En bref, les matériaux Pt/C_(f) fournissant les meilleurs résultats catalytiques sont ceux préparés soit avec H₂PtCl₆ et C, imprégnés à pH proche de 8 et activés chimiquement à la formaline, soit en partant de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ et de C_f imprégnés à pH proche de 8 et activés thermiquement sous flux de H₂.

V.3.3. Caractérisation des catalyseurs après test catalytique

Deux matériaux Pt/C préparés à partir de H₂PtCl₆ ont été analysés par XPS après leur utilisation dans la catalyse d'oxydation du glyoxal. Le tableau V.13 reprend les rapports d'intensité atomique Pt/C obtenus pour ces catalyseurs avant et après leur utilisation.

On remarque que les rapports Pt/C ont tendance à diminuer très légèrement après test catalytique. Dans ces systèmes, le Pt se présente sous sa forme métallique Pt(0) avant et après test catalytique.

Tableau V. 13: Caractérisation par XPS des catalyseurs Pt/C_(f) avant et après leur utilisation dans la réaction d'oxydation du glyoxal

Catalyseur	Pt/C (X 100)	
	Avant test	Après test
5Pt/C	2,1	1,9
6Pt/C	1,8	1,7

V.4. Catalyseurs Au/C

V.4.1. Influence des conditions de synthèse

Les catalyseurs Au/C_(f) dont les conditions de synthèse sont détaillées dans le tableau IV.13 ont aussi été testés dans l'oxydation du glyoxal en phase aqueuse. Cependant, tous ces catalyseurs se sont avérés totalement inactifs dans cette réaction catalytique.

V.4.2. Influence des conditions d'activation

Il en est de même pour les catalyseurs Au/C_(f) activés chimiquement au tétrahydroborate de sodium (Tableau IV.15): tous les résultats catalytiques obtenus avec ces matériaux sont nuls.

V.5. Catalyseurs Au/Pd/C

V.5.1. Influence des conditions de synthèse

Les performances catalytiques dans l'oxydation du glyoxal des systèmes Au/Pd/C dont la synthèse est détaillée dans le chapitre IV ont également été déterminées. Le tableau V.14 reprend les résultats catalytiques obtenus avec ces systèmes.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Tous les systèmes bimétalliques présentés ci-dessus sont très performants dans la réaction d'oxydation du glyoxal en phase liquide. Les matériaux les plus actifs sont les catalyseurs 1AuPd/C et 2AuPd/C, préparés par adsorption successive du précurseur de Pd et du précurseur d'Au, et activés en une seule étape.

Tableau V. 14: Performances dans la réaction du glyoxal de catalyseurs Au/Pd/C (voir Tableau IV.18)

Catalyseur	Y _{AGLY} (%)	X* (%)	S* (%)
1PdAu/C	17,0	21,6	79
2PdAu/C	13,9	18,7	74
3PdAu/C	15,7	20,0	78
1AuPd/C	24,6	32,2	76
2AuPd/C	25,4	37,6	68
3AuPd/C	13,6	18,8	64
4AuPd/C	15,5	20,7	75

V.5.2. Influence des conditions d'activation

Les deux catalyseurs AuPd/C synthétisés exactement dans les mêmes conditions mais activés différemment, soit à la formaline (catalyseur 2AuPd/C), soit au tétrahydroborate de sodium (catalyseur 5AuPd/C), ont également été testés dans la réaction d'oxydation considérée. Leurs résultats catalytiques sont repris dans le tableau V.15.

Tableau V. 15: Performances dans la réaction du glyoxal de deux catalyseurs Au-Pd/C activés à la formaline ou au NaBH_4 (voir Tableau IV.20)

Catalyseur	Y_{AGLY} (%)	X^* (%)	S^* (%)
2AuPd/C	25,4	37,6	68
5AuPd/C	20,0	21,2	94

Outre le fait qu'il soit très actif, le matériau 5AuPd/C présente une sélectivité en acide glyoxalique très élevée. Ces deux facteurs font de lui un matériau catalytique de choix. L'activation au NaBH_4 semble donc être très bénéfique dans le cas des systèmes bimétalliques Au/Pd/C.

V.5.3. Recyclage des catalyseurs

La synthèse du catalyseur 2AuPd/C a été reproduite en plus grandes quantités, et ce matériau (nommé 2AuPd/C') a été engagé dans 3 tests catalytiques successifs de 20 heures afin de vérifier sa stabilité. Il a aussi été caractérisé par XPS après chaque utilisation. Pour rappel, il a été préparé par adsorption successive de l'acétate de palladium et du tétrachloroaurate d'hydrogène et activation unique. Le tableau V.16 reprend les résultats catalytiques ainsi que de la caractérisation par XPS de ce matériau après chaque test.

Tableau V. 16 : Performances d'un catalyseur AuPd/C dans 3 tests successifs de 20 heures dans la réaction du glyoxal

Catalyseur	Test	Y_{AGLY} (%)	X^* (%)	S^* (%)	Au/C (X 100)	Pd/C (X 100)
2AuPd/C'	0	-	-	-	0,6	5,0
2AuPd/C'	1	24,7	34,0	73	0,5	4,7
2AuPd/C'	2	12,6	17,7	71	0,7	4,8
2AuPd/C'	3	5,1	8,3	61	0,6	4,6

L'utilisation successive de ce catalyseur 2AuPd/C' fait chuter d'un facteur deux à chaque test à la fois le rendement en acide glyoxalique et le taux de conversion corrigé du glyoxal. Toutefois, cette désactivation de catalyseur n'est pas corrélée aux rapports d'intensité atomique Pd/C et Au/C, car leurs valeurs restent stables en surface, même après 3 utilisations du matériau, et sont largement supérieures aux valeurs calculées sur base de la composition (0,006 pour le Pd et 0,003 pour l'Au). De plus, le Pd aussi bien que l'Au restent à l'état métallique en surface, et ce, même après 3 tests catalytiques.

V.6. Catalyseurs Au/Pt/C

V.6.1. Influence des conditions de synthèse et d'activation

Le tableau V.17 présente le rendement en acide glyoxalique, le taux de conversion corrigé et la sélectivité corrigée obtenus dans la réaction du glyoxal pour les matériaux Au/Pt/C_(f) synthétisés comme décrit dans le chapitre VI.

Les systèmes catalytiques Au/Pt/C présentent dans l'oxydation du glyoxal des performances catalytiques médiocres. En effet, le matériau fournissant la meilleure activité (2AuPt/C préparé en une seule étape à partir de H₂PtCl₆, de HAuCl₄ et de C) n'atteint que 9 % de rendement en acide glyoxalique et 10 % de taux de conversion corrigé. Il semble pourtant que le pH d'imprégnation utilisé pendant la synthèse influence les performances de ces systèmes. En effet, plus le pH d'imprégnation est élevé, plus le rendement en acide glyoxalique augmente. Par exemple, le catalyseur

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

3PtAu/C, imprégné et activé à pH 8, est plus performant que les matériaux 1PtAu/C et 2PtAu/C, imprégnés à pH 2 et 4, respectivement. Toutefois, ni l'ordre d'incorporation, ni le nombre d'oxydation de l'Au avant l'adsorption du Pt, ni la nature du précurseur de platine et le carbone utilisés ne semblent affecter les résultats de catalyse pour ces systèmes Au/Pt/C_(f).

Tableau V. 17: Performances dans la réaction du glyoxal de catalyseurs Au/Pt/C (voir Tableau VI.22)

Catalyseur	Y _{AGLY} (%)	X* (%)	S* (%)
1PtAu/C	5,2	7,1	72
2PtAu/C	5,1	5,8	88
3PtAu/C	6,8	10,6	64
4PtAu/C	5,2	6,1	84
5PtAu/C	2,4	2,9	82
6PtAu/C	5,3	6,5	82
1AuPt/C	4,6	4,9	95
2AuPt/C	8,9	10,1	88
1PtAu/C _f	2,7	3,2	84
2PtAu/C _f	3,0	4,0	75
3PtAu/C _f	0,5	0,9	56
4PtAu/C _f	6,9	7,7	90
1AuPt/C _f	0,5	0,5	100
2AuPt/C _f	5,7	6,0	94

V.7. Catalyseur Au/Pd/Pt/C

Le système catalytique trimétallique a également été testé dans la réaction d'oxydation considérée dans ce chapitre. Le tableau V.18 donne ses performances catalytiques après 20 heures de test. Il est clair que ce système

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

est très prometteur au vu du rendement en acide glyoxalique et de la sélectivité obtenus.

Tableau V. 18: Performances dans la réaction du glyoxal du catalyseur Au/Pd/Pt/C (voir Tableau VI.24)

Catalyseur	Y _{AGLY} (%)	X* (%)	S* (%)
1AuPdPt/C	29,8	34,7	86

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

1. Gallezot, P., Fache, F., Demesanstourne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., Schouteeten, A., Abramovici, M., Bhasin, M. M., Szabo, S., Rodriguezreinoso, F., Moulijn, J. A., Vandenbrink, F., Trifiro, F., Smith, G. V., Duprez, D., Datye, A. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 75, 195-204.
2. Gallezot, P., Demesanstourne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., Schouteeten, A. *J. Catal.* **1992**, 133 (2), 479-485.
3. Wenkin, M. "Thèse de doctorat"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **1999**.
4. Alardin, F. "Rapport interne"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **1999**.
5. Meyer, N. "Oxydation sélective du glyoxal sur des catalyseurs de type Pt/C préparés par adsorption contrôlée de complexes métalliques, Mémoire de Licence"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **2007**.

Chapitre VI : Etude cinétique dans l'oxydation sélective du glyoxal

Ce chapitre est consacré à une étude cinétique détaillée de l'oxydation du glyoxal pour certains matériaux étudiés dans ce travail.

Une série de tests catalytiques a été mise en œuvre avec prélèvements d'échantillons pour l'analyse chromatographique à intervalles réguliers pour des temps de réaction allant jusqu'à 110 heures, et ce, tant au départ de glyoxal que des acides formés dans cette réaction.

Une étude préalablement menée au laboratoire^{1,2} a montré que les conditions de tests catalytiques utilisées sont caractéristiques d'un régime cinétique et non diffusionnel limité par les échanges extra- ou intra-granulaires. Les paramètres ayant été étudiés afin de s'assurer de l'absence de limitation diffusionnelle externe sont la vitesse d'agitation, le débit d'air et la masse du catalyseur tandis que seule l'influence de la taille des particules de carbone a été vérifiée pour la limitation diffusionnelle interne.

VI.1. Evolution des rendements en acides formés au cours du temps

L'activité de trois catalyseurs Pd/C_(f), d'un matériau Pt/C, d'un système bimétallique à base d'or et de palladium, d'un catalyseur Au/Pt/C ainsi que du système trimétallique Au/Pd/Pt/C a été étudiée en détail au cours du temps.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

La figure IV.1 présente les rendements en acide glyoxalique, oxalique, formique pour le catalyseur 1Pd/C. Les résultats obtenus pour les autres catalyseurs étudiés au cours du temps sont présentés en annexe IV.

Le rendement en acide glyoxalique augmente régulièrement jusqu'à un temps de 85 heures, où il atteint son maximum. C'est au-delà de ce temps de réaction que l'acide oxalique devient le produit majoritaire, ce qui est typique d'un schéma de réactions consécutives.

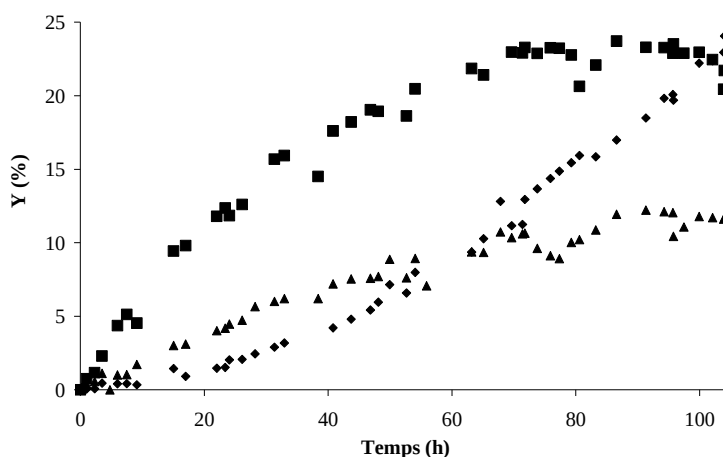


Figure VI.1 : Evolution des rendements en acides formés au cours du temps pour le catalyseur 1Pd/C : ■ acide glyoxalique, ♦ acide oxalique et ▲ acide formique (Tableau IV.1)

VI.2. Etude du schéma réactionnel

Des études cinétiques réalisées précédemment²⁻⁴ ont permis de déterminer les différents produits obtenus lors de l'oxydation catalytique du glyoxal, et ont montré que les différents acides carboxyliques produits résultent à priori de deux types de réactions distincts : par voie homogène, l'acide glycolique est formé par dismutation de Cannizzaro; par voie

Chapitre VI — Etude cinétique dans l'oxydation sélective du glyoxal

hétérogène grâce à l'action du catalyseur, les acides glyoxalique, oxalique et formique sont produits.

De plus, des études cinétiques menées au départ d'acide glyoxalique, oxalique, formique ou glycolique permettent de confirmer le schéma réactionnel proposé antérieurement au laboratoire (Figure VI.2).^{1,2}

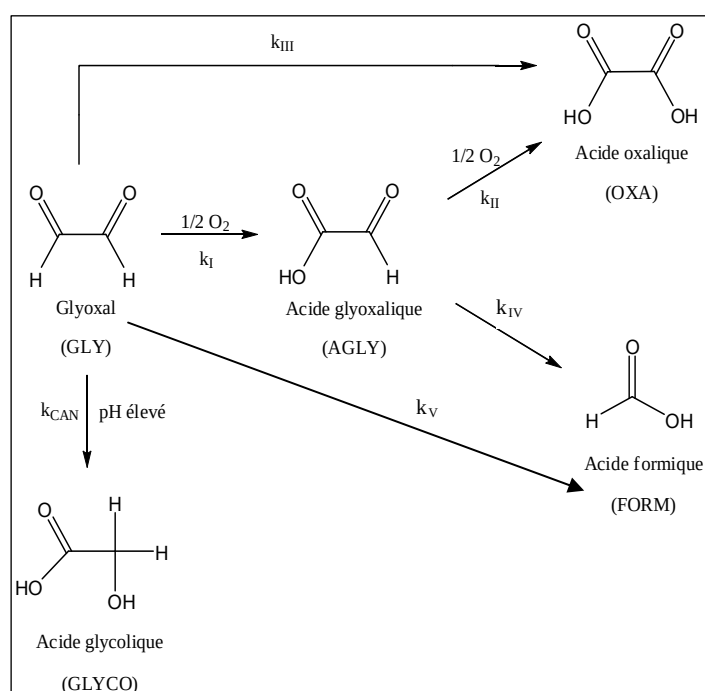


Figure VI. 2: Les principaux produits de l'oxydation du glyoxal en solution aqueuse.

La vitesse de formation de l'acide glyoxalique est fonction de la pression partielle en oxygène (pO_2), de la masse du catalyseur introduite et du pH du mélange réactionnel fixé à 7,2. Ces trois paramètres ont été gardés constants en permanence dans notre étude.

Au vu des résultats obtenus dans l'étude cinétique réalisée préalablement au laboratoire,² nous fixerons les constantes de vitesse k_{III} et

k_v à une valeur nulle, simplifiant grandement la détermination des autres constantes de vitesse.

VI.2.1. Détermination de l'ordre par rapport au glyoxal

2.1.1. Ordre 0

L'évolution de la quantité de glyoxal en solution ($1-(X/100)$) en fonction du temps de réaction pour le catalyseur 1Pd/C est présentée à la figure VI.3. Des graphiques similaires sont représentés en annexe IV pour les autres matériaux étudiés en cinétique. Les différentes courbes ont une allure exponentielle, confirmant d'une part, l'absence d'ordre 0 pour cette réaction, et d'autre part, l'absence de désactivation des catalyseurs au cours du temps lors de leur premier emploi.

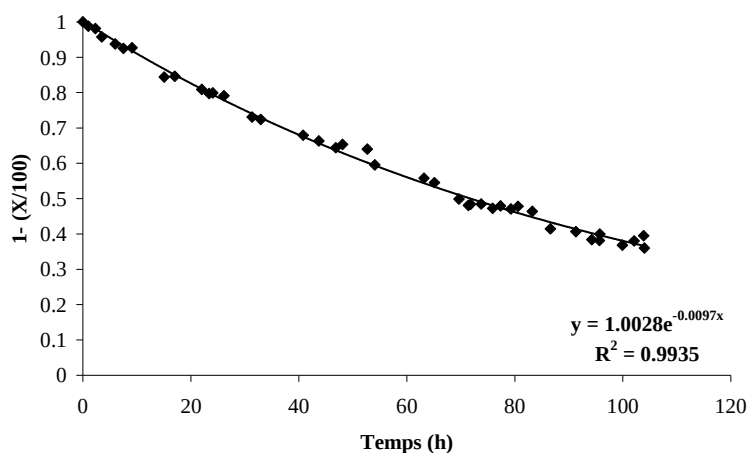


Figure VI. 3 : Evolution de la quantité de glyoxal en fonction du temps pour le catalyseur 1Pd/C

2.1.2. Ordre 1

Chapitre VI — Etude cinétique dans l'oxydation sélective du glyoxal

L'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 pour la conversion du glyoxal suppose l'utilisation des relations mathématiques suivantes :

$$\begin{aligned}v &= -d(C_{\text{GLY}}) / dt = k_{\text{CAN}} \cdot C_{\text{GLY}} + k_{\text{I}} \cdot C_{\text{GLY}} \\&= (k_{\text{CAN}} + k_{\text{I}}) \cdot C_{\text{GLY}}\end{aligned}$$

Dans cette expression, la constante de vitesse k_{CAN} représente en réalité une constante de pseudo-ordre 1 correspondant à $k'_{\text{CAN}} \cdot [\text{OH}^-]$

Afin de simplifier l'expression, posons $k_{\text{GLY}} = k_{\text{CAN}} + k_{\text{I}}$

L'équation de vitesse devient alors $v = -d(C_{\text{GLY}}) / dt = k_{\text{GLY}} \cdot C_{\text{GLY}}$

En résolvant l'intégrale de cette équation, on obtient comme expression d'ordre 1 :

$$\begin{aligned}k_{\text{GLY}} \cdot t &= \ln(a / (a-x)) \\ \text{avec } a &= C_{\text{GLY}} \text{ à } t = 0 \text{ (posons } a = 1) \\ a-x &= C_{\text{GLY}} \text{ à } t \neq 0 \text{ (} x = \text{taux de conversion /100)}\end{aligned}$$

L'évolution de $\ln(a/(a-x))$ en fonction du temps de réaction est présentée à la figure VI.4 pour le catalyseur 1Pd/C. Des graphiques similaires sont repris en annexe IV pour les autres catalyseurs étudiés. L'obtention de droites nous confirme l'ordre 1 par rapport au glyoxal pour tous ces systèmes. On en déduit les constantes de vitesse de réaction k_{GLY} qui correspondent aux pentes des droites obtenues.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

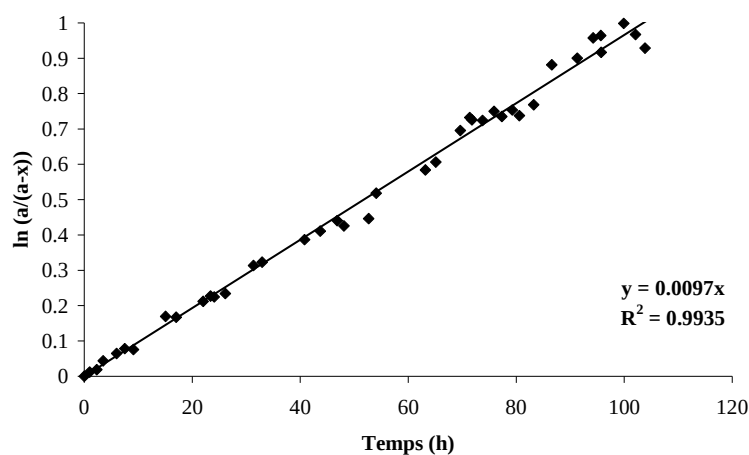


Figure VI. 4 : Evolution de $\ln(a/(a-x))$ en fonction du temps pour le catalyseur 1Pd/C

VI.2.2. Détermination des constantes de vitesse k_{CAN} et k_I

L'évaluation des constantes de vitesse k_{CAN} et k_I s'obtient en portant en graphique le rendement en acide glycolique en fonction du taux de conversion du glyoxal (Figure VI.5). Des graphiques similaires sont repris en annexe IV pour les autres catalyseurs étudiés au cours du temps. Les pentes des droites obtenues permettent de déterminer la valeur de $(k_{CAN} / (k_{CAN} + k_I))$. Les relations ayant permis de le mettre en évidence sont les suivantes :

$$d(C_{GLYCO}) / dt = k_{CAN} \cdot C_{GLY}$$

$$- d(C_{GLY}) / dt = (k_{CAN} + k_I) \cdot C_{GLY}$$

$$- d(C_{GLYCO}) / d(C_{GLY}) = k_{CAN} / (k_{CAN} + k_I)$$

$$Y_{GLYCO} = (k_{CAN} / (k_{CAN} + k_I)) \cdot X_{GLY}$$

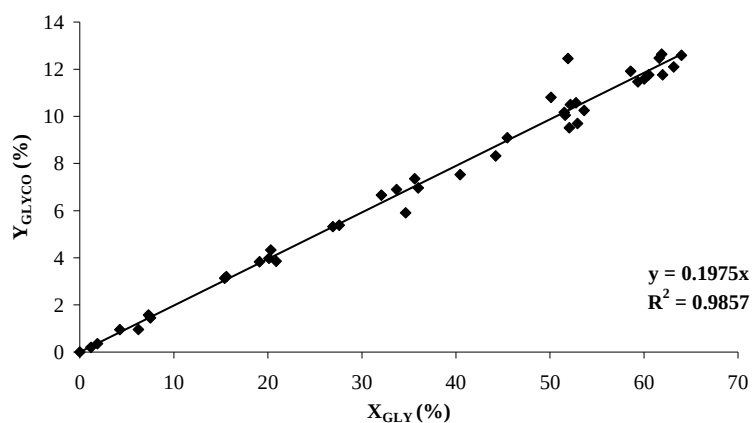


Figure VI. 5 : Evolution du rendement en acide glycolique en fonction du taux de conversion du glyoxal pour le catalyseur 1Pd/C

VI.2.3. Détermination de l'ordre par rapport à l'acide glyoxalique

Pour trois des sept systèmes étudiés au cours du temps, nous avons réalisé des tests catalytiques au départ d'acide glyoxalique. Ces expériences nous permettent facilement de calculer les constantes de vitesse k_{II} et k_{IV} relatives respectivement à la formation d'acide oxalique et à la formation d'acide formique au départ de cet acide.

2.3.1. Ordre 0

L'évolution de la quantité d'acide glyoxalique en solution ($1 - (X_{AGLY} / 100)$) en fonction du temps de réaction pour le catalyseur 1Pd/C est présentée à la figure VI.6. Des graphiques similaires sont représentés en

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

annexe IV pour les autres catalyseurs étudiés. Les différentes courbes ont une allure exponentielle, confirmant l'absence d'ordre 0 pour cette réaction.

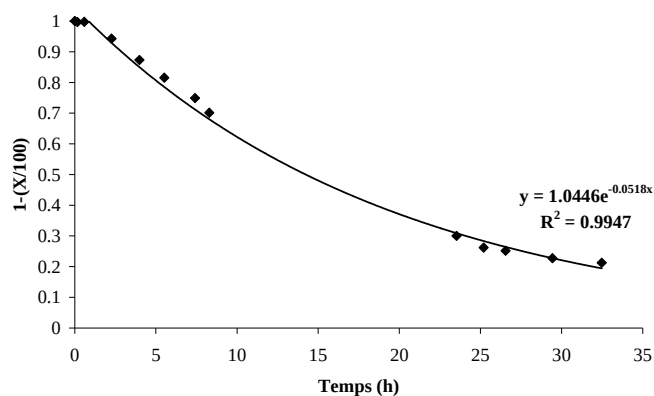


Figure VI. 6 : Evolution de la quantité d'acide glyoxalique en fonction du temps pour le catalyseur IPd/C

2.3.2. Ordre 1

L'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 pour la conversion de l'acide glyoxalique suppose l'utilisation des relations mathématiques suivantes :

$$\begin{aligned} v &= -d(C_{AGLY}) / dt = k_{II} \cdot C_{AGLY} + k_{IV} \cdot C_{AGLY} \\ &= (k_{II} + k_{IV}) \cdot C_{AGLY} \end{aligned}$$

Afin de simplifier l'expression, posons $k_{AGLY} = k_{II} + k_{IV}$

L'équation de vitesse devient alors $v = -d(C_{AGLY}) / dt = k_{AGLY} \cdot C_{AGLY}$

En résolvant l'intégrale de cette équation, on obtient comme expression d'ordre 1 :

$$k_{AGLY} \cdot t = \ln(b / (b-y))$$

avec $b = C_{AGLY}$ à $t = 0$ (posons $b = 1$)

$$b-y = C_{AGLY} \text{ à } t \neq 0 \text{ (y = taux de conversion de AGLY / 100)}$$

Chapitre VI — Etude cinétique dans l'oxydation sélective du glyoxal

avec le taux de conversion de l'acide glyoxalique défini comme suit :

$$X_{AGLY} = Y_{OXA} + (Y_{FORM} / 2)$$

L'évolution de $\ln(b/(b-y))$ en fonction du temps de réaction est présentée à la figure VI.7 pour le catalyseur 1Pd/C. Des graphiques similaires sont repris en annexe IV pour les autres systèmes étudiés. L'obtention de droites nous confirme l'ordre 1 par rapport à l'acide glyoxalique pour tous ces systèmes. Les pentes des droites obtenues correspondent aux constantes de vitesse de réaction k_{AGLY} .

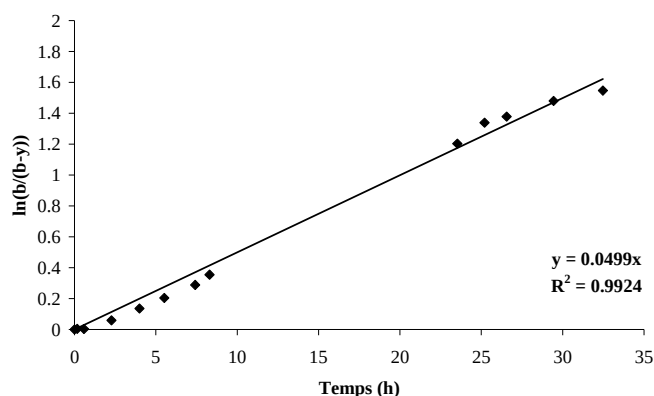


Figure VI. 7 : Evolution de $\ln(b/(b-y))$ en fonction du temps pour le catalyseur 1Pd/C

VI.2.4. Détermination des constantes de vitesse k_{II} et k_{IV}

La détermination des constantes de vitesse k_{II} et k_{IV} s'obtient en portant en graphique le rendement en acide oxalique en fonction du taux de conversion de l'acide glyoxalique (Figure VI.8). Les pentes des droites obtenues permettent de déterminer la valeur de $(k_{II} / (k_{II} + k_{IV}))$. Les relations ayant permis de le mettre en évidence sont les suivantes :

Partie II – Catalyse d'oxydation en phase liquide

$$d(C_{\text{OXA}}) / dt = k_{\text{II}} \cdot C_{\text{AGLY}}$$

$$-d(C_{\text{AGLY}}) / dt = (k_{\text{II}} + k_{\text{IV}}) \cdot C_{\text{AGLY}}$$

$$-d(C_{\text{OXA}}) / d(C_{\text{AGLY}}) = k_{\text{II}} / (k_{\text{II}} + k_{\text{IV}})$$

$$Y_{\text{OXA}} = (k_{\text{II}} / (k_{\text{II}} + k_{\text{IV}})) \cdot X_{\text{AGLY}}$$

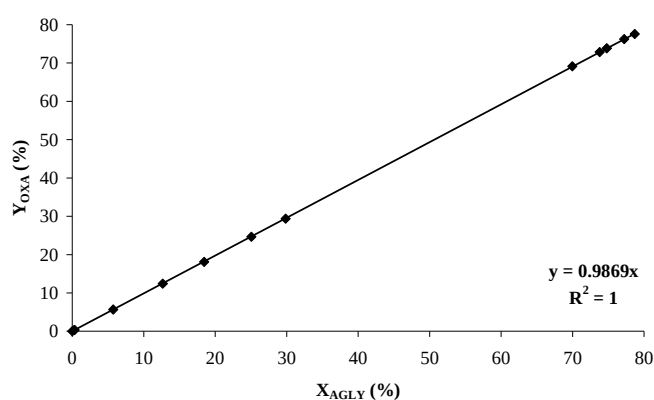


Figure VI. 8 : Evolution du rendement en acide oxalique en fonction du taux de conversion de l'acide glyoxalique pour le catalyseur 1Pd/C

VI.3. Discussion

Le tableau VI.1 reprend les valeurs des constantes de vitesse k_{CAN} et k_{I} déterminées pour tous les systèmes catalytiques étudiés au cours du temps. On remarque que les valeurs de k_{CAN} sont relativement proches pour tous les catalyseurs (hormis le catalyseur trimétallique), ce qui confirme, à nouveau, l'indépendance de la production d'acide glycolique dans le milieu réactionnel par rapport à l'activité du catalyseur. Par contre, les valeurs de la constante de vitesse de formation de l'acide glyoxalique (k_{I}) varient selon le catalyseur employé. Le catalyseur trimétallique 1AuPdPt/C possède la valeur la plus élevée (2 fois supérieure à celles des catalyseurs monométalliques à

Chapitre VI — Etude cinétique dans l'oxydation sélective du glyoxal

base de palladium). Bien que les catalyseurs à base de palladium étudiés dans ce travail donnent des rendements en acide glyoxalique aussi élevés ($Y_{AGLY} = 15\%$, après 20 heures de réaction) que ceux étudiés préalablement au laboratoire,² les valeurs des constantes de vitesse k_I et k_{CAN} obtenues sont plus faibles d'un facteur 2 approximativement. Ceci peut s'expliquer par la plus faible valeur de pH employée dans les tests catalytiques pour notre étude (7,2 au lieu de 7,7). En effet, comme mentionné dans le chapitre I, plus le pH est élevé, plus la fraction de l'espèce réactive du glyoxal est importante.

Tableau VI. 1 : Constantes de vitesse k_I et k_{CAN} pour les différents systèmes étudiés au cours du temps

Catalyseur	1Pd/C	1Pd/C _f	13Pd/C	6Pt/C	2AuPd/C	2AuPt/C	1AuPd Pt/C
$k_{GLY} = k_{CAN} + k_I$ (h ⁻¹)	0,0097	0,0102	0,0118	0,0045	0,0119	0,0078	0,0218
$k_{CAN}/(k_{CAN} + k_I)$	0,1975	0,1864	0,1738	0,6278	0,102	0,4138	0,2614
k_{CAN} (h ⁻¹)	0,0019	0,0019	0,0020	0,0028	0,0012	0,0032	0,0056
k_I (h ⁻¹)	0,0078	0,0083	0,0098	0,0017	0,0107	0,0046	0,0162

Les constantes de vitesse k_{II} et k_{IV} déterminées pour trois matériaux catalytiques à base de palladium sont reprises dans le tableau VI.2. On remarque que les valeurs des constantes k_{IV} sont beaucoup plus faibles que celles des constantes k_{II} , et ce, pour les trois catalyseurs étudiés. De plus, la constante de vitesse relative à la formation de l'acide oxalique n'est pas plus élevée dans le cas du catalyseur bimétallique. L'or ne semble donc pas favoriser la formation de produits secondaires.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Tentons, à présent, d'établir des relations entre les valeurs des constantes de vitesse déterminées par étude cinétique et les données de caractérisation par XPS des matériaux avant leur utilisation. Le tableau VI.3 reprend les catalyseurs classés par ordre croissant selon leur valeur de k_I et leurs valeurs des rapports d'intensités atomiques Pd/C, Pt/C et/ou Au/C. Il est intéressant de noter que, d'une part, plus le rapport Pd/C ou Pt/C diminue, plus la formation d'acide glyoxalique est rapide, et d'autre part, plus il y a d'or à la surface carbonée, plus la production d'acide glyoxalique est favorisée. Ces observations diffèrent de celles obtenues précédemment au laboratoire pour des catalyseurs à base de palladium promus au bismuth ou au plomb. En effet, pour ces systèmes, la production d'acide glyoxalique est maximisée par une augmentation des rapports Pd/C alors que la formation d'acide oxalique est favorisée par une augmentation de la quantité de l'élément promoteur en surface.²

Tableau VI. 2 : Constantes de vitesse k_{II} et k_{IV} pour certains systèmes étudiés au cours du temps

Catalyseur	1Pd/C	13Pd/C	2AuPd/C
$k_{AGLY} = k_{II} + k_{IV} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0499	0,1169	0,0958
$k_{II}/(k_{II} + k_{IV})$	0,9869	0,9553	0,9881
$k_{II} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0492	0,1117	0,0946
$k_{IV} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	0,0007	0,0052	0,0012

Chapitre VI — Etude cinétique dans l'oxydation sélective du glyoxal

Tableau VI. 3 : Corrélation entre les constantes de vitesse k_1 déterminées par cinétique et les données de caractérisation XPS des matériaux avant leur utilisation pour tous les systèmes étudiés au cours du temps

Catalyseur	k_1 (h^{-1})	Pd/C (x 100)	Pt/C (x 100)	Au/C (x 100)	Au/Pd	Au/Pt
6Pt/C	0,0017	-	2,50	-	-	-
2AuPt/C	0,0046	-	1,92	0,27	-	0,14
1Pd/C	0,0078	4,00	-	-	-	-
1Pd/C_f	0,0083	4,60	-	-	-	-
13Pd/C	0,0098	4,20	-	-	-	-
2AuPd/C	0,0107	3,77	-	0,36	0,095	-
1AuPdPt/C	0,0162	2,40	1,10	0,50	0,21	0,45

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

1. Alardin, F. "Rapport interne"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **1999**.
2. Alardin, F., Wullens, H., Hermans, S., Devillers, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 225 (1), 79-89.
3. Deffernez, A. "Etude de l'effet du ruthénium et du bismuth sur l'activité de catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur carbone appliqués à l'oxydation sélective du glyoxal, Mémoire de Licence"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **2003**.
4. Deffernez, A., Hermans, S., Devillers, M. *Appl. Catal. A* **2005**, 282 (1-2), 303-313.

Chapitre VII : Comportement des catalyseurs dans l'oxydation sélective du glucose en acide gluconique

Ce chapitre est consacré à la mesure des performances catalytiques dans l'oxydation du glucose en acide gluconique pour certains matériaux sélectionnés parmi les cinq systèmes étudiés dans ce travail. La première section de ce chapitre explique la mise en œuvre des tests catalytiques et les cinq suivantes concernent chacune un des systèmes catalytiques étudiés.

A nouveau, l'influence des conditions de synthèse et des conditions d'activation ainsi que l'influence de la charge massique en métal ont été étudiées pour certains échantillons. Précisons aussi que tous les tests catalytiques ont été effectués au moins deux fois afin de garantir la reproductibilité des résultats. Tous les filtrats des tests catalytiques ont à nouveau été analysés par spectrométrie d'absorption atomique. Notons directement qu'aucune dissolution des métaux n'a été observée.

VII.1. Mise en œuvre des tests catalytiques

Le réacteur dans lequel est mise en œuvre la réaction d'oxydation du glucose est celui utilisé dans la réaction du glyoxal (chapitre V, section V.1). Les paramètres expérimentaux sélectionnés pour la mise en œuvre des tests catalytiques (Tableau VII.1) résultent de données de la littérature^{1,2} et d'expériences de contrôle réalisées précédemment.^{3,4}

La procédure d'oxydation du glucose consiste à dissoudre 72 g de glucose dans 400 mL d'eau et à les chauffer dans le réacteur à 50 °C. Le pH

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

de la solution est fixé à 9,25 grâce à l'ajout de quelques gouttes d'une solution de NaOH 5 mol.L⁻¹. Une quantité de 0,1 g de catalyseur est mise en suspension dans le milieu réactionnel sous une agitation de 1000 tpm (tours par minute). La réaction est amorcée par l'introduction d'oxygène dans le réacteur. A la fin des tests catalytiques, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par filtration, lavé à l'eau et séché à l'air.

Tableau VII. 1: Conditions adoptées pour la conversion du glucose en acide gluconique

Paramètre	Valeur
Masse de glucose solubilisée dans 400 mL d'eau	72 g
Température	50 °C
pH	9,25
Débit d'oxygène	0,4 L.min ⁻¹
Vitesse d'agitation	1000 tpm
Durée des tests	20 h
Masse de catalyseur	100 mg
Solution basique pour fixer le pH	NaOH 5 mol.L ⁻¹

Quant aux résultats catalytiques de la transformation du glucose, ils s'expriment uniquement en termes de rendement en acide gluconique. En effet, même si de nombreux produits secondaires sont possibles (Figure VII.1), l'analyse des filtrats de réaction par RMN du ¹³C (détails voir partie IV, annexe II) a démontré que le seul produit d'oxydation obtenu dans tous les cas est l'acide gluconique. Des traces de fructose ont aussi été détectées mais son rendement est relativement constant (< 4 % de rendement après 20 heures de réaction) et il s'agit d'un produit d'isomérisation du glucose totalement indépendant du catalyseur. Par conséquent, nous considérons que le nombre de moles de NaOH utilisées pour neutraliser l'acide formé correspond au nombre de moles de glucose converties en acide gluconique,

Chapitre VII – Comportement des catalyseurs dans l'oxydation du glucose

et nous n'étudierons donc pas l'évolution de la sélectivité en fonction de la nature du catalyseur engagé dans les tests catalytiques. Le volume de base ajouté permet donc le calcul du **rendement en acide gluconique** :

$$Y_{\text{GLU}} = (\text{n mol NaOH ajoutées} / \text{n mol glucose engagées}) \times 100$$

Ainsi, pour plus de clarté, ce chapitre ne présentera que des graphes mettant en relation le rendement en acide gluconique (Y_{GLU}) obtenu en fonction du temps.

Afin de vérifier l'inactivité des supports carbonés eux-mêmes dans la réaction d'oxydation du glucose, des tests « blancs » ont été mis en oeuvre. Les supports carbonés (C et C_f) ont montré une activité nulle.

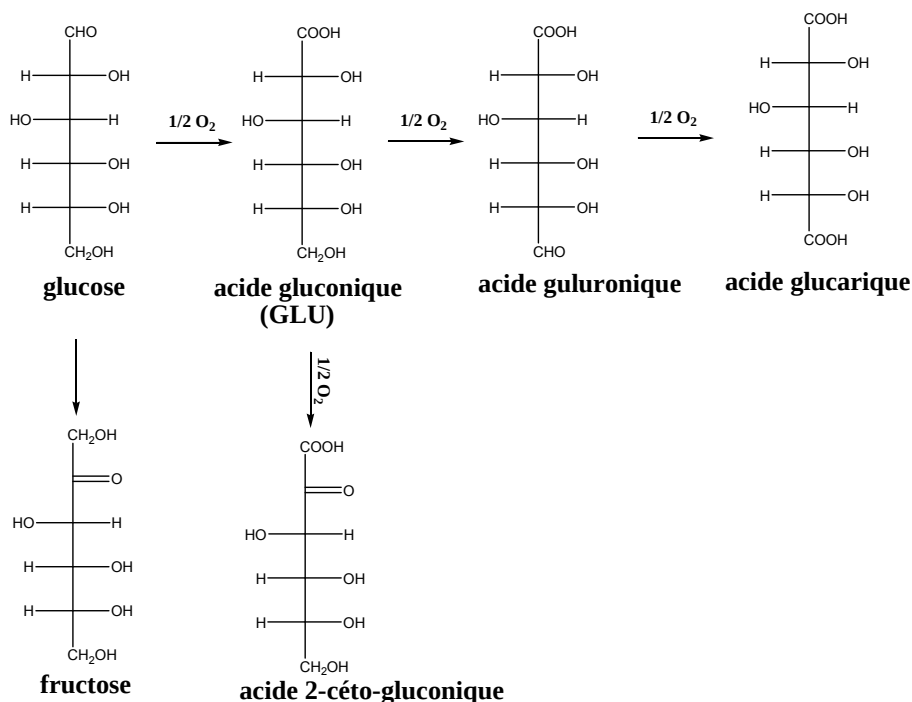


Figure VII. 1: Les principaux produits de réaction du glucose en solution aqueuse

VII.2. Catalyseurs Pd/C

VII.2.1. Influence des conditions de synthèse

La figure VII.2 illustre l'évolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps ($t_{\max} = 20$ heures) pour certains systèmes Pd/C_(f) dont les conditions de synthèse sont résumées dans le tableau IV.1.

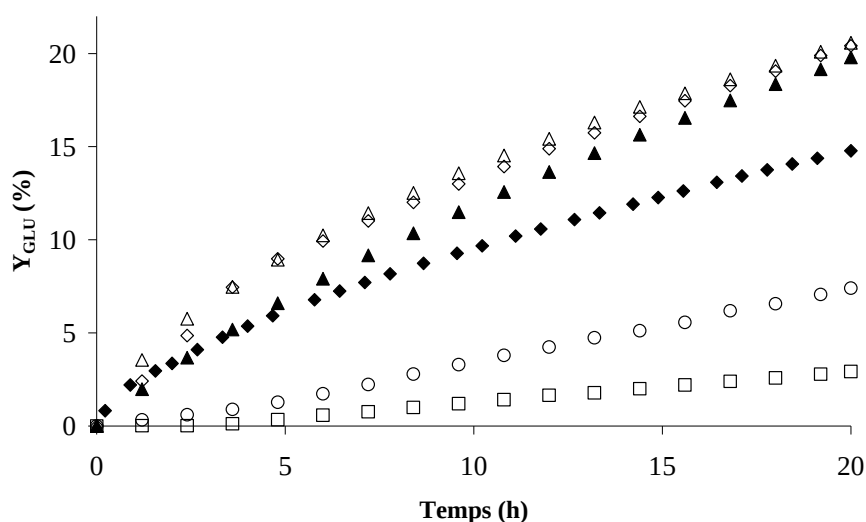


Figure VII. 2: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour les catalyseurs Pd/C_(f) : ◆1Pd/C, ◇1Pd/C_f, ▲7Pd/C, △7Pd/C_f, □10Pd/C_f, ○11Pd/C_f (voir Tableau IV.1)

Ce premier graphique de résultats catalytiques dans l'oxydation du glucose montre que les matériaux préparés au départ d'acétate de palladium (catalyseurs 1Pd/C, 1Pd/C_f, 7Pd/C et 7Pd/C_f), quel que soit l'agent de solubilisation, sont actifs dans la réaction d'oxydation du glucose, tandis que les performances des catalyseurs préparés au départ des complexes aminés (catalyseurs 10Pd/C_f et 11Pd/C_f) sont moindres ($Y_{\text{GLU}} = \text{maximum } 5 \%$

après 20 h). Si l'effet de l'agent de solubilisation n'est pas très marqué (comparaison du catalyseur 1Pd/C avec 7Pd/C et 1Pd/C_f avec 7Pd/C_f), l'influence du nombre de fonctions oxygénées à la surface du carbone est plus claire. En effet, les matériaux préparés à base de carbone fonctionnalisé (C_f) présentent des rendements en acide gluconique plus élevés que les catalyseurs supportés sur carbone non traité (comparaison du rendement en acide gluconique obtenu pour les catalyseurs 1Pd/C et 1Pd/C_f, et pour 7Pd/C et 7Pd/C_f respectivement).

VII.2.2. Influence des conditions d'activation

La figure VII.3 présente les résultats catalytiques dans l'oxydation du glucose de cinq catalyseurs Pd/C synthétisés au départ d'acétate de palladium solubilisé à l'acide nitrique exactement dans les mêmes conditions, avec pour seule modification l'agent d'activation (voir Tableau IV.3), et la figure VII.4 illustre les performances catalytiques dans cette même réaction de deux matériaux préparés à l'aide de chlorure de tétraamminepalladium (II), activés soit chimiquement à la formaline, soit thermiquement sous un flux d'hydrogène.

Il semble que le mode et l'agent d'activation influencent fortement le rendement en acide gluconique obtenu. En effet, les matériaux activés chimiquement (catalyseurs 12Pd/C, 13Pd/C et 14Pd/C) présentent une activité catalytique largement supérieure à celle des catalyseurs activés thermiquement (matériaux 15Pd/C et 16Pd/C). Quant aux deux catalyseurs préparés au départ de Pd(NH₃)₄Cl₂, leurs résultats catalytiques sont médiocres quel que soit le mode d'activation mis en oeuvre.

Partie II – Catalyse d’oxydation en phase liquide

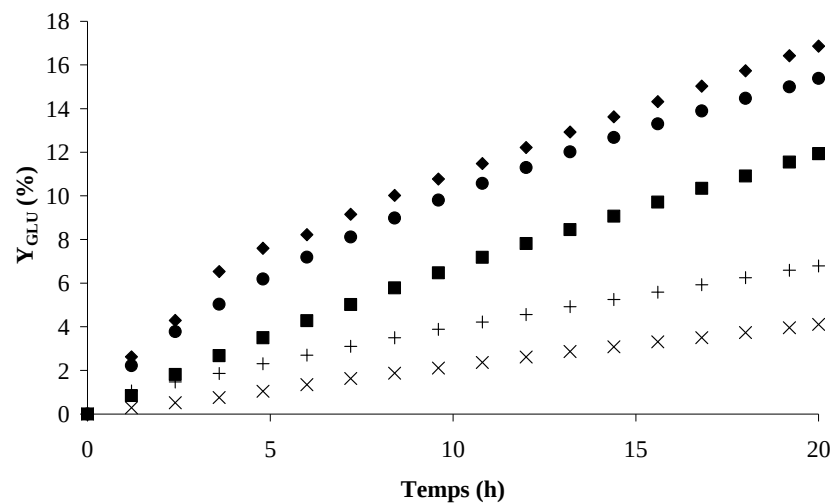


Figure VII. 3: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour les catalyseurs Pd/C₀ : ♦12Pd/C, ■13Pd/C, ●14Pd/C, + 15Pd/C, × 16Pd/C (voir Tableau IV.3)

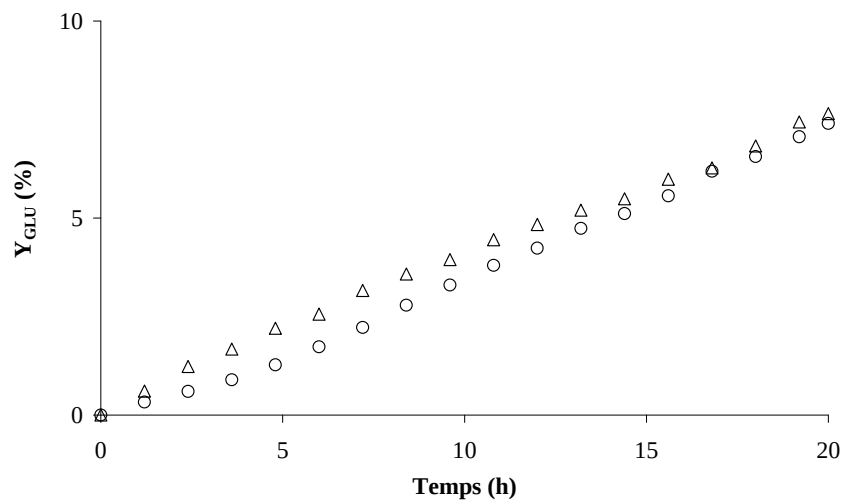


Figure VII. 4: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour les catalyseurs 11Pd/C_f et 17Pd/C_f (voir Tableau IV.3)

VII.2.3. Influence de la charge en Pd

Nous avons également testé certains catalyseurs présentant des charges massiques en Pd différentes (conditions de synthèse décrites dans le Tableau IV.5). La figure VII.5 présente le rendement en acide gluconique après 20 heures de réaction, normalisé par rapport à la masse en Pd engagée pour quatre systèmes Pd/C_(f) présentant chaque fois des charges de 1,3 ou 5 wt% en Pd.

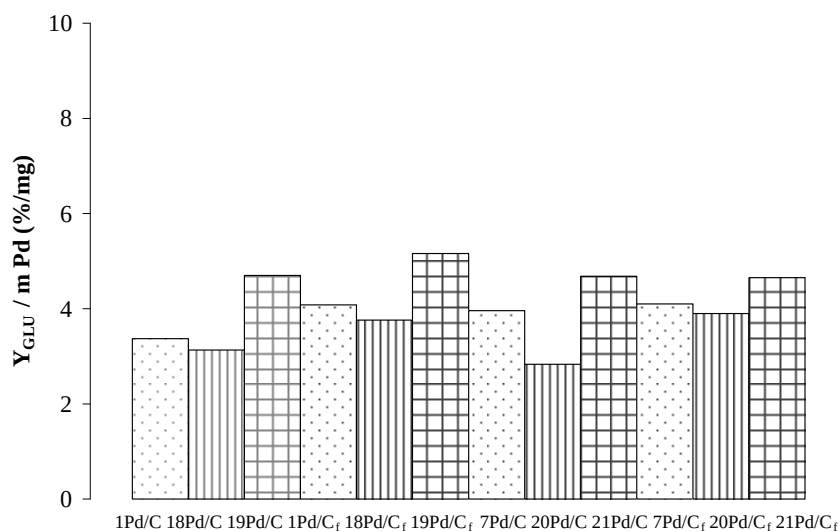


Figure VII. 5: Rendement en acide gluconique après 20 heures de réaction, normalisé par rapport à la masse en Pd engagée pour quatre systèmes Pd/C_(f) (voir Tableau IV.5)

On observe que les quatre systèmes Pd/C_(f) préparés au départ d'acétate de palladium sont actifs dans la réaction d'oxydation du glucose, et que cette activité dépend faiblement de la quantité de Pd introduite sur le catalyseur. En effet, une charge massique en Pd de 5 % donne des rendements en acide gluconique normalisés par rapport à la masse en Pd engagée qui sont un peu plus élevés que ceux obtenus pour des catalyseurs

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

contenant 1 ou 3% de Pd en masse. A nouveau, l'utilisation du carbone fonctionnalisé donne de meilleures performances que le charbon non traité.

VII.3. Catalyseurs Pt/C

Les figures VII.6 et VII.7 montrent l'évolution du rendement en acide gluconique obtenu pendant 20 heures de test catalytique dans l'oxydation du glucose pour certains systèmes Pt(5wt%)/C_(f) activés soit chimiquement à la formaline ou au tétrahydroborate de sodium, soit thermiquement sous un flux d'hydrogène ou d'azote.

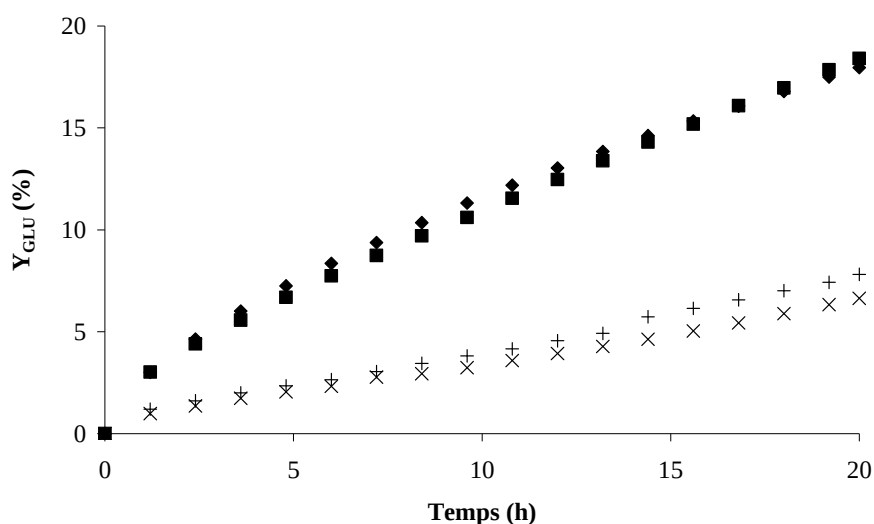


Figure VII. 6: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour des catalyseurs Pt/C préparés au départ de H_2PtCl_6 : $\diamond$ 6Pt/C, $\blacksquare$ 15Pt/C, $\times$ 13Pt/C, $+$ 14Pt/C (voir Tableau IV.11)

L'activité de ces matériaux est très sensible au précurseur de platine utilisé et au mode d'activation. Par exemple, pour les catalyseurs synthétisés au départ d'hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène, une activation chimique

semble fournir des matériaux plus actifs (catalyseurs 6Pt/C et 15Pt/C) (Figure VII.6). Au contraire, dans le cas des matériaux préparés au départ de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ et de carbone fonctionnalisé, une activation thermique sous azote (catalyseur 6Pt/C_f) semble être plus appropriée qu'une activation chimique à la formaline (catalyseur 3Pt/C_f) pour donner des catalyseurs performants dans la réaction du glucose (Figure VII.7). Par contre, aucune différence d'activité n'apparaît entre les catalyseurs 6Pt/C et 15Pt/C alors que le premier a été activé à la formaline, et le second au tétrahydroborate de sodium, et entre les matériaux 13Pt/C et 14Pt/C, alors que le premier a été activé sous flux d'hydrogène et le second sous flux d'azote.

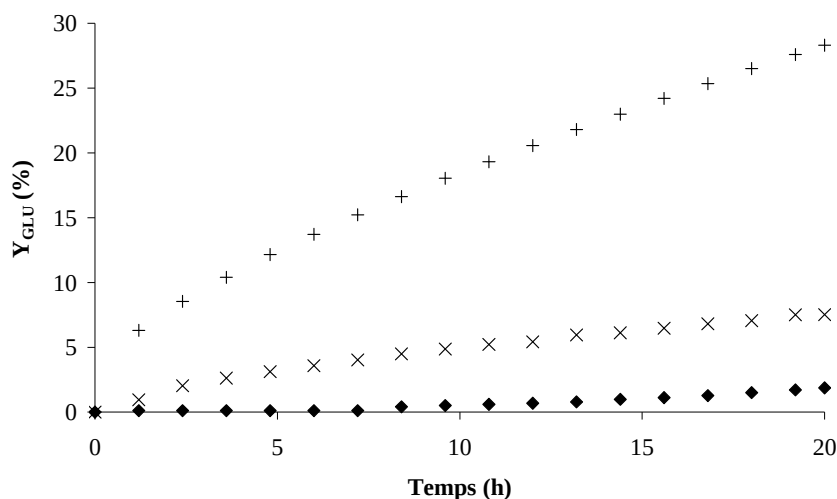


Figure VII. 7: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour des catalyseurs Pt/C(f) préparés au départ de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ ou de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$: ♦3Pt/C_f + 6Pt/C_f, x 4Pt/C_f (voir Tableau IV.11)

VII.4. Catalyseurs Au/C

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Les catalyseurs monométalliques à base d'or dont les conditions de synthèse sont détaillées dans le tableau IV.15 ont également été testés dans la réaction d'oxydation considérée dans ce chapitre. Leurs performances catalytiques sont présentées dans la figure VII.8.

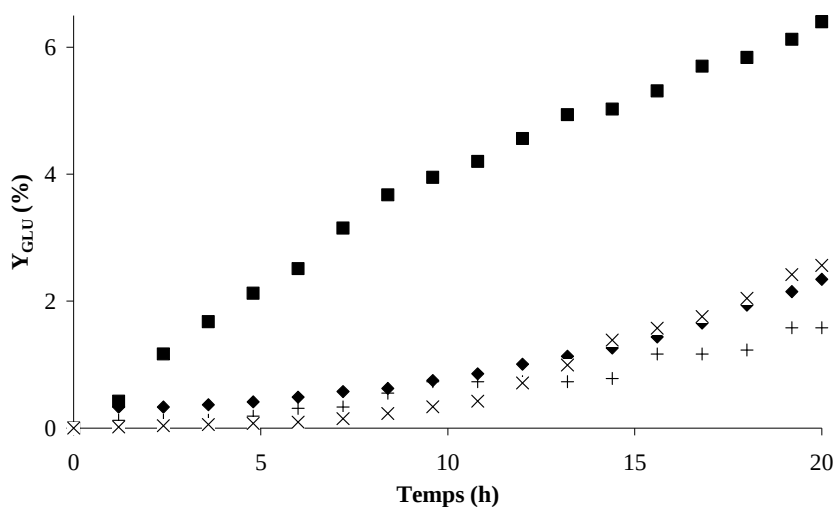


Figure VII. 8: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour les catalyseurs Au/C₀ : ♦ 6Au/C, ■ 7Au/C, + 1Au/C, × 2Au/C (voir Tableau IV.15)

Tous ces matériaux présentent une activité catalytique médiocre dans la réaction d'oxydation du glucose. Seul le catalyseur 7Au/C activé au NaBH₄ fournit une plus grande performance.

VII.5. Catalyseurs Au/Pd/C

Les performances catalytiques de certains systèmes bimétalliques à base d'or et de palladium, dont la synthèse est détaillée dans le tableau IV.18, ont également été déterminées dans la réaction d'oxydation du glucose. La figure VII.9 montre l'évolution du rendement en acide

gluconique obtenu en fonction du temps pour les matériaux 1PdAu/C, 3PdAu/C, 2AuPd/C, 4AuPd/C et 5AuPd/C.

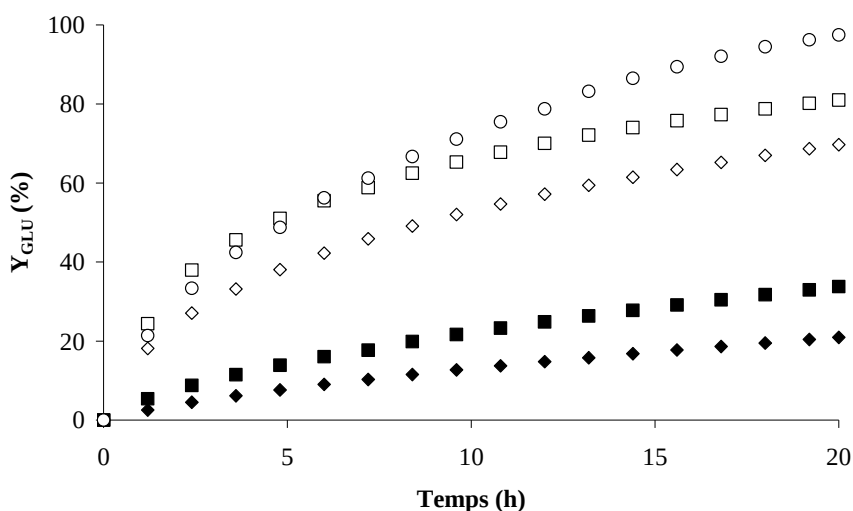


Figure VII. 9: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour les catalyseurs Au/Pd/C : ♦ 1PdAu/C, ◇ 3PdAu/C, □ 2AuPd/C, ■ 4AuPd/C, ○ 5AuPd/C (voir Tableaux IV.18 et IV.20)

Les systèmes bimétalliques **Au/Pd/C** testés présentent tous une très bonne activité dans la réaction d'oxydation du glucose en phase liquide (**jusqu'à 96 % de rendement après 20 heures de test catalytique**). Toutefois, cette activité catalytique est sensible aux conditions et à l'agent d'activation utilisés pour la préparation de ces matériaux. Par exemple, les catalyseurs 1PdAu/C et 4AuPd/C, préparés par adsorption du second précurseur sur un catalyseur M(5wt.)/C pré-activé, présentent une activité bien moindre que les catalyseurs 3PdAu/C, 2AuPd/C et 5AuPd/C. Ce dernier matériau bimétallique est d'ailleurs le plus actif dans l'oxydation du glucose, et a été préparé par réduction des métaux à l'aide de NaBH₄. Cet agent d'activation semble donc être bénéfique pour l'activité catalytique.

VII.6. Catalyseurs Au/Pt/C

La figure VII.10 établit l'évolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour certains catalyseurs bimétalliques à base d'Au et de Pt supportés sur carbone ou sur carbone fonctionnalisé.

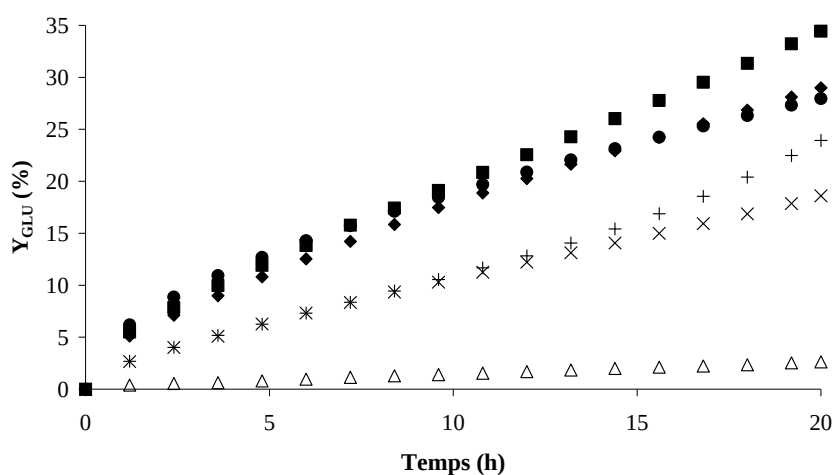


Figure VII. 10: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour les catalyseurs Au/Pt/C : ♦ 2PtAu/C, ■ 5PtAu/C, ● 2AuPt/C, × 1PtAu/C_f + 4PtAu/C_f, Δ 1AuPt/C_f (voir Tableau IV.22)

Ce système bimétallique présente aussi une activité catalytique sensible aux conditions de synthèse et d'activation. Le précurseur de platine et le type de carbone utilisés semblent être les facteurs affectant le plus le rendement en acide gluconique obtenu. En effet, les matériaux 2PtAu/C, 5PtAu/C et 2AuPt/C sont plus performants que les catalyseurs 1PtAu/C_f, 4PtAu/C_f et 1AuPt/C_f. Les trois premiers catalyseurs cités ont été préparés au départ de H₂PtCl₆ et de carbone non traité tandis que les trois suivants ont été préparés au départ de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ et de carbone fonctionnalisé.

Au vu des performances obtenues pour le catalyseur 4PtAu/C_f comparées à celles du matériau 1AuPt/C_f, et du matériau 5PtAu/C à celles du matériau 2AuPt/C, l'ordre d'incorporation des métaux semble aussi avoir une influence.

VII.7. Catalyseur Au/Pd/Pt/C

Le système catalytique trimétallique **Au/Pd/Pt/C** a aussi été testé dans la réaction d'oxydation du glucose. L'évolution du rendement en acide gluconique obtenu en fonction du temps est présentée à la figure VII.11 Ce système présente une activité catalytique remarquable (**près de 80 % d'acide gluconique formé après 20 heures de réaction**) dans la réaction d'oxydation considérée.

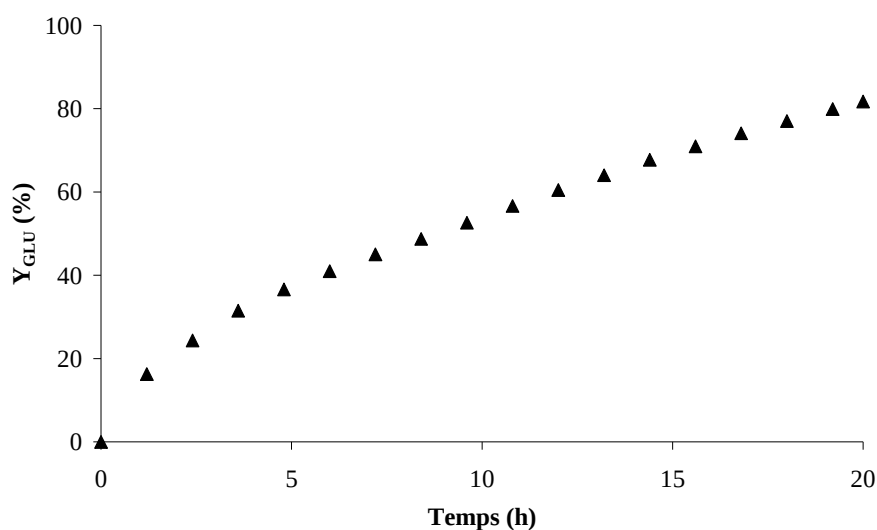


Figure VII. 11: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour le catalyseur trimétallique 1AuPdPt/C (voir Tableau IV.24)

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

1. Gallezot, P., Demesanstourne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., Schouteeten, A. *J. Catal.* **1992**, *133* (2), 479-485.
2. Gallezot, P., Fache, F., Demesanstourne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., Schouteeten, A., Abramovici, M., Bhasin, M. M., Szabo, S., Rodriguezreinoso, F., Moulijn, J. A., Vandenbrink, F., Trifiro, F., Smith, G. V., Duprez, D., Datye, A. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 195-204.
3. Alardin, F. Rapport interne; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **1999**.
4. Wenkin, M. Thèse de doctorat; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **1999**.

Chapitre VIII : Discussion générale

Au terme de cette seconde partie, consacrée à la catalyse d'oxydation en phase liquide, nous pouvons désormais mettre en évidence certaines relations entre la structure des matériaux synthétisés dans ce travail et leurs performances catalytiques, et ce, en considérant l'influence de chacun des paramètres de synthèse, à savoir les métaux envisagés, les précurseurs métalliques et agents de solubilisation utilisés, les valeurs de pH d'imprégnation et d'activation choisies ainsi que les supports carbonés employés. Chacune des cinq premières sections de ce chapitre concerne donc un système catalytique, la sixième discute de l'effet promoteur de l'or dans les deux réactions d'oxydation considérées et la dernière, d'une part, compare les résultats obtenus dans ce travail avec ceux de la littérature, et d'autre part, met en relation les résultats de caractérisation des supports carbonés utilisés, les résultats d'adsorption et la structure des catalyseurs synthétisés.

VIII.1. Catalyseurs Pd/C

La plupart des catalyseurs Pd/C_(f) synthétisés dans ce travail dans les conditions d'adsorption optimales ont montré une bonne activité que ce soit dans la réaction d'oxydation du glyoxal ou dans celle du glucose, laquelle semble sensible, d'une part, au précurseur de Pd et au carbone utilisés, et d'autre part, aux conditions de synthèse et d'activation employées. Les matériaux ayant donné les meilleurs résultats catalytiques et de caractérisation sont ceux préparés soit au départ de Pd(OAc)₂ solubilisé à

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

l'aide de HNO_3 ou de HCl , ou soit au départ de PdCl_2 solubilisé à l'aide de HCl .

Premièrement, cette activité peut, d'une part, être reliée à des rapports d'intensité atomique Pd/C expérimentaux très élevés, et d'autre part, à un important degré de réduction du palladium. En effet, dans l'oxydation du glyoxal, les catalyseurs présentant les plus faibles rapports Pd/C déterminés par XPS fournissent la plus faible activité catalytique et les catalyseurs présentant du palladium qui n'est pas totalement réduit en surface sont inactifs, suggérant que le Pd(0) est la phase active. Cependant, aucune corrélation mathématique linéaire entre les valeurs de rapports Pd/C et le rendement en acide glyoxalique ou le taux de conversion corrigé du glyoxal n'apparaît. Cette même observation a aussi été faite dans le cas de la réaction du glucose.

Deuxièmement, les résultats de chimisorption du CO montrent que l'activité catalytique de ces matériaux dans la réaction d'oxydation du glyoxal est importante lorsque la quantité d'atomes métalliques accessible aux substrats est grande. Hormis deux catalyseurs Pd/C_f ne suivant pas la tendance générale, une tendance linéaire liant la dispersion du palladium et le rendement en acide glyoxalique après 20 heures de test catalytique semble apparaître dans le cas de cette réaction (Figure VIII.1). Ceci signifie qu'une simple augmentation de la dispersion du métal actif améliore l'activité du catalyseur. Par contre, cette constatation n'est pas faite dans le cas de l'oxydation du glucose (Figure VIII.2). Ceci tend à prouver que le mécanisme réactionnel est différent dans ce second cas.

Troisièmement, les images SEM et TEM indiquent que les catalyseurs inactifs dans les deux réactions d'oxydation étudiées présentent des agglomérats de grosses particules métalliques ($100 \text{ nm} < \text{diamètre} < 400 \text{ nm}$) à la surface carbonée, tandis que les matériaux actifs montrent une distribution homogène de petites particules ($10 \text{ nm} < \text{diamètre} < 50 \text{ nm}$) sur le support. Ceci est cohérent avec les mesures de dispersion faites par chimisorption du CO. De plus, l'analyse par microscopie électronique du catalyseur préparé au départ d'acétate de palladium solubilisé à l'acide nitrique et activé au tétrahydroborate de sodium révèle une distribution homogène en surface des plus petites particules obtenues ($< 8 \text{ nm}$). Cette observation pourrait expliquer la production de quantités importantes d'acides oxalique et formique, comme déjà observé dans le passé au sein du laboratoire.¹

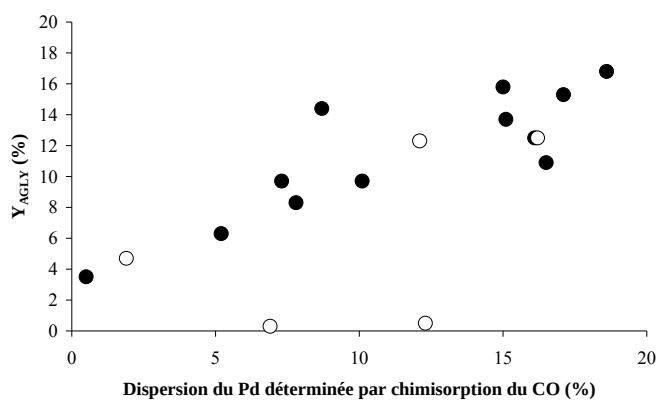


Figure VIII. 1: Rendement en acide glyoxalique (après 20 heures de test catalytique) en fonction de la dispersion du palladium déterminée par chimisorption : ● catalyseurs Pd/C et ○ catalyseurs Pd/C_f.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

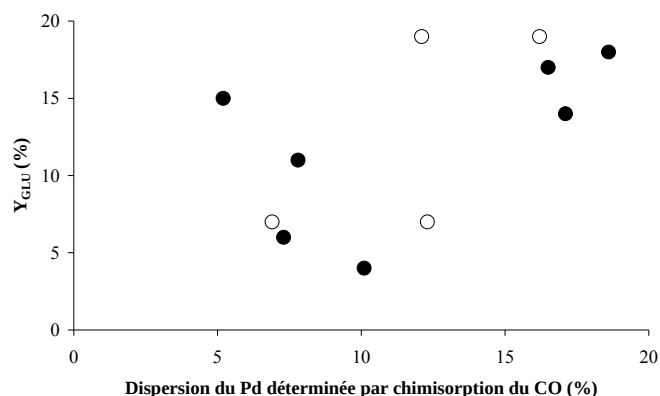


Figure VIII. 2: Rendement en acide gluconique (après 20 heures de test catalytique) en fonction de la dispersion du palladium déterminée par chimisorption : ● catalyseurs Pd/C et ○ catalyseurs Pd/C_f.

VIII.2. Catalyseurs Pt/C

Les résultats catalytiques pour le système Pt/C_(f) dans la réaction d'oxydation du glyoxal sont médiocres mais semblent toutefois sensibles, d'une part, au précurseur de Pt, et d'autre part, aux conditions de synthèse et d'activation employées. En effet, les meilleures performances catalytiques ont été obtenues pour les matériaux synthétisés au départ des deux précurseurs anioniques tandis que les rendements en acide glyoxalique obtenus pour les catalyseurs préparés avec les précurseurs aminés sont quasi nuls. Notons que nous ne pouvons exclure un effet qui serait dû à la nature du support, puisque dans le cas des précurseurs cationiques et neutres, le carbone est fonctionnalisé. Tant un pH basique pendant l'étape d'imprégnation qu'une activation chimique à la formaline ont aussi donné des matériaux plus actifs lorsqu'ils étaient préparés au départ de Na₂PtCl₄ ou de H₂PtCl₆. A l'inverse, pour les catalyseurs synthétisés au départ de complexes aminés, une activation thermique semble être préférentielle. La

raison de cet effet est difficilement explicable, mais est en relation avec les rapports Pt/C pour les catalyseurs préparés à partir des complexes anioniques. Quant aux résultats catalytiques de ce système dans la réaction d'oxydation du glucose, ils dépendent fortement du précurseur de platine et du mode d'activation utilisés, avec comme combinaisons de matériaux les plus actifs : H_2PtCl_6 , C et activation à la formaline ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, C_f et activation thermique sous azote.

Afin de vérifier s'il existe une corrélation entre les résultats XPS ou de chimisorption du CO et les performances catalytiques de ce système dans l'oxydation du glyoxal, nous avons établi des graphiques de l'évolution des rendements en acide glyoxalique en fonction, d'une part, des rapports d'intensités atomiques Pt/C (Figure VIII.3), et d'autre part, de la dispersion du Pt à la surface carbonée (Figure VIII.4). Sur base des catalyseurs Pt/ C_f , on n'observe aucune corrélation claire entre les rapports Pt/C et l'activité en acide glyoxalique. Par contre, pour les catalyseurs Pt/C, on remarque que plus les matériaux sont actifs, plus les rapports Pt/C et les valeurs de dispersion sont élevés. On en déduit donc, que, plus ces rapports sont élevés, plus la dispersion du Pt en surface est grande et donc plus il y a de Pt disponible en surface pour le glyoxal, ce qui facilite son oxydation. Pour la réaction d'oxydation du glucose, cette corrélation n'a pas été observée, comme dans le cas du palladium.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

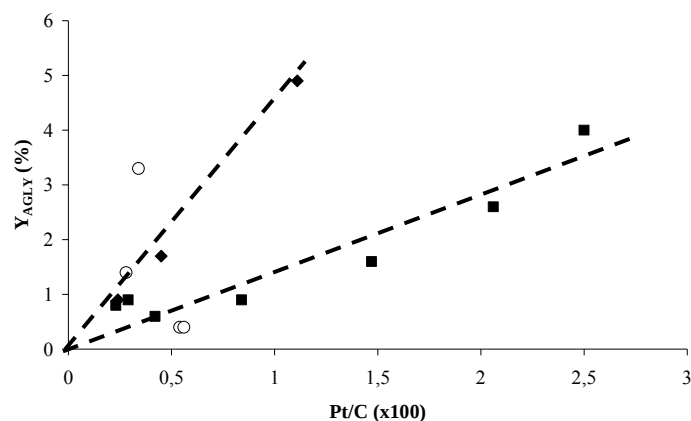


Figure VIII. 3: Evolution du rendement en acide glyoxalique en fonction du rapport d'intensité atomique Pt/C déterminé par XPS pour les catalyseurs : ◆ $\text{Na}_2\text{PtCl}_6/\text{C}$, ■ $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}$, ○ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2/\text{C}_f$.

Les matériaux $\text{Pt}/\text{C}_{(\text{f})}$ ont également été caractérisés par SEM et/ou TEM afin d'établir un lien entre les rapports Pt/C, la dispersion du Pt, la taille des particules et les performances catalytiques. Dans le cas des catalyseurs préparés au départ de complexes anioniques, les images SEM et TEM obtenues ont montré clairement qu'il existe une corrélation directe entre les performances catalytiques dans la réaction du glyoxal, la taille des particules obtenues à la surface du catalyseur et la dispersion du Pt. En effet, lorsque la taille moyenne des particules d'un de ces matériaux est inférieure à 10 nm, le rapport Pt/C et la dispersion du Pt sont plus élevés, ce qui reflète une meilleure dispersion des particules de métal à la surface du catalyseur, et l'activité est plus élevée. Cependant, dans le cas des catalyseurs préparés sur carbone fonctionnalisé, lorsque le rendement en acide glyoxalique n'est pas nul, les particules à la surface du catalyseur sont de petites tailles alors que les rapports Pt/C déterminés par XPS sont faibles. La taille des particules évaluée en microscopie semble donc être un meilleur indicateur de l'activité

catalytique que les rapports Pt/C déterminés par XPS. Le fait que les rapports Pt/C soient faibles est probablement une indication du fait que le platine est entré à l'intérieur des pores.

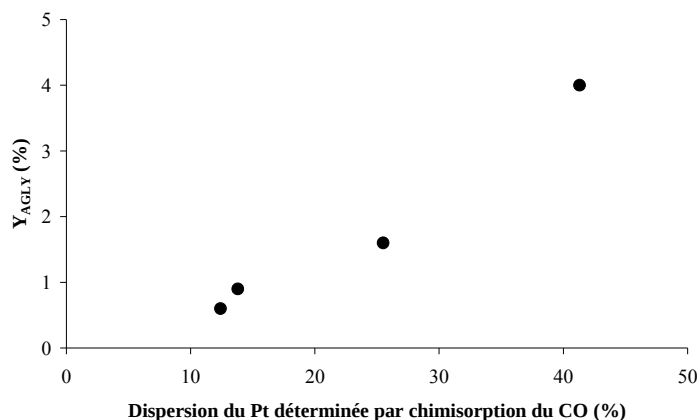


Figure VIII. 4: Evolution du rendement en acide glyoxalique en fonction de la dispersion du Pt déterminée par chimisorption du CO pour certains catalyseurs H_2PtCl_6/C

Les résultats catalytiques dans l'oxydation du glyoxal étant très faibles, notons que les liens établis ci-dessus entre les performances catalytiques et les caractéristiques physico-chimiques de ce système Pt/C sont douteux. Il faut donc souligner que les activités obtenues dans le cas du platine sont de loin inférieures à celles obtenues dans le cas du palladium, alors que la méthodologie de synthèse a été identique et que la microscopie a révélé dans les deux cas la présence de petites particules. La différence se situe sans doute dans la répartition de ces particules au sein du support.

VIII.3. Catalyseurs Au/C

Les matériaux Au/C_(f) ont tous montré une activité nulle dans la réaction d'oxydation du glyoxal et médiocre dans celle du glucose. La taille

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

élevée des particules métalliques obtenues semble être responsable de cette inactivité, en lien direct avec les valeurs médiocres de dispersion de l'or et les très faibles rapports d'intensité atomique Au/C mesurés par XPS.

VIII.4. Catalyseurs Au/Pd/C

Tous les systèmes bimétalliques préparés dans ce travail ont montré une grande activité catalytique tant dans la réaction d'oxydation sélective du glyoxal que dans celle du glucose, avec comme matériaux les plus performants ceux préparés par adsorption successive du précurseur de Pd et du précurseur d'or et activés en une seule étape.

Les résultats de l'analyse XPS montrent que cette activité peut être liée, d'une part, à des rapports d'intensité atomique Pd/C élevés, et d'autre part, à une réduction élevée des deux métaux. Par contre, les rapports Au/C obtenus sont faibles, même si l'adsorption de l'or en seconde position semble être bénéfique pour leur valeur, en toute logique si l'or se dispose en surface en second lieu. Si aucune corrélation mathématique n'apparaît cette fois entre les rapports Pd/C ou Au/C et le rendement en acide glyoxalique, il semble qu'une simple augmentation du rapport Pd/C améliore le rendement en acide gluconique (Figure VIII.5). Quant aux valeurs de dispersion du palladium déterminées par chimisorption du CO, en prenant comme hypothèse que la dispersion de l'or est quasi nulle, elles évoluent de manière aléatoire par rapport aux résultats catalytiques.

Les caractérisations par microscopie électronique couplée à l'analyse EDXS et par diffraction des rayons X des catalyseurs bimétalliques à base

d'or et de palladium nous indiquent que les performances de ces matériaux peuvent être aussi corrélées à la présence de petites particules de Pd ($4 \text{ nm} < \text{diamètre} < 15 \text{ nm}$) distribuées de manière homogène à la surface du carbone. Il semblerait donc que l'or soit capable de jouer son rôle promoteur même sous forme d'agglomérats de tailles importantes, pour peu que le palladium soit bien dispersé. Il nous semble aussi que la présence d'une interface (contact direct or-palladium) soit indispensable à cet effet promoteur.

Quant à l'effet d'une réduction des métaux en solution à l'aide du NaBH_4 , il est positif sur le rendement en acide gluconique et sur la sélectivité en acide glyoxalique (malgré un rendement plus faible en cet acide). Cette activité peut être directement corrélée à des rapports Pd/C et Au/C élevés et à des particules de Pd de tailles comprises entre 4 et 25 nm. Par contre, la dispersion du Pd mesurée par chimisorption du CO pour ce catalyseur est faible mais pourrait s'expliquer par le fait que l'or recouvre le palladium.

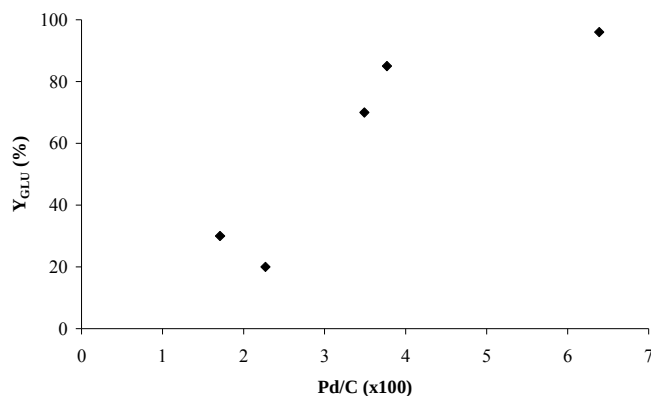


Figure VIII. 5: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du rapport d'intensité atomique Pd/C mesuré par XPS pour certains catalyseurs bimétalliques Au/Pd/C

VIII.5. Catalyseurs Au/Pt/C

Les systèmes bimétalliques à base d'or et de platine préparés par six voies différentes présentent des performances catalytiques médiocres dans l'oxydation du glyoxal ($Y_{\text{AGLY max}} = 9 \%$, après 20 heures de réaction). Ces résultats sont décevants, et sont probablement dûs à la faible activité des catalyseurs Pt/C dès le départ. La présence d'or ne parvient pas à rendre très efficaces des catalyseurs qui étaient peu actifs avant son ajout. Il semble toutefois que le pH d'imprégnation des précurseurs métalliques sur les supports carbonés influence quelque peu l'activité. Par contre, ces mêmes systèmes catalytiques sont performants dans l'oxydation du glucose ($Y_{\text{GLU max}} = 34 \%$, après 20 heures de réaction) avec pour principaux facteurs affectant l'activité : le précurseur de platine et le type de carbone employés.

Cette fois, ni les résultats des analyses XPS et de chimisorption du CO, ni la microscopie électronique ne nous indiquent la structure de surface favorable à des performances catalytiques dans l'oxydation sélective du glyoxal ou du glucose. En effet, le catalyseur présentant le meilleur rapport Pt/C déterminé par XPS donne le plus haut rendement en acide gluconique mais présente de grosses particules métalliques d'environ 50 nm de diamètre en surface ainsi que la plus faible dispersion de Pt. Par contre, le catalyseur présentant le plus faible rapport d'intensité atomique Pt/C est celui qui fournit le rendement en acide glyoxalique le plus élevé et qui présente aussi bien une distribution homogène en surface de particules de diamètre moyen de 15 nm que de plus gros amas de tailles supérieures à 50 nm.

VIII.6. Effet promoteur de l'or

L'effet promoteur de l'or dans la réaction d'oxydation du glyoxal est certain mais ne se manifeste pas systématiquement sur l'activité catalytique. En effet, la comparaison du rendement en acide glyoxalique obtenu pour les matériaux bimétalliques 3PdAu/C, 2AuPd/C et 4AuPd/C et leurs homologues monométalliques 6Au/C et 5Pd/C préparés exactement dans les mêmes conditions de synthèse (précurseurs, support, réducteur et pH d'imprégnation et d'activation) montre que l'ajout d'or au sein d'un catalyseur Pd/C accroît considérablement l'activité de ce catalyseur, et ce quel que soit l'ordre d'incorporation des métaux et l'étape d'oxydation du premier métal lors de l'adsorption du second, alors que l'or ne possède pas d'activité catalytique propre pour cette réaction (Figure VIII.6). Par contre, aucune amélioration de cette activité (voire même une diminution du rendement en acide glyoxalique) n'est observée lorsque l'on incorpore de l'or au sein du meilleur catalyseur Pd/C développé dans ce travail (1Pd/C). En accord avec les résultats obtenus précédemment au laboratoire,² l'activité des catalyseurs à base d'or et de palladium dépend fortement du mode de préparation utilisé. Ces observations ne semblent cependant pas corrélées de manière simple aux résultats de caractérisations physico-chimiques de ces systèmes. En effet, ni les rapports d'intensités atomiques Pd/C et Au/C, ni la dispersion du métal actif à la surface carbonée et ni la taille des particules métalliques n'évoluent de la même manière que le rendement en acide glyoxalique. De plus, l'or ne semble pas non plus jouer un rôle promoteur sur la sélectivité en acide glyoxalique. Par exemple, les catalyseurs 1PdAu/C et 3AuPd/C présentent une sélectivité équivalente à celle du matériau 1Pd/C.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

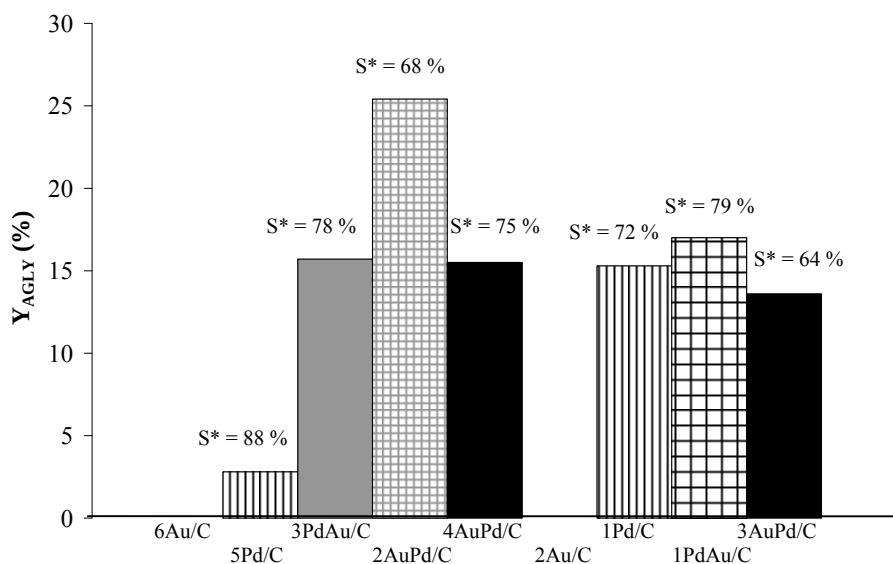


Figure VIII. 6: Rendement et sélectivité corrigée en acide glyoxalique après 20 heures de réaction pour certains systèmes Au/C, Pd/C et Au/Pd/C

La caractérisation de certains matériaux Pd/C et Au/Pd/C après leur utilisation dans la réaction d'oxydation du glyoxal a montré que la présence d'or influençait l'étage d'oxydation du palladium mais pas les rapports d'intensité atomique Pd/C. En effet, si une faible quantité de Pd(II) est observée sur les catalyseurs monométalliques après test catalytique, les matériaux bimétalliques à base d'or et de palladium ne présentent en surface que du palladium à l'état métallique. Cependant, cette absence de modification d'état d'oxydation du palladium après utilisation du matériau grâce à l'ajout d'or n'amointrit pas la désactivation des catalyseurs bimétalliques, le rendement en acide glyoxalique ainsi que le taux de conversion corrigé du glyoxal étant diminués d'un facteur deux à chaque

emploi, tant pour un catalyseur monométallique que bimétallique (Figures VIII.7 et VIII.8).

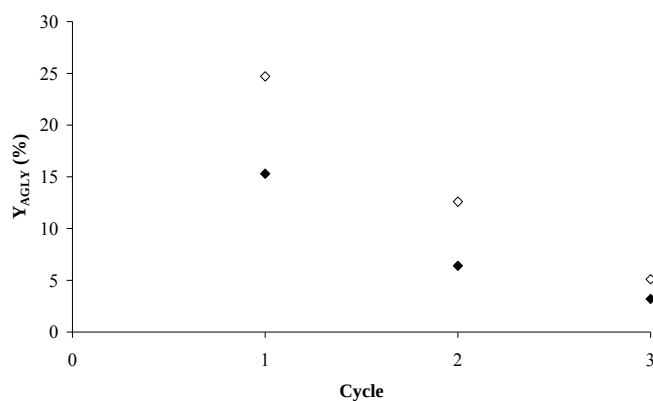


Figure VIII. 7: Evolution du rendement en acide glyoxalique en fonction du nombre de tests catalytiques : $\diamond$ Pd/C et $\square$ Au/Pd/C

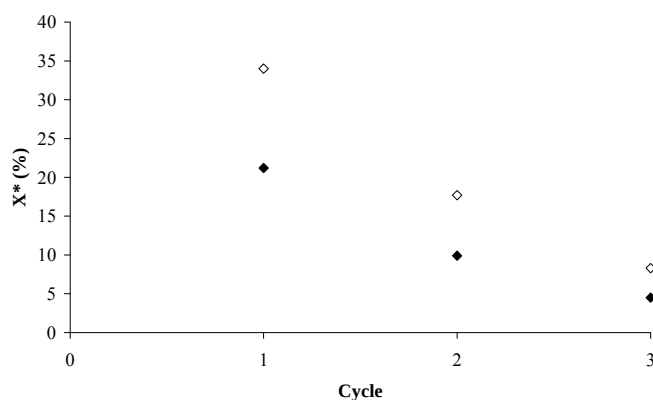


Figure VIII. 8: Evolution du taux de conversion corrigé du glyoxal en fonction du nombre de tests catalytiques : $\diamond$ Pd/C et $\square$ Au/Pd/C

Dans le cas de matériaux activés en solution aqueuse à l'aide du tétrahydroborate de sodium, l'or semble jouer un rôle positif tant sur l'activité que sur la sélectivité dans la réaction d'oxydation sélective du glyoxal. Le tableau VIII.1 montre que le rendement en acide glyoxalique est doublé et que la sélectivité est très fortement améliorée lors de

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

l'incorporation d'or sur un catalyseur Pd/C activé au NaBH_4 . Cette comparaison de performances catalytiques est toutefois délicate en raison des conditions de pH d'impregnation et d'activation légèrement différentes.

Tableau VIII. 1: Performances dans la réaction du glyoxal et résultats XPS et de chimisorption du CO pour les systèmes Pd/C, Au/C et Au/Pd/C activés au NaBH_4

Catalyseur	Y_{AGLY} (%)	S^* (%)	Pd/C (X 100)	Au/C (X 100)	Dispersion du Pd (%)
13Pd/C ^(a)	8,3	23	4,2	-	7,8
7Au/C ^(b)	0	-	-	0,34	-
5AuPd/C ^(c)	20,0	94	6,39	1,09	6,6

(a) = conditions de synthèse résumées dans le tableau IV.11, (b) = conditions de synthèse résumées dans le tableau IV.15, (c) = conditions de synthèse résumées dans le tableau IV.22.

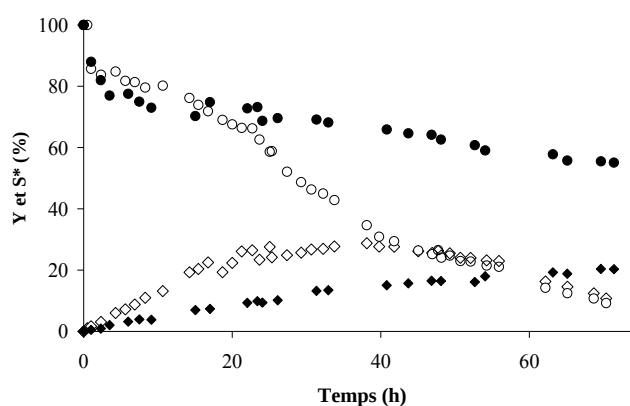


Figure VIII. 9 : Comparaison de l'évolution du rendement en acide glyoxalique et de la sélectivité en cet acide en fonction du temps pour les catalyseurs 1Pd/C et 2AuPd/C : ♦ Y_{AGLY} pour 1Pd/C, ◇ Y_{AGLY} pour 2AuPd/C, ● S^* pour 1Pd/C, ○ S^* pour 2AuPd/C

Les expériences répétées en mode de prélèvement continu avec les catalyseurs 1Pd/C et 2AuPd/C font apparaître plusieurs preuves de l'effet positif de l'or dans la réaction d'oxydation du glyoxal : l'augmentation de la vitesse initiale de conversion du glyoxal, le déplacement dans le temps du maximum de rendement en acide glyoxalique et la variation de la sélectivité

en acide glyoxalique (pour des temps de réaction < 20 heures) en raison de la production des autres acides (Figure VIII.9).

Dans le cas du système Au/Pt/C, l'or semble présenter un faible rôle promoteur sur l'activité et la sélectivité. En effet, l'ajout d'or sur un catalyseur Pt/C (comparaison du catalyseur 6Pt/C avec 3PtAu/C, 6PtAu/C et 2AuPt/C et du catalyseur 4Pt/C_f avec 1PtAu/C_f, 4PtAu/C_f et 2AuPt/C_f) peut augmenter jusqu'à un facteur deux le rendement en acide glyoxalique et améliorer la sélectivité en cet acide (Tableau VIII.2). Les résultats de caractérisation XPS et de chimisorption du CO n'expliquent cependant pas cette évolution, puisque tant les rapports Pt/C que la dispersion du Pt ne sont pas améliorés pour les catalyseurs bimétalliques.

Tableau VIII. 2 : Performances dans la réaction du glyoxal (après 20 heures de réaction) et résultats XPS et de chimisorption du CO pour certains systèmes Pt/C et Au/Pt/C_f

Catalyseur	Y _{AGLY} (%)	S* (%)	Pt/C (X 100)	Au/C (X 100)	Dispersion du Pt (%)
6Pt/C ^(a)	4,0	61	2,5	-	41,3
3PtAu/C ^(b)	6,8	64	0,52	*	n.d.
6PtAu/C ^(b)	5,3	82	2,87	0,09	n.d.
2AuPt/C ^(b)	8,9	88	1,92	0,27	50,0
4Pt/C _f ^(a)	3,3	66	0,34	-	22,8
1PtAu/C _f ^(b)	2,7	84	0,33	0,66	15,1
4PtAu/C _f ^(b)	6,9	90	0,32	0,6	19,4
2AuPt/C _f ^(b)	5,7	94	0,46	1,62	21,6

(a) = conditions de synthèse résumées dans le tableau IV.11, (b) = conditions de synthèse résumées dans le tableau IV.22, n.d. = non déterminé, * = en dessous des limites de détection.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

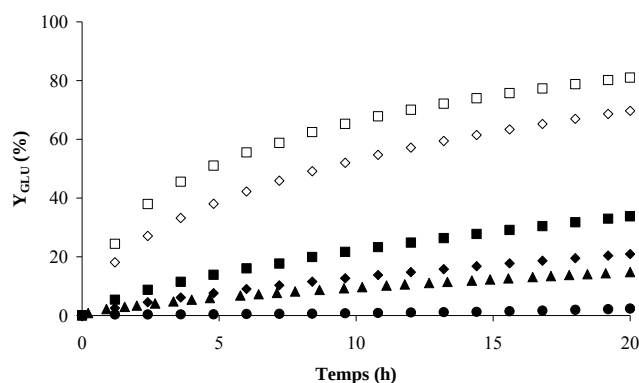


Figure VIII. 10: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour certains systèmes Au/C, Pd/C et Au/Pd/C : ● 6Au/C, ▲ 1Pd/C, ◆ 1PdAu/C, ◇ 3PdAu/C, □ 2AuPd/C, ■ 4AuPd/C

Tableau VIII. 3: Performances dans la réaction du glucose (après 20 heures de réaction) et résultats XPS et de chimisorption du CO pour certains systèmes Pt/C et Au/Pt/C_f

Catalyseur	Y _{GLU} (%)	Pt/C (X 100)	Au/C (X 100)	Dispersion du Pt (%)
6Pt/C ^(a)	17,9	2,5	-	41,3
6Au/C ^(b)	2,3	-	0,86	-
2AuPt/C ^(c)	27,7	1,92	0,27	50,0
4Pt/C _f ^(a)	7,1	0,34	-	22,8
1Au/C _f ^(b)	1,4	-	1,28	-
1PtAu/C _f ^(c)	17,6	0,33	0,66	15,1
4PtAu/C _f ^(c)	23,8	0,32	0,6	19,4

(a) = conditions de synthèse résumées dans le tableau IV.11, (b) = conditions de synthèse résumées dans le tableau IV.13, (c) = conditions de synthèse résumées dans le tableau IV.22.

Dans la réaction d'oxydation du glucose, il apparaît clairement que l'or présente un effet promoteur. En effet, cet élément présente une activité catalytique médiocre dans cette réaction alors que son incorporation au sein d'un catalyseur monométallique à base de palladium (Figure VIII.10) ou de

platine (Tableau VIII.3) accroît considérablement l'activité. Cet effet promoteur s'exerce quelles que soient les conditions de préparation du matériau bimétallique, mais semble y être sensible et est très important dans le cas de catalyseurs réduits en solution aqueuse à l'aide de tétrahydroborate de sodium (Figure VIII.11). En outre, l'or ne modifie pas la sélectivité dans cette réaction, celle-ci étant totale pour tous les systèmes étudiés.

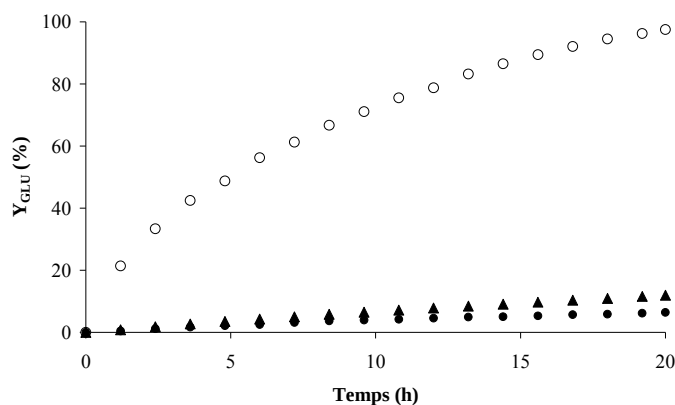


Figure VIII. 11: Evolution du rendement en acide gluconique en fonction du temps pour certains systèmes Au/C, Pd/C et Au/Pd/C réduits par NaBH₄ : ● 7Au/C, ▲ 13Pd/C, ○ 5AuPd/C

VIII.7. Discussion générale

Afin de compléter les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation des matériaux synthétisés dans ce travail, nous avons estimé la taille des particules métalliques obtenues de deux manières : soit en utilisant la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction, soit en utilisant les valeurs de dispersion mesurées par chimisorption.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

La première approche est l'utilisation de la loi de Scherrer pour interpréter les résultats DRX. Selon cette loi, le diamètre moyen des particules (d) peut être calculé par la relation suivante :

$$d = (k \lambda) / (\beta \cos\theta)$$

- où
- k représente le facteur de Scherrer et sera posé comme égal à 1
 - λ est la longueur d'onde utilisée qui est égale à 0,1541 nm
 - β correspond à la largeur à mi-hauteur du pic analysé, exprimée en radians, et est corrigé par $(\beta_{\text{mes}}^2 - \beta_{\text{ref}}^2)^{1/2}$
 - θ est l'angle de Bragg du pic analysé

Pour rappel, seule la phase cristalline correspondant à l'or à l'état métallique a été détectée pour tous les matériaux Au/Pd/C analysés. Le tableau VIII.4 présente les valeurs de tailles des particules d'or estimées en utilisant la loi de Scherrer, avec pour valeur moyenne de 2θ 38° , pour certains catalyseurs bimétalliques Au/Pd/C dont les conditions de synthèse ont été données dans le tableau IV.18.

Tableau VIII. 4: Comparaison entre la taille moyenne des particules d'or estimée en utilisant la loi de Scherrer et celle estimée via la SEM pour certains catalyseurs Au/Pd/C

Catalyseur	Diamètre moyen des particules de Au <i>via</i> DRX	Diamètre moyen des particules de Au <i>via</i>
	(nm)	SEM (nm)
1PdAu/C	21	> 150
3PdAu/C	15	?
4AuPd/C	17	> 150

Nous remarquons que les tailles de particules d'or estimées via la DRX sont nettement plus faibles que celles observées en microscopie électronique. Ceci pourrait s'expliquer de plusieurs manières. Soit cette

technique d'estimation n'est pas appropriée car il est connu que des largeurs à mi-hauteur trop faibles donnent des erreurs sur la taille très grandes. Soit la largeur du pic à mi-hauteur est incorrecte en raison de la proximité du pic de palladium, et donc d'un possible recouvrement. Soit nous sommes en présence d'une phase bimétallique Au-Pd. Dans ce cas, l'élargissement du pic d'or serait dû, non pas à une diminution de la taille des particules, mais à la présence d'atomes de Pd dans le réseau cristallin de l'or, modifiant ainsi les paramètres de la maille. Une dernière explication, la plus plausible, est que les particules d'or sont tellement grandes qu'elles sont poly-cristallines, et que la méthode de Scherrer nous donne accès à la taille moyenne des sous-domaines et non pas des particules globales visualisées en microscopie.

La seconde manière d'estimer une taille moyenne de particules est basée sur les mesures de dispersion métallique obtenues *via* la chimisorption du CO. Ce calcul suppose que toutes les particules sont identiques et parfaitement hémisphériques, et que l'adhésion sur le support est assurée par la base circulaire. Si d représente le diamètre de l'hémisphère posée à plat sur le support carboné, on obtient comme expression de dispersion :

$$D = 6 / d$$

Cette discussion peut, par exemple, être menée pour certains catalyseurs Pd/C dont les conditions de synthèse sont reprises dans les tableaux IV.1 et IV.3. Le tableau VIII.5 donne le diamètre moyen des particules de Pd calculé à partir des mesures de dispersion déterminées par chimisorption du CO et celui estimé par les analyses SEM.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Tableau VIII. 5: Comparaison entre la taille moyenne des particules de Pd estimée via les mesures de dispersion et celle estimée via la SEM pour certains catalyseurs Pd/C₀

Catalyseur	Dispersion du Pd (%)	Diamètre moyen des particules de Pd via chimisorption du CO (nm)	Diamètre moyen des particules de Pd via SEM (nm)
1Pd/C	17,1	35	≈ 10
1Pd/C _f	12,1	50	≈ 10
6Pd/C	0,5	1200	> 400
6Pd/C _f	1,9	315	> 400
12Pd/C	16,5	36	≈ 10
13Pd/C	7,8	77	< 8

On observe clairement que de très faibles valeurs de dispersion fournissent des tailles de particules très grandes tandis que des valeurs de dispersion élevées donnent lieu à des particules métalliques de petits diamètres. Cependant, il n'y a pas corrélation nette entre ces valeurs obtenues par calcul et les diamètres observés par SEM, car, par exemple, si la microscopie électronique a montré que le catalyseur 13Pd/C présentait les plus petites particules de Pd à sa surface, les valeurs de dispersion ne le confirment pas.

Tableau VIII. 6: Comparaison entre la taille moyenne des particules de Pt estimée via les mesures de dispersion et celle estimée via la SEM pour certains catalyseurs Pt/C₀

Catalyseur	Dispersion du Pt (%)	Diamètre moyen des particules de Pt via chimisorption du CO (nm)	Diamètre moyen des particules de Pt via SEM (nm)
6Pt/C	41,3	14	< 10
13Pt/C	13,8	43	> 50
4Pt/C _f	12,1	26	< 10

Dans le cas du platine (Tableau VIII.6), les grandes valeurs de dispersion donnent de petites tailles de particules lesquelles semblent coïncider avec les diamètres observés par SEM.

La plupart des catalyseurs monométalliques à base de Pd, développés dans ce travail par adsorption contrôlée de précurseurs métalliques sur les supports carbonés en solution aqueuse, sont très actifs dans l'oxydation sélective du glyoxal en acide glyoxalique. Ils sont même plus efficaces que les matériaux Pd/C étudiés précédemment au laboratoire,^{1,3,4} et s'approchent de près des performances ($Y_{AGLY} \text{ max} = 23 \%$) du matériau mis au point par le groupe de Gallezot.^{5,6} Ils donnent également des résultats similaires ($Y_{AGLY} \approx 15 \%$ après 20 heures de réaction) à ceux obtenus avec le meilleur catalyseur bimétallique à base de bismuth et de palladium développé antérieurement au sein du laboratoire,^{3,4} bien que la sélectivité soit parfois plus faible. Par contre, les catalyseurs monométalliques Pt/C provenant de la littérature^{1,5,6} sont plus actifs dans cette réaction d'oxydation que les matériaux Pt/C synthétisés dans le présent travail. Les résultats catalytiques obtenus ici ne concordent pas avec ceux décrits dans l'étude de Gallezot *et al.*^{5,6}. En effet, il est mentionné que, parmi les catalyseurs monométalliques utilisables pour cette transformation, le platine est le métal noble le plus actif, suivi de près par le palladium, alors que dans notre étude, le système Pd/C est plus actif que le système Pt/C. Un facteur responsable de ces résultats pourrait être la taille des particules obtenues. En effet, dans le cas de l'étude de Gallezot *et al.*,^{5,6} les matériaux catalytiques Pt/C et Pd/C présentent respectivement une taille moyenne de particules de 2 nm et de 1,7 nm et une grande dispersion, alors que dans

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

notre cas, la plus petite taille obtenue est de l'ordre de 8 nm pour les particules de Pd et de l'ordre de 10 nm pour les particules de Pt. Par contre, les rapports d'intensités atomiques Pd/C et Pt/C mesurés par XPS ne semblent pas être des indicateurs d'activité. En effet, un catalyseur, qu'il soit développé dans ce travail ou qu'il provienne de la littérature,¹ peut être actif alors que son rapport métal/C de surface est faible.

Les performances catalytiques dans la réaction d'oxydation du glucose du système monométallique Pt/C mis au point dans ce travail sont en désaccord du point de vue de la sélectivité avec celles des matériaux provenant de la littérature. En effet, dans notre étude, la sélectivité en acide gluconique est totale, et ce, pour tous les systèmes considérés alors que les précédents travaux^{7,8} avaient montré que les catalyseurs monométalliques à base de platine transforment principalement le glucose en acide glucarique. Cette faible sélectivité en acide gluconique avait été associée à la formation d'oxyde de platine (PtO₂) en surface. Quant aux résultats catalytiques du système Pd/C dans cette réaction d'oxydation, ils sont meilleurs que ceux obtenus pour les matériaux préparés par la méthode de dépôt préalablement mise au point au laboratoire ($Y_{\text{GLU}} = 2\%$ après 4 heures de réaction).⁹⁻¹¹

Concernant les résultats décevants pour le système Au/C dans les deux réactions catalytiques étudiées, la taille élevée des particules d'or obtenues semble être le facteur responsable. En effet, les nombreux travaux effectués sur des catalyseurs Au/C pour l'oxydation d'alcools,¹²⁻²² de sucres^{13,23-25} ou d'aldéhydes^{13,26} ont clairement démontré que l'activité catalytique était liée à la taille des particules d'or, laquelle est, dans tous les cas, inférieure à 10 nm. Une étude ponctuelle utilisant des matériaux à base

Chapitre VIII — Discussion générale

d'or supportés sur alumine a aussi montré que l'or était un élément donnant une faible sélectivité en acide glyoxalique, à cause de la formation prédominante d'acide formique.²⁷ La littérature mentionne également que si l'or supporté sur alumine^{28,29} ou oxyde de titane³⁰ peut présenter une excellente activité et sélectivité dans l'oxydation du glucose, le mode de préparation de ces matériaux est crucial.

Tout comme dans l'étude préliminaire menée au laboratoire,² l'association Au-Pd pour l'oxydation sélective du glyoxal fournit des résultats catalytiques probants, lesquels dépendent cependant des conditions de synthèse employées. Dans l'oxydation du glucose, le rôle promoteur de l'or, qu'il soit incorporé sur un catalyseur à base de Pd ou de Pt, est certain et est en accord avec les résultats de la littérature.^{31,32}

Lorsque les conditions de préparation sont réunies pour permettre à l'or de jouer un rôle promoteur, tous les systèmes bimétalliques développés dans ce travail présentent comme avantage certain qu'aucune trace des métaux utilisés n'a été détectée dans le milieu réactionnel, contrairement aux systèmes bimétalliques à base de Bi et Pb étudiés précédemment pour les deux réactions^{1,3,4,9-11,33-36}

A présent, tentons de tirer des conclusions globales tant au départ des résultats de caractérisation des supports utilisés faisant l'objet du chapitre II, que de ceux d'adsorption décrits dans le chapitre III et des caractérisations physico-chimiques des catalyseurs dont la synthèse est décrite dans le chapitre IV. Le tableau VIII.7 résume les caractéristiques globales des catalyseurs monométalliques synthétisés dans ce travail.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Tableau VIII. 7: Résumé des résultats globaux de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs monométalliques synthétisés dans ce travail

		Pd/C_(f)	Pt/C_(f)	Au/C_(f)
	XPS	Pd/C élevés	Pt/C faibles	Au/C faibles
Observations	Chimisorption du CO	Dispersion du Pd élevée	Dispersion du Pt élevée	Dispersion de l'Au très faible
	Microscopie (SEM et TEM)	Petites particules (≈ 10 nm)	Petites particules (< 10 nm)	Grosses particules (> 50 nm)
Mécanisme d'adsorption		Le Pd se dépose sur la surface externe, il n'entre pas dans les pores	Le Pt se dépose sur la surface totale (interne + externe), il entre dans les pores	L'Au se dépose sur la surface externe, il n'entre pas dans les pores
Modèle		Réactions rapides à la surface externe : modèle de dépôt-précipitation ?	Réactions lentes à la surface totale : modèle électrostatique ou échange ionique ?	Réactions rapides à la surface externe : modèle d'oxydo-réduction ?

Dans le cas du palladium, le fait que les rapports de surface Pd/C soient élevés ainsi que la dispersion indiquerait que le palladium serait présent sous la forme de particules d'environ 10 nm et se localiserait préférentiellement à la surface externe du carbone. Ceci pourrait suggérer que lors de l'imprégnation, l'interaction métal-support a lieu *via* un mécanisme de précipitation avec les fonctions hydroxyles de surface. En effet, ce mécanisme d'adsorption est connu pour s'effectuer très rapidement dès la mise en contact des deux composants, ne permettant pas de s'établir à l'intérieur des pores.

Dans le cas du platine, les faibles rapports Pt/C de surface malgré une grande dispersion indiqueraient qu'il serait présent sous la forme de très petites particules (< 10 nm) ayant la possibilité de s'insérer à l'intérieur des pores. Son mode d'adsorption correspondrait plutôt à un modèle électrostatique ou à des échanges entre ions présents à la surface du carbone. Ces modes d'adsorption sont connus pour être assez lents à se mettre en place, avec ainsi la possibilité de s'effectuer tant à la surface externe qu'interne.

L'or, lui, serait réparti sous forme de gros amas disposés à la surface externe et se déposerait *via* un mécanisme d'oxydo-réduction entre les espèces d'or solubilisées et le carbone qui jouerait le rôle de réducteur. Il est établi que ce type de mécanisme est très rapide et ne s'effectue qu'à la surface externe.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

Ces différences de localisation des particules métalliques au sein du support pourraient être aussi un facteur affectant l'activité catalytique. En effet, pour qu'un catalyseur soit actif, il est primordial que les substrats organiques s'adsorbent sur les sites métalliques actifs. Si ces sites sont localisés à l'intérieur de pores de faibles diamètres, et que les substrats sont de tailles trop importantes pour s'y insérer, l'activité catalytique du matériau pourrait être diminuée. Ceci est peut-être le cas pour les catalyseurs à base de platine, lesquels ont montré une activité médiocre dans les deux réactions d'oxydation considérées, malgré la présence de petites particules métalliques. En effet, nous venons de souligner que dans le cas du palladium, qui lui est actif, les particules sont situées principalement sur la surface externe, tandis que dans le cas du platine, elles sont réparties aussi à l'intérieur des pores.

En conclusion, nous constatons donc que les différents métaux ont eu chacun leur comportement propre. Nous avons utilisé une approche d'optimisation des interactions métal-support en solution aqueuse, qui, si elle s'est révélée très probante dans le cas du palladium, a donné des résultats plus mitigés dans le cas du platine et de l'or. Dans le cas de l'or, force nous est de constater que cette approche n'a pas été couronnée de succès, puisque les particules obtenues sont de tailles imposantes et les catalyseurs Au/C monométalliques inactifs. Dans le cas du platine, les conclusions sont moins claires : les particules obtenues sont de petites tailles, et elles sont réparties de façon régulière à la surface du support, et même en tirant parti de la surface interne. Le manque d'activité des catalyseurs monométalliques Pt/C pourrait être dû à un problème d'accessibilité en phase liquide de ces particules situées dans les pores, comme mentionné ci-dessus : dans ce cas,

une autre réaction menée dans des conditions expérimentales différentes (en phase gazeuse par exemple) permettrait peut-être d'exploiter ces catalyseurs à leur juste valeur. Toutefois, une autre hypothèse suggérée plus haut dans la discussion est que la taille des particules de Pt ne serait pas encore assez faible pour leur conférer une activité convenable. Dans ce cas, la méthodologie de synthèse développée ici aurait été aussi inadéquate. L'explication de ces différences de comportement de chaque métal est à trouver dans le mécanisme même de l'interaction entre les précurseurs métalliques et le support en phase aqueuse, qui diffère grandement d'un métal à l'autre. Nous avons en effet pu mettre au jour, que, en utilisant le(s) même(s) support(s) et la même méthode de synthèse, des catalyseurs très différents étaient obtenus, et que le paramètre principal qui les différencie est finalement la nature du métal. Le postulat de départ était qu'un contrôle de la microstructure du catalyseur final pourrait être obtenu via un contrôle des interactions lors de l'imprégnation. Ce postulat est vérifié, mais finalement l'élément permettant le meilleur contrôle serait la nature même de ces interactions plutôt que leur optimisation en jouant sur les conditions expérimentales. En effet, les différences majeures observées d'un métal à l'autre peuvent être clairement liées à des mécanismes d'adsorption fondamentalement différents. Seul le cas du platine semble répondre de manière non ambiguë à un modèle électrostatique simple, tel que présenté par Regalbuto *et al.*, dans lequel la charge des espèces métalliques en solution et celle de la surface du support sont responsables d'une adsorption optimale ou non. Le cas du palladium, qui a pourtant donné de meilleurs résultats catalytiques, ne correspond pas à un modèle électrostatique simple, et a finalement été optimisé de manière empirique, en suspectant un modèle d'adsorption répondant plutôt aux critères d'une dépôt-précipitation. L'or,

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

enfin, n'a pas donné de catalyseurs actifs en utilisant la présente méthodologie, ce qui entre en résonance avec des mises en garde de la littérature quant aux systèmes Au/C. Par contre, l'or s'est révélé un promoteur efficace de l'activité du palladium ou du platine, malgré une taille de particules élevée. Cet effet promoteur reste malheureusement partiellement inexpliqué, mais serait probablement plutôt électronique que géométrique, puisque les tailles de particules de Pt ou Pd sont fort semblables dans les catalyseurs mono- et bimétalliques et que la formation de particules bimétalliques est fort improbable ici. Par contre, un effet électronique via un contact direct entre particules de Pd ou Pt et particules d'or (même grosses) est suspecté, puisque l'activité et/ou la sélectivité sont modifiées, ainsi que le nombre d'oxydation en surface du métal actif. Un effet de stabilisation de particules de petites tailles ou de retardement de la désactivation semblent moins probables.

Le succès de ce travail se situe donc dans l'optimisation de l'adsorption de précurseurs métalliques en solution aqueuse à la surface d'un support carboné, permettant la préparation de catalyseurs efficaces dans deux réactions d'oxydation sélective en phase liquide. Une certaine compréhension des mécanismes intervenant lors de cette étape d'adsorption a pu être obtenue, en combinant les résultats de caractérisation et les résultats catalytiques obtenus avec les catalyseurs finaux. L'effet promoteur de l'or a pu être identifié, mais seulement partiellement expliqué. Les catalyseurs à base de platine n'ont pas présenté l'activité escomptée mais leur préparation a pu être optimisée et les mécanismes d'adsorption identifiés comme étant électrostatiques. Le cas du palladium a été le plus couronné de succès, avec des activités égales ou supérieures et celle de catalyseurs bimétalliques Pd-

Chapitre VIII — Discussion générale

Bi, et a permis de démontrer que l'adsorption ne répondait pas à un simple modèle électrostatique, mais plutôt à du dépôt-précipitation.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

1. Deffernez, A., Hermans, S., Devillers, M. *Appl. Catal. A* **2005**, 282 (1-2), 303-313.
2. Hermans, S., Devillers, M. *Catal. Lett.* **2005**, 99 (1-2), 55-64.
3. Alardin, F., Delmon, B., Ruiz, P., Devillers, M. *Catal. Today* **2000**, 61 (1-4), 255-262.
4. Alardin, F., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Appl. Catal. A* **2001**, 215 (1-2), 125-136.
5. Gallezot, P., de Mesanstowne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., Schouteeten, A. *J. Catal.* **1992**, 133 (2), 479-485.
6. Gallezot, P., Fache, F., Demesanstowne, R., Christidis, Y., Mattioda, G., Schouteeten, A., Abramovici, M., Bhasin, M. M., Szabo, S., Rodriguezreinoso, F., Moulijn, J. A., Vandenbrink, F., Trifiro, F., Smith, G. V., Duprez, D., Datye, A. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 75, 195-204.
7. Vinke, P., de Wit, D., de Goede, A. T. J. W., Van Bekkum, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 1-20.
8. Dirx, J. M. H., van der Baan, H. S. *J. Catal.* **1981**, 67, 1-13.
9. Wenkin, M. "Thèse de doctorat"; Université catholique de Louvain: Louvain-la-Neuve, **1999**.
10. Wenkin, M., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2002**, 180, 141-159.
11. Wenkin, M., Renard, C., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 110, 517-526.
12. Prati, L., Rossi, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 110, 509-516.
13. Pina, C. D., Falletta, E., Prati, L., Rossi, M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2077-2095.
14. Prati, L., Rossi, M. *J. Catal.* **1998**, 176 (2), 552-560.

15. Porta, F., Prati, L. *J. Catal.* **2004**, 224 (2), 397-403.
16. Prati, L., Porta, F. *Appl. Catal. A* **2005**, 291 (1-2), 199-203.
17. Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M., Claus, P. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, 70 (1-4), 637-643.
18. Demirel, S., Kern, P., Lucas, M., Claus, P. *Catal. Today* **2007**, 122 (3-4), 292-300.
19. Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Kiely, C. J., Hutchings, G. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5 (6), 1329-1336.
20. Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Hutchings, G. J. *Chem. Comm.* **2002**, 7, 696-697.
21. Hutchings, G. J. *Gold Bulletin* **2004**, 37 (1-2), 3-11.
22. Mirel-Gulen, S., Lucas, M., Claus, P. *Catal. Today* **2005**, 102, 166-172.
23. Biella, S., Prati, L., Rossi, M. *J. Catal.* **2002**, 206 (2), 242-247.
24. Onal, Y., Schimpf, S., Claus, P. *J. Catal.* **2004**, 223 (1), 122-133.
25. Comotti, M., la Pina, C., Matarrese, R., Rossi, M., Siani, A. *Appl. Catal. A* **2005**, 291 (1-2), 204-209.
26. Biella, S., Prati, L., Rossi, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, 197 (1-2), 207-212.
27. Berndt, H., Martin, A., Pitsch, I., Prusse, U., Vorlop, K. D. *Catal. Today* **2004**, 91-92, 191-194.
28. Baatz, C., Prusse, U. *Catal. Today* **2007**, 122 (3-4), 325-329.
29. Baatz, C., Thielecke, N., Prusse, U. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, 70 (1-4), 653-660.
30. Mirescu, A., Prusse, U. *Catal. Commun.* **2006**, 7 (1), 11-17.

Partie II — Catalyse d'oxydation en phase liquide

31. Besson, M., Fleche, G., Fuertes, P., Gallezot, P., Lahmer, F. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **1996**, 115 (4), 217-221.
32. Comotti, M., la Pina, C., Rossi, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, 251 (1-2), 89-92.
33. Alardin, F., Wullens, H., Hermans, S., Devillers, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 225 (1), 79-89.
34. Wenkin, M., Renard, C., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 108, 391-398.
35. Wenkin, M., Devillers, M., Ruiz, P., Delmon, B. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 139, 295-302.
36. Wenkin, M., Touillaux, R., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. *Appl. Catal. A* **1996**, 148 (1), 181-199.

3

Conclusions générales et perspectives

Chapitre IX : Conclusions générales et perspectives

IX.1. Rappel des objectifs

Ce travail avait pour objectif principal l'optimisation de la synthèse par imprégnation en solution aqueuse de catalyseurs mono- et bimétalliques à base de Pd, de Pt et/ou d'Au supportés sur carbone, appliqués aux réactions d'oxydation du glyoxal en acide glyoxalique et du glucose en acide gluconique. A cette fin, les lignes directrices suivies ont été:

- (i) L'adsorption contrôlée des précurseurs métalliques sur les supports carbonés en solution aqueuse et l'investigation du ou des mécanismes mis en jeu. Plus particulièrement, un mécanisme d'interaction électrostatique entre les espèces métalliques et la surface du charbon a été mis à l'épreuve.
- (ii) La synthèse des matériaux par imprégnation en phase aqueuse en contrôlant le pH de synthèse au cours de chaque étape de préparation afin de le garder dans la gamme d'adsorption maximale et leur caractérisation physico-chimique afin de mettre en évidence des liens entre les propriétés catalytiques et la microstructure de la phase active à la surface du catalyseur.
- (iii) La mesure des performances catalytiques dans deux réactions d'oxydation sélective : l'oxydation du glyoxal en acide glyoxalique et celle du glucose en acide gluconique, ainsi que la détermination des constantes de vitesse dans la

première réaction étudiée afin de mettre en évidence l'effet promoteur de l'or.

IX.2. Rappel des résultats

IX.2.1. Partie 1 - Etude de l'adsorption sur le support, synthèse et caractérisation des catalyseurs

Dans le cas du palladium, des zones d'adsorption maximale coïncidant exactement avec l'existence d'espèces neutres de Pd ont été identifiées tant avec le carbone qu'avec le carbone fonctionnalisé comme supports, et avec l'acétate ou le chlorure de Pd comme précurseurs. Un mécanisme d'adsorption de type dépôt-précipitation semble expliquer ces résultats. Dans le cas des échantillons d'adsorption à base de platine, l'utilisation des précurseurs Na_2PtCl_4 ou H_2PtCl_6 avec le carbone non traité, ou l'utilisation de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ avec le carbone fonctionnalisé ont donné des zones de pH présentant un maximum d'adsorption, lesquelles pourraient être expliquées par un mécanisme électrostatique ou d'échange d'ions. En ce qui concerne les courbes d'adsorption monométalliques à base d'or, une adsorption maximale du complexe d'or à tout pH a été observée, et ce pour les deux supports utilisés. La caractérisation des échantillons semble indiquer qu'il s'agit d'un mode d'adsorption via oxydo-réduction.

Ensuite, de nombreux catalyseurs $\text{Pd}/\text{C}_{(\text{f})}$, $\text{Pt}/\text{C}_{(\text{f})}$, $\text{Au}/\text{C}_{(\text{f})}$, $\text{Au}/\text{Pd}/\text{C}_{(\text{f})}$ et $\text{Au}/\text{Pt}/\text{C}_{(\text{f})}$ ont été synthétisés par imprégnation en solution aqueuse en contrôlant le pH à chaque étape de préparation. De nombreux facteurs ont été variés au cours de la synthèse dans le but de vérifier leur influence tant

Chapitre IX — Conclusions générales et perspectives

sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux obtenus que sur les propriétés catalytiques de ceux-ci dans les deux réactions d'oxydation étudiées. Parmi ces facteurs, nous pouvons citer la nature des précurseurs métalliques, l'agent de solubilisation, les valeurs de pH d'imprégnation et d'activation, l'agent d'activation, l'ordre d'incorporation des métaux et le nombre d'oxydation du premier métal lors de l'adsorption du second dans le cas des systèmes bimétalliques.

Chacun des matériaux ainsi mis au point a fait l'objet d'une caractérisation par XPS, chimisorption du CO, SEM et TEM. Dans le cas des catalyseurs bimétalliques, la diffraction des rayons X ainsi que l'EDAXS ont également été mis en œuvre. L'ensemble des résultats issus de ces techniques analytiques nous a permis de montrer que la méthode de préparation élaborée dans ce travail peut fournir des matériaux présentant une distribution homogène de petites particules métalliques de Pt ou de Pd (< 10 nm) à la surface carbonée.

IX.2.2. Partie 2 – Catalyse d'oxydation en phase liquide

Une sélection représentative de nos matériaux a été utilisée comme catalyseurs dans deux réactions d'oxydation en phase liquide : la transformation du glyoxal en acide glyoxalique et l'oxydation du glucose en acide gluconique. Dans le premier cas, des résultats probants ont été obtenus pour les systèmes Pd/C et Au/Pd/C. En ce qui concerne la seconde réaction, une conversion de 97 % et une sélectivité de 100 % ont été observées après 20 heures de réaction dans le cas de catalyseurs Au/Pd/C.

IX.3. Conclusions

Dans ce travail, nous avons développé une méthode de préparation de matériaux catalytiques à base de métaux nobles supportés sur carbone en maximisant les interactions entre le(s) précurseur(s) métallique(s) et le support en solution aqueuse durant l'imprégnation.

Ce mode de synthèse utilisé nous a fourni des catalyseurs actifs tant dans la réaction d'oxydation sélective du glyoxal que dans celle du glucose. Toutefois, leurs activités semblent sensibles au(x) précurseur(s) de métal(aux) employé(s), au nombre de fonctions oxygénées à la surface du carbone, à la valeur de pH utilisée pendant l'étape d'imprégnation, à l'agent d'activation et, dans le cas des matériaux bimétalliques, à l'ordre d'incorporation des métaux ainsi qu'à l'état d'oxydation du premier métal lors de l'adsorption du second.

Les catalyseurs à base de palladium sont couronnés de succès car ils présentent des activités égales ou supérieures à celles des catalyseurs bimétalliques Pd-Bi utilisés dans le passé. Ils présentent comme espèce active le métal réduit ainsi que des rapports métal/C élevés. Ils sont également caractérisés par de grandes valeurs de dispersion du Pd et par de très petites particules à la surface carbonée. Il semble que l'adsorption de ce métal à la surface réponde à un mécanisme de dépôt-précipitation. Par contre, les matériaux à base de platine n'ont pas présenté l'activité escomptée mais leur préparation a pu être optimisée et les mécanismes d'adsorption identifiés comme étant électrostatiques. L'or, enfin, n'a pas donné de

Chapitre IX — Conclusions générales et perspectives

catalyseurs actifs en utilisant la présente méthodologie, ce qui est certainement lié aux tailles importantes des particules obtenues.

L'effet promoteur de l'or, qu'il soit ajouté à un catalyseur Pd/C ou Pt/C, est indéniable, et ce, dans les deux réactions d'oxydation considérées, même s'il n'est que partiellement expliqué et semble être influencé par les conditions de synthèse telles que l'ordre d'incorporation des métaux ou l'étape d'oxydation du premier métal lors de l'ajout du second. Il est intéressant de noter que cet effet promoteur se manifeste malgré la taille importante des particules d'or, et qu'il semble nécessiter un contact intime avec le métal actif.

IX.4. Perspectives

Au terme de ce travail, que ce soit sur le plan de la préparation de matériaux catalytiques ou de la catalyse d'oxydation en phase liquide, les perspectives sont nombreuses.

En ce qui concerne la synthèse de matériaux catalytiques, étant donné que de nombreux catalyseurs monométalliques Pd/C et Pt/C au départ de différents précurseurs métalliques ont été élaborés et caractérisés, le travail futur pourrait consister en la diversification des matériaux à base d'or, qu'ils soient mono- ou bimétalliques. Par exemple, l'emploi d'un complexe d'or positivement chargé pourrait s'avérer bénéfique sur les caractéristiques de surface des catalyseurs. En effet, seul un complexe d'or négativement chargé a été utilisé et nous avons montré que la charge des complexes de Pt pouvait avoir une influence sur l'adsorption et ainsi sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux obtenus. L'utilisation d'un support

Partie III — Conclusions générales et perspectives

carboné contenant un nombre plus important de fonctions basiques de surface permettrait également d'élargir la gamme des matériaux catalytiques envisagés, car il semble que le nombre de groupes fonctionnels à la surface carbonée influence également le comportement d'adsorption des métaux. Un support carboné présentant un moindre nombre de micropores que le carbone SX PLUS pourrait également être bénéfique sur les propriétés des matériaux. En effet, il est primordial que les substrats organiques puissent s'adsorber sur les sites métalliques actifs et donc que ceux-ci soient accessibles à la surface du support. Le volet destiné au système trimétallique Au/Pd/Pt/C suggère que cette étude préliminaire, qui a donné des résultats probants en catalyse, pourrait être étendue, que ce soit en variant l'ordre d'incorporation ou la charge massique des métaux.

Il serait également très intéressant d'un point de vue fondamental de déterminer les constantes de stabilité – encore manquantes – des espèces métalliques en solution afin de les confronter aux courbes d'adsorption établies, pour comprendre encore mieux les mécanismes d'adsorption mis en jeu. Par contre, l'espoir de déterminer la nature et la charge de ces espèces par spectrométrie de masse semble vain.

C'est dans le domaine de la catalyse que les perspectives sont les plus étendues. Par exemple, de nombreuses expériences peuvent être menées afin de confirmer la tendance de ces matériaux à catalyser l'oxydation d'autres substrats organiques tels que le lactose, fructose, maltose, glycérol, xylose, sorbose pour leurs produits d'oxydation qui sont connus pour être des intermédiaires de synthèse à haute valeur ajoutée dans l'industrie pharmaceutique ou l'industrie agroalimentaire.^{1,2} Ces matériaux pourraient

Chapitre IX — Conclusions générales et perspectives

également être testés en catalyse d'hydrogénation de fonctions aldéhydes ou de composés nitroaliphatiques. Un volet pouvant aussi être exploré est celui de la catalyse en phase gazeuse à partir de ces matériaux. En effet, les problèmes d'accessibilité des substrats organiques en phase aqueuse sur les sites actifs présents au sein des micropores seraient amoindris en phase gazeuse. Le mécanisme d'action de l'or en tant que promoteur, dont l'intérêt a été souligné plus haut, mérite lui aussi, dans ce cadre, la poursuite d'études plus approfondies.

Partie III — Conclusions générales et perspectives

1. Besson M., Gallezot, P., *Catal. Today* **2000**, 57, 127–141
2. Mallat T., Baiker A., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3037-3058.

4

Annexes

Annexe I : Réactifs utilisés

Acétate de palladium (II), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, ALDRICH, 98%

Acide chlorhydrique concentré, HCl , FISHER SCIENTIFIC, p.a.

Acide formique, CH_2O_2 , ALDRICH, 95-97%

Acide glyoxalique monohydraté, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ACROS, 98%

Acide glycolique, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, ACROS, 99%

Acide nitrique concentré, HNO_3 , ACROS, p.a.

Acide oxalique dihydraté, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JANSSEN CHIMICA, 99+%

Carbonate de sodium, Na_2CO_3 , SIGMA-ALDRICH, 99,5+%

Chlorure de palladium (II), PdCl_2 , ALDRICH, 99,9%

Chlorure de tétramminepalladium(II) monohydraté, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ALDRICH, 99,99%

Formaline (solution aqueuse de formaldéhyde, 37wt%), CH_2O , SIGMA-ALDRICH

α -D(+)-Glucose, anhydrous, 99+%, ACROS

Glyoxal, pure, 40 wt% solution in water, ACROS

Hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène hexahydraté, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACROS, 99,9%

Hydroxyde de sodium, NaOH , FISHER SCIENTIFIC, p.a.

Nitrate d'argent, AgNO_3 solution 0,1N, ACROS

Nitrate de tétrammineplatine (II), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, ALFA AESAR

Solution standard pour absorption atomique d'or, 1003 $\mu\text{g/mL}$, ALDRICH

Solution standard pour absorption atomique de palladium, 1006 $\mu\text{g/mL}$, ALDRICH

Solution standard pour absorption atomique de platine, 987 $\mu\text{g/mL}$, ALDRICH

Tétrachloroaurate (III) d'hydrogène trihydraté, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ACROS

Tétrachloroplatinate (II) de sodium hexahydraté, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ALDRICH

Tétrahydroborate de sodium, NaBH_4 , ALDRICH, 99%

Trans-diamminedichloropalladium(II), $\text{trans-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, ALDRICH, 99,998%

Trans-diamminetétrachloroplatine (IV), $\text{trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, ALDRICH, 99,4%

Annexe II : Techniques d'analyse physico-chimiques

All.1. Absorption atomique (AA)

La spectrométrie d'absorption atomique a été mise en œuvre pour l'établissement des courbes d'adsorption ainsi que pour doser les métaux présents dans les filtrats de synthèse et de tests catalytiques. Ces dosages ont été effectués avec un spectromètre PERKIN-ELMER 3110 muni d'un atomiseur à flamme. Les droites de calibration ont été réalisées à partir de plusieurs solutions standard dont les concentrations varient de 1 à 10 mg/L pour le palladium, de 1 à 15 mg/L pour l'or et de 4 à 55 mg/L pour le platine. L'analyse pouvant être perturbée par des interférences dues aux ions sodium, une solution de lanthane (2% en masse, 1/9 en volume) a été introduite dans les solutions standard de platine ainsi que dans chaque échantillon analysé contenant du Pt. Aucune trace de palladium, d'or ou de platine n'a été trouvée en solution après tests catalytiques, ce qui signifie que les quantités de métal fixées sur le carbone pendant les synthèses restent adsorbées.

All.2. Analyse spectroscopique par dispersion d'énergie des rayons X (EDXS)

La microanalyse de fluorescence X ou analyse spectroscopique par dispersion d'énergie des rayons X a été réalisée en conjonction avec la microscopie électronique à balayage. Cette technique exploite les rayons X émis par l'échantillon qui est lui-même bombardé par un faisceau d'électrons. L'énergie des rayons X émis est caractéristique de la nature des éléments présents et permet ainsi de déterminer la composition de l'échantillon d'un point de vue global ou en un point précis que l'on peut sélectionner grâce à l'image SEM (surface minimale analysée $\sim 1\mu\text{m}$).

Un spectre EDXS du nombre de coups reçus par le détecteur en fonction de l'énergie émise est ainsi obtenu et peut être interprété qualitativement ou même quantitativement, moyennant une calibration préalable. La microanalyse EDXS a été réalisée sur le microscope GEMINI Digital Scanning Microscope 982 couplé à un analyseur à dispersion d'énergie. La tension d'accélération utilisée était dans ce cas de 15 kV.

All.3. Chimisorption du CO

Cette technique permet de déterminer la dispersion du Pd, du Pt ou de l'Au par chimisorption d'un gaz d'analyse : le CO. Dans ce but, un volume connu de CO est injecté sur une quantité connue de catalyseur préalablement réduit sous H₂. Les molécules de gaz sont adsorbées alors sur les atomes métalliques accessibles jusqu'à saturation et les molécules de CO non adsorbées seront entraînées avec le gaz vecteur (He) pour être ensuite quantifiées. Le signal se traduira par une surface de pic correspondant à la quantité de CO non adsorbée. Dans la pratique, l'échantillon (minimum 150 mg) est introduit dans la cellule d'analyse d'un appareil ASAP 2000 de Micromeritics. Il est d'abord balayé par un flux d'hélium pendant 30 minutes à 100° C, puis par un flux d'hydrogène à la même température pendant 10 minutes ; le catalyseur est finalement réduit pendant 2 heures à 350° C sous flux d'hydrogène. Après avoir ramené l'échantillon à température ambiante, le gaz d'analyse (CO) est envoyé vers l'échantillon. Une stœchiométrie d'adsorption atome métallique : CO de 1:1 a été considérée dans la présente étude. La valeur de dispersion est calculée directement par le logiciel fourni avec la machine, et est reliée au volume de CO adsorbé par g d'échantillon dans les conditions STP par la relation suivante :

$$D (\%) = (V_{\text{TPN}} \cdot M) / (V_{\text{M}} \cdot C \cdot P) \cdot 100$$

avec V_{TPN} = volume de CO adsorbé par g d'échantillon en CSTP (cm³. g⁻¹)

M = masse molaire du métal (g.mol⁻¹)

V_{M} = volume molaire (24,5 L.mol⁻¹) dans les CSTP

P = pourcentage en masse du métal dans le catalyseur

C = coefficient stoechiométrique de l'adsorption d'une molécule de CO sur un atome métallique, pris égal à 1 dans le cas du Pd et du Pt.

All.4. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les produits d'oxydation résultant de la transformation du glyoxal ont été dosés dans les filtrats des tests catalytiques par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). La figure AII.1 montre un chromatogramme typique des acides carboxyliques formés. Etant donné le manque de sensibilité pour la détection du glyoxal dans l'UV, nous nous sommes basés uniquement sur le dosage des différents acides produits pour étudier la réaction d'oxydation du glyoxal. Le chromatographe utilisé est de type TSP (Thermo Separation Products) équipé d'un détecteur à barrettes de diodes (Spectra System UV 6000LP). Les différents produits d'oxydation du glyoxal sont séparés sur une colonne Aminex BioRad HPX-87H thermostatisée à 60 °C (volume injecté : 20 µL). La phase mobile, dégazée par bullage d'hélium, est une solution d'acide sulfurique 0,005 mol.L⁻¹ et son flux est de 0,4 mL/min. Les produits sont détectés à une longueur d'onde de 230 nm.

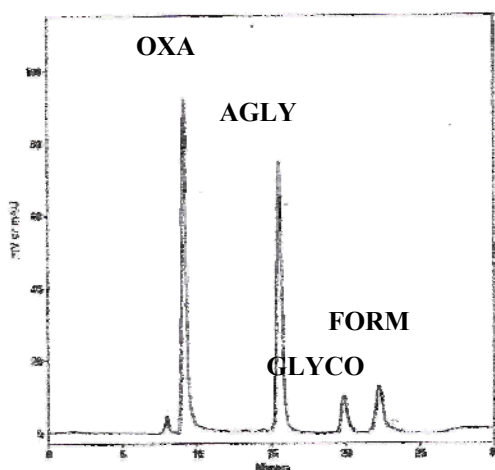


Figure AII. 1: Chromatogramme typique des acides carboxyliques formés dans la réaction du glyoxal

All.5. Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des RX sur poudre ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 (raie K_{α} du cuivre, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été déposés en fine couche sur un porte-échantillon muni d'un monocristal de quartz. Les phases cristallines ont été identifiées, dans la plupart des cas, par référence au fichier JCPDS-ICDD.

All.6. Mesure de surface spécifique (S_{BET}) et de porosité

Les mesures de surface spécifique des supports carbonés ont été obtenues sur base de la théorie BET à l'aide d'un analyseur Micromeritics ASAP 2000 par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide, 77K. Les analyses ont été précédées d'un dégazage de l'échantillon sous pression réduite (10^{-3} mm Hg) pendant plusieurs heures à 200°C. La distribution de la taille des pores a été déterminée par la méthode BJH sur le même appareil, en utilisant la branche de désorption de l'isotherme de sorption de l'azote.

All.7. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les images SEM ont été obtenues sur un microscope électronique de type FEG Digital Scanning (DSM 982 GEMINI de la marque LEO), grâce au traitement des intensités des électrons secondaires parvenant au détecteur, suite à l'interaction d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon. La tension d'accélération utilisée était de 1 kV. Les échantillons ont été disposés en fine couche sur un adhésif double face à base de carbone afin d'assurer la conductivité, fixé sur des cupules en aluminium (Agar Scientific) de 5 mm de diamètre.

All.8. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les images TEM ont été réalisées par S. Hermans à l'aide d'un microscope électronique à transmission LEO 922 OMEGA Energy Filter Transmission Electron Microscope fonctionnant à 200 kV. Les échantillons ont été mis en suspension dans

Partie IV — Annexes

l'hexane sous ultrasons, permettant ainsi la séparation des particules solides. Ensuite, une goutte de surnageant, contenant les plus fines particules, a été déposée sur un film de carbone percé et supporté sur une grille en cuivre. Les échantillons ont été séchés sous vide à température ambiante la nuit précédant le jour de l'analyse.

All.9. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures de RMN ^{13}C ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance 500MHz relié à un ordinateur ASPECT 3000. Les filtrats des tests catalytiques ont tout d'abord été réduits à un volume de 250mL. 8mL en ont été prélevés et mélangés à 2 mL d'eau deutérée D_2O (pris comme signal de « lock » pour le deutérium) et à une pointe de spatule de DSS (2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de sodium). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et sont référencés par rapport au DSS (0 ppm). Seuls deux produits ont été révélés : l'acide gluconique et le fructose, produit d'isomérisation du glucose, qui est totalement indépendant de la présence du catalyseur.

All.10. Spectrométrie de masse (SM)

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant un mode d'ionisation du type nano-électrospray (flux : 250 nl.min^{-1} , température du capillaire : 110°C , tension : 5,5 kV), sur un spectromètre Finnigan MAT LCQ (San Jose, CA). Les échantillons ont été introduits par injection du complexe ($0,001 \text{ mol.l}^{-1}$) dissous dans un milieu $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:4 vol.).

All.11. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des solutions métalliques ont été effectués à l'aide d'un spectromètre à transformées de Fourier de type Bruker RFS100/S à la longueur d'onde de 1064 nm (laser Nd:YAG). Les mesures ont été faites dans la région $2000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ en disposant la solution dans une cuvette en quartz.

All.12. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)

Les analyses XPS ont été réalisées à température ambiante, à l'aide d'un spectromètre FISIONS SSI-X-probe (SSX-100/206). Ce spectromètre est couplé à un ordinateur HEWLETT-PACKARD 9000/310 qui permet de programmer l'ensemble des opérations à réaliser. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-7} Pa. Une anode en aluminium, soumise à un potentiel de 10 kV et à un courant de 20 mA, est utilisée pour fournir un rayonnement X monochromatisé sur la raie $K\alpha$ dont l'énergie vaut 1486,6 eV. L'échelle d'énergie du spectromètre est calibrée grâce au pic $Au_{4f_{7/2}}$ dont l'énergie vaut 84 eV. Les valeurs des énergies de liaison obtenues sont corrigées en fonction du signal C_{1s} du carbone de contamination fixé à 284,8 eV. Les pics analytiques utilisés sont les suivants : C_{1s} , Pd_{3d} , Cl_{2p} , Au_{4f} , Pt_{4f} , Na_{1s} . Les données expérimentales sont décomposées en une somme de Gaussienne/Lorentzienne (85/15) grâce au programme CasaXPS et les contraintes utilisées, après soustraction d'une ligne de base de type Shirley, sont :

Pics		Rapport d'intensité	$\Delta(B-A)$	Rapport des largeurs à mi-
A	B	A/B	(eV)	hauteur
Au $4f_{7/2}$	Au	1,33	3,67	1
Pd $3d_{5/2}$	Pd	1,5	5,26	1
Pt $4f_{7/2}$	Pt	1,33	3,33	1
Cl $2p_{3/2}$	Cl	2	1,6	1

Annexe III: Résultats de l'étude du schéma réactionnel du glyoxal

AIII.1. Exemple de détermination de la variance et de l'écart-type pour les rendements en acides glyoxalique, oxalique, glycolique et formique

	Test n°1	Test n°2	Test n°3	Moyenne	Variance	Écart-type
Y_{AGLY} (%)	8,8	8,2	7,9	8,30	0,14	0,37
Y_{OXA} (%)	2,1	1,1	1,4	1,53	0,18	0,42
Y_{GLYCO} (%)	4,8	3,0	3,2	3,67	0,65	0,80
Y_{FORM} (%)	4,7	4,2	3,5	4,13	0,24	0,49

AIII.2 Evolution des rendements en acides glyoxalique, oxalique et formique au cours du temps

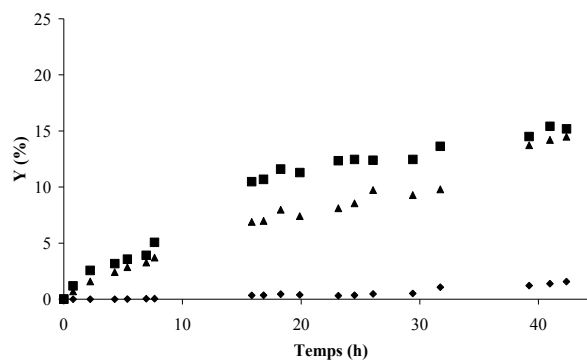


Figure AIII. 1: Evolution des rendements en acides formés au cours du temps pour le catalyseur IPd/C_f : ■ acide glyoxalique, ♦ acide oxalique et ▲ acide formique (Tableau IV.1)

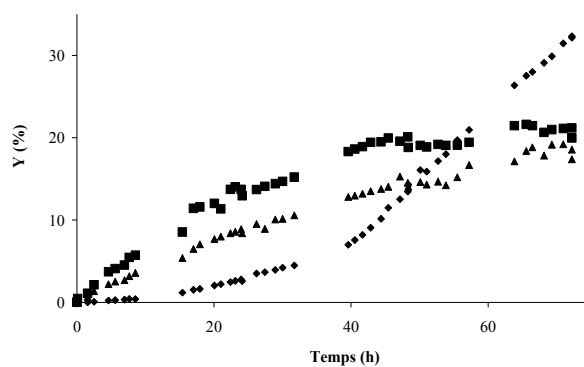


Figure AIII. 2: Evolution des rendements en acides formés au cours du temps pour le catalyseur 13Pd/C : ■ acide glyoxalique, ♦ acide oxalique et ▲ acide formique (Tableau IV.3)

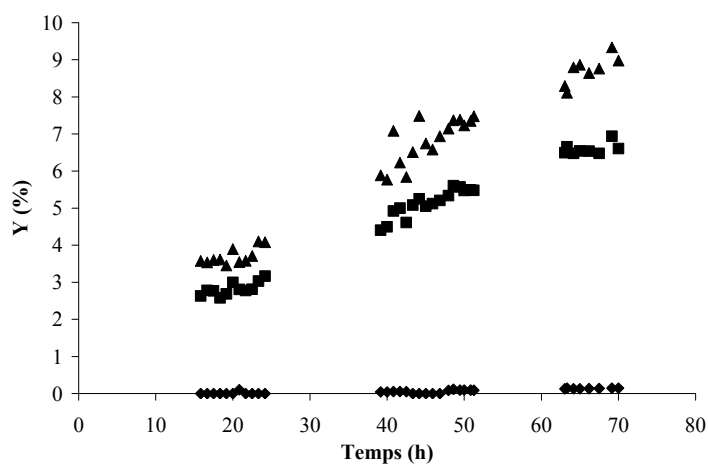


Figure AIII. 3: Evolution des rendements en acides formés au cours du temps pour le catalyseur 6Pt/C : ■acide glyoxalique,♦ acide oxalique et ▲ acide formique (Tableau IV.11)

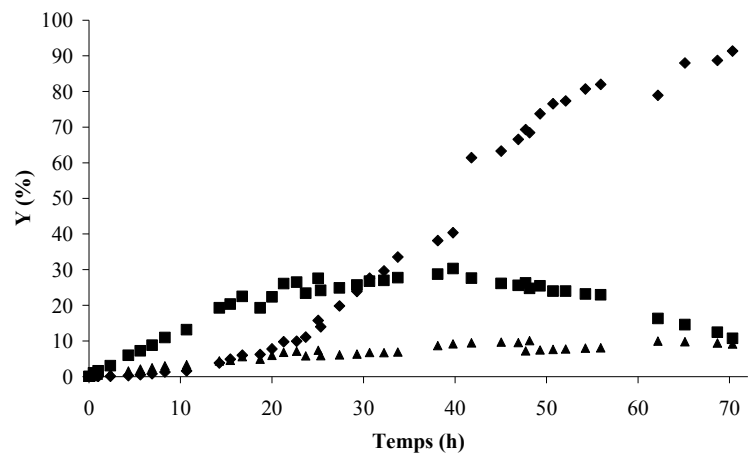


Figure AIII. 4 : Evolution des rendements en acides formés au cours du temps pour le catalyseur 2AuPd/C : ■ acide glyoxalique, ♦ acide oxalique et ▲ acide formique (Tableau IV.18)

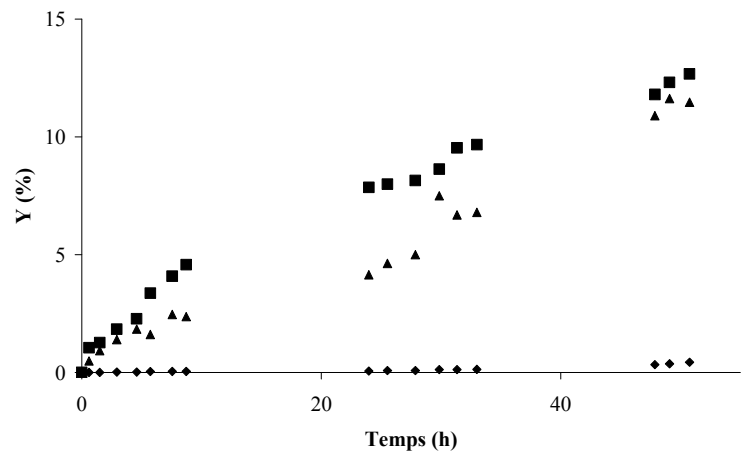


Figure AIII. 5 : Evolution des rendements en acides formés au cours du temps pour le catalyseur 2AuPt/C : ■ acide glyoxalique, ♦ acide oxalique et ▲ acide formique (Tableau IV.22)

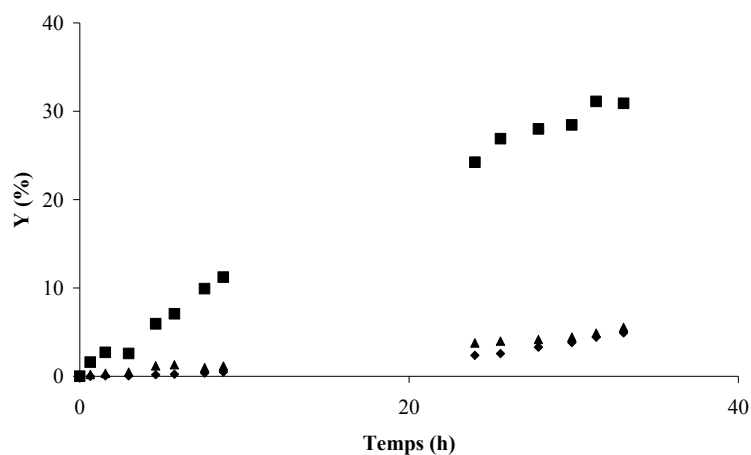


Figure AIII. 6: Evolution des rendements en acides formés au cours du temps pour le catalyseur 1AuPdPt/C : ■ acide glyoxalique, ♦ acide oxalique et ▲ acide formique (Tableau IV.24)

AIII.3 Détermination de l'ordre par rapport au glyoxal : ordre 0

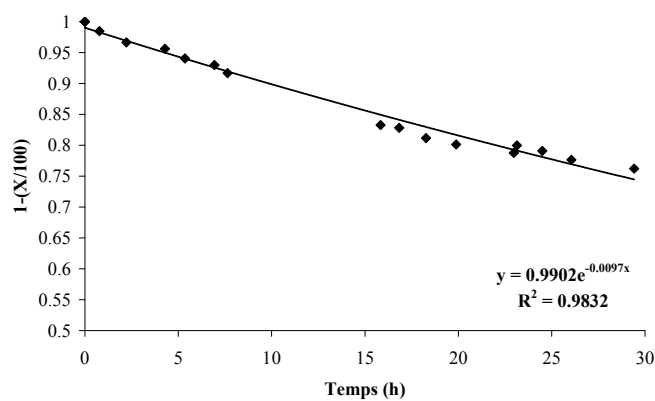


Figure AIII. 7: Evolution de la quantité de glyoxal en solution en fonction du temps pour le catalyseur 1Pd/C_f

Partie IV – Annexes

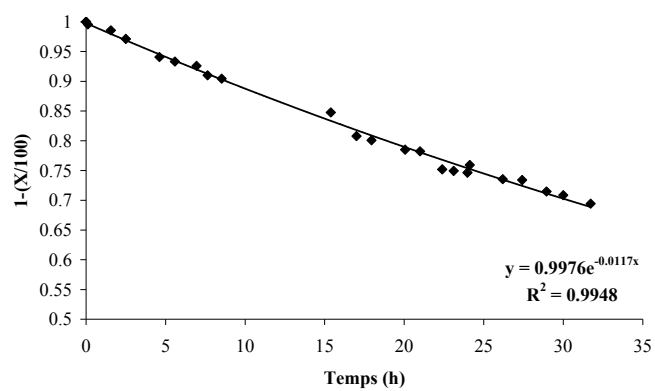


Figure AIII. 8 : Evolution de la quantité de glyoxal en solution en fonction du temps pour le catalyseur 13Pd/C

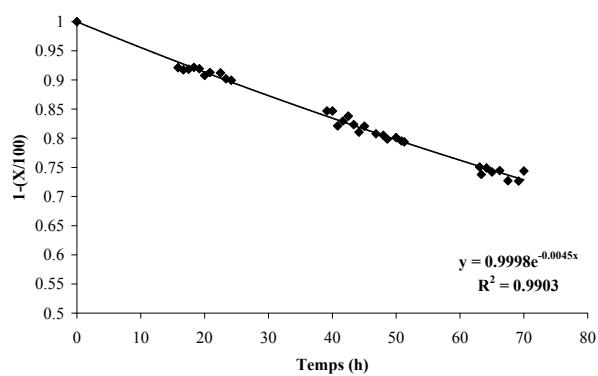


Figure AIII. 9: Evolution de la quantité de glyoxal en solution en fonction du temps pour le catalyseur 6Pt/C

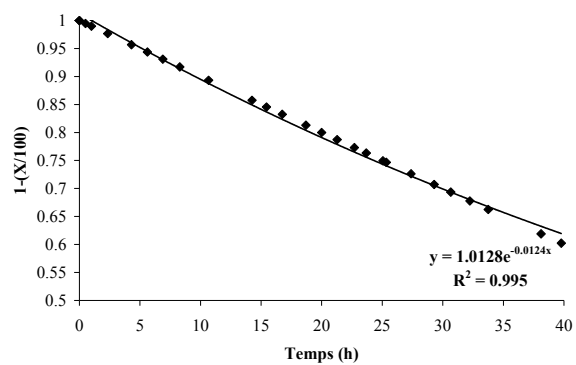


Figure AIII. 10: Evolution de la quantité de glyoxal en solution en fonction du temps pour le catalyseur 2AuPd/C

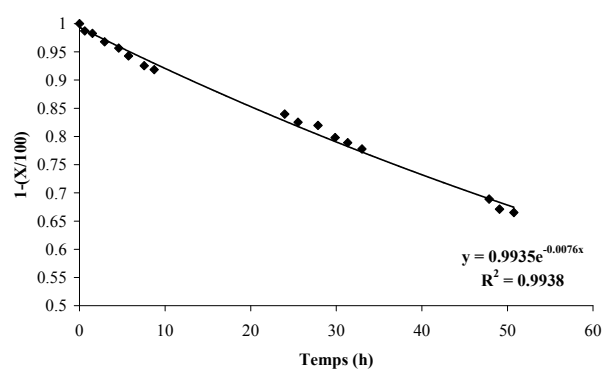


Figure AIII. 11: Evolution de la quantité de glyoxal en solution en fonction du temps pour le catalyseur 2AuPt/C

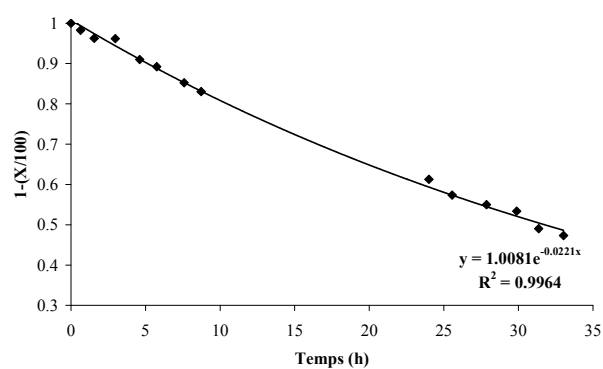


Figure AIII. 12: Evolution de la quantité de glyoxal en solution en fonction du temps pour le catalyseur 1AuPdPt/C

AIII.4 Détermination de l'ordre par rapport au glyoxal : ordre 1

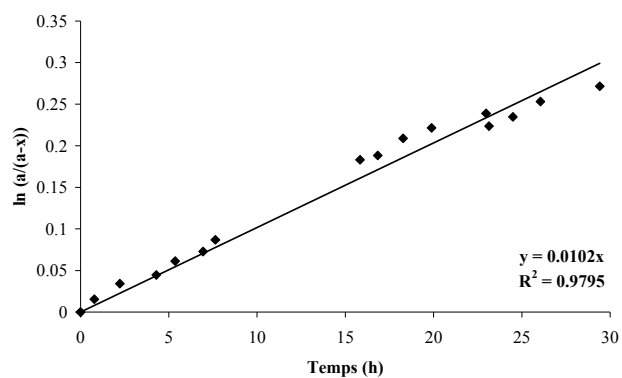


Figure AIII. 13: Evolution de $\ln(a/(a-x))$ en fonction du temps pour le catalyseur 1Pd/C_f

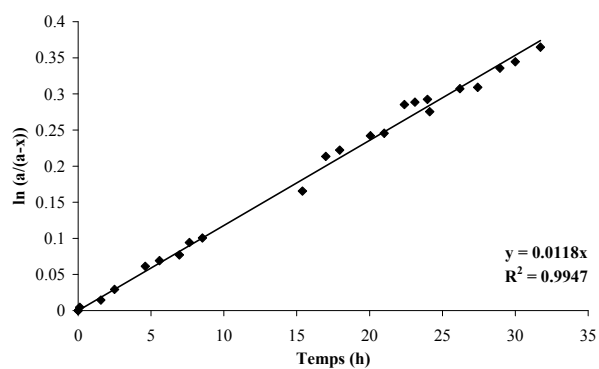


Figure AIII. 14: Evolution de $\ln(a/(a-x))$ en fonction du temps pour le catalyseur 13PdC

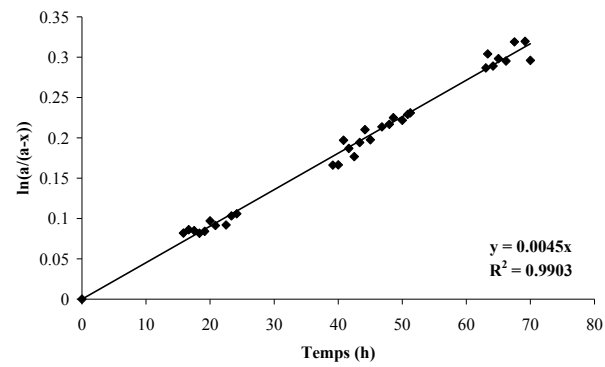


Figure AIII. 15: Evolution de $\ln(a/(a-x))$ en fonction du temps pour le catalyseur 6Pt/C

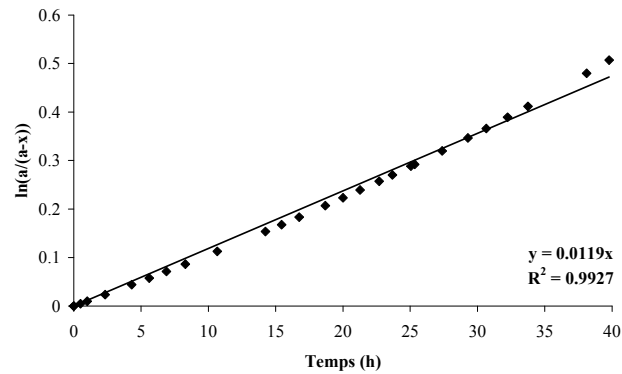


Figure AIII. 16: Evolution de $\ln(a/(a-x))$ en fonction du temps pour le catalyseur 2AuPd/C

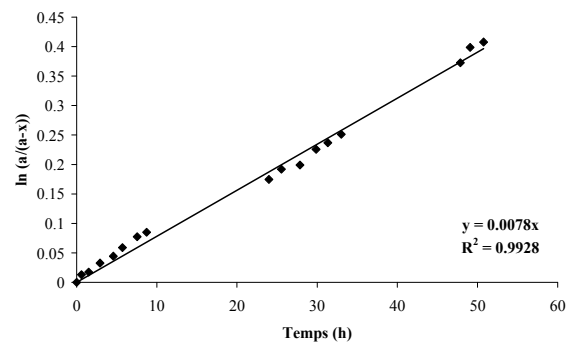


Figure AIII. 17: Evolution de $\ln(a/(a-x))$ en fonction du temps pour le catalyseur 2AuPt/C

Partie IV — Annexes

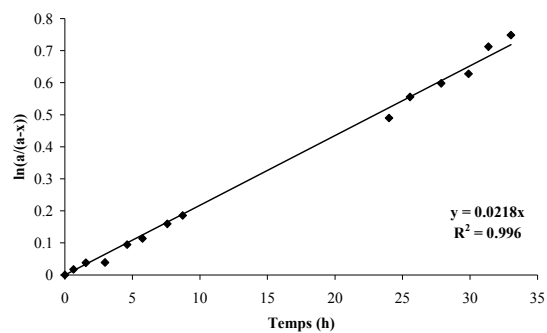


Figure AIII. 18: Evolution de $\ln(a/(a-x))$ en fonction du temps pour le catalyseur 1AuPdPt/C

AIII.5 Détermination des constantes de vitesse k_{CAN} et k_I

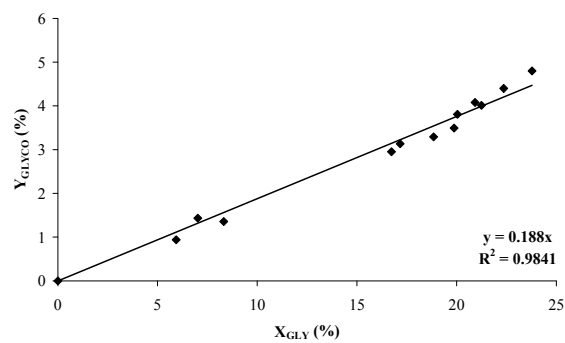


Figure AIII. 19: Evolution du rendement en acide glycolique en fonction du taux de conversion du glyoxal pour le catalyseur 1Pd/C_f

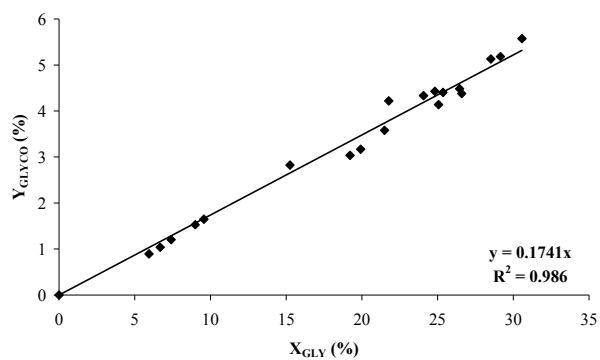


Figure AIII. 20: Evolution du rendement en acide glycolique en fonction du taux de conversion du glyoxal pour le catalyseur 13Pd/C

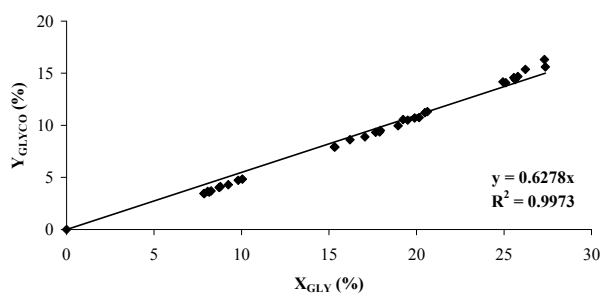


Figure AIII. 21: Evolution du rendement en acide glycolique en fonction du taux de conversion du glyoxal pour le catalyseur 6Pt/C

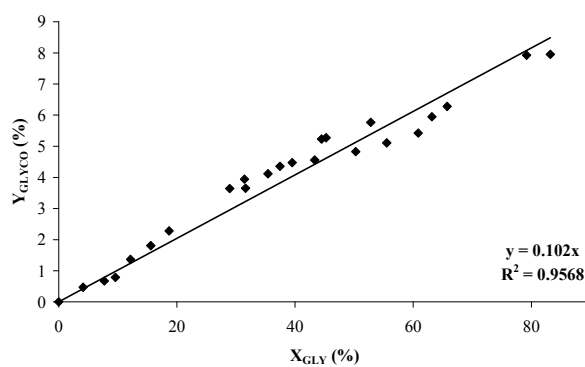


Figure AIII. 22: Evolution du rendement en acide glycolique en fonction du taux de conversion du glyoxal pour le catalyseur 2AuPd/C

Partie IV — Annexes

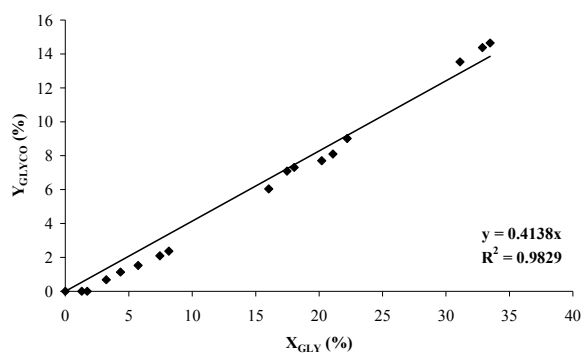


Figure AIII. 23 : Evolution du rendement en acide glycolique en fonction du taux de conversion du glyoxal pour le catalyseur 2AuPt/C

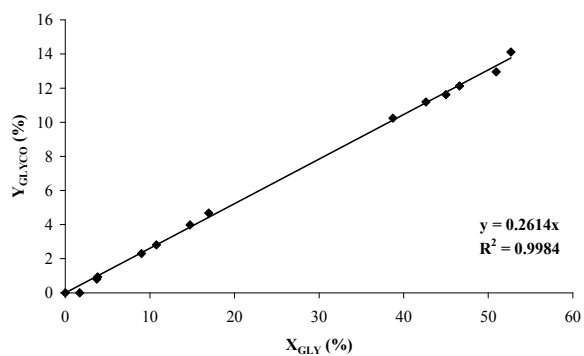


Figure AIII. 24 : Evolution du rendement en acide glycolique en fonction du taux de conversion du glyoxal pour le catalyseur 1AuPtPd/C

AIII.6 Détermination de l'ordre par rapport à l'acide glyoxalique : ordre 0

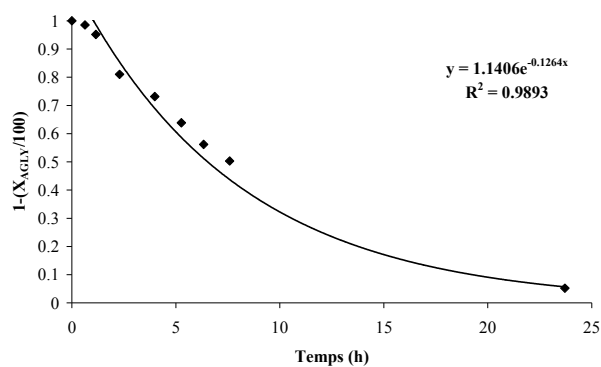


Figure AIII. 25 : Evolution de la quantité d'acide glyoxalique en solution en fonction du temps pour le catalyseur 13Pd/C

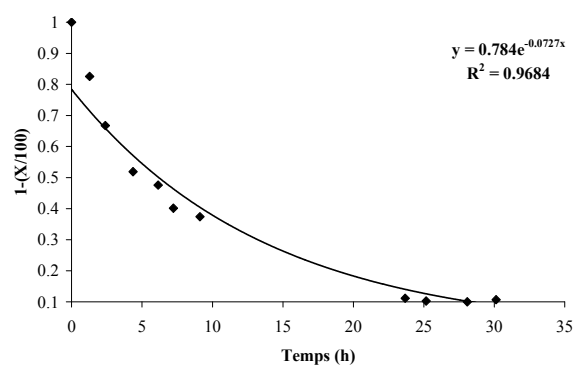


Figure AIII. 26 : Evolution de la quantité d'acide glyoxalique en solution en fonction du temps pour le catalyseur 2AuPd/C

AIII.7 Détermination de l'ordre par rapport à l'acide glyoxalique : ordre 1

Partie IV — Annexes

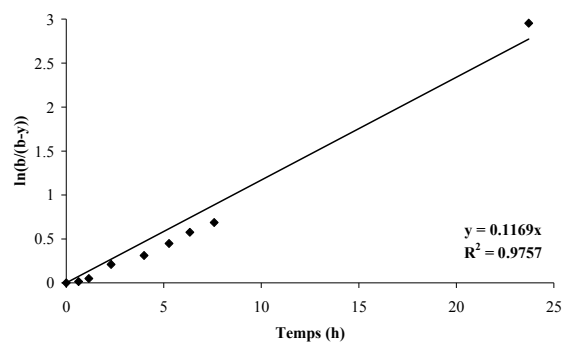


Figure AIII. 27 : Evolution de $\ln(b/(b-y))$ en fonction du temps pour le catalyseur 13Pd/C

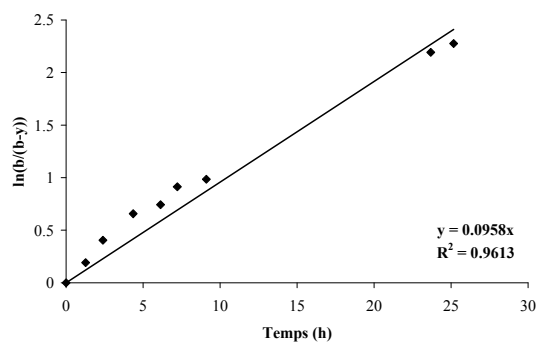


Figure AIII. 28 : Evolution de $\ln(b/(b-y))$ en fonction du temps pour le catalyseur 2AuPd/C

AIII.8 Détermination des constantes de vitesse k_{II} et k_{IV}

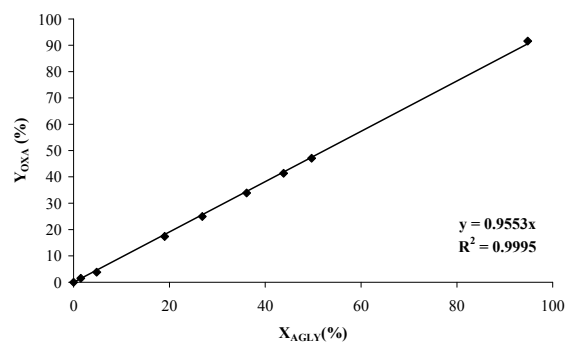


Figure AIII. 29 : Evolution du rendement en acide oxalique en fonction du taux de conversion de l'acide glyoxalique pour le catalyseur 13Pd/C

Annexe III

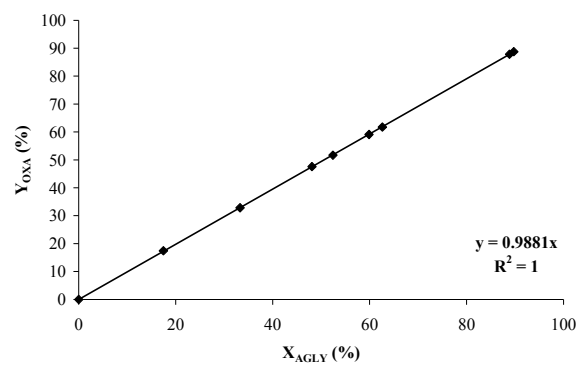


Figure AIII. 30 : Evolution du rendement en acide oxalique en fonction du taux de conversion de l'acide glyoxalique pour le catalyseur 2AuPd/C

Partie IV — Annexes

Liste des publications et communications

Publications

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Bimetallic Bi–Pt, Ru–Pt and Ru–Pd and trimetallic catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid in aqueous phase", *Appl. Catal. A : Gen.* **2005**, 282, 303-313.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Preparation of carbon-supported Pd and Au-Pd catalysts via optimized adsorption of metallic complexes", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, 162, 79-86.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Pd/C catalysts prepared by controlled adsorption of Pd(II) species on SX PLUS carbon in the aqueous phase", *J. Phys. Chem C*, **2007**, 111, 9448-9459.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Adsorption of Pd(II) and Au(III) species on SX PLUS carbon in the aqueous phase", *à soumettre*.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Au-Pd/C catalysts for liquid phase oxidation prepared by controlled adsorption", *J. Catal.*, *à soumettre*.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Preparation of Au-Pd/C catalysts by controlled adsorption of metallic species in aqueous phase for selective oxidations", *Catal.Today*, *soumis*.

Liste des publications et communications

Communications orales

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Preparation of Pd/C catalysts for the selective conversion of glyoxal into glyoxalic acid via an optimized adsorption of Pd(II) complexes", *New Trends in Catalysis*, Bruxelles, octobre 2005.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Preparation of carbon-supported Pd and Au-Pd catalysts via optimized adsorption of metal complexes", *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Louvain-la-Neuve, septembre 2006.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Pd/C catalysts prepared by controlled adsorption of Pd(II) species in the aqueous phase", *Ph. D. Student's Day 2007*, Louvain-la-Neuve, mai 2007.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Preparation of Au-Pd/C catalysts by controlled adsorption of metallic species in aqueous phase for selective oxidations", *6WCOC, Keynote*, Lille, juillet 2009.

Communications par poster

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Pd/C catalysts for the selective oxidation of glyoxal prepared by controlled adsorption of Pd(II) complexes", *Ph. D. Student's Day 2005*, Louvain-la-Neuve, mai 2005.

Liste des publications et communications

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Pd/C catalysts for the selective oxidation of glyoxal prepared by controlled adsorption of Pd(II) complexes", *Europacat VII*, Sofia, août 2005.

A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Preparation of noble metal catalysts by optimized adsorption of metallic species on activated carbon", *Ph. D. Student's Day 2008*, Louvain-la-Neuve, mai 2008.

N. Meyer, A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, "Pt/C and Au-Pt/C catalysts prepared by controlled adsorption of metallic species on carbon in aqueous phase", *6WCOC*, Lille, juillet 2009.

A. Deffernez, N. Meyer, S. Hermans, M. Devillers, "Carbon supported noble metals catalysts prepared by controlled adsorption of metallic complexes in aqueous phase for selective oxidations", *Europacat IX*, Salamanca, août 2009.