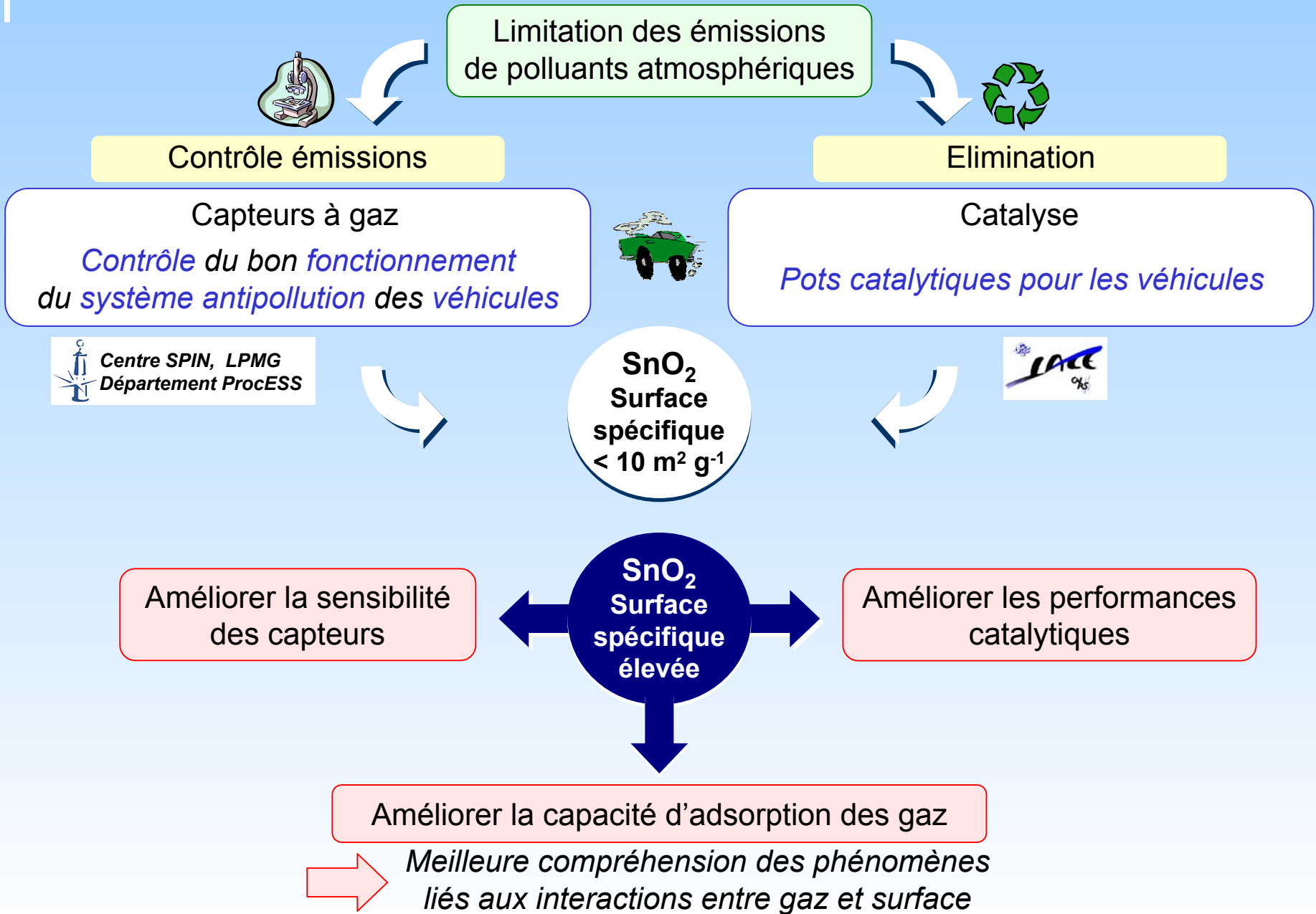

Dioxyde d'Etain :
Synthèse, Caractérisation
et Etude des Interactions avec des Gaz Polluants.
Application à la Catalyse DeNOx

Nicolas SERGENT



Plan de l'exposé

Synthèse et caractérisation d'un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée

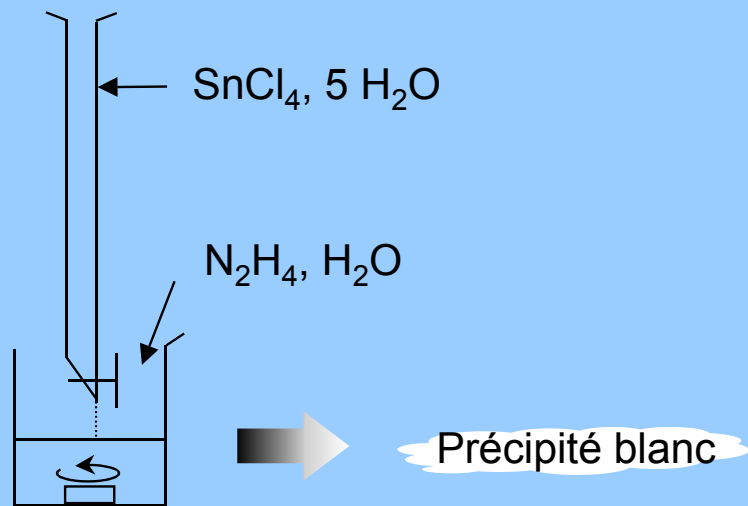
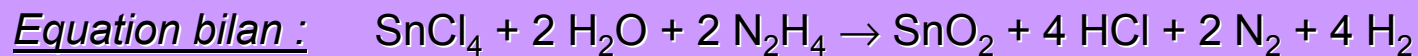
Etude des interactions avec des gaz polluants

Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en Réduction Catalytique Sélective de NO par C_3H_6 en excès de O_2

Synthèse et caractérisation d'un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée

- *Propriétés structurales*
- *Propriétés texturales*
- *Espèces de surface*
- *Défauts ponctuels*
- *Etude spectroscopique*
- *Sites acides de surface*

Synthèse de SnO_2 à partir de SnCl_4 et d'hydrazine



- Mûrissement à 100°C pendant 10 jours
↳ *Pour accroître la surface*
- Lavages H_2O et centrifugations
↳ *Pour éliminer Cl*
- Lavage à l'éthanol
↳ *Pour optimiser la dispersion de l'oxyde*
- Séchage à 100°C



Calcination :
à 600°C pendant 10 h (1°C min^{-1})
sous flux de O_2 (5 L h^{-1})

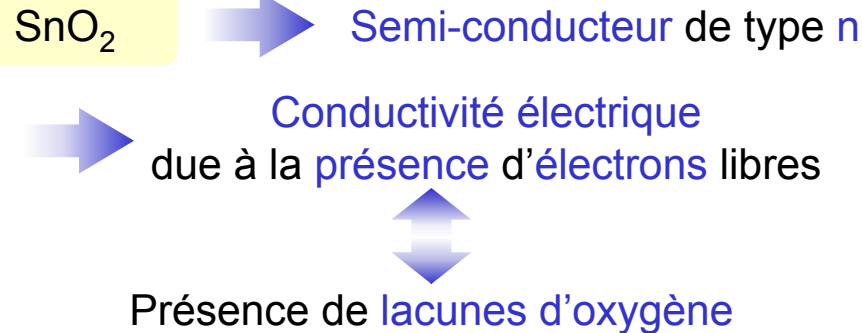


Solide jaune

$S_{\text{BET}} = 101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Caractérisation : SnO_2 , oxyde sous stoechiométrique en oxygène

• Défauts ponctuels dans SnO_2



Equilibres des défauts (Notation de Kröger-Vink)^[1]

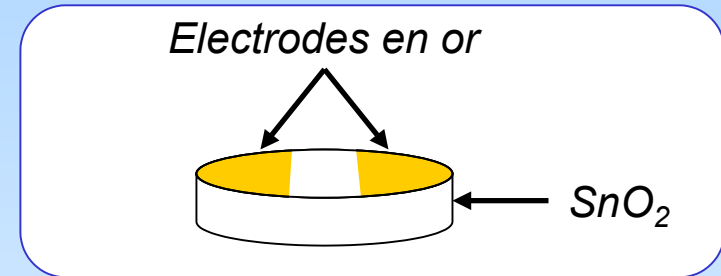
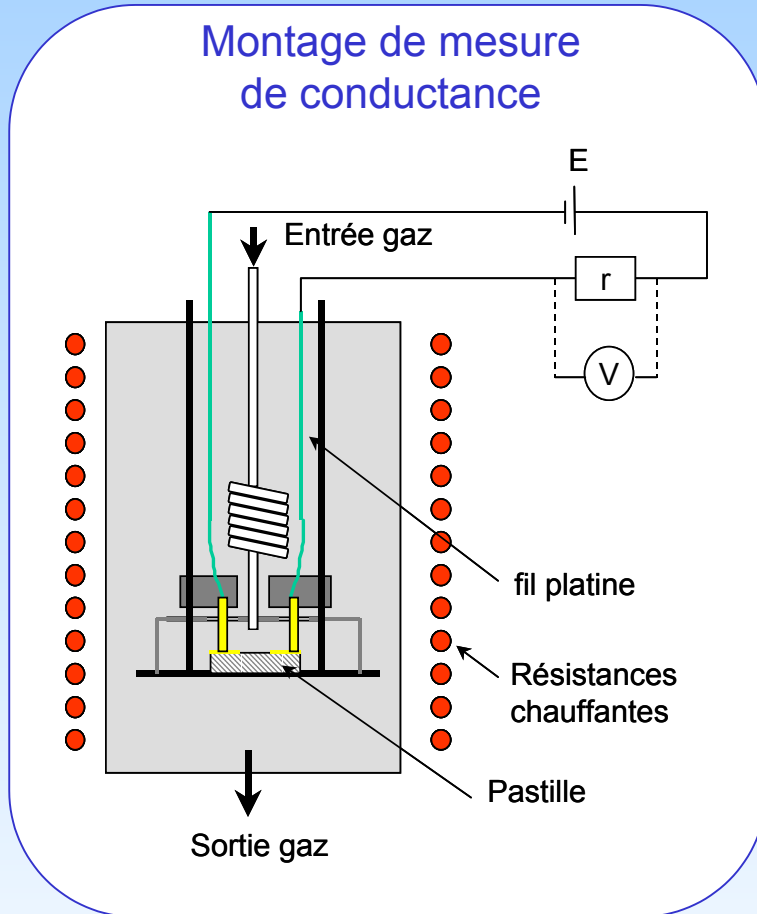


Mesure de la conductance
en fonction de P_{O_2}

↓
Détermination du type de défaut prédominant

Caractérisation : SnO_2 , oxyde sous stoechiométrique en oxygène

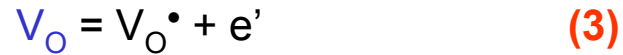
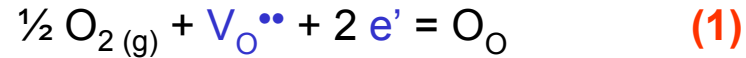
• Mesure de conductance



$$\sigma = \frac{V}{r(E - V)}$$

Caractérisation : SnO_2 , oxyde sous stoechiométrique en oxygène

• Défauts ponctuels dans SnO_2



$\text{Log}(\sigma) = f(\text{Log}(P_{\text{O}_2})) \Rightarrow$ Variation linéaire

Valeur pente, $\alpha \Rightarrow$ Type de défaut prédominant

$\alpha = -1/6 \Rightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ prédominant

$\alpha = -1/4 \Rightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ prédominant

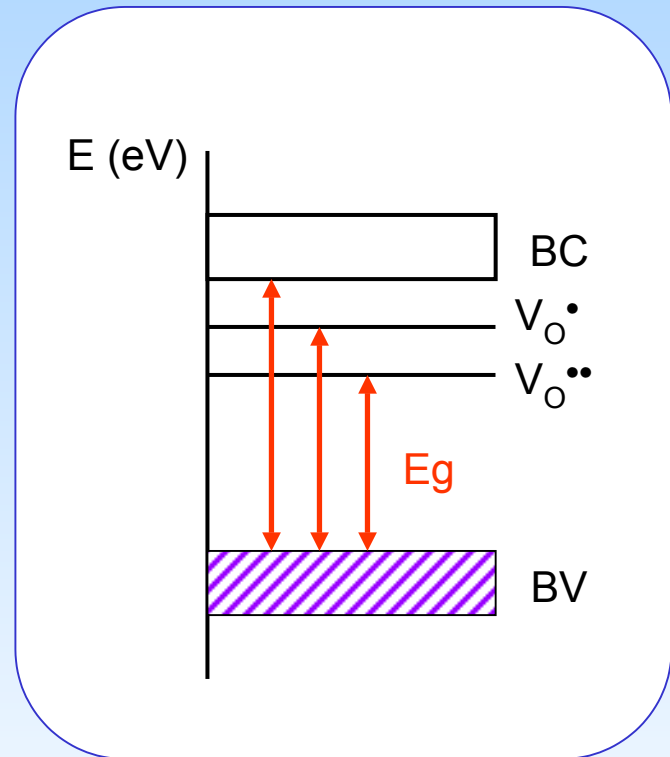
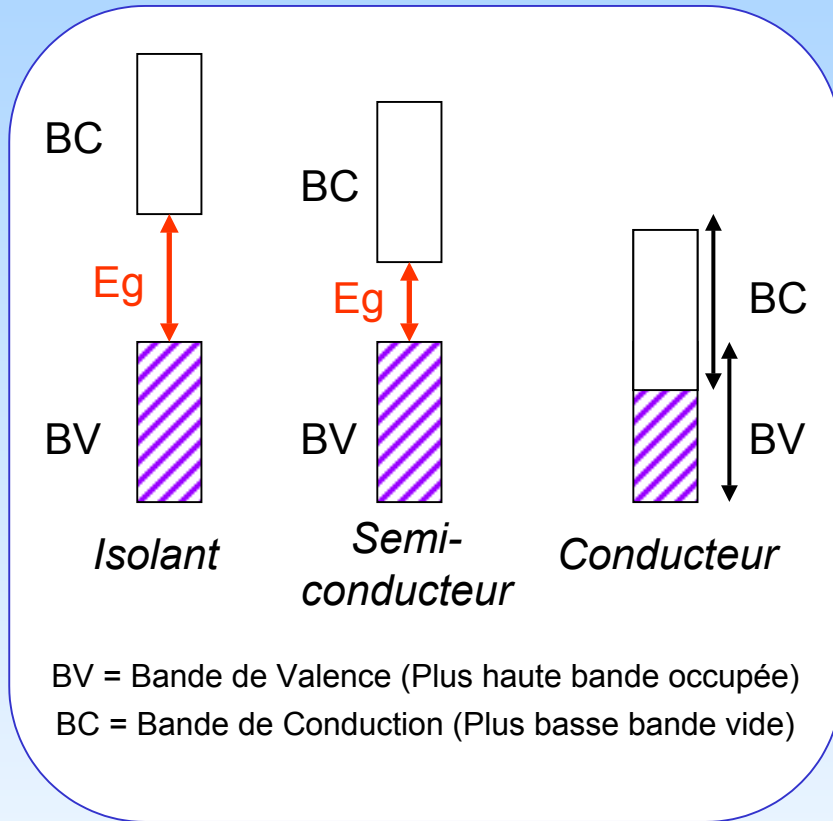
SnO_2 commercial $\Rightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$

SnO_2 synthétisé $\Rightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$

Caractérisation : SnO_2 , oxyde sous stoechiométrique en oxygène

- Caractéristique des matériaux semi-conducteurs : largeur de la bande interdite, E_g

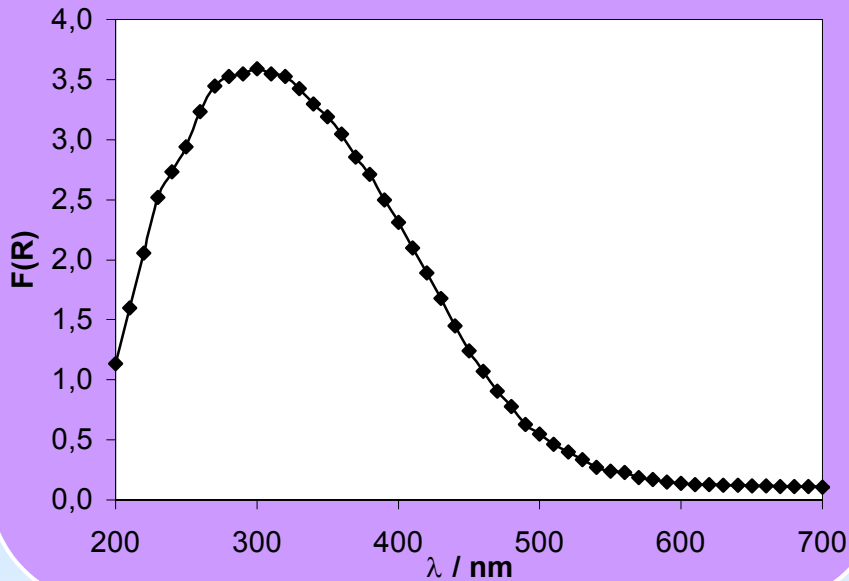
Schéma de bandes simplifié représentatif des défauts de SnO_2



Caractérisation : SnO_2 , oxyde sous stoechiométrique en oxygène

- Détermination de E_g : Spectroscopie UV-visible

Spectre UV-vis de SnO_2 traité à 400°C sous O_2 et enregistré à 25°C



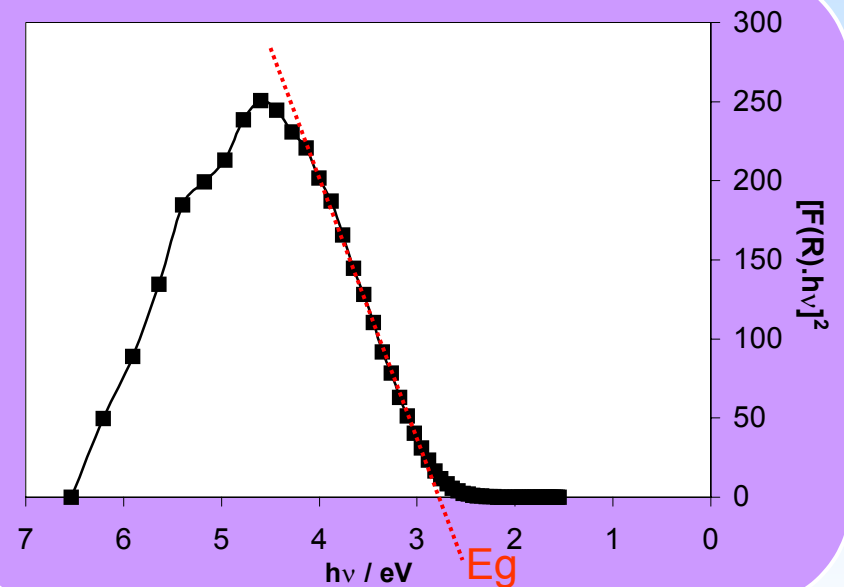
Extrapolation de la
portion linéaire
à absorption zéro



E_g

Méthode de Karvaly et Hevesi [2]

$$[F(R).h\nu]^2 = f(h\nu)$$

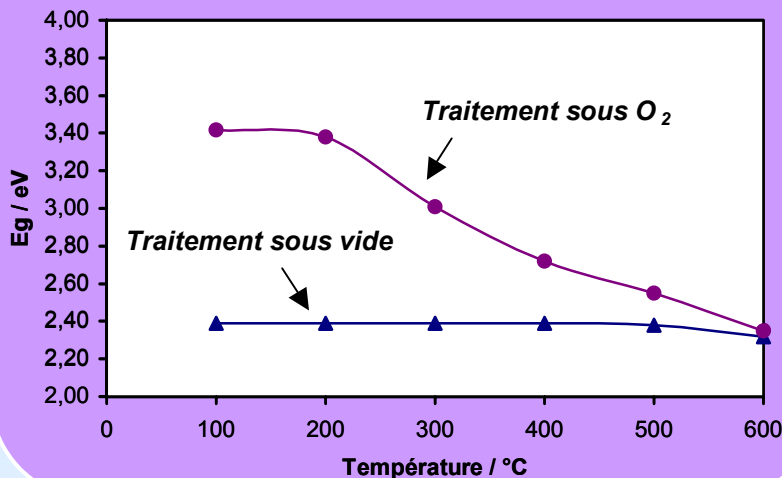


Caractérisation : SnO_2 , oxyde sous stoechiométrique en oxygène

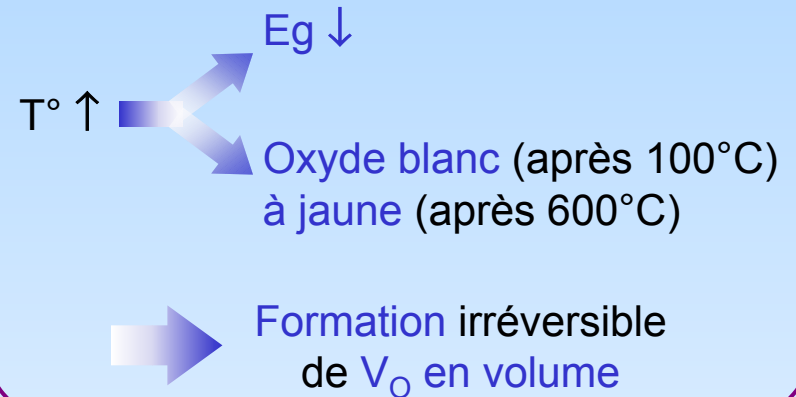
• Evolution E_g avec la température de traitement

D'après les spectres UV-visible enregistrés à 25°C après un traitement in situ

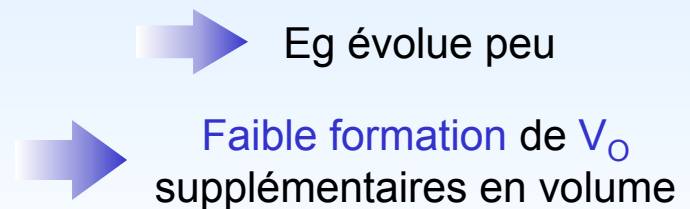
Evolution de E_g apparent
Mesures à 25°C



Traitement sous O_2



Traitement sous vide
après calcination sous O_2 à 600°C



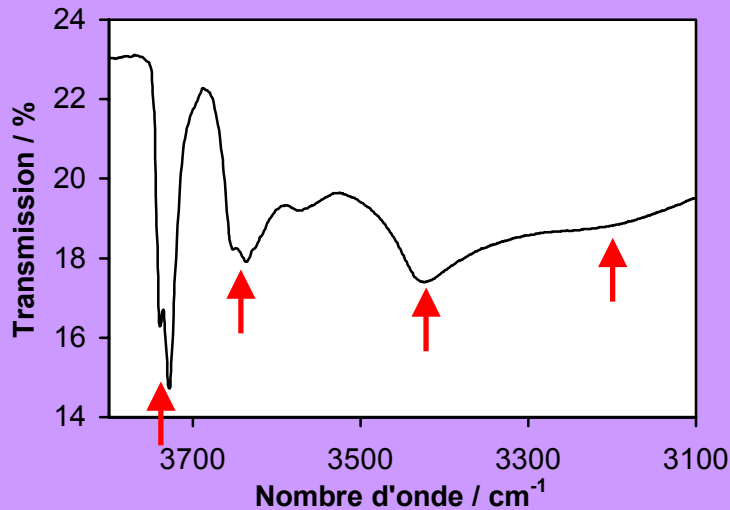
Caractérisation : Spectroscopie IRTF en Transmission

- *Espèces hydroxyles de surface*

Solide calciné à 600°C

Spectre enregistré à 25°C après un traitement in situ sous O₂ à 500°C

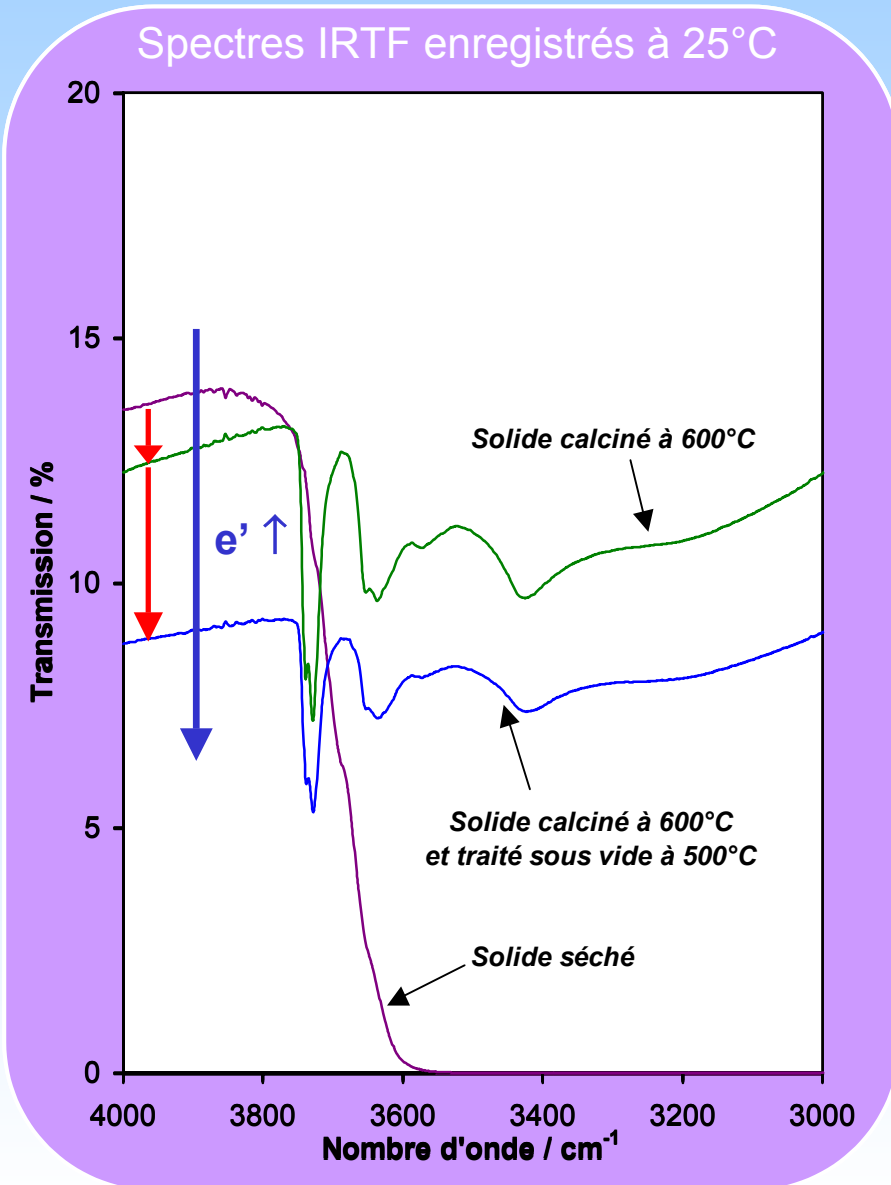
Spectre IRTF de SnO₂
calciné à 600°C



- 3400 et 3200 cm⁻¹ : Bandes larges
➡ *Espèces Sn-OH associées (Liaison H)*
- 3640 cm⁻¹ : Bande complexe
➡ *Espèces Sn-OH isolées (Environnements différents)*
- Doublet à 3737-3726 cm⁻¹ :
Spécifique à cette préparation
➡ *Espèces Sn-OH isolées*

Caractérisation : SnO_2 , oxyde sous stoechiométrique en oxygène

- Spectroscopie IRTF en transmission : Variations de la ligne de base



Absorption du rayonnement IR par e' près de la surface

Domaine concerné : 4000-3800 cm^{-1}

Après calcination à 600°C

- ➔ Faible variation de transmission
- ➔ Pas ou peu de lacunes d'oxygène à la surface de SnO_2

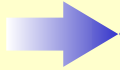
Traitement sous vide à 500°C

- ➔ Perte significative de transmission
- ➔ Formation de lacunes d'oxygène de surface

Plan de l'exposé

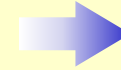
Synthèse et caractérisation d'un dioxyde d'étain de surface spécifique élevée

*Solide calciné
à 600°C
sous O₂*



$S_{\text{BET}} = 101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Plusieurs OH stables
Formation de lacunes V_{O}^{\bullet}
Pas de V_{O} en surface

*Solide calciné
traité sous vide
à 500°C*



Présence de
lacunes
en surface
et en volume

Etude des interactions avec des gaz polluants

SnO_2 synthétisé
calciné à 600°C
($101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

CO_2 , CO (NO_2 et NO)

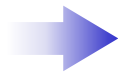
- *Identification des espèces de surface*
- *Réactions de surface engendrées*
- *Relation avec les capteurs à base de SnO_2*

Etude des interactions avec des gaz polluants

- Partie expérimentale

- Spectroscopie IRTF *in situ*

Pastille de SnO₂ auto-supportée introduite dans une cellule IR



Etudes sous atmosphères et températures variables

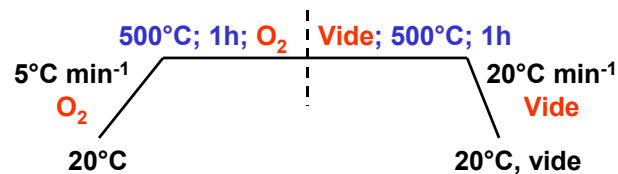
(Spectres enregistrés à la température de travail)

- Analyse Thermo-Gravimétrique

Dispositif permettant des études sous atmosphères contrôlées

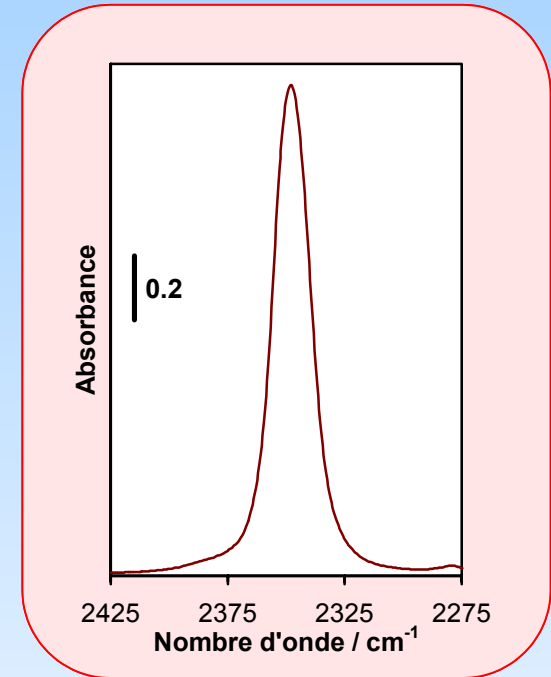
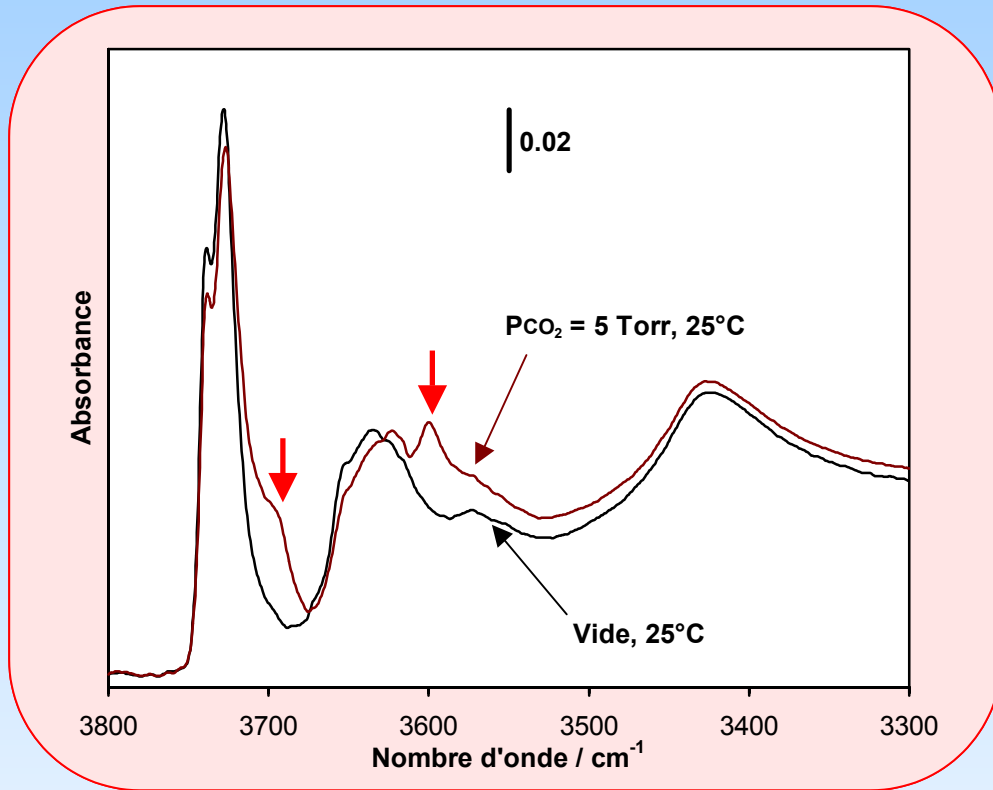
(Sous flux gazeux ou sous vide)

- Prétraitement *in situ* de SnO₂ calciné à 600°C sous O₂

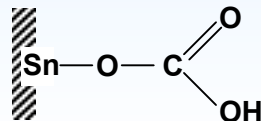


Etude des interactions avec des gaz polluants

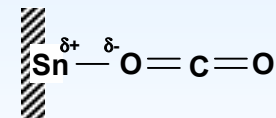
• Adsorption de CO_2 à 25°C



- 3700 cm^{-1} → OH perturbés par l'adsorption de CO_2
- 3600 cm^{-1} → Vibration ν_{OH} d'espèces hydrogénocarbonates



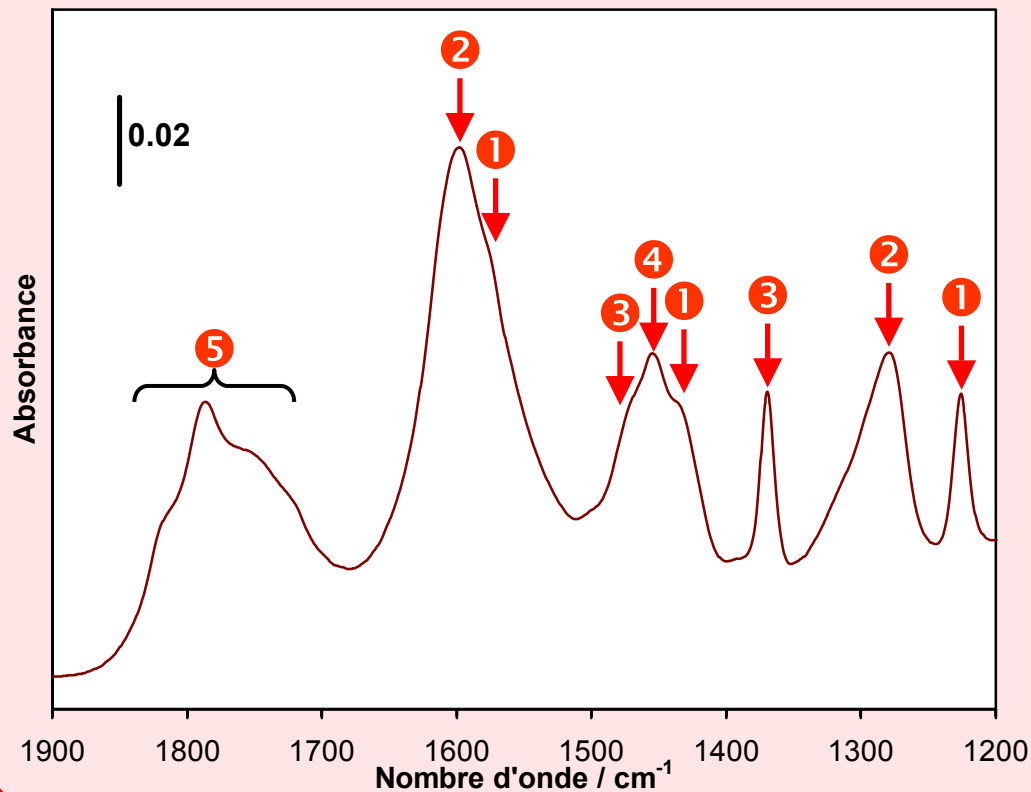
- 2349 cm^{-1} → CO_2 adsorbé linéairement sur Sn^{4+}



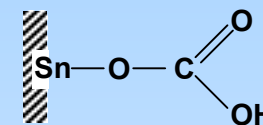
Etude des interactions avec des gaz polluants

• Adsorption de CO_2 à 25°C

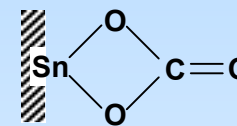
Bibliographie (Busca G. and Lorenzelli V., Mater. Chem., 7 (1982) 89-126.)
+ Etude de la stabilité des espèces avec la température



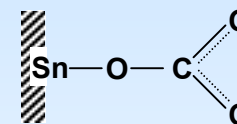
1 Hydrogénocarbonates



2 Carbonates bidentés

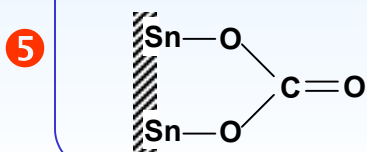


3 Carbonates monodentés

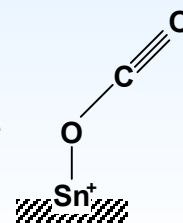


4 Carbonates polydentés ?

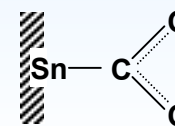
Carbonates pontés



CO_2 adsorbé
non linéairement
sur Sn^{4+}



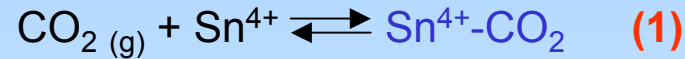
Carboxylates



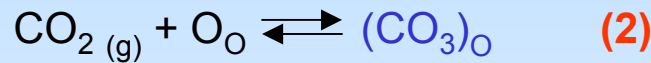
Etude des interactions avec des gaz polluants

- Adsorption de CO_2 à 25°C : Réactions de surface envisagées

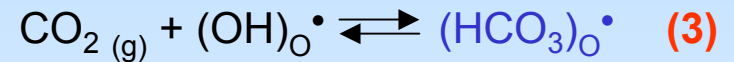
- Adsorption de CO_2 sur des sites Sn^{4+}



- Formation des carbonates



- Formation des hydrogénocarbonates



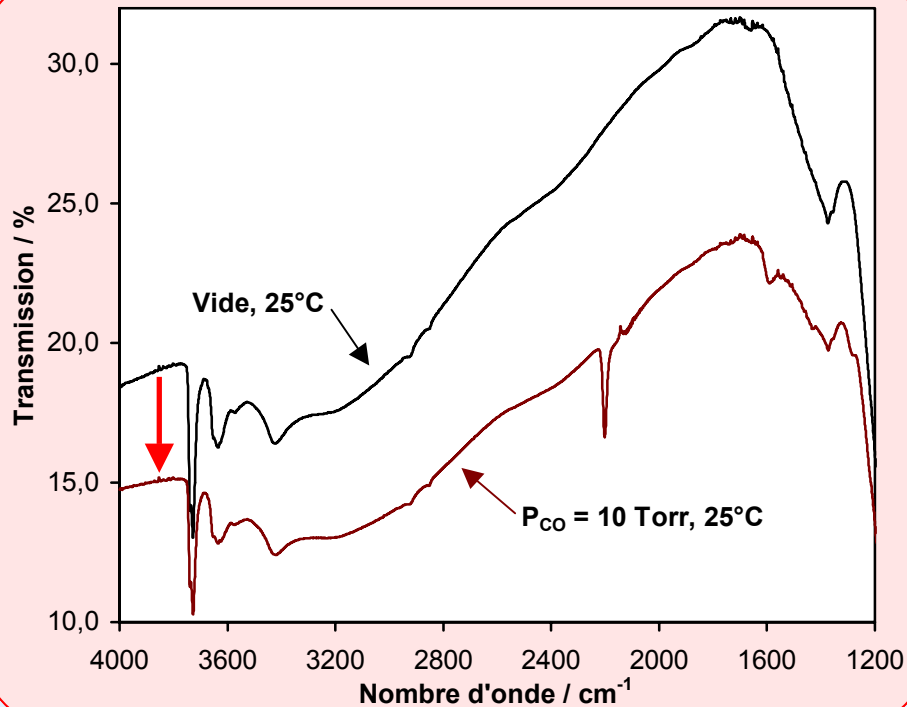
Equilibres ne font pas intervenir d'électrons libres



Aucune réponse des capteurs à base de SnO_2 en présence de CO_2

Etude des interactions avec des gaz polluants

- Adsorption de CO à 25°C : Variations de transmission



Perte de transmission

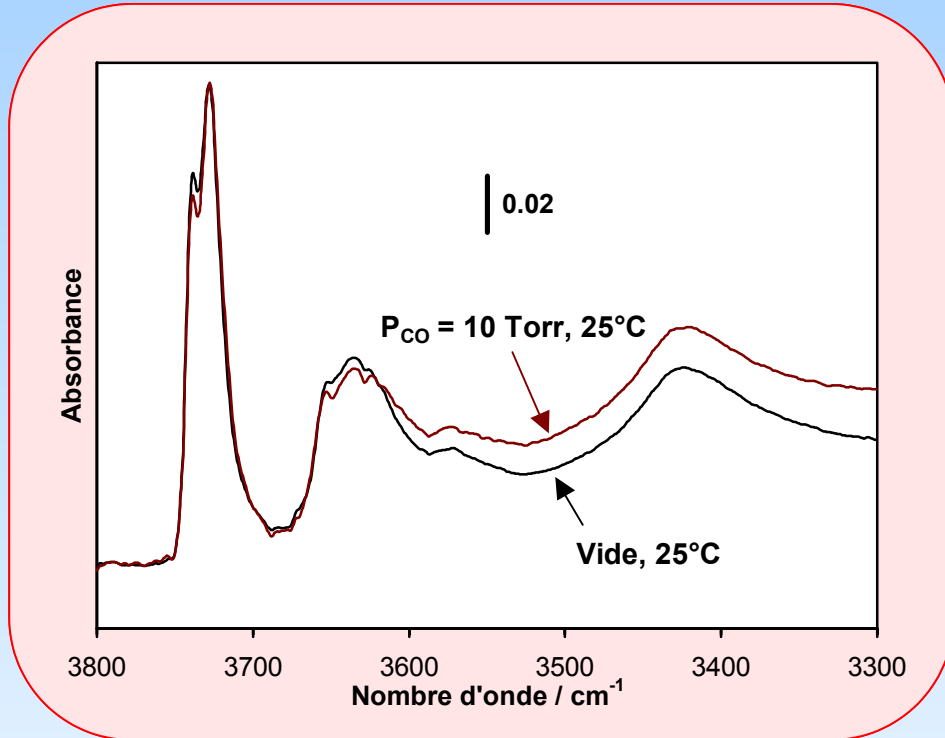


→ Libération d'électrons
libres dans SnO₂
e'

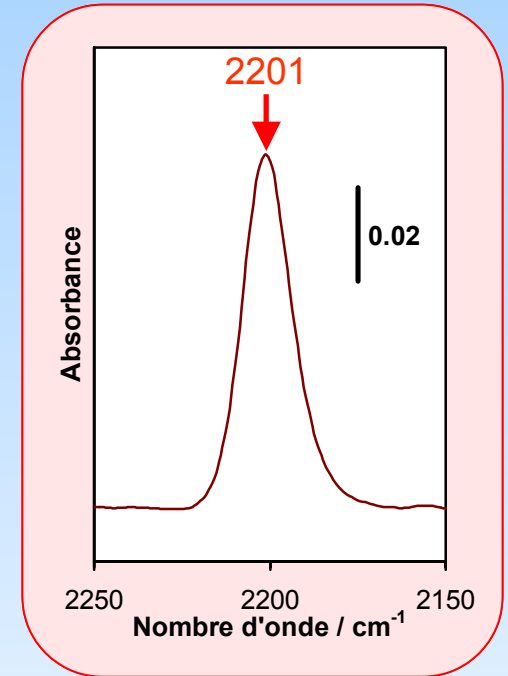
→ Formation
de lacunes d'oxygène
V_O

Etude des interactions avec des gaz polluants

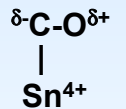
- Adsorption de CO à 25°C : Nature des espèces adsorbées



OH très peu perturbés par CO

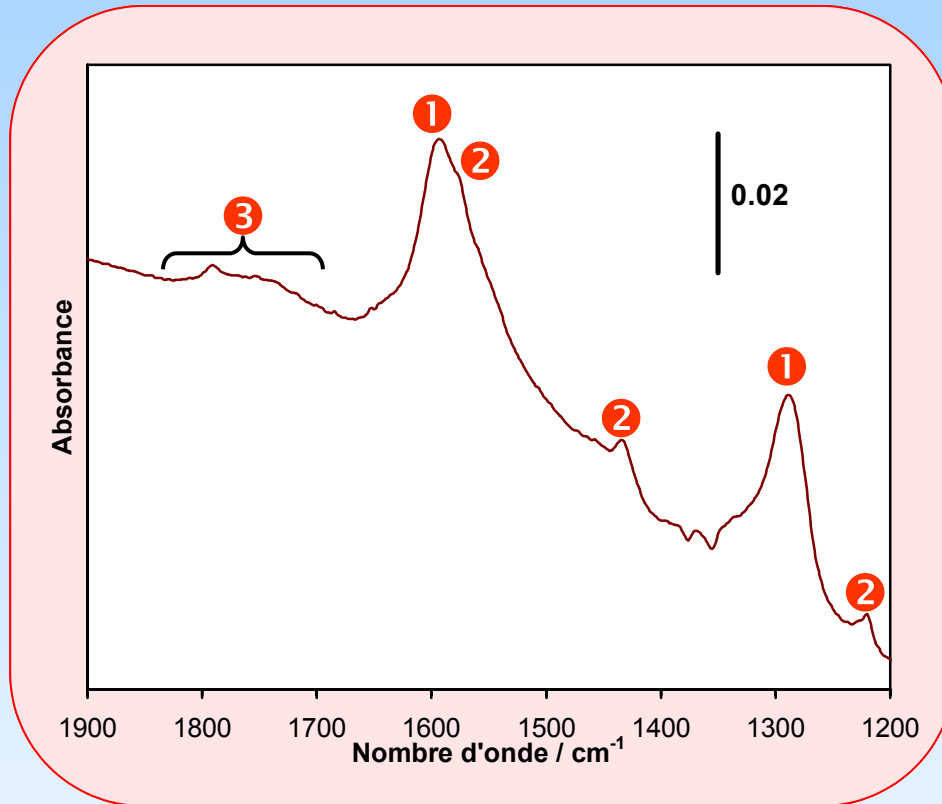


CO adsorbé sur
des sites acides
de Lewis Sn^{4+}



Etude des interactions avec des gaz polluants

• Adsorption de CO à 25°C : Nature des espèces adsorbées



① Carbonates bidentés

② Hydrogénocarbonates

③ { Carbonates pontés
et/ou
CO₂ adsorbé non
linéairement sur Sn⁴⁺
et/ou
Carboxylates

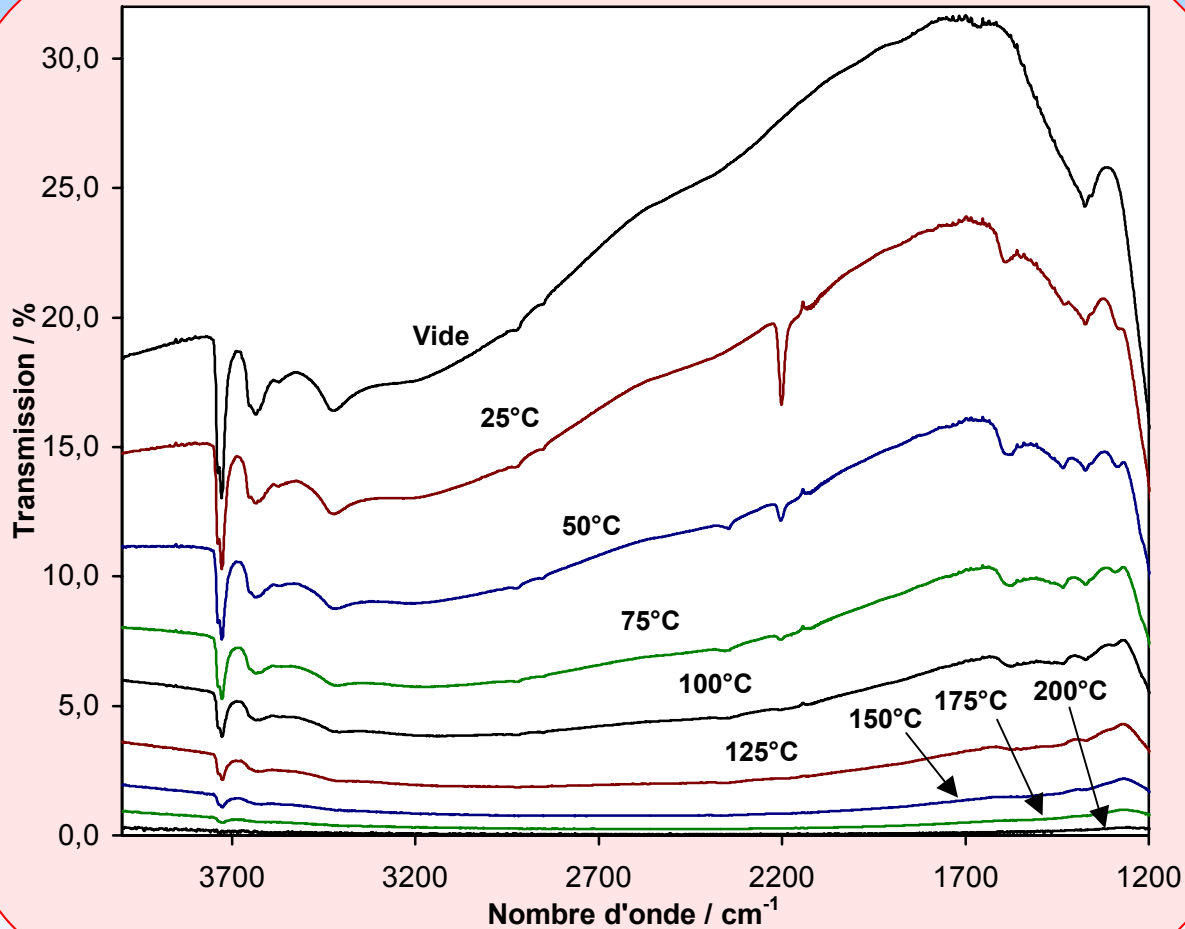
➔ CO réagit avec des oxygènes de surface pour former des carbonates

Réduction partielle de la surface de SnO₂ par CO

Formation de V_O de surface entraînant la perte de transmission

Etude des interactions avec des gaz polluants

- Traitement en température sous CO : Variations de transmission



Température ↑



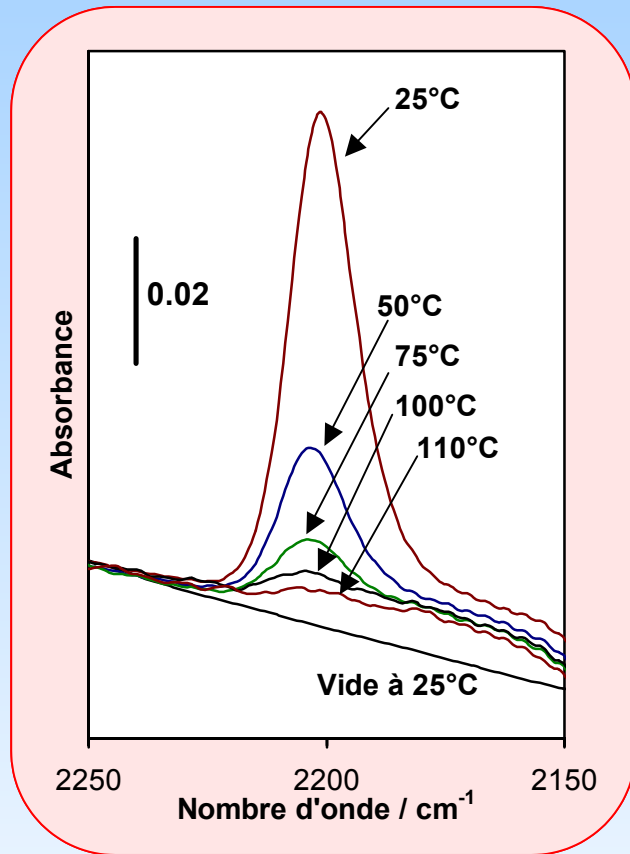
Transmission ↓



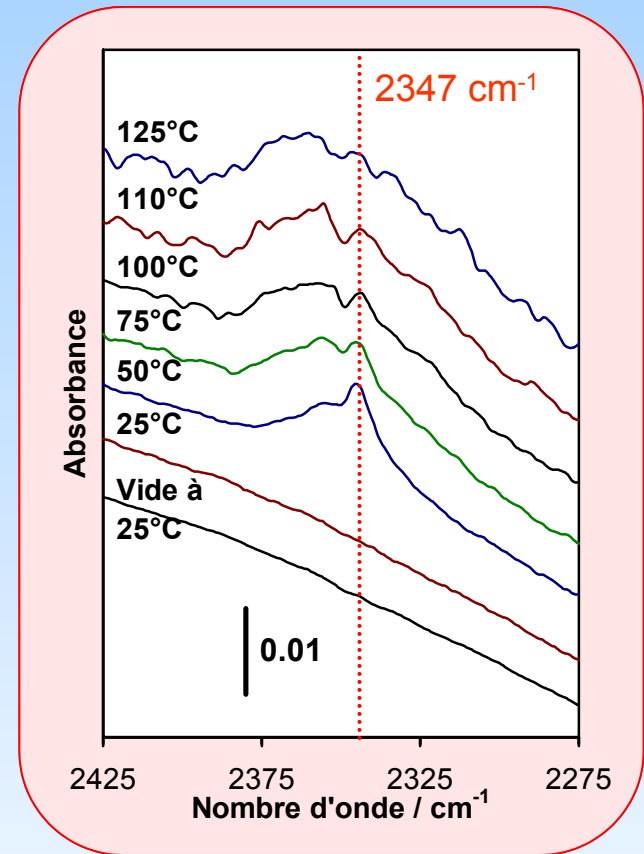
- Nombre de e' et V_O ↑
- Réduction de la surface de SnO₂ ↑

Etude des interactions avec des gaz polluants

- Traitement en température sous CO : Evolution des espèces de surface



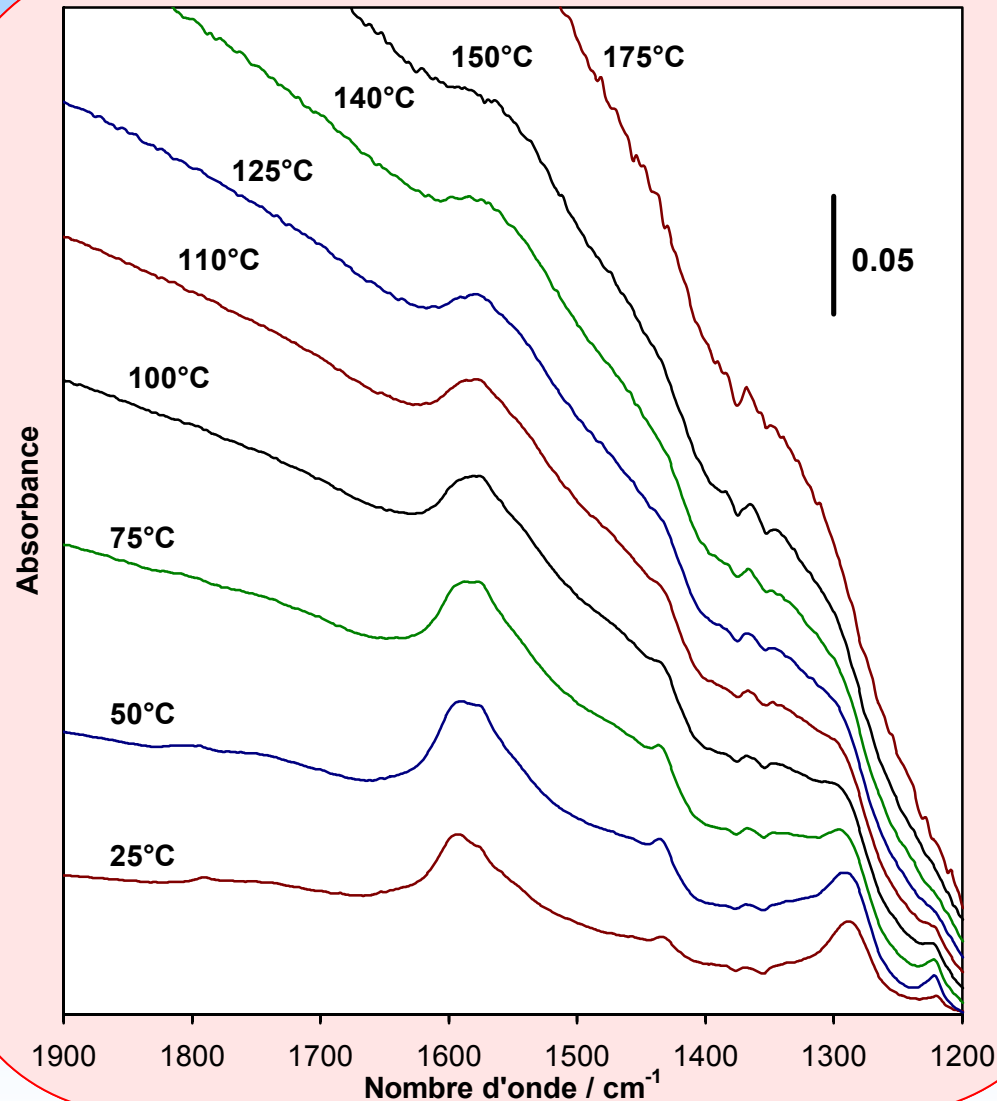
Espèces $\text{Sn}^{4+}\text{-CO}$
détectées jusque 110°C



- 2350 cm^{-1} : CO_2 gaz → A partir de 50°C
- 2347 cm^{-1} : $\text{Sn}^{4+}\text{-CO}_2$ → De 50°C à 100°C

Etude des interactions avec des gaz polluants

- Traitement en température sous CO : Evolution des espèces de surface



- Température ↑



Intensité des bandes ↓



Décomposition des espèces carbonates et hydrogencarbonates en CO₂(g)

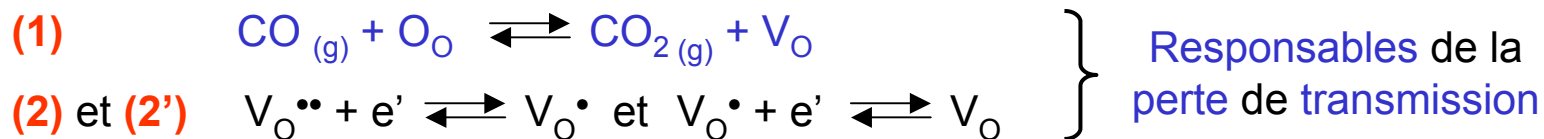
- A 150-175°C

Elimination totale des espèces carbonates et hydrogencarbonates

Etude des interactions avec des gaz polluants

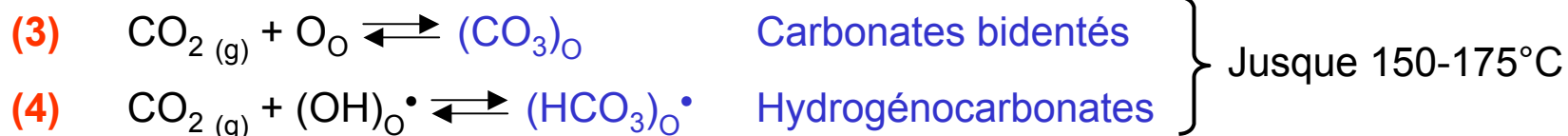
• Interactions avec CO : Réactions de surface envisagées

Réduction de la surface de SnO₂

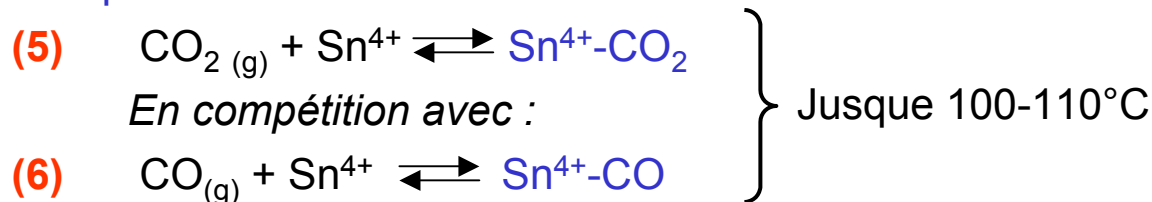


Adsorption de CO_{2(g)}

- Adsorption sur des sites anioniques de surface : Formation d'espèces carbonates



- Adsorption sur des sites Sn⁴⁺



Température ↑ → Décomposition des espèces (CO₃)_o et (HCO₃)_o[•]
Equilibres (3) et (4) déplacés vers la gauche (Formation de CO_{2(g)})

Perte importante de transmission

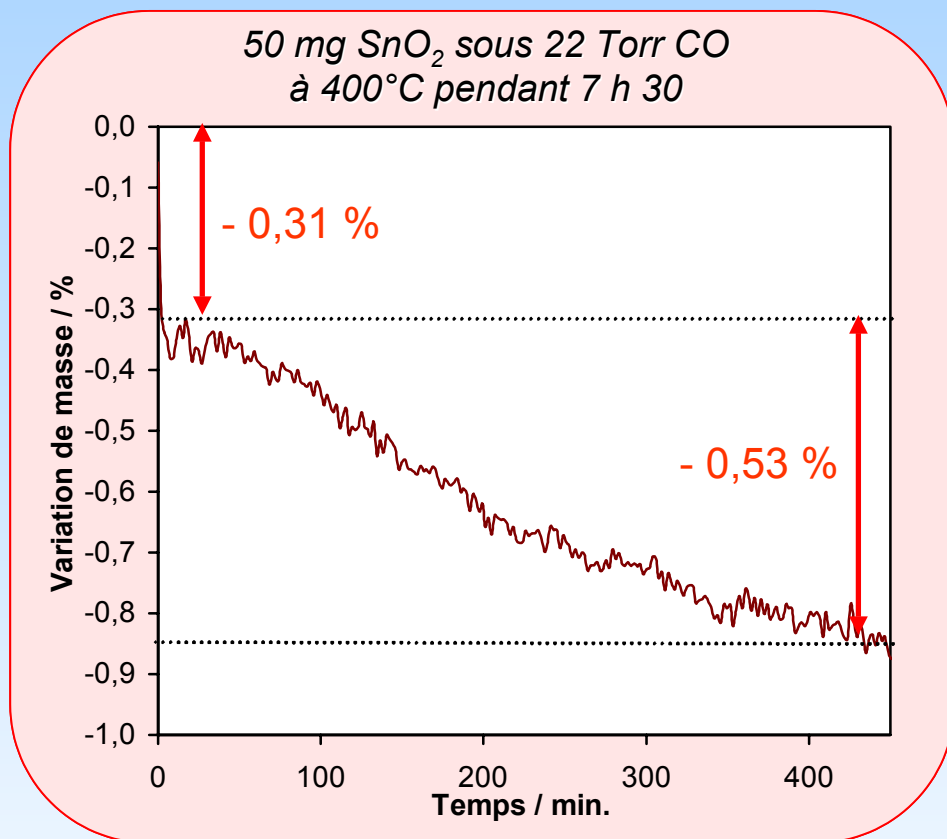


Grande sensibilité des capteurs à base de SnO₂ vis-à-vis de CO

Etude des interactions avec des gaz polluants

- Interactions avec CO : Analyse Thermo-Gravimétrique à 400°C

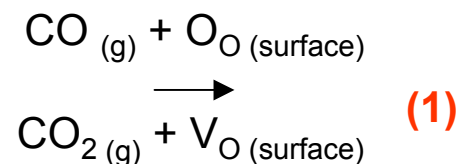
A 400°C, aucune espèce adsorbée sur SnO₂



Taux de réduction de la surface de SnO₂
après 2 minutes sous CO à 400°C :
12,3 %

Perte de masse rapide

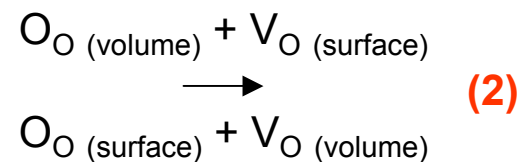
Réaction de tous les
atomes d'oxygène réductibles
de surface



Perte de masse lente

Réduction des atomes d'oxygène
du volume

- Diffusion des oxygènes du volume
vers la surface



• Réaction (1)

Étude des interactions avec des gaz polluants

CO₂, CO

- *Identification des espèces de surface*
- *Réactions de surface engendrées*
- *Relation avec les capteurs à base de SnO₂*

Etude de l'activité catalytique de SnO₂ en Réduction Catalytique Sélective de NO par C₃H₆ en excès de O₂

 *En présence ou non de vapeur d'eau*

Etude in situ de la réaction par spectroscopie IRTF

 *Nature des espèces adsorbées*

Les oxydes d'azote (NO_x) : Généralités



- **NO** : Monoxyde d'azote
- **NO₂** : Dioxyde d'azote
- **N₂O** : Protoxyde d'azote

Effets sur la santé

- Maladies respiratoires



Effets sur l'environnement

- Pluies acides 
- N₂O participe à l'effet de serre 

Des polluants d'origine naturelle...

- Dégradation matière organique 

- Éclairs d'orage 

- Éruptions volcaniques 

...Mais aussi anthropique

- Sources fixes 

Ex : Foyers de combustion thermique

- Sources mobiles 

≈ **70% des émissions totales des NO_x !!**

Les oxydes d'azote (NO_x) : Elimination

Problèmes

Réduire NO_x en milieu très oxydant !

Cas des *gaz d'échappement* des véhicules *Diesel*

Réduire NO_x essentiellement en N_2 plutôt que N_2O

Solution

Réduction Catalytique Sélective (RCS)

Sélective = *réducteur réagit préférentiellement avec NO malgré l'excès d'oxygène*

Une solution possible

Réducteur : **Hydrocarbure** (propène)

Catalyseur : **Dioxyde d'étain**

Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

• Principales réactions considérées

- Réduction de NO en N_2 : $9 \text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9/2 \text{N}_2 + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- Réduction de NO en N_2O : $18 \text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9 \text{N}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- Oxydation de NO en NO_2 : $2 \text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$
- Oxydation totale de C_3H_6 : $\text{C}_3\text{H}_6 + 9/2 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

• Produits des réactions analysés et expression des résultats

Taux de conversion (%)

$$\text{NO}_x \text{ en } \text{N}_2 : \quad T(\text{NO}_x\text{-N}_2) = \frac{2 [\text{N}_2]}{[\text{NO}_x]_0}$$

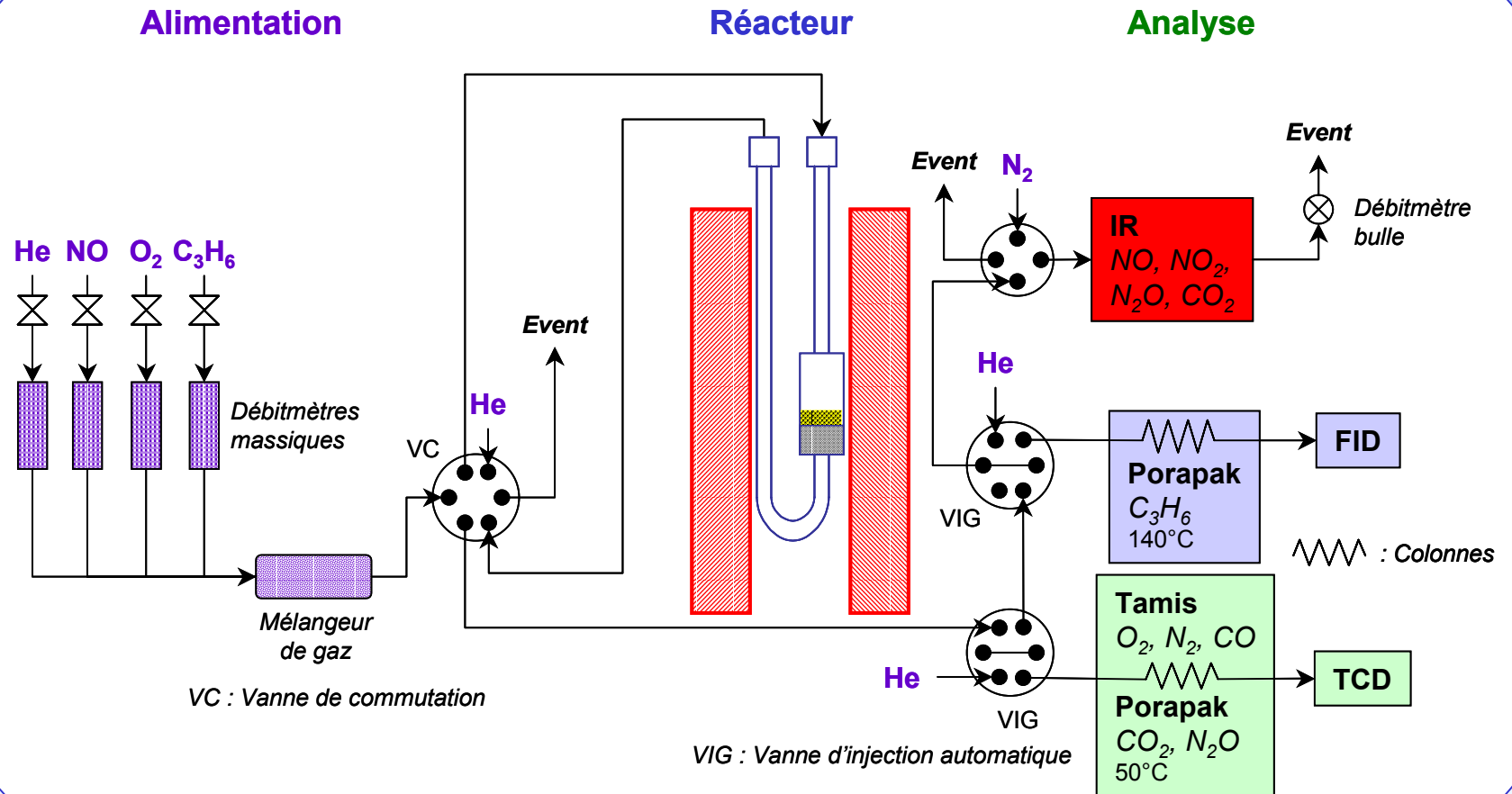
$$\text{NO}_x \text{ en } \text{N}_2\text{O} : \quad T(\text{NO}_x\text{-N}_2\text{O}) = \frac{2 [\text{N}_2\text{O}]}{[\text{NO}_x]_0}$$

$$\text{NO}_x \text{ en } \text{NO}_2 : \quad T(\text{NO}_x\text{-NO}_2) = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_x]_0}$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 \text{ en } \text{CO}_2 : \quad T(\text{C}_3\text{H}_6\text{-CO}_2) = \frac{3 [\text{CO}_2]}{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}$$

Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

Dispositif expérimental des tests catalytiques



Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

• Conditions des tests catalytiques

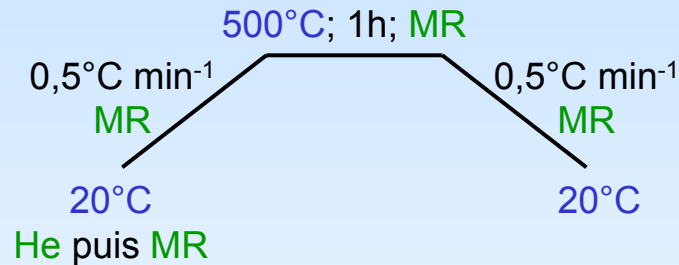
200 mg de solide (SnO_2 calciné à 600°C , $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

• Composition du mélange gazeux

2000 ppm C_3H_6
2000 ppm NO
5 % O_2

Dilué dans He; débit total = 10 L h^{-1}

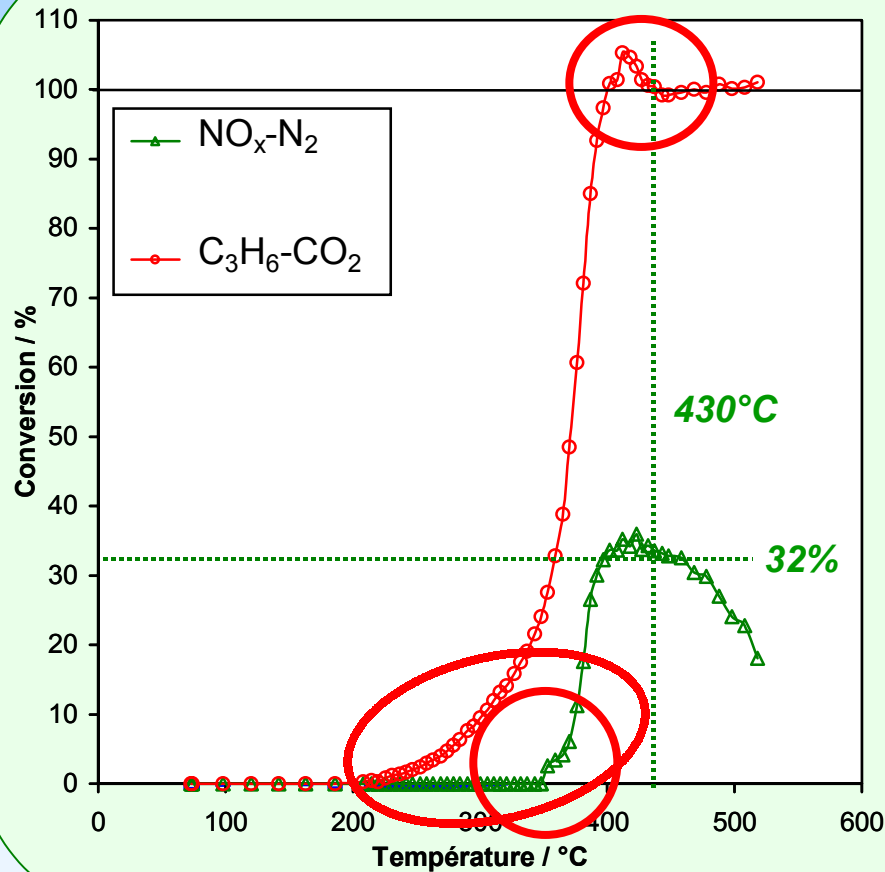
• Programme de température (cycle)



MR = Mélange réactionnel

Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

- Montée en température



Conversion NO_x en N_2
à partir de 350°C

↓
 SnO_2 actif

Très peu de N_2O et de NO_2 formés

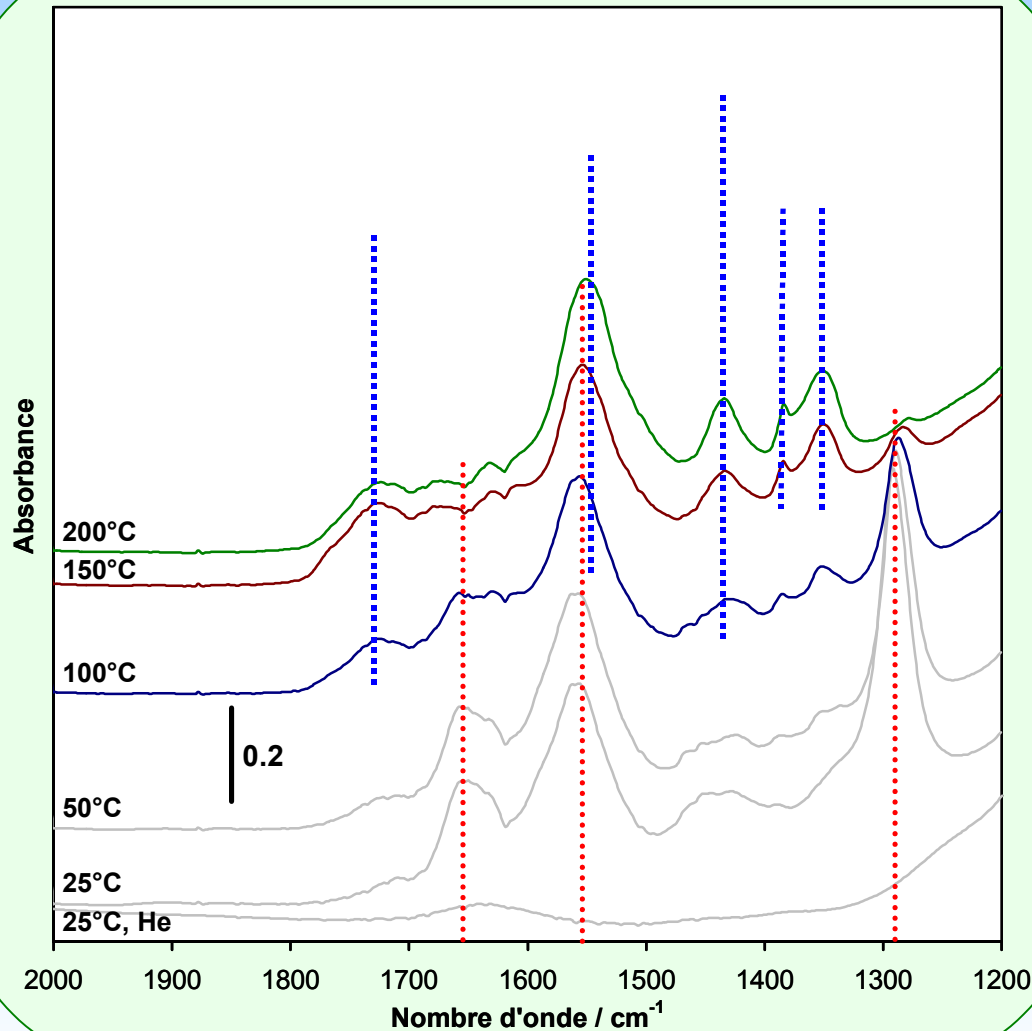
↓
 SnO_2 très sélectif en N_2

Maximum d'activité
de 32 % à 430°C

↓
Compétition entre
l'oxydation de C_3H_6 par O_2
et la RCS de NO

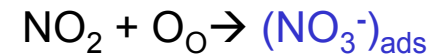
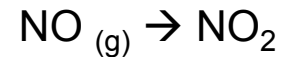
Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

• Etude par Spectroscopie IRTF in situ



$25^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$

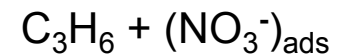
Espèces nitrates adsorbées



$100^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$

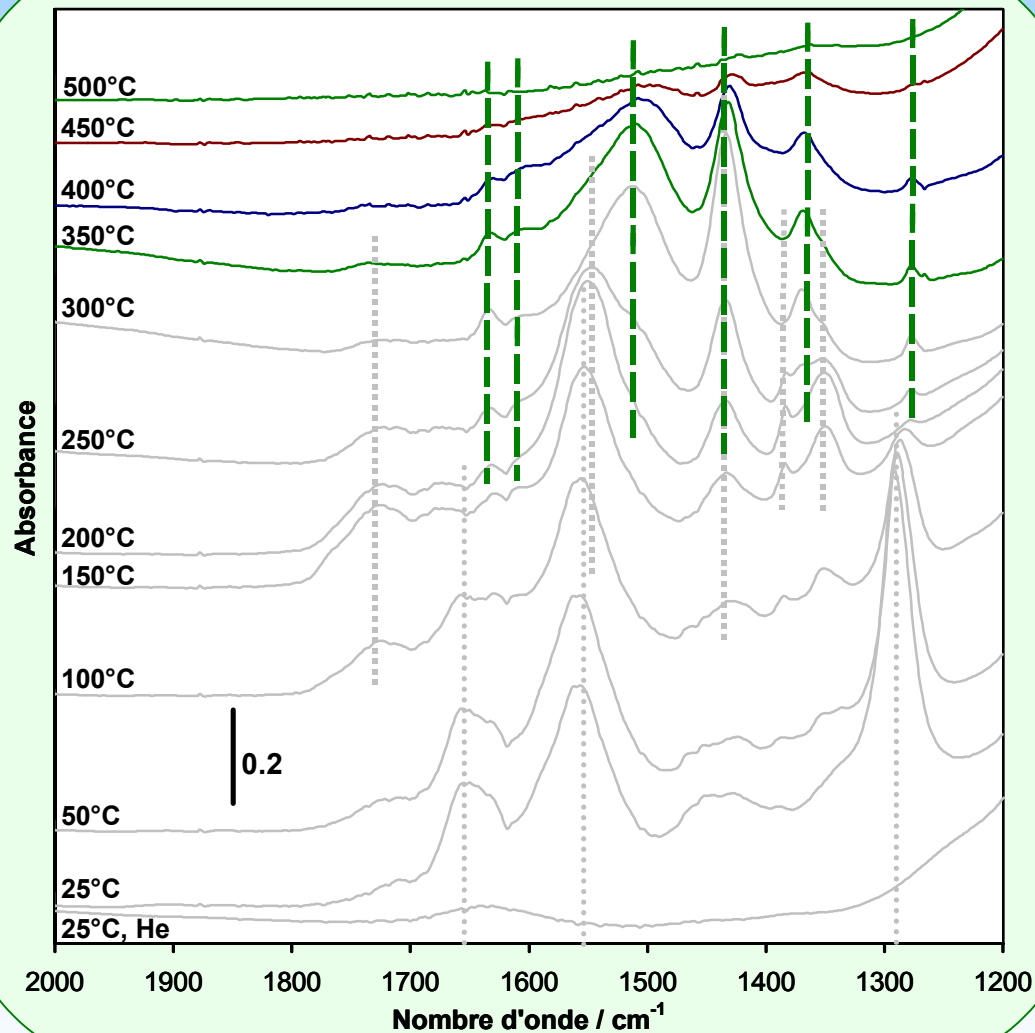
Espèces nitrates ↓

Différentes
espèces carbonées
oxygénées adsorbées
 $(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)_{\text{ads}}$



Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

- Etude par Spectroscopie IRTF in situ



$200^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$

Espèces carbonées oxygénées adsorbées, $(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)_{\text{ads}}$ ↓



« Coke »

$T > 350^\circ\text{C}$

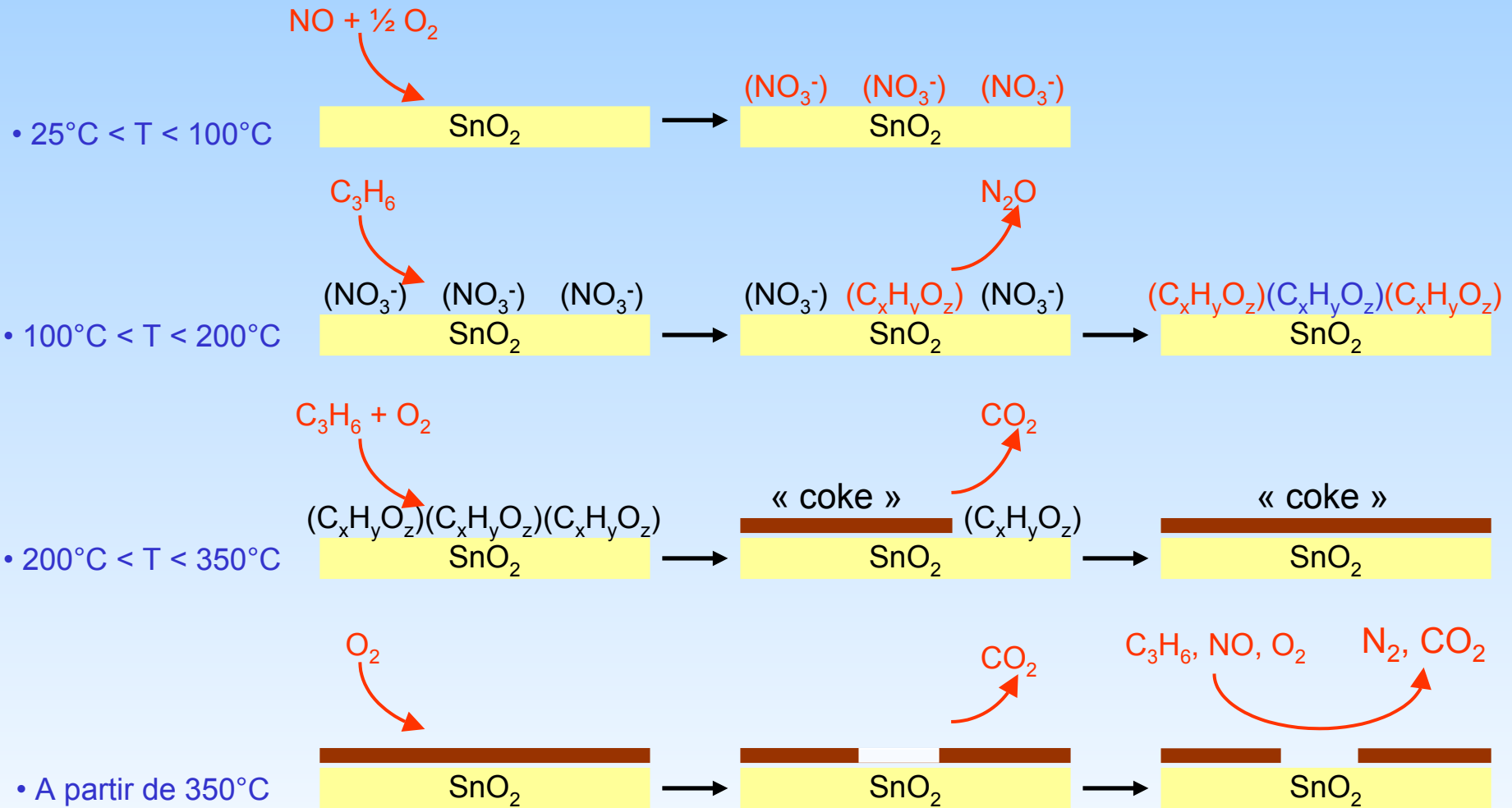
« Coke » ↓

Oxydation du « coke » en CO_2

Pic de formation
de $\text{CO}_2 > 100\%$

Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

• Interprétation des résultats

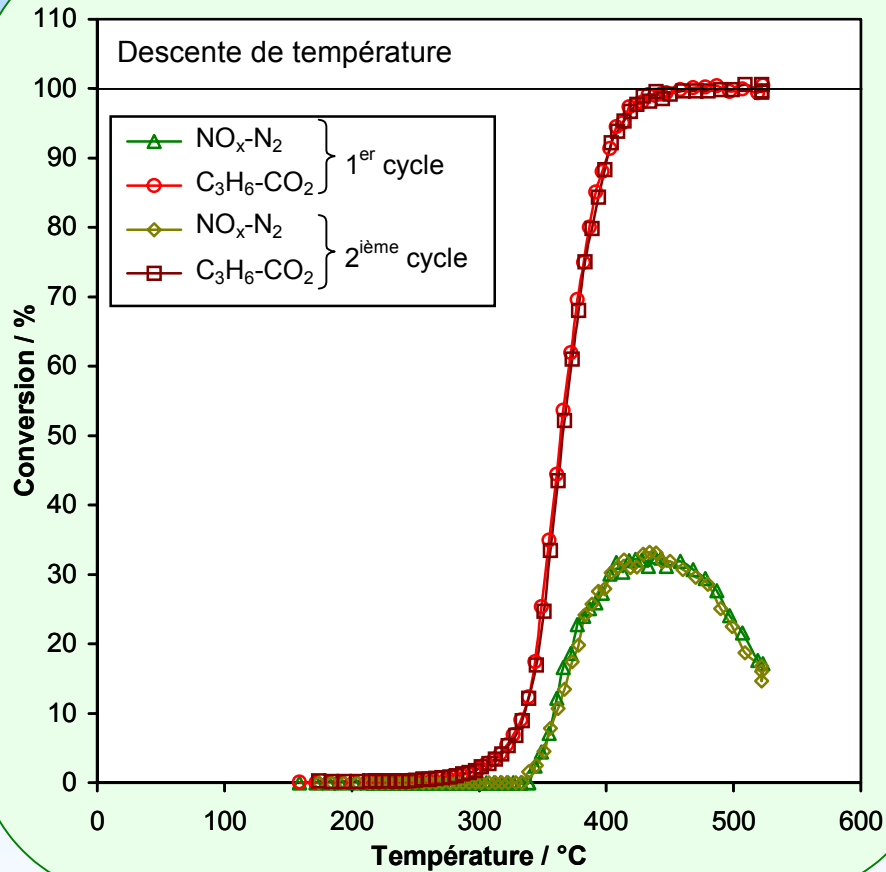


« Coke » = Poison dans la RCS et non intermédiaire

Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

• Le solide est-il stable ?

Comparaison des descentes de deux cycles consécutifs

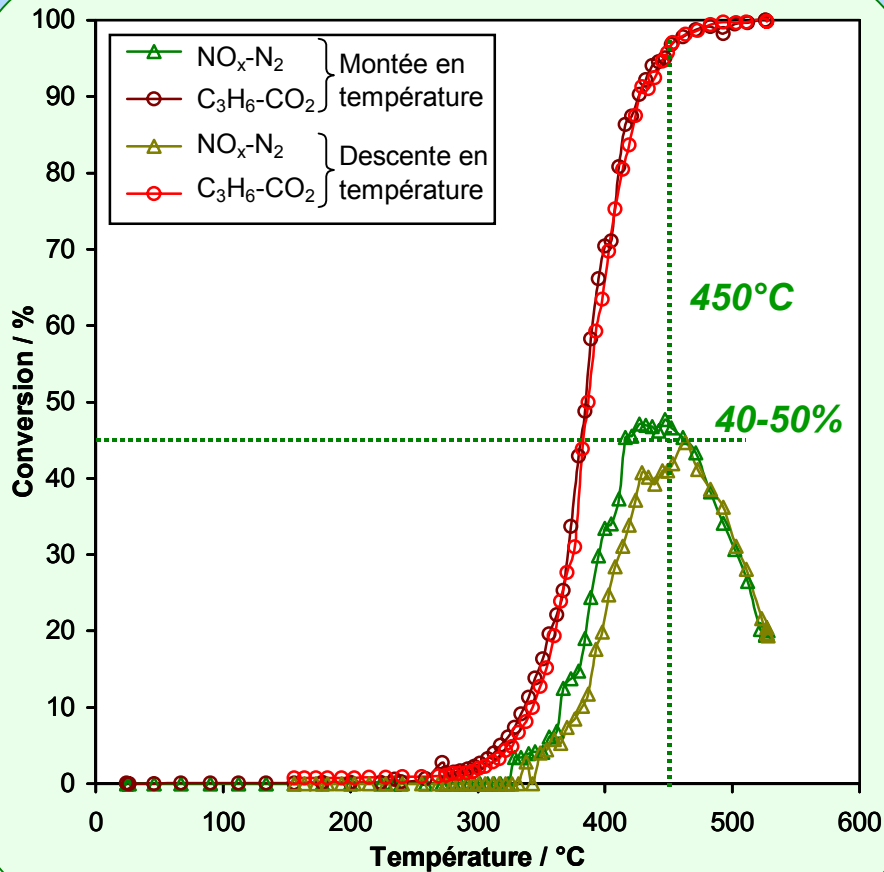


Descente 1^{er} cycle
=
Descente 2^{ème} cycle

➔ Solide stable

Etude de l'activité catalytique de SnO_2 en RCS des NO_x par C_3H_6

- Test catalytique en présence de 10 % H_2O



Effet plutôt bénéfique de l'eau :
Maximum d'activité de 40-50 % à 450°C,
contre 32 % à 430°C en absence H_2O

Pas de pic de formation de CO_2

H₂O inhibe la formation
du coke

➔ Sites actifs dans la RCS
accessibles



• Conclusion

- SnO_2 actif à des températures $> 400^\circ\text{C}$ en présence ou absence eau
- Sélectivité en N_2 intéressante

- Empoisonnement de la surface par du « coke »



Poison pour la RCS de NO_x en N_2

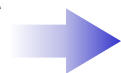
- Présence de vapeur d'eau inhibe la formation de coke



Légère amélioration de l'activité catalytique

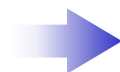
Synthèse SnO₂ de surface spécifique élevée

Solide calciné à 600°C
sous O₂



S_{BET} = 101 m² g⁻¹
Plusieurs OH stables
Formation de lacunes V_O[•]
Pas de V_O en surface

Solide calciné traité
sous vide à 500°C



Présence de lacunes
en surface et en volume

Interactions avec CO₂

Nombreuses espèces adsorbées

- Sn⁴⁺-CO₂ (linéaire ou non)
- Hydrogénocarbonates
- Carbonates monodentés,
bidentés, pontés, polydentés
- Carboxylates

Absence de participation
d'électrons aux réactions de surface



SnO₂ non sensible à CO₂

Interactions avec CO

Réduction partielle de la surface de SnO₂

- Formation de carbonates
 - Formation de CO₂
- Libération d'électrons
 - Formation de V_O

Perte de transmission



Grande sensibilité de SnO₂ vis-à-vis de CO

Activité de SnO₂ dans la RCS des NO_x par le propène en excès d'oxygène

- Sélectif en N₂ mais actif à haute température (> 400°C)
- Cokage de la surface de SnO₂
 - ↳ Poison pour la RCS de NO_x en N₂
- H₂O : effet légèrement promoteur sur la conversion de NO_x en N₂
 - ↳ Effet inhibiteur sur la formation de coke