



HAL
open science

Développement de catalyseurs métalliques et conducteurs ioniques pour la conversion catalytique du méthane

Maxime Delporte

► **To cite this version:**

Maxime Delporte. Développement de catalyseurs métalliques et conducteurs ioniques pour la conversion catalytique du méthane. Génie chimique. Université de Poitiers, 2022. Français. NNT : 2022POIT2260 . tel-03699382

HAL Id: tel-03699382

<https://theses.hal.science/tel-03699382>

Submitted on 20 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :
Chimie Ecologie Géosciences Agrosociétés « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique.

Présentée par :

Maxime DELPORTE

Maître ès Sciences

Développement de catalyseurs métalliques et conducteurs ioniques pour la conversion catalytique du méthane

Directeurs de Thèse :

Xavier COURTOIS, Helena KAPER

Co-encadrant : Fabien CAN

Soutenance prévue le 10 mars 2022
devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

Anne GIROIR-FENDLER, Professeure des Universités, IRCELYON, Lyon
Nathalie TANCHOUX, Directrice de Recherche CNRS, ICGM, Montpellier

Examineurs :

Pascal GRANGER, Professeur des Universités, UCCS, Lille
Xavier COURTOIS, Maître de conférences, HDR, IC2MP, Poitiers
Helena KAPER, Chargée de Recherche CNRS, LSFC, Cavaillon
Fabien CAN, Maître de conférences, HDR, IC2MP, Poitiers

Résumé

Ces travaux de thèse ont pour objectif le développement de catalyseurs pour le traitement des traces de méthane issues des véhicules fonctionnant au gaz naturel. Plus précisément, l'étude est basée sur l'association de deux catalyseurs ayant chacun un rôle dans la réaction visée. Le premier lit catalytique est dédié à la production d'oxygène actif dans le but de favoriser l'activation du méthane qui a lieu sur le second lit catalytique, afin d'initier la réaction d'oxydation de CH₄ selon un mécanisme Mars van Krevelen. La première partie de ces travaux a concerné l'optimisation de la synthèse sol-gel de pérovskites de type CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (notée CTF_x avec x = 0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40, pourcentage de substitution du titane par le fer) notamment en fonction de l'agent polymérisant utilisé : l'éthylène glycol (EG), le glycérol (Gly) ou le 1,6-hexanediol (HD). Les plus grandes surfaces spécifiques (jusqu'à 49 m²/g) ont été obtenues avec le 1,6-hexanediol (CTF40-HD) grâce à sa longue chaîne carbonée permettant de maintenir un volume poreux important, et avec le glycérol (CTF40-Gly) grâce à ses propriétés chélatantes dues à ses trois groupements hydroxyles, entraînant la formation de petits pores. Les lacunes en oxygène induites par la substitution du titane par le fer confèrent une mobilité de l'oxygène aux CTF_x, et permettent de promouvoir l'activation de l'oxygène. Ceci a été relié à la génération d'espèces de fer Fe³⁺ sous coordonnées (4CN et 5CN) détectées par spectroscopie Mössbauer, en particulier pour les échantillons riches en fer. Les performances catalytiques et les propriétés en échange isotopique de l'oxygène ont permis de sélectionner la pérovskite CTF30-Gly pour composer la première partie du double-lit.

La deuxième partie de ce manuscrit a été consacrée à la sélection du second lit catalytique. Deux supports YSZ (zircone stabilisée par yttrium) fournies par TOSOH (15 m²/g) et SGRP (65 m²/g) ont été étudiés. Les expériences d'échange isotopique ont montré une activation de l'oxygène à plus basse température avec SGRP qu'avec TOSOH, en lien avec le plus grand nombre de sites actifs en surface pour la dissociation de l'oxygène. Du rhodium ou du palladium (1% massique) a ensuite été imprégné sur les supports. Les tests catalytiques en oxydation totale du méthane ont montré une désactivation du catalyseur Rh/SGRP, associée à une instabilité du support YSZ due à sa faible température de calcination (600°C). Au contraire, Rh/TOSOH reste très stable au cours des tests catalytiques, mais moins actif que Pd/TOSOH qui a donc été sélectionné pour composer la seconde partie du double-lit catalytique. L'ajout de palladium sur YSZ permet des vitesses maximales d'échanges de l'oxygène plus importantes que sur les supports YSZ seuls *via* la promotion des étapes d'adsorption/désorption. L'activité catalytique des matériaux à base de palladium est améliorée après un palier à 600°C sous CH₄+O₂, grâce à la formation de la phase active Pd⁰/PdO_x. L'étude des doubles-lits a fait l'objet de la dernière partie de ce travail. Une synergie est observée en oxydation du méthane avec le mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH (50/50). Les multiples points de contact des joints de grains entre les catalyseurs favoriseraient l'utilisation sur Pd/TOSOH de l'oxygène actif généré par CTF30-Gly. Cette hypothèse est appuyée par l'absence de cette synergie lorsque les catalyseurs sont dans une configuration autre, ou par exemple lorsque le catalyseur Pd/TOSOH est remplacé par un catalyseur Pd/γ-Al₂O₃ à faible mobilité de l'oxygène. L'ajout de CO₂ et de H₂O dans le mélange réactionnel entraîne cependant une inhibition forte de l'activité générale du système CTF30-Gly+Pd/TOSOH, attribuée à la forte réactivité de l'oxygène actif pouvant réagir avec le mélange gazeux, des carbonates et/ou des hydroxyles de surface.

Mots-clés : Pérovskites/ Synthèse Pechini / mobilité d'oxygène / catalyse hétérogène / Zircone yttrée stabilisée / catalyseurs au Palladium / oxygène actif

Abstract

The aim of this thesis is to develop catalysts for the abatement of residual methane the exhaust pipe of vehicles powered by natural gas engines. More precisely, this study was based on the concept of the association of two catalysts. Each of the two catalysts is devoted to specific task. The first one is dedicated to the production of active oxygen species to favour the methane activation which takes place on the second catalytic bed, to initiate the oxidation reaction through a Mars van Krevelen mechanism. The first part of this work is focused on the sol-gel synthesis optimisation of $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites (denoted CTFx with $x = 0; 10; 20; 30; 40$, iron substitution percentage for titanium). Three chelating agents were investigated: ethylene glycol (EG), glycerol (Gly) and 1.6-hexanediol (HD). High specific surface area (SSA) were obtained (until $49 \text{ m}^2/\text{g}$) using 1.6-hexanediol (CTF40-HD) or (about $37 \text{ m}^2/\text{g}$) glycerol (CTF40-Gly). 1.6-hexanediol as polymerizing agent induced bigger pore volume related to its longer carbon chain compared to ethylene glycol, while using glycerol induced smaller pore size related to its chelating properties by its three hydroxyls groups. Oxygen vacancies induced by iron substitution for titanium confers oxygen mobility to CTFx perovskites, with better exchange performances observed with the perovskites synthesized with glycerol and high iron loading. For selected CTFx-Gly samples, temperature programmed isotopic exchange (TPIE) experiments have shown an improvement in the oxygen activation with the increase in iron loading. This has been linked to their high SSA and the generation of undercoordinated Fe^{3+} (4CN and 5CN) detected by Mössbauer spectroscopy, favourable for oxygen mobility. Catalytic tests and TPIE experiments led to the selection of the CTF30-Gly perovskite for further investigation in the dual-bed system.

The second part of this manuscript is focused on the selection of the second catalyst for the dual-bed concept. Two YSZ (yttria stabilized zirconia) supports with different SSA, TOSOH ($15 \text{ m}^2/\text{g}$) and SGRP ($65 \text{ m}^2/\text{g}$), were studied. TPIE experiments showed an oxygen activation at lower temperature over SGRP than TOSOH, which is enhanced by precious metal addition (Rh or Pd) at the surface of the support. However, Rh/SGRP catalyst showed a deactivation during methane combustion, associated with a poor stability of the SGRP support due to its low calcination temperature. Rh/TOSOH showed good stability in catalytic oxidation but it was less active than Pd/TOSOH which was then selected to be implemented as the second part of the dual-bed. Adding palladium over YSZ enhanced the oxygen adsorption/desorption steps, which resulted in faster exchange rates than over the supports without palladium. Additionally, palladium based catalyst showed better activity in methane oxidation after 30 min at 600°C under CH_4+O_2 , due to the generation of an active Pd^0/PdO_x phase.

Catalytic tests on CTF30-Gly+Pd/TOSOH associations were the subject of the last part of this work. A synergetic effect has been observed between CTF30-Gly and Pd/TOSOH in mechanical mixture (50/50). Multiple contacts between catalysts' grains favour the use of active oxygen from CTF30-Gly to promote the CH_4 oxidation on Pd/TOSOH. This hypothesis is supported by the quasi-absence of this synergy when the catalysts are implemented in a different configuration, or when Pd/TOSOH is replaced by Pd/ γ - Al_2O_3 which exhibits low oxygen mobility. Adding CO_2 and/or H_2O induced a strong deactivation in the methane conversion, attributed to the high reactivity of the active oxygen, which could react with the gaseous mixture or with surface carbonates and/or hydroxyl species.

Keywords: Perovskites/ Pechini synthesis / oxygen mobility / heterogeneous catalysis / Yttria-stabilized zirconia / Palladium based catalyst / active oxygen

Remerciements

Cette thèse a été effectuée en première partie au sein du centre de recherche Saint-Gobain Research Provence (SGRP) de Cavaillon, dont je remercie Mr. Robert GERMAR son directeur, et plus précisément dans le Laboratoire de Synthèse et de Fonctionnalisation des Céramiques (LSFC), dont je remercie également Mme. Caroline TARDIVAT la directrice de l'unité, de m'avoir accueilli pendant près d'un an et demi. Je tiens également à remercier Mr. Yannick POUILLOUX, directeur de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), ainsi que Mme. Catherine ESPECEL et Mr. Tekko NAPPORN responsables de l'équipe E3 SamCat (du site actif au matériau catalytique), au sein de laquelle j'ai passé la deuxième moitié de ma thèse.

Ces travaux de thèse ont été rendus possibles par le financement de l'Agence Nationale de la Recherche, me permettant d'exercer mes recherches pleinement lors de ces trois années de travail. Je tiens également à remercier l'école doctorale Théodor Monod pour son implication dans cette formation intense et enrichissante qu'est le doctorat.

Je remercie très sincèrement Mme Anne GIROIR-FENDLER, Professeure des Universités de l'université de Lyon et Mme Nathalie TANCHOUX, Directrice de Recherche au sein de l'institut de chimie de Montpellier, d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse. Je remercie également Pascal GRANGER, Professeur des Universités de l'université de Lille d'avoir fait partie de mon jury en tant qu'examineur de ce travail.

Evidemment, je remercie énormément mes deux encadrants/chefs/patrons Xavier COURTOIS, Maître de Conférence HDR, et Fabien CAN, Maître de Conférence HDR, pour leur pédagogie, leur savoir et leur accompagnement tout au long de ces trois années de thèse, et de ces 5 mois de stage de master. Les heures de réunions et de discussions avec vous (surtout Xavier) et de corrections (surtout Xavier) ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail, et à la rigueur acquise lors de ces quatre dernières années. Merci beaucoup.

Je remercie bien évidemment ma cheffe préférée, Helena KAPER, Chargée de Recherche CNRS, qui m'a fait découvrir le monde fabuleux des pérovskites, de la vie en laboratoire industriel et de la gastronomie allemande (et ses breuvages). Son soutien sans faille, social et scientifique, m'ont permis de traverser toutes les épreuves rencontrées pendant ce doctorat.

Je tiens à remercier Nicolas BION, Chargée de Recherche CNRS, qui a fortement contribué aux travaux présentés dans cette thèse. Ses conseils et son aide précieuse ont permis à ce projet d'aboutir. Je ne remercie en revanche pas les pompes à recirculation, parties trop tôt.

Je remercie également Manon GREGOIRE, qui a travaillé durant 6 mois sur ce sujet de thèse dans le cadre de son stage de master. Son dynamisme, sa soif de connaissance et sa rigueur ont permis d'obtenir des résultats déterminants pour ce projet. Les ballons de baudruches n'auront pas eu raison de son envie de persévérer dans le domaine de la recherche scientifique.

I also want to thank Luca NODARI, from the University of Padova in Italia, for his work on the Mössbauer Spectroscopy analysis, which contributes a lot to the story of this manuscript. And then, I want to thank Simone MASCOTTO and his team who allowed me to come in his laboratory for two weeks in the University of Hamburg in Germany, to learn the making of beautiful perovskites.

Naturellement, je remercie tous les services d'analyses chimiques et physiques de Saint-Gobain et de l'IC2MP pour avoir effectués mes centaines (milliers) d'analyses, toutes plus farfelues les unes que les autres. Mention spéciale au service technique et aux verriers de l'IC2MP qui m'ont peut-être trop souvent vu débarquer.

Bien évidemment je tiens à remercier tous les doctorants, post-doctorants, chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs, stagiaires qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce projet, et à la personne que je suis devenu aujourd'hui. Mesdames LPR, Céline, Claudia et Gwendoline vous avez été d'une gentillesse, et de parfaites conseillères durant ces années de recherches et d'études, je vous en serais éternellement reconnaissant.

Bien sûr, tous mes copains de Cavaillon, avec qui j'ai passé peut-être trop de temps au Loch Ness, au Comptoir Belge et au Beer'o'clock : Hassan (mon charmouta) et Laura (la meilleure chimiste), Mangesh et Sidhanth (mes gandhu), Alexey (mon mudak), Baptiste (mon parigo), Andréa (mon italiano), Karine (lockdown brazilian friend), Quentin (le papa d'Harvard), Stéphane (Eric Clapton), Julie (l'alternante du labo), Julien (Le Kaamelott guy), Daniel (Bière-man) *et al* (pardon d'en avoir oublié certains).

Et enfin les loulous de Poitiers, mes petits chéris Alexandre et Rémy avec qui j'ai passé 8 ans de ma vie et avec qui j'ai appris à travailler, à me remettre en question et à persévérer dans mes projets et mes études. Toujours là pour travailler, pour rigoler, pour boire un verre (enfin, surtout moi) et surtout pour s'entraider. Également mon Teddy, avec qui je n'ai cessé de rire depuis le jour où l'on s'est rencontré, et de qui j'ai appris tant de choses (notamment que la menthe pastille c'est hyper bon). Merci les copains. Ma petite Charlotte qui va maintenant se retrouver seule, personne pour modifier son fond d'écran ou pour lui proposer un chocolat qu'elle ne boira pas, ou des chapitres à corriger. Le dernier arrivé Victor, qui saura trouver quelqu'un d'autre avec qui boire des canons au PLB (parce que tout seul ça fait alcolo quand même). Et enfin mes copains Lilian et Charly, qui m'ont entraîné dans un style de musique exceptionnel à base de double-pédale à 300 bpm, au grand désespoir de ma dulcinée.

Je tiens à ne pas remercier le Covid-19, qui a confiné la planète pendant plusieurs mois me contraignant à écrire mon chapitre bibliographique, et provoqué la fermeture inopinée de la friterie belge du Thor.

Je remercie surtout mes amis/amies/chaberts qui ont toujours été là pour m'écouter, pour venir passer quelques jours me voir, pour me changer les idées, et qui ont largement contribué à me remonter le moral quand c'était nécessaire.

Enfin, je voudrais remercier ma famille, Papa, Maman, Romain, Sarah, petit bébé qui arrive, et Léa pour leur soutien sans faille et leur amour tout au long de ces années d'études longues et difficiles. Je ne vous le dis pas assez souvent probablement par pudeur, mais je vous aime.

Pour terminer, un mot pour celle qui a traversé toutes ces épreuves avec moi, sans qui je n'aurais pas fait le dixième de ce périple. Merci ma chérie d'avoir toujours été là à mes côtés, même si la distance a rendu l'aventure difficile. Nous avons réussi ensemble, et nous continuerons ensemble. Je t'aime.

Sommaire

Sommaire	11
Introduction générale.....	17
Chapitre I : Etat de l'art.....	21
I-1) Contexte général.....	23
I-2) Projet SmartCat	29
I-3) L'oxydation catalytique du méthane	30
I-3-1) Généralités	30
I-3-2) Métaux nobles supportés sur oxydes pour l'oxydation totale du CH ₄	34
I-3-2-a) Catalyseurs à base de métaux nobles platine, rhodium ou palladium	34
I-3-2-b) Effet des supports sur les catalyseurs à base de palladium	36
I-3-2-c) Phase active pour l'oxydation totale du CH ₄	38
I-4) Les oxydes pérovskites et zircons yttrés stabilisés	40
I-4-1) Les matériaux pérovskites	41
I-4-1-a) Structure des pérovskites.....	41
I-4-1-b) Synthèses des pérovskites	43
I-4-1-c) Propriété de conduction ionique des pérovskites	47
I-4-1-d) Études antérieures sur les CaTi _{1-x} Fe _x O _{3-δ}	49
I-4-2) La Zirconne Yttrée Stabilisée (YSZ).....	51
I-4-2-a) Structure et conductivité ionique des YSZ.....	51
I-4-2-b) Propriétés catalytiques du catalyseur YSZ à base de palladium pour l'oxydation totale du méthane	54
I-5) Association de catalyseurs/effet de synergie.....	55
I-5-1) Effet de synergie en échange de l'oxygène	55
I-5-2) Effet de synergie en oxydation totale du méthane	57
I-6) Conclusion et objectif des travaux	59
I-7) Références.....	61
Chapitre II : Matériaux catalytiques et techniques de caractérisations	69
II-1) Matériaux étudiés.....	71
II-1-1) Synthèse des pérovskites CaTi _{1-x} Fe _x O _{3-δ} avec éthylène glycol, glycérol ou 1,6-hexanediol par méthode Pechini modifiée	71
II-1-2) Matériaux de type zirconne yttrée stabilisée (YSZ).....	72
II-1-2-a) Supports YSZ.....	72
II-1-2-b) Imprégnation de métaux nobles (Pd ou Rh) par excès de solvant	72
II-1-3) Catalyseurs de référence.....	73
II-2) Techniques de caractérisations	73

II-2-1) Analyses élémentaires	73
II-2-1-a) Fluorescence-X	73
II-2-1-b) Spectroscopie à Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES)	74
II-2-2) Analyses de surfaces et morphologies.....	74
II-2-2-a) Analyse Thermogravimétrique – Spectrométrie de Masse (ATG-MS) des carbonates de surface	74
II-2-2-b) Analyse Infra-Rouge à Transformée de Fourier – Transmission ou Réflectance Totale Atténuée (IRTF-RTA) des carbonates de surface	75
II-2-2-c) Physisorption d’azote	75
II-2-2-d) Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission (MET/MEB)	76
II-2-2-e) Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)	76
II-2-2-f) Chimisorption d’hydrogène.....	77
II-2-3) Caractérisation structurale	78
II-2-4) Analyses de l’environnement du fer, de la réductibilité et de la mobilité de l’oxygène	79
II-2-4-a) Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷ Fe	79
II-2-4-b) Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP).....	80
II-2-5) Échange isotopique de l’oxygène 18 (¹⁸ O/ ¹⁶ O).....	80
II-3) Tests catalytiques sous flux continu	84
II-3-1) Dispositif expérimental LSFC – Cavillon	84
II-3-2) Dispositif expérimental IC2MP – Poitiers	84
Chapitre III : Les systèmes CaTi _{1-x} Fe _x O _{3-δ}	89
III-1) Étude préliminaire – Définition des paramètres de la synthèse Pechini modifiée	91
III-1-1) Influence du rapport molaire Polyol/Acide/Cation sur la synthèse des CaTi _{1-x} Fe _x O _{3-δ} (0<x<0,4)	92
III-1-2) Détermination de la température de calcination du gel.....	94
III-1-3) Analyse des carbonates de surface	96
III-1-3-a) Détermination des carbonates de surface par ATG-MS	96
III-1-3-b) Traitement par lavage acide - Analyse infra-rouge, ICP et impact en catalyse. 99	
III-2) Propriétés physico-chimique et catalytiques des CTFx-polyol	101
III-2-1) Analyse élémentaire	102
III-2-2) Diffraction des rayons X et Affinement Rietveld	103
III-2-2-a) Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	103
III-2-2-b) Affinement structural et impact de la substitution du titane par le fer	104
III-2-2-c) Influence du polyol et du taux de fer sur les tailles de cristallites et les paramètres de maille.....	107

III-2-3) Propriétés texturales et surface spécifique	108
III-2-4) Distribution des espèces de fer dans les CTFx-Gly – Spectroscopie Mössbauer ...	112
III-2-5) Échange isotopique de ¹⁸ O	116
III-2-5-a) Échange Isotopique en Isotherme (EII) des CTF10-polyol – influence du polyol	117
III-2-5-b) Échange isotopique en isotherme (EII) et température programmée (EITP) des CTFx-Gly – influence du taux de fer substitué.....	120
III-2-6) Propriétés redox des CTFx-polyol en H ₂ -RTP.....	123
III-2-6-a) Méthode de calcul et contribution de la réduction du titane.....	124
III-2-6-b) Influence du polyol sur la réductibilité des CTF10	126
III-2-6-c) Influence du taux fer sur la réductibilité des CTFx-Gly	128
III-3) Tests préliminaires d’oxydation du méthane sur les CTFx-polyol.....	132
III-3-1) Tests préliminaires : effet du prétraitement réducteur, stabilité sous mélange réactionnel et répétabilité des synthèses	133
III-3-2) Influence du polyol sur les propriétés catalytiques des CTF10	135
III-3-3) Influence du taux de fer sur l’activité catalytique des CTFx-Gly	137
III-4) Conclusions (et sélection de l’échantillon pour les tests en double-lit catalytique)	140
III-5) Références	143
Chapitre IV : Étude des catalyseurs conducteurs ioniques à base de métaux nobles (Pd/Rh)	147
IV-1) Étude des supports sans métaux nobles.....	149
IV-1-1) Propriétés de surface et structures cristallines	149
IV-1-2) Mesure de la mobilité de l’oxygène par échange isotopique	152
IV-2) Étude des catalyseurs 1% rhodium supportés sur YSZ8%.....	156
IV-2-1) Analyses élémentaires, mesures de dispersion par chimisorption d’hydrogène et microscopie électronique en transmission	156
IV-2-2) Influence du rhodium sur la mobilité de l’oxygène des YSZ8%.....	159
IV-3) Étude des catalyseurs 1% palladium supportés sur YSZ8%	163
IV-3-1) Analyses élémentaires, propriétés redox, mesures de dispersion par chimisorption d’hydrogène et microscopie électronique en transmission	163
IV-3-2) Influence du palladium sur la mobilité de l’oxygène.....	169
IV-3-3) Bilan général des propriétés d’échange isotopique des catalyseurs rhodium et palladium.....	173
IV-4) Comparaison des propriétés catalytiques des catalyseurs 1%Rh/YSZ8% et 1%Pd/YSZ8%	174
IV-4-1) Activités des catalyseurs à base de rhodium.....	174
IV-4-2) Activités des catalyseurs à base de palladium	175

IV-4-3) Calculs des énergies d'activation des catalyseurs.....	178
IV-4-4) Propriétés catalytiques des catalyseurs de référence Pd/ γ -Al ₂ O ₃ et Pd/CeZr	180
IV-5) Conclusion.....	182
IV-6) Références	184
Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation totale du méthane	187
V-1) Étude des simples-lits catalytiques en mélange réactionnel complexe.....	190
V-1-1) Propriétés catalytiques de la pérovskite CTF30-Gly.....	191
V-1-2) Propriétés catalytiques du catalyseur 1%Pd/YSZ8% TOSOH	193
V-1-2-a) Influence du mélange réactionnel sur les performances catalytiques du catalyseur Pd/TOSOH.....	194
V-1-2-b) Influence du mélange réactionnel sur les propriétés catalytiques en condition isotherme (350°C).....	196
V-1-3) Propriétés catalytiques des catalyseurs de référence.....	200
V-1-4) Conclusion.....	201
V-2) Étude des doubles-lits catalytiques.....	202
V-2-1) Influence de la configuration du double-lit CTF30-Gly + Pd/TOSOH	203
V-2-1-a) Influence de la configuration des doubles-lits sur les performances en échange de l'oxygène	203
V-2-1-b) Échange isotopique de l'oxygène : Comparaison des propriétés du mélange mécanique avec les simples-lits.....	204
V-2-1-c) Influence de la configuration des doubles-lits sur les performances catalytiques en oxydation totale du méthane.	206
V-2-1-d) Conclusion	211
V-2-2) Mélange mécanique CTF30-Gly + 1%Pd/YSZ8%TOSOH : Influence du mélange réactionnel.....	211
V-2-2-a) Influence du mélange réactionnel sur les performances catalytiques du mélange mécanique	211
V-2-2-b) Conclusion sur les propriétés du mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH	213
V-2-3) Propriétés catalytiques des systèmes CTF30-Gly+Pd/ γ -Al ₂ O ₃ et LaMnO ₃ +Pd/TOSOH en mélange mécanique	214
V-2-3-a) Mélange mécanique CTF30-Gly + Pd/ γ -Al ₂ O ₃	214
V-2-3-b) Mélange mécanique LaMnO ₃ + Pd/TOSOH	216
V-3) Conclusion.....	218
V-4) Références	220

Conclusion générale	223
Annexes	229
Chapitre III : Les systèmes $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ - Annexes	230
Chapitre IV : Étude des catalyseurs conducteurs ioniques à base de métaux nobles (Pd/Rh) – Annexes	242
Chapitre V : Activité catalytique simple-lit / double-lit en oxydation totale du méthane – Annexes	245

Introduction générale

Introduction Générale

On observe depuis la révolution industrielle du XIX^{ème} siècle une surproduction de gaz à effet de serre d'origine anthropique. Les problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique ne cessent d'augmenter depuis maintenant plusieurs décennies, et vont tendre à s'accroître si aucune solution n'est trouvée. Un rapport de l'OMM (organisation météorologique mondiale) de 2019 indique une augmentation depuis l'ère préindustrielle de la concentration en dioxyde de carbone et en méthane, principaux gaz à effet de serre, de respectivement 48% et 160%. Environ 30% des émissions de gaz à effet de serre proviennent du secteur du transport routier. Les problèmes de santé mondiale engendrés par la pollution des moteurs traditionnels, notamment Diesel, par le rejet de NO_x et de particules fines (PM₁₀ et PM_{2,5}), ont conduit à prévoir des limitations dans l'utilisation de ces véhicules. Les véhicules fonctionnant au gaz naturel (GNV) sont une réponse à cette problématique puisqu'ils permettent de limiter les rejets de polluants issus de la combustion d'hydrocarbures lourds comme le gazole. L'utilisation de méthane comme carburant automobile représente un atout pour l'environnement puisqu'elle permet de diminuer de 95% les rejets de particules fines et 50% ceux de NO_x par rapport au seuil de la norme Euro VI. Cependant, le caractère réfractaire de la molécule de méthane dû à sa conformation, rend le traitement des traces de méthane imbrûlé difficile. Les matériaux catalytiques nécessaires au traitement du méthane dans la ligne d'échappement se doivent donc d'être stables et actifs pour la dissociation de la liaison C-H du méthane et ce, à des températures les plus basses possible. Les catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur oxydes représentent aujourd'hui la norme pour le traitement des gaz d'échappement automobile. L'épuisement des ressources de métaux dit critique (platine, palladium, rhodium, etc...) mène à repenser les catalyseurs en limitant, ou en excluant l'utilisation d'éléments de la famille des platinoïdes. Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans cette optique de dépollution automobile appliquée au GNV. Ils ont été réalisés dans le cadre du projet SmartCat financé par l'ANR réunissant trois laboratoires : l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide) de Lille porteur du projet, l'IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers) de Poitiers ainsi que le LSFC (Laboratoire de Synthèse et de Fonctionnalisation des Céramiques) de Cavaillon. Le CRMT (Centre de Recherche en Machines Thermiques) de Lyon participe également au projet en qualité d'intervenant. Ce travail fait suite à une étude antérieure menée à l'IC2MP, montrant l'intérêt d'associer une pérovskite (LaMnO₃) à un catalyseur à base de métaux nobles (Pd/YSZ8%) pour activer la réaction d'oxydation catalytique du méthane. Le projet SmartCat est divisé en trois axes de recherches : 1 - Le développement de nouveaux concepts de préparation et de fonctionnalisation de catalyseur ; 2 - La caractérisation physicochimique des matériaux ; 3 - Les performances catalytiques des matériaux en oxydation du méthane. Deux thèses ont donc été effectuées sur ce projet SmartCat, l'une à l'UCCS, et l'autre que j'ai effectuée entre le LSFC et l'IC2MP. L'objectif de mes travaux est de synthétiser et d'étudier de nouveaux catalyseurs afin de les associer dans une configuration de double-lit catalytique, dans le but de favoriser la conversion du méthane à plus basse température.

Le premier chapitre de ce manuscrit concerne l'état de l'art. Ce chapitre est divisé en plusieurs parties dont la première présente le contexte général de l'étude et le projet SmartCat. Ce chapitre s'attèle à la description de la réaction d'oxydation du méthane dans sa globalité, et les matériaux

généralement mis en œuvre pour effectuer la réaction, ainsi que leurs limitations. La description des oxydes pérovskites et zircone yttrée stabilisée sélectionnés pour cette étude est ensuite présentée, en particulier les propriétés de mobilité de l'oxygène. La dernière partie concerne les résultats antérieurs obtenus avec l'association de deux catalyseurs pérovskite/PdYSZ.

Le second chapitre concerne la partie expérimentale. Elle répertorie les protocoles de synthèse des matériaux pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ et présente les autres supports YSZ, Al_2O_3 et Ce/Zr provenant de fournisseurs différents. Les techniques de caractérisations utilisées lors de ces travaux sont décrites. La dernière partie de ce chapitre expose les conditions de tests catalytiques utilisées au sein du LSFC et à l'IC2MP.

Le troisième chapitre regroupe les résultats de l'étude menée au LSFC sur les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, avec pour but de sélectionner la meilleure pérovskite en termes de stabilité, de mobilité de l'oxygène et de performances. Dans un premier temps, une étude préliminaire présente l'optimisation des paramètres de synthèses, tel que la variation du rapport molaire Polyol/Acide/Cation ou la température de calcination, dans le but de définir un protocole de synthèse simple et efficace. La deuxième partie regroupe l'étude et l'influence du polyol utilisé lors de la synthèse sol-gel, et du pourcentage de fer substitué au titane des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, sur la structure, la surface spécifique, les propriétés redox et les performances en échange isotopique de l'oxygène 18. La corrélation entre mobilité de l'oxygène et composition/environnement du fer des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ y est discutée. La dernière partie regroupe les tests catalytiques préliminaires en oxydation du méthane Ce travail a permis de sélectionner la pérovskite la plus intéressante pour constituer la première partie du double-lit catalytique.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit est consacré à la sélection de la seconde partie du double-lit catalytique parmi des catalyseurs YSZ. La première partie de ce chapitre concerne l'étude des matériaux YSZ8% provenant de chez Saint-Gobain (SGRP) ou de TOSOH. Les propriétés des catalyseurs contenant 1% massique de rhodium (Rh/SGRP ou Rh/TOSOH) ou 1% massique de palladium (Pd/SGRP ou Pd/TOSOH) ont ensuite été examinées. L'influence des supports et des métaux sur les propriétés d'échange de l'oxygène a également été étudiée. La phase la plus active des catalyseurs au palladium est notamment discutée à la fin de ce chapitre. Cette étude a permis de sélectionner parmi les matériaux étudiés, le catalyseur constituant la seconde partie du double-lit catalytique.

Le cinquième et dernier chapitre regroupe l'étude des activités des simples-lits sélectionnés et des doubles-lits catalytiques en oxydation totale du méthane, avec notamment l'influence de la présence de CO_2 et/ou de H_2O . L'influence de la disposition des deux catalyseurs (mélange mécanique/double-lit/double-lit inversé) sur les performances catalytiques et les performances en échange de l'oxygène a permis de proposer un mécanisme afin d'expliquer l'effet de synergie observé dans certaines conditions entre les deux catalyseurs.

La conclusion générale de ces travaux de thèse regroupe l'ensemble des résultats et des discussions, et se termine sur des perspectives pour la suite de ce travail.

Introduction Générale

Chapitre I : Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art.....	21
I-1) Contexte général.....	23
I-2) Projet SmartCat	29
I-3) L'oxydation catalytique du méthane	30
I-3-1) Généralités	30
I-3-2) Métaux nobles supportés sur oxydes pour l'oxydation totale du CH ₄	34
I-3-2-a) Catalyseurs à base de métaux nobles platine, rhodium ou palladium	34
I-3-2-b) Effet des supports sur les catalyseurs à base de palladium	36
I-3-2-c) Phase active pour l'oxydation totale du CH ₄	38
I-4) Les oxydes pérovskites et zircons yttriés stabilisés	40
I-4-1) Les matériaux pérovskites	41
I-4-1-a) Structure des pérovskites.....	41
I-4-1-b) Synthèses des pérovskites	43
I-4-1-c) Propriété de conduction ionique des pérovskites	47
I-4-1-d) Études antérieures sur les CaTi _{1-x} Fe _x O _{3-δ}	49
I-4-2) La Zircone Yttriée Stabilisée (YSZ).....	51
I-4-2-a) Structure et conductivité ionique des YSZ.....	51
I-4-2-b) Propriétés catalytiques du catalyseur YSZ à base de palladium pour l'oxydation totale du méthane	54
I-5) Association de catalyseurs/effet de synergie.....	55
I-5-1) Effet de synergie en échange de l'oxygène	55
I-5-2) Effet de synergie en oxydation totale du méthane.....	57
I-6) Conclusion et objectif des travaux	59
I-7) Références.....	61

I-1) Contexte général

Depuis le début du XX^e siècle, l'industrialisation s'est accélérée et fait partie intégrante de notre civilisation. Elle a contribué à augmenter notre confort de vie à travers nos habitations, nos modes de déplacements et notre consommation d'énergie. Cependant, depuis maintenant plus de 40 ans, les problèmes environnementaux ne font qu'augmenter : réchauffement climatique, pollution de l'air, de l'eau, des sols, surconsommation alimentaire...

La population mondiale s'élève aujourd'hui à 7,7 milliards d'individus d'après l'ONU, et plusieurs scénarios envisagent une augmentation de la population de 2 à 3 milliards d'individus dans les prochaines décennies. L'utilisation d'énergies fossiles pour les citoyens du monde devra donc être adaptée en conséquence, mais elle devrait tendre à augmenter dans les prochaines décennies engendrant plus de rejets de gaz à effet de serre.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) affirme qu'au cours des 130 dernières années, la température moyenne de la planète a augmenté de 0,85°C, et augmente de 0,18°C/décennie depuis 25 ans à cause de l'utilisation des énergies fossiles. La montée des eaux, la fonte du permafrost, les méga-incendies, la disparition des espèces, sont une partie des impacts directs du réchauffement climatique. Le dernier rapport du GIEC de 2021 [1] inquiète quant au futur de notre planète : 2,8°C à 4,6°C d'augmentation de la température globale d'ici à 2100 si aucun changement n'est effectué aujourd'hui, et 3°C si les accords de Paris de 2015 sont respectés.

La Figure I-1 représente l'augmentation importante de la température moyenne à la surface de la planète depuis 1850, dépassant 1,0°C en moyenne en 2020.

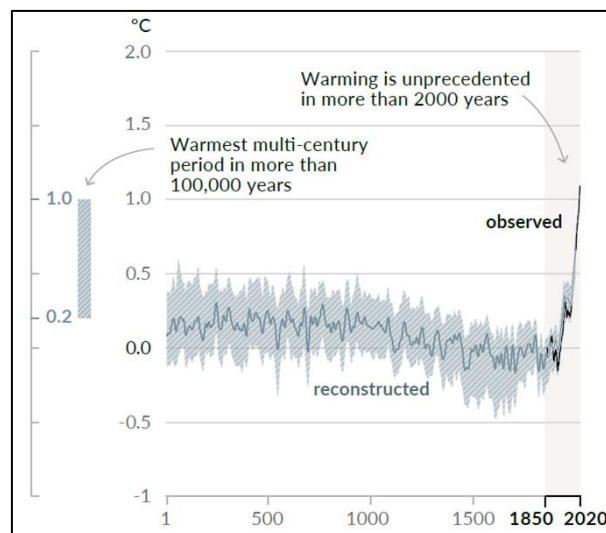


Figure I-1: Évolution de la température globale mesurée à la surface de la Terre au cours du temps [1].

Outre la lutte contre le réchauffement climatique, vient également le problème de l'approvisionnement en éléments « stratégiques » tels que les métaux précieux pour l'élaboration de système de traitements de l'air car ils se trouvent en quantité limitée sur notre planète. Andrew

et al. [2] ont dressé un code couleur sur le tableau périodique des éléments (Figure I-2), regroupant les éléments dont les réserves connues s'épuiseront dans les prochaines décennies.

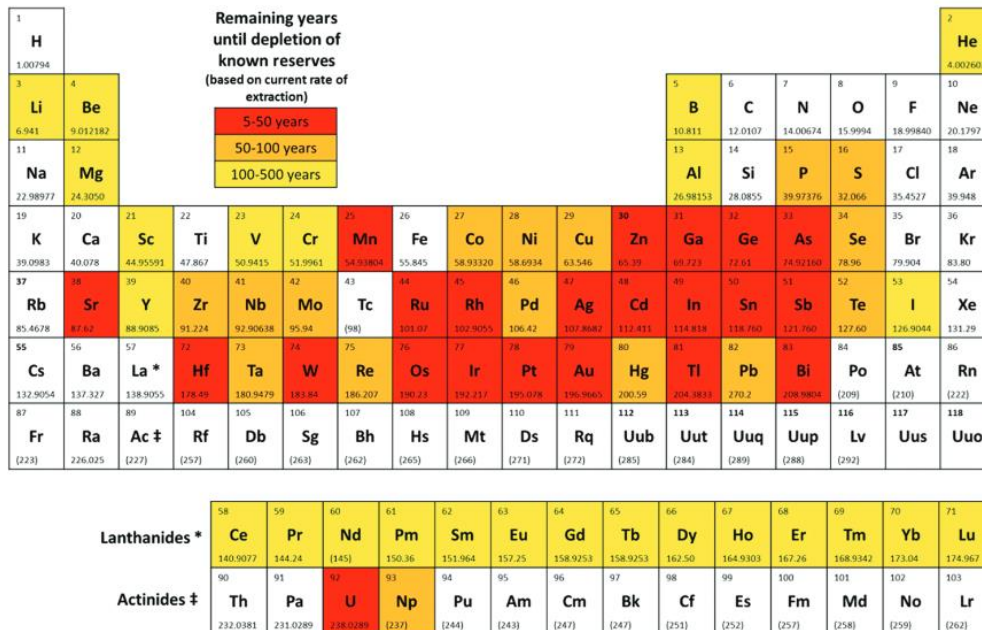


Figure I-2: Tableau périodique des éléments représentant les années restantes jusqu'à l'épuisement des réserves connues pour chaque élément [2].

D'ici 5 à 50 ans (rouge), la plupart des réserves connues de métaux nobles (Pt, Rh, Ru..., qui sont largement utilisés entre autres par l'industrie automobile), seront épuisées. Le recyclage de ces éléments est une des réponses à ce problème. Aujourd'hui, les métaux nobles utilisés dans les lignes d'échappement automobile proviennent majoritairement du recyclage, et de nombreuses études pluridisciplinaires sont en cours pour qu'à l'avenir ces éléments proviennent de déchets industriels ou d'équipements électroniques recyclés [3]–[6].

Néanmoins, l'utilisation de ces métaux nobles pour le traitement des polluants atmosphériques issus des gaz d'échappement automobiles reste aujourd'hui très importante.

Polluants atmosphériques et systèmes de traitements

Le secteur routier a une responsabilité importante dans les problèmes environnementaux. Avec 1,2 milliard de véhicules particuliers immatriculés en 2015 [7], la route est le premier mode de transport avec 83% de la totalité du transport de voyageurs [8]. Même si depuis plusieurs années on constate une petite diminution de l'énergie consommée grâce à l'émergence de nouveaux types de moteurs, le transport contribue à hauteur de 29% aux émissions globales de gaz à effet de serre dans le monde [9]. Parallèlement au CO₂, d'autres polluants sont rejetés par les véhicules. On peut distinguer plusieurs types de polluants atmosphériques : les composés toxiques tels que les oxydes d'azote (NO, NO₂), le monoxyde de carbone (CO) ou encore les particules fines (PM) ; et les composés à fort pouvoir à effet de serre impliqués dans les phénomènes de changements climatiques comme le dioxyde de carbone (CO₂), le protoxyde d'azote (N₂O) ou encore le méthane (CH₄). Afin

de limiter les rejets des polluants toxiques, les normes européennes (EURO) ont été introduites dans les années 90.

Au fil des années, ces législations sont devenues de plus en plus restrictives (Tableau I-1). La dernière norme Euro 6, s'appliquant aux nouvelles homologations de septembre 2014 et à toutes les voitures et véhicules utilitaires légers neufs de 2015, a permis la diminution supplémentaire de 96% des rejets de polluants par rapport aux limites imposées en 1992 [10]. Concernant les véhicules dits « lourds » (PTAC \geq 3500 kg), les normes sont nommées Euro I à VI et les rejets de polluants sont mesurés par rapport à la puissance du moteur (g/kWh) [11].

Les systèmes de dépollution des gaz d'échappement doivent ainsi être adaptés pour atteindre ces nouvelles normes Euro et dépendent aussi du type de moteur.

Tableau I-1: Normes Européennes d'émissions de polluants pour les véhicules légers [12]–[14].

Norme Euro	Date (#)	Essence					Diesel				
		CO	HC	NO _x	PM	PN	CO	HC + NO _x	NO _x	PM	PN
Euro 1	juil-92	2,72	0,97		-	-	2,72	0,97	0,873	0,140	-
Euro 2	janv-96	2,30	0,50		-	-	1,00	0,70	0,630	0,080	-
Euro 3	janv-00	2,30	0,20	0,15	-	-	0,64	0,56	0,500	0,0500	-
Euro 4	janv-05	1,00	0,10	0,08	-	-	0,50	0,30	0,250	0,0250	-
Euro 5a	sept-09	1,00	0,10	0,06	0,0050*	-	0,50	0,23	0,180	0,0050	-
Euro 5b	sept-11	1,00	0,10	0,06	0,0045*	-	0,50	0,23	0,180	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 6b	sept-14	1,00	0,10	0,06	0,0050*	6,00.10 ^{12*}	0,50	0,17	0,080	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 6d-TEMP (2,1**)	sept-17	1,00	0,10	0,06	0,0045*	6,00.10 ^{12*}	0,50	0,17	0,080	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 6c (2,1**)	sept-18	1,00	0,10	0,06	0,0045*	6,00.10 ^{11*}	0,50	0,17	0,080	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 6d (1,5**)	jan-20	1,00	0,10	0,06	0,0045*	6,00.10 ^{11*}	0,50	0,17	0,080	0,0050	6,00.10 ¹¹

Toutes les émissions sont exprimées en g/km, sauf PN qui est en nb particules/km

(*) Uniquement pour les moteurs essence avec injection directe

(**) Facteur de conformité NO_x RDE (Real Driving Emission)

(#) La date d'application prend effet l'année suivante

Par exemple, les véhicules essence sont équipés de système de catalyseur trois voies permettant de traiter efficacement plusieurs composés à la fois en conditions stœchiométriques (air/carburant), à savoir le CO, les NO_x et les hydrocarbures imbrûlés. Avec les moteurs diesel, plusieurs types de catalyseurs sont nécessaires pour le traitement des polluants à savoir : un catalyseur d'oxydation pour traiter le CO et les hydrocarbures imbrûlés ; un filtre à particule pour limiter les rejets des particules fines dans l'atmosphère ; un système permettant de traiter les NO_x, par exemple par le biais d'un catalyseur SCR (Selective Catalytic Reduction ou Réduction Catalytique Sélective) associé à une injection d'urée. Un autre système peut être utilisé, le NO_x trap, qui permet de traiter à la fois les hydrocarbures imbrûlés, le CO ainsi que les NO_x par un procédé cyclé avec des surinjections périodiques de carburant. L'utilisation d'autres carburants tels que le bioéthanol ou le biodiesel permettent de limiter l'utilisation des énergies fossiles dans les moteurs essences et diesel, et les systèmes de traitements des polluants sont globalement similaires à ceux déjà existants.

D'autres approches existent pour limiter les rejets de polluants, notamment l'utilisation de modes de propulsion alternatifs tels que l'électricité. Les batteries électriques ou les piles à combustible sont de plus en plus installées dans notre société et ne rejettent pas les polluants cités précédemment. D'autres problèmes viennent néanmoins s'ajouter, avec l'utilisation importante d'éléments rares, ou encore le recyclage de ce type de système qui reste encore assez limité. Les véhicules fonctionnant au gaz naturel (GNV) apparaissent également comme une alternative puisque le carburant utilisé, essentiellement composé de méthane, permet de réduire de 15% les émissions de CO₂ pour du méthane d'origine industriel (craquage), et jusqu'à 80% dans le cas d'un méthane biosourcé qui provient directement de la fermentation naturelle de la biomasse (BioGNV) [15].

Le GNV (gaz naturel véhicule) et le BioGNV

Le gaz naturel, essentiellement composé de méthane, est inflammable et a une capacité calorifique de 21 MJ/m³. Il peut être utilisé pour la production d'électricité ou pour la production d'énergie pour chauffer les bâtiments. Après épuration de certains éléments comme H₂O, CO₂ ou H₂S, il peut être utilisé dans les moteurs GNV dans le secteur routier [16].

L'implantation du GNV dans le transport est de plus en plus développée. Parmi les 4153 nouveaux véhicules GNV immatriculés en 2020, 62% sont des véhicules lourds (poids lourds, bus, camions-bennes). Ces véhicules représentent aujourd'hui 98% de la consommation totale du GNC (gaz naturel comprimé) distribué en France [15].

Les collectivités s'intéressent de plus en plus à ce moyen de propulsion pour limiter les émissions de polluants atmosphériques, principalement en centre-ville. En septembre 2018 par exemple, la ville de Lille a totalement changé son parc de bus pour le transport de voyageurs, et tous roulent aujourd'hui au GNV/BioGNV. Plus généralement, il est estimé qu'aujourd'hui en France, un bus sur trois roule au GNV [15]. Le BioGNV, gaz naturel biosourcé provenant de la décomposition naturelle de la biomasse, est un atout pour l'environnement puisqu'il permet de gérer à la fois la valorisation des déchets organiques et la diminution des rejets de polluants dans l'atmosphère contribuant aux problèmes de santé et au réchauffement climatique.

La Figure I-3 présente la projection jusqu'à 2050 de la consommation des différents types d'énergie. La part du biogaz (en orange) prend de plus en plus d'importance au fil des années. La prise de conscience de la population face à l'urgence climatique conduit à changer les modes de transports utilisés, et par conséquent l'énergie qui y est associée.

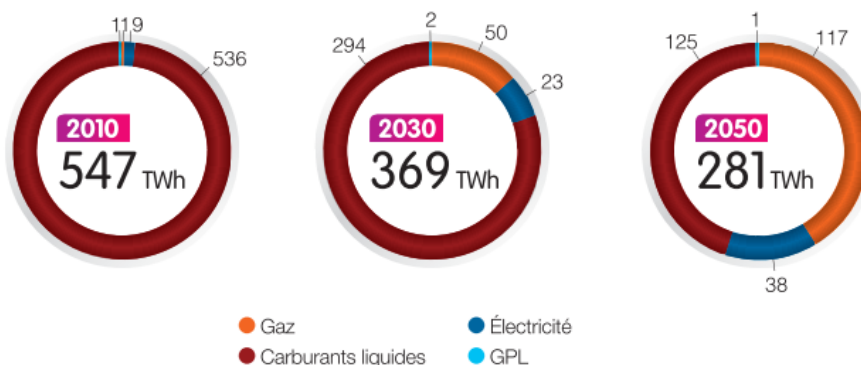


Figure I-3: Consommations d'énergie pour le transport en TWh/an [17].

Les avantages du GNV

Les normes Euro sont de plus en plus restrictives concernant les émissions de polluants. Le développement de zone à faibles émissions (ZFE) prévu par la loi de septembre 2019 vise à interdire l'accès au centre-ville aux véhicules diesel, jugés trop polluants. C'est le cas de la ville de Paris qui vise cet objectif pour 2024. Ainsi, les véhicules diesel sont voués à être remplacés, et le GNV constitue une alternative sérieuse à court terme et moyen terme.

Aujourd'hui, les bus GNV Euro VI divisent par 7,5 les émissions de NOx par rapport aux bus Diesel Euro VI, et par 3 par rapport au bus hybride Euro VI [18]. Ces nouveaux véhicules représentent alors une solution viable pour le transport de personne en centre-ville.

Il a également été estimé que l'utilisation du GNV permettrait de réduire de 6% les émissions de CO₂ sur le cycle de vie complet du véhicule par rapport au diesel, et ce taux augmenterait jusqu'à 80% lorsque le GNV est biosourcé (BioGNV) [17].

La Figure I-4 représente le nombre de particules émis en fonction de la taille de celle-ci par kilomètre parcouru et selon le type de moteur utilisé. On remarque facilement que les véhicules diesel sans filtre à particules (hexagone rose) dépassent largement les normes fixées par Euro 5 et Euro 6. L'ajout de filtre à particule permet néanmoins de limiter ces émissions de particules, mais peine à atteindre les normes fixées. En revanche, les moteurs fonctionnant au gaz naturel (triangle jaune) émettent un nombre réduit de particules de faible masse par kilomètre parcouru (<1 mg/km), comparé aux traditionnels moteurs diesel ou essence.

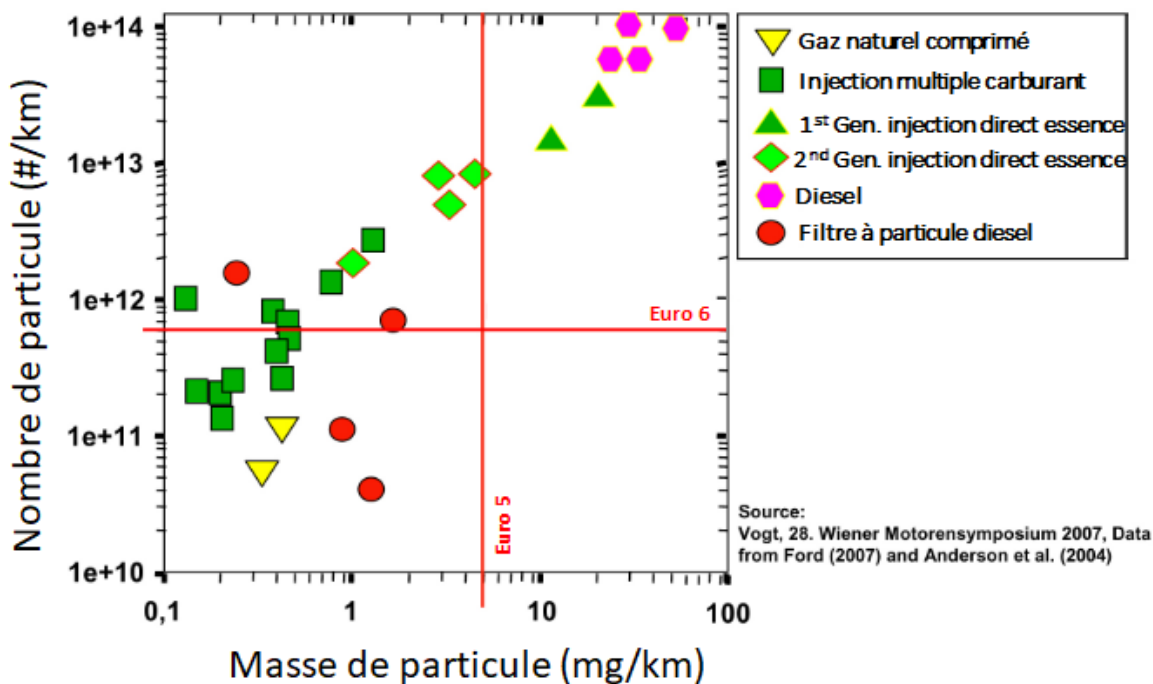


Figure I-4: Comparaison des nombres et des masses de particules émises issues de différents moteurs [19].

Le coût économique du GNV est également avantageux. À la pompe, le GNV représente aujourd'hui 20% d'économie face au diesel, sachant que 1 kg de GNV permet de parcourir la même distance qu'avec 1 L de gazole [20].

Les problèmes liés au GNV

L'un des premiers problèmes liés à l'utilisation du GNV est d'ordre logistique. Aujourd'hui seulement 250 stations sont équipées de borne GNV sur près de 11160 stations-service répertoriées en France en 2020 [21]. De plus, le principal problème des véhicules fonctionnant au gaz naturel réside surtout dans l'émission de traces résiduelles de méthane dans l'atmosphère due à sa combustion incomplète. L'implication du méthane dans le réchauffement climatique a été estimée par la mesure de son potentiel de réchauffement global (PRG). Le PRG est un facteur qui a pour but de déterminer la contribution d'un gaz au réchauffement climatique, sur une durée de quelques dizaines d'années à plusieurs centaines d'années. Il a été estimé un PRG 25 fois plus important pour le méthane que pour le CO₂ sur 100 ans (Tableau I-2) [22].

Tableau I-2: Potentiel de réchauffement global des gaz à effet de serre. Données issues du rapport du GIEC de 2007 [22].

Molécule	Temps de vie (année)	Potentiel de réchauffement global		
		20 ans	100 ans	500 ans
CO ₂	Variable	1	1	1
CH ₄	12	72	25	7,6

Le méthane atmosphérique contribue fortement au réchauffement climatique et il est donc nécessaire de trouver des solutions de post-traitement efficaces et économiquement acceptables pour les véhicules fonctionnant au gaz naturel. Le projet SmartCat s'inscrit dans cette optique et est détaillé dans la section suivante.

I-2) Projet SmartCat

Le développement de la connaissance scientifique permet la création de nouvelles technologies dédiées à la dépollution. Le projet SmartCat, financé par l'Agence Nationale de Recherche (ANR), s'inscrit dans une démarche de post-traitement de gaz d'échappement par les véhicules fonctionnant au GNV. Ce projet est mené en collaboration avec le Laboratoire de Synthèse et de Fonctionnalisation des Céramiques (LSFC) de Saint-Gobain, l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), le laboratoire d'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de Lille et avec la participation du Centre de Recherche en Machines Thermiques (CRMT) de Lyon en qualité d'intervenant.

Les véhicules roulant au GNV sont une alternative à court terme aux véhicules diesel traditionnels trop polluants. Le défi ici est alors d'éliminer par oxydation totale les traces de méthane imbrûlé présentes dans la ligne d'échappement. Le méthane est un hydrocarbure dit réfractaire, très difficile à activer à cause de sa conformation, et son traitement met en œuvre des catalyseurs très chargés en platinoïdes [23],[24], impliquant un coût important.

L'approche de cette étude est globalement focalisée sur l'utilisation de matériaux catalytiques de type pérovskite de structure ABO_3 . Ces matériaux ont la capacité de transporter de l'oxygène à travers leur structure grâce à leurs lacunes en oxygène. Ils présentent également de bonnes stabilités chimiques et thermiques pouvant résister aux températures importantes des gaz issus des moteurs à combustion.

Dans le cadre de ce projet SmartCat, mon travail de thèse a tout d'abord consisté à développer des familles de pérovskites de type $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. Des catalyseurs Pd/YSZ à faible teneur en palladium (1% massique) ont également été étudiés, puis ces deux systèmes ont été associés dans le but d'optimiser la combustion catalytique de traces de méthane.

Ce chapitre bibliographique présente tout d'abord la réaction de l'oxydation catalytique du méthane dans sa globalité, et plus particulièrement l'oxydation totale du méthane (combustion du méthane). Les catalyseurs à base de métaux nobles (tels que le platine, le rhodium ou le palladium) les plus couramment étudiés et utilisés en oxydation totale du méthane y sont discutés. L'impact du support sur les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de palladium est également discuté afin d'identifier un catalyseur prometteur pour cette réaction d'oxydation.

La seconde partie s'attellera tout d'abord à la description des matériaux pérovskite, de leur structure et des types de synthèses mis en place pour l'élaboration de pérovskites à haute surface spécifique. Les propriétés de conduction de l'oxygène des pérovskites ainsi que les études antérieures sur les propriétés de conduction ioniques des pérovskites de type titanate de calcium substituées au fer

$\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ permettront de situer les objectifs de ces travaux de thèse. Les supports de type zircone yttrée stabilisée sont aussi discutés dans cette seconde partie, en détaillant leur structure ainsi que les propriétés de conduction ionique et catalytique en oxydation totale du méthane.

La troisième et dernière partie de cette étude bibliographique concerne les études antérieures sur l'effet de synergie observé avec l'association de deux pérovskites différentes, $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$ et LaMnO_3 , en échange isotopique de l'oxygène. L'association entre une pérovskite LaMnO_3 et un catalyseur à faible charge de palladium Pd/YSZ (0,2% massique) dans une configuration de double-lit pour l'oxydation totale du méthane sera également présenté, et situera les objectifs de ces travaux de thèse.

I-3) L'oxydation catalytique du méthane

L'optimisation de la conception des moteurs à combustion interne permet de limiter l'émission de CH_4 à l'échappement. Cependant il reste difficile d'éliminer complètement le CH_4 imbrûlé, et son traitement par le biais de matériaux catalytiques dans la ligne d'échappement apparaît comme une solution incontournable pour lutter contre une pollution ayant un impact sur le réchauffement climatique.

L'élaboration de systèmes catalytiques performants est donc une des réponses à cette problématique. À ce jour, les matériaux catalytiques efficaces et stables en conditions réelles reposent sur des systèmes constitués de palladium supporté sur des oxydes.

Cette étude bibliographique décrit les défis que représente l'oxydation du méthane, ainsi que les principaux matériaux étudiés pour cette application.

I-3-1) Généralités

L'oxydation catalytique du méthane est un sujet d'étude développé par de nombreux chercheurs depuis plus de 50 ans [25]–[28]. Plusieurs types de réactions d'oxydation (totale ou partielle) ont été étudiés au cours de l'histoire, que ce soit dans le domaine de la production d'énergie ou bien du traitement de polluant.

L'oxydation du méthane pour la production de gaz de synthèse

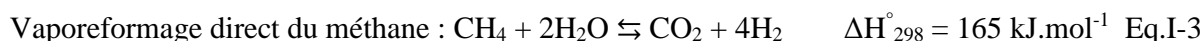
Le vaporeformage (ou steam reforming) est un procédé de production de gaz de synthèse connu depuis longtemps et particulièrement utilisé pour la production de dihydrogène [29]–[31]. La réaction stœchiométrique à haute température (800°C-1000°C), endothermique, entre CH_4 et H_2O entraîne la formation de CO ainsi de trois molécules de H_2 (gaz de synthèse, Eq.I-1).



À la suite du vaporeformage, la réaction exothermique de water-gas shift (Eq.I-2) permet de traiter à la fois CO issu du vaporeformage, et de former de l'hydrogène supplémentaire en réagissant avec H₂O.

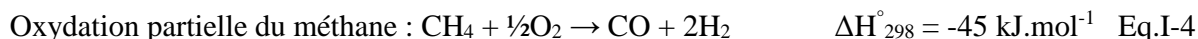


La réaction globale du vaporeformage direct peut alors s'écrire selon l'équation I-3:



En 2014, 38% de la production d'hydrogène par vaporeformage du gaz naturel étaient destinés à la synthèse de l'ammoniac, et 44% aux procédés de raffinage du pétrole [32].

L'oxydation catalytique partielle du méthane en présence d'oxygène (Eq.I-4) (phase gaz CH₄/O₂=1) est une alternative au vaporeformage pour la production de H₂ à moindre coût.



Cette réaction constitue une avancée dans la production de gaz de synthèse. Pour cette réaction les catalyseurs à base de nickel ultra-dispersé sont parmi les plus efficaces et permettent de limiter l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles [33]–[35], ce qui constitue une nette avancée dans la production d'hydrogène.

L'oxydation totale du méthane

Le contrôle des émissions de CH₄ des gaz d'échappement est déterminant pour limiter le réchauffement climatique. Le PRC (potentiel de réchauffement global) relatif aux émissions des moteurs GNV peut alors augmenter drastiquement si le CH₄ résiduel n'est pas traité efficacement dans la ligne d'échappement. Pour ce faire, des catalyseurs sont disposés dans la ligne d'échappement afin d'initier la réaction de combustion du CH₄ pour ne produire que CO₂ et H₂O selon l'équation I-5 :



Cette réaction d'oxydation très exothermique est rendue difficile par la structure tétraédrique de la molécule de méthane. Ses quatre liaisons C-H identiques sont très stables, avec une énergie de dissociation de 439 kJ.mol⁻¹ à 298 K [36]. La Figure I-5 illustre la difficulté que représente l'oxydation du CH₄ par rapport à d'autres composés hydrocarbonés comme l'éthane ou le propane. La conversion est initiée à beaucoup plus haute température, et l'augmentation de la conversion est plus lente qu'avec les molécules à plus grandes chaînes carbonées.

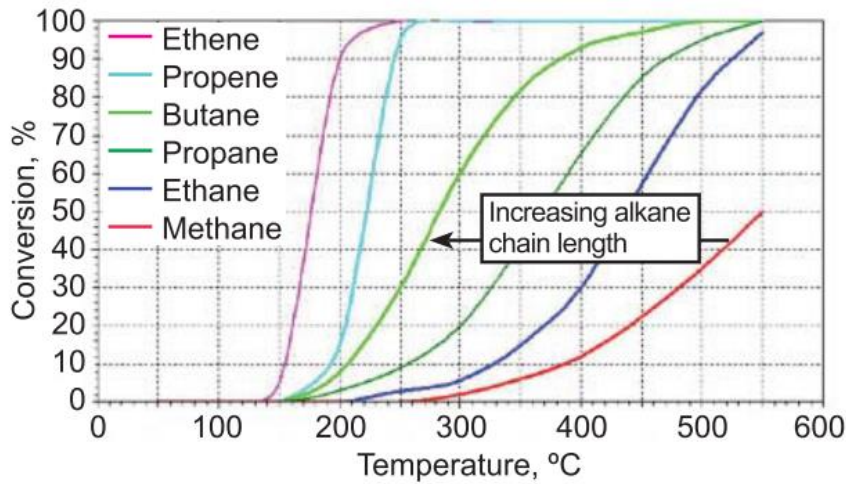


Figure I-5: Profils de conversion de composés alcanes et alcènes en fonction de la température sur des catalyseurs à base de palladium [37].

Le défi est alors de trouver un catalyseur conciliant performances catalytiques importantes dès les basses températures et stabilité dans le temps dans un mélange de gaz complexe.

La difficulté de cette réaction de combustion réside également dans la composition du mélange réactionnel, où sont présents une multitude de gaz tels que CO, NO, CO₂ et H₂O. Chaque gaz peut alors potentiellement interférer dans la réaction d'oxydation, voire inhiber les sites actifs sièges de la réaction comme dans le cas de H₂O [38]–[41].

De plus, on distingue deux types de conditions de combustion dans le moteur GNV (mélange stœchiométrique ou en excès d'oxygène) avec des compositions de gaz à l'échappement différentes. Les données présentées dans le Tableau I-3 sont issues d'une étude du CRMT de Lyon, partenaire du projet SmartCat :

- La condition stœchiométrique, pour laquelle la concentration résiduelle en oxygène dans la ligne d'échappement est quasi-équivalente à celle du méthane. La température à l'échappement est typiquement entre 550°C et 650°C.
- Les conditions pauvres en réducteur (excès de O₂), entraînant une teneur en oxygène jusqu'à 10% dans le gaz d'échappement. La température de ce dernier est plus faible qu'en condition stœchiométrique, à savoir 400°C-550°C.

Tableau I-3: Composition représentative du mélange gazeux présent dans une ligne d'échappement des véhicules GNV. Données issues d'une étude interne du CRMT de Lyon.

Gaz	Condition stœchiométrique (rapport redox air/carburant = 1)	Condition pauvre en réducteur (excès de O ₂)
CH ₄	1000 ppm	1500 ppm
CO	500 ppm	500 ppm
NO	2000 ppm	300 ppm
O ₂	1250 ppm	10%
C ₃ H ₈	-	500 ppm
H ₂ O	8%	8%
CO ₂	10%	10%
N ₂	bal.	bal.
Température des gaz d'échappement (°C)	550-650	400-550

Une étude portant sur l'influence du ratio CH₄/O₂ dans le mélange réactionnel sur les conversions de CO, des HC et des NO_x (Figure I-6, catalyseur Rh/Pd), a montré une perte de conversion continue des HC lorsque le mélange passe d'une condition stœchiométrique (rapport CH₄/O₂=1), aux conditions pauvres en réducteur (rapport CH₄/O₂>1) [37].

Pour pallier à ces problèmes de désactivation en condition pauvre, des chercheurs ont proposé des systèmes alternants entre les conditions stœchiométriques et pauvres [42]. Les auteurs ont en effet observé une régénération importante des catalyseurs, par le biais de pulse de mélange stœchiométrique (rapport CH₄/O₂=1), prévenant ainsi la désactivation du catalyseur, et maintenant ses performances.

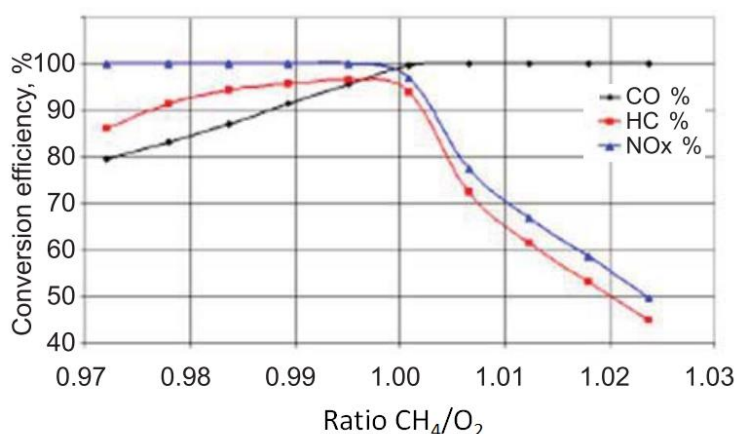


Figure I-6: Profil de conversions en CO, CH₄ et NO_x en fonction du ratio CH₄/O₂ sur un catalyseur type Rh/Pd à 450°C [37].

Les systèmes catalytiques les plus efficaces, encore utilisés aujourd'hui, sont constitués d'un métal noble supporté sur un oxyde. La conception de nouveaux catalyseurs plus stables thermiquement, plus actifs à basse température et moins chargés en métaux nobles constitue l'enjeu majeur du futur de la recherche dans ce domaine.

I-3-2) Métaux nobles supportés sur oxydes pour l'oxydation totale du CH₄

I-3-2-a) Catalyseurs à base de métaux nobles platine, rhodium ou palladium

Les catalyseurs à base de métaux nobles tels que le palladium (Pd), le platine (Pt) ou encore le rhodium (Rh) offrent des performances catalytiques très intéressantes pour la réaction d'oxydation totale du méthane [43]–[45]. Néanmoins, nombre de problèmes peuvent intervenir, comme la désactivation de la phase active à haute température ou en présence d'un mélange réactionnel complexe. Ces problèmes sont généralement compensés par une teneur élevée en métaux nobles déposés à la surface du matériau, entraînant donc un coût économique élevé.

Catalyseurs à base de platine

Les catalyseurs à base de platine sont très connus pour leurs applications dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures tels que le propane [46] ou alors le traitement de polluants toxiques comme le monoxyde de carbone [47].

Dans la réaction d'oxydation totale du méthane, les catalyseurs à base de platine ne sont actifs qu'à haute température comparés aux autres métaux nobles comme le rhodium ou le palladium [48]. Des analyses *in-situ* XPS ont permis de montrer que l'activité d'un catalyseur type Pt/ γ -Al₂O₃ est associée à la phase métallique du platine puisque la phase oxydée présente des performances nettement moins intéressantes en combustion du méthane [49], [50]. La réaction d'oxydation du méthane pouvant s'effectuer en excès d'oxygène, il peut être difficile de maintenir la phase métallique du platine au cours de la réaction.

Néanmoins, les catalyseurs à base de platine présentent un intérêt particulier pour des réactions faisant intervenir la présence de composés sulfurés comme SO₂, potentiellement présent dans le mélange gazeux issu de la combustion. Des auteurs ont montré que le prétraitement sous SO₂ de catalyseurs Pt/Al₂O₃ augmentait leur activité, suggérant la formation de nouveaux sites actifs grâce à l'étape de sulfatation [51], [52]. Les catalyseurs à base de platine restent néanmoins inactifs en dessous de 500°C en oxydation totale du méthane, et nécessitent d'être prétraités sous hydrogène pour parvenir à des conversions acceptables. Les études de catalyseurs à base de platine pour la combustion du méthane s'orientent de plus en plus vers la conception de catalyseurs bimétalliques Pd-Pt afin de limiter la désactivation du palladium en présence de SO₂ [53]–[55].

Catalyseurs à base de rhodium

Le rhodium a peu été étudié dans la littérature en oxydation totale du méthane, mais plutôt en oxydation partielle du méthane pour la production de gaz de synthèse [56]–[58]. Peu d'études sur la phase active du rhodium sont disponibles dans la littérature. Néanmoins, certains auteurs suggèrent que les sites métalliques de rhodium (Rh^0) seraient plus actifs en oxydation partielle du méthane, contrairement aux sites d'oxydes de rhodium (Rh_xO_y) qui favoriseraient la formation de CO_2 et de H_2O (oxydation totale du méthane) [59], [60].

Jones *et al.* [48] se sont intéressés à l'activité de catalyseurs à base de 2% massique de rhodium, palladium et platine supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en oxydation totale du méthane. Les profils de conversion du méthane des matériaux pré-réduit présentés en Figure I-7-a ont montré des activités à basse température ($\sim 225^\circ\text{C}$) avec le rhodium, alors que le platine nécessite des températures plus élevées (300°C). Les auteurs ont également montré qu'après la réaction d'oxydation en présence de 10 ppm de SO_2 (Figure I-7-b), le catalyseur $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ parvenait à retrouver son activité initiale après l'étape de régénération sous hydrogène Figure I-7-c, avec alors une activité similaire à $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Globalement, l'ordre de réactivité est le suivant : $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt}$.

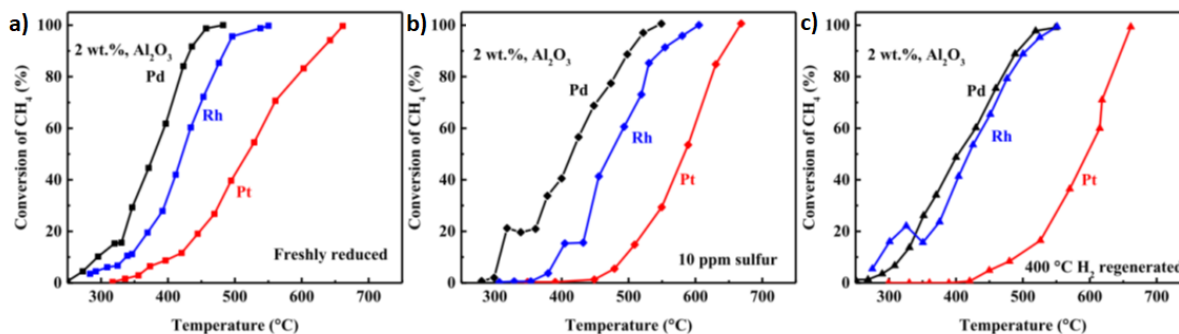


Figure I-7: Conversion du méthane des catalyseurs 2%Pd/ Al_2O_3 (noir) : 2%Pt/ Al_2O_3 (rouge) et 2%Rh/ Al_2O_3 (bleue): a) prétraités sous H_2 à 400°C , suivi de b) ajout de 10 ppm de SO_2 , et c) après une étape de régénération sous H_2 à 400°C , en fonction de la température.

Conditions : 4% vol. CH_4 complété avec de l'air, GHSV : $60000 \text{ ml}/(\text{g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h}^{-1})$ [48].

L'utilisation de rhodium à la place du palladium pour l'oxydation totale du méthane pourrait alors trouver son intérêt pour limiter la perte d'activité sous SO_2 , ou même sous mélange plus complexe. Néanmoins, le catalyseur à base de palladium présente toujours une activité supérieure et ce peu importe les conditions de réactions. Il est encore aujourd'hui le catalyseur le plus utilisé pour la réaction de combustion du méthane.

Catalyseurs à base de palladium

Il est admis aujourd'hui que le palladium est le plus actif en combustion du méthane. De nombreuses recherches se concentrent aujourd'hui sur les catalyseurs à base de palladium dans le but d'augmenter leur activité à basse température.

La faible réactivité du méthane à basse température entraîne une augmentation du rejet de CH_4 dans l'atmosphère lors des phases de démarrage à froid du moteur. L'option la plus efficace choisie par la plupart des industriels est alors d'augmenter les teneurs en palladium des catalyseurs. La Figure

I-8 montre une diminution conséquente de la température pour 50% de conversion de CH₄ lorsque la charge en palladium est augmentée sur le support [37].

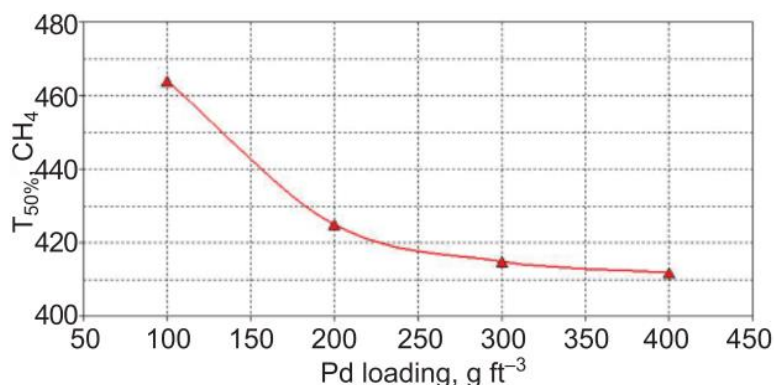


Figure I-8: Effet de la quantité de palladium supporté en oxydation totale du CH₄ [37].

Cette stratégie n'apparaît pas viable sur le long terme à cause de la faible quantité de palladium disponible sur la planète, et à cause du coût qu'il représente aujourd'hui.

I-3-2-b) Effet des supports sur les catalyseurs à base de palladium

L'impact du support sur les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de palladium a été étudié par de nombreux auteurs afin de déterminer le support de choix pour la réaction désirée. Des études sur des matériaux de type Pd/ γ -Al₂O₃ et Pd/Ce_{0,5}Zr_{0,5} ont montré l'importance du choix du support, avec des activités catalytiques différentes en oxydation totale du méthane à basse température [61]–[63]. Par exemple, l'utilisation d'un support Ce_{0,5}Zr_{0,5} (50% CeO₂/50% ZrO₂) au lieu d'oxyde simple tel que CeO₂ ou ZrO₂ engendre des propriétés de stockage de l'oxygène associées à des défauts en oxygène, conduisant à de nouvelles propriétés redox améliorant l'activité globale du catalyseur. Un large panel de support peut alors être envisagé pour accueillir la phase métallique palladium.

Les études de Yoshida *et al.* [64] ont permis de montrer une variation des activités catalytiques des matériaux (Figure I-9) suivant un ordre : Pd/Al₂O₃ > Pd/SiO₂ > Pd/SiO₂-ZrO₂ > Pd/MgO > Pd/SiO₂-Al₂O₃ ≈ Pd/SO₄²⁻-ZrO₂ > Pd/ZrO₂. À des températures inférieures à 750 K, les catalyseurs Pd/Al₂O₃ et Pd/SiO₂ ont montré les meilleures activités catalytiques (Figure I-9). Ces activités ont été associées aux propriétés acides des supports Al₂O₃ et SiO₂ générant des interactions Pd-support favorables à l'oxydation des particules de palladium, similaire à celle de catalyseurs à base de platine pour la combustion du propane [64].

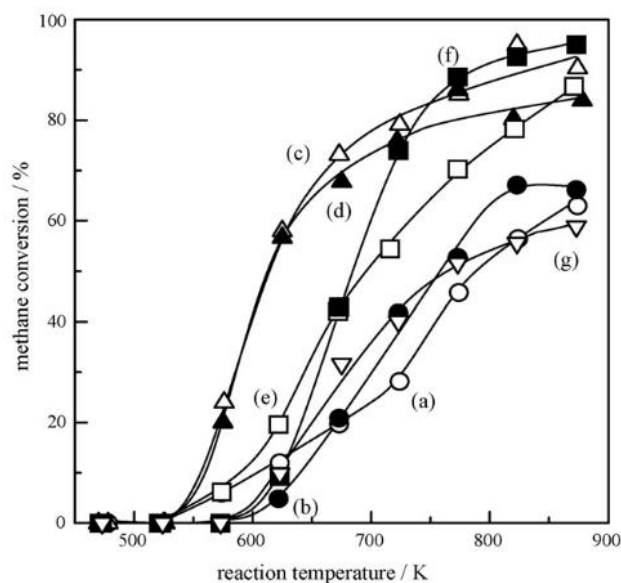


Figure I-9: Conversion du méthane sur Pd/MgO (a), Pd/ZrO₂ (b), Pd/Al₂O₃ (c), Pd/SiO₂ (d), Pd/SiO₂-ZrO₂ (e), Pd/SiO₂-Al₂O₃ (f) et Pd/SO₄²⁻-ZrO₂ (g) [64].

Des études sur des matériaux de type Pd/ZrO₂/SiC et Pd/ZrO₂/SiO₂/SiC (1% massique en palladium) ont également montré des activités catalytiques très intéressantes en oxydation totale du méthane à basse température (<400°C) [61]–[63]. Elles ont été reliées aux propriétés de mobilité de l'oxygène trois fois supérieures à celles d'un catalyseur standard Pd/Al₂O₃ [65]. Ces propriétés de mobilité de l'oxygène apparaissent alors d'intérêt pour améliorer le transfert rapide de l'oxygène jusqu'à la phase métallique pour la combustion du méthane, ou même participer à la génération de la phase la plus active du métal, aspect discuté dans la section suivante (I-3-2-c).

Il existe peu d'étude concernant l'utilisation d'oxydes mixtes tels que ZrO₂/Y₂O₃ en oxydation totale du méthane. Néanmoins, ce type de support présente de nombreux avantages. Les oxydes présentant des lacunes anioniques apparaissent comme tout indiqués pour les réactions d'oxydation via des mécanismes intra-faciaux (MvK) faisant intervenir les oxygènes du réseau du matériau. Une étude de 2021 de Khan *et al.* [66] a montré une amélioration conséquente de la conversion du méthane avec l'utilisation d'un catalyseur 1%Pd/YSZ en condition très oxydante (20% O₂). Les profils de conversion sont présentés Figure I-10. On observe premièrement que l'utilisation de palladium au lieu du platine entraîne une activité catalytique plus importante, qui est nettement améliorée lorsque le palladium est déposé sur YSZ plutôt que sur ZrO₂. L'analyse XPS des catalyseurs a montré une part plus importante de PdO sur YSZ que sur les autres supports. L'incorporation de Y₂O₃ dans ZrO₂ améliore les propriétés redox de ZrO₂ et permet un transfert d'oxygène plus important du support vers le palladium, améliorant les performances catalytiques.

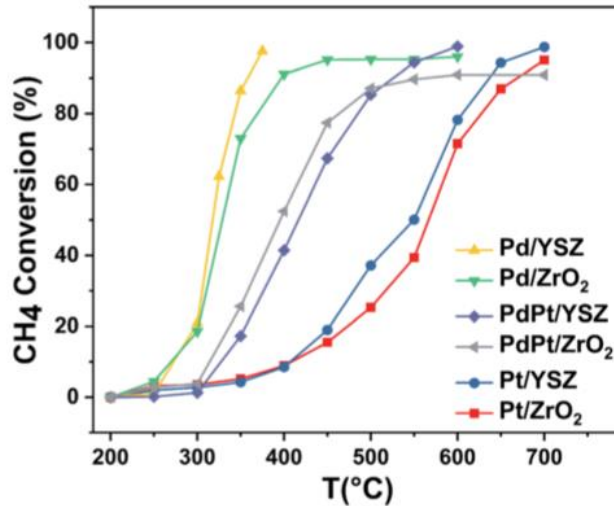


Figure I-10: Profil de conversion du méthane des différents catalyseurs en fonction de la température. Conditions : 1% CH₄, 20% O₂, GHSV : 80000 ml/(g_{Cat}.h⁻¹) [66].

Les auteurs ont également évalué le vieillissement de ces catalyseurs. Il en ressort que Pd/YSZ est le plus stable au cours du temps. Une autre étude de Escandón *et al.* [67] a également montré que l'utilisation d'un support YSZ permettait de limiter la désactivation du catalyseur palladium au cours du temps. Ceci a été relié à nouveau aux propriétés de mobilité de l'oxygène du support YSZ et au transfert des oxygènes jusqu'au palladium, limitant ainsi la perte de la phase la plus active au cours du temps.

I-3-2-c) Phase active pour l'oxydation totale du CH₄

De nombreuses études traitent de la génération de la phase la plus active du palladium pour l'oxydation du CH₄ afin d'améliorer les performances des catalyseurs et de limiter leurs désactivations. Les auteurs s'accordent à dire que cette phase ne se présenterait pas sous un degré d'oxydation parfaitement défini Pd²⁺ ou Pd⁰, mais sous une combinaison de ces deux degrés d'oxydation. Choudhary *et al.* [68] ont montré, au travers de tests catalytiques en combustion du méthane, que pour une concentration équivalente en palladium, un catalyseur Pd⁰/Al₂O₃ partiellement oxydé était beaucoup plus actif qu'un catalyseur PdO/Al₂O₃ partiellement réduit (entre 180°C et 240°C). Ainsi, la mise en forme de la phase active du palladium est déterminante dans les performances catalytiques.

Des analyses d'adsorption de CO par infra-rouge ont également été effectuées par l'équipe de Yang *et al.* [61]. La génération d'une phase Pd⁰/PdO_x (0 < x ≤ 1) est confirmée lorsque le catalyseur, initialement réduit, est en contact d'un mélange oxydant. Un mécanisme de type redox sous flux réactionnel oxydant (rapport O₂/CH₄=4) entre le palladium oxydé et le méthane serait alors la raison de l'amélioration des performances catalytiques.

De nombreux auteurs soutiennent cette hypothèse [69]–[72]. Mahara *et al.* [72] ont montré par spectroscopie d'absorption des rayons X (dispersive x-ray absorption fine structure (DXAFS)) que

l'oxyde de palladium PdO, initialement oxydé sous O₂, pouvait être réduit sous pulses de CH₄ pur, en deux étapes successives. La Figure I-11 montre que les pulses de CH₄ au cours de l'analyse DXAFS entraînent une diminution de la fraction en Pd²⁺ jusqu'à atteindre une fraction nulle, indiquant la réduction totale du Pd²⁺ en Pd métallique. Le schéma proposé par les auteurs suggère une première étape de nucléation du palladium métallique au sein de la particule de PdO, menant à un mélange de deux espèces de palladium Pd⁰+PdO. La réduction se termine ensuite par une réduction complète en Pd⁰.

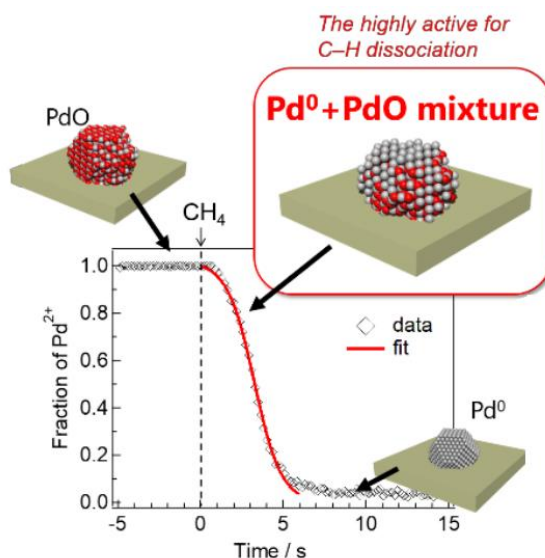


Figure I-11: Représentation schématique de la formation de la phase active Pd⁰+PdO déduite des analyses DXAFS [72].

L'étude cinétique de la réduction de PdO effectuée par les auteurs suggère également que ce mélange Pd⁰+PdO favorise la combustion du méthane. Une étude de la réduction de PdO sous flux de CH₄ ou sous flux de H₂ sur ZrO₂ [73] suggère une croissance différente de Pd⁰ au sein de la particule de PdO selon le réducteur (Figure I-12).

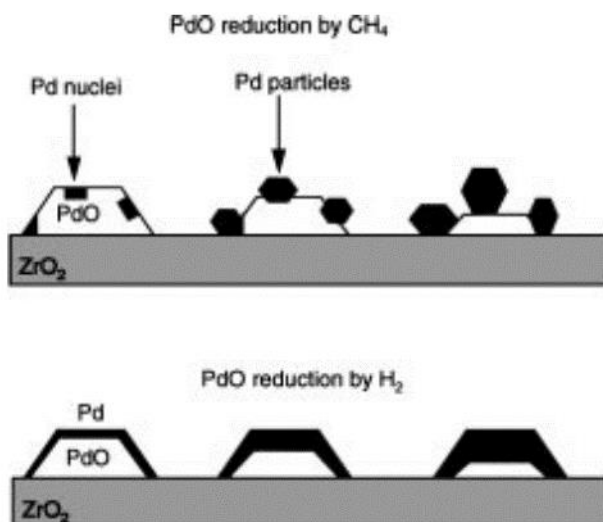


Figure I-12: Schéma de la nucléation de Pd⁰ lors de la réduction de PdO sous CH₄ ou sous H₂ [73].

Les auteurs expliquent que la réduction sous H_2 entraîne la formation d'une couche de Pd^0 de plus en plus grande selon un système core-shell (cœur coquille) Pd^0 - PdO . En revanche, la réduction de PdO sous CH_4 doit d'abord être initiée par l'activation de CH_4 par la formation de petite particule de Pd^0 , pour ensuite initier la nucléation autocatalytique de Pd^0 au sein de la particule de PdO .

Outre la composition de la particule et de la phase active Pd^0/PdO_x , la cristallisation de la phase du palladium aussi semble jouer un rôle important en combustion du méthane. Murata *et al.* [73] ont montré par EXAFS que la croissance des particules de PdO à la surface d'un catalyseur $Pd/\alpha-Al_2O_3$ lors de la combustion du CH_4 , entraînait une amélioration des performances catalytiques. Cette meilleure activité a été associée à une cristallisation de la phase PdO de plus en plus importante (>7 nm), à mesure que la particule grossissait.

Finalement, le choix d'un catalyseur permettant d'activer à la fois la molécule de méthane et la molécule d'oxygène, tout en limitant l'utilisation de métaux nobles, reste un défi de taille. De nouvelles méthodes d'élaborations de matériaux, moins coûteuses et plus respectueuses de l'environnement, apparaissent dans la littérature, et sont discutées dans la section suivante.

De plus, le choix du support accueillant la phase métallique est décisif pour optimiser les performances des catalyseurs. L'utilisation d'oxyde mixte pour les réactions d'oxydation catalytique tel que ZrO_2/Y_2O_3 , présente de nombreux avantages. Les oxydes présentant des lacunes anioniques apparaissent intéressants pour ces réactions d'oxydation en permettant des mécanismes intra-faciaux de type Mars Van Krevelen (MvK) [74]–[76] faisant intervenir les oxygènes du réseau du matériau. Pour ce travail de thèse, les matériaux YSZ ont été sélectionnés. La substitution partielle de ZrO_2 par Y_2O_3 sur les supports YSZ entraîne la formation de lacunes d'oxygène, permettant alors une diffusion rapide des atomes d'oxygène du réseau jusqu'à la surface du support, les rendant disponibles pour la réaction d'oxydation sur le site métallique.

I-4) Les oxydes pérovskites et zircons yttriés stabilisés

Les champs d'application des oxydes-mixtes dans le domaine de la catalyse hétérogène sont très vastes (production d'énergie, traitement de l'eau/air/sol, revêtement de surface anticorrosion...) grâce à leurs propriétés chimiques multiples.

Ces propriétés multiples apparaissent comme des solutions aux problèmes environnementaux. Mobilité de l'oxygène, caractère acido-basique, réductibilité, stabilité chimique et thermique sont autant de paramètres importants pour les réactions d'oxydation impliquant des mélanges gazeux complexes et des hautes températures.

Les oxydes-mixtes et les mécanismes réactionnels associés lors des réactions d'oxydation offrent des alternatives sérieuses à l'utilisation de métaux nobles.

Deux types d'oxydes-mixtes sont abordés dans cette section, dans l'optique d'une application en oxydation catalytique du méthane : les pérovskites et la zircone yttrée stabilisée (YSZ).

I-4-1) Les matériaux pérovskites

I-4-1-a) Structure des pérovskites

La pérovskite est un minéral découvert par le géologue allemand Gustav Rose en 1839 et nommée ainsi en mémoire du minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Ce terme désigne à la fois le minéral CaTiO_3 et la structure type ABO_3 (Figure I-13). La structure pérovskite a été décrite par Hines *et al.* [77] et cristallise selon un système cubique parfait, avec en son centre le cation A, généralement un alcalino-terreux ou un lanthanide (Ca^{2+} ; Ba^{2+} ; La^{3+} ...) de coordination 12 servant à stabiliser la structure. Les 8 coins du système sont occupés par les cations B, souvent des métaux de transitions (Ti^{4+} ; Fe^{3+} ; Mn^{3+} ; Co^{3+}) et forment un octaèdre avec les oxygènes voisins positionnés au centre des arêtes (BO_6) [78], [79].

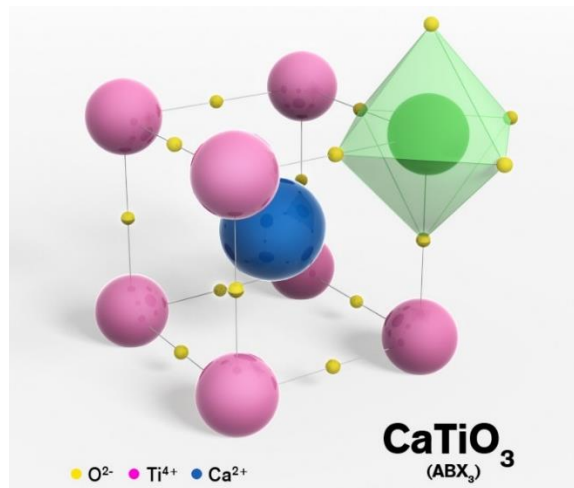


Figure I-13: Structure type de la pérovskite CaTiO_3 [80].

La particularité de ces matériaux est la possibilité de pouvoir substituer partiellement un ou plusieurs types de cations (A ou B) par un autre cation de valence identique ou différent. La substitution d'un ou de plusieurs types d'atomes de la pérovskite permet de moduler les propriétés redox et/ou acido-basiques du matériau. Dans ce travail, l'accent est mis sur les propriétés redox des pérovskites.

Une substitution partielle par un élément de valence différente va générer des défauts en oxygène afin de maintenir l'électronégativité globale de la pérovskite. Ces défauts sont caractérisés par des lacunes en oxygènes au sein même du réseau de la pérovskite. La structure de la pérovskite peut alors s'écrire : $\text{A}_{1-y}\text{A}'_y\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3-\delta}$. Cette valeur théorique δ représente le déficit en oxygène nécessaire au maintien de la structure et est égale à $x/2$. La notation de Kröger-Vink permet de visualiser la génération de ces lacunes d'oxygène au travers de l'équation I-6 :



La substitution de deux atomes de Ti^{4+} par deux atomes de Fe^{3+} ($2Fe_{Ti}$) engendre une lacune d'oxygène (V_O), clé de la mobilité de l'oxygène dans ces matériaux. Les propriétés de conduction de l'oxygène des pérovskites seront développées dans la partie 1-4-1-c de ce chapitre.

Ainsi la substitution partielle d'un cation de Ti^{4+} par un cation Fe^{3+} dans une pérovskite $CaTiO_3$ mène à une nouvelle formule générale de type $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ où la quantité d'oxygène initiale est maintenant soustraite d'un facteur δ .

Le rayon ionique des atomes constituant la pérovskite a également un impact sur la structure globale du matériau, et par conséquent sur le groupe d'espace du système idéal cubique $Pm\bar{3}m$ de la pérovskite. La substitution partielle par un atome de degré d'oxydation et de rayon ionique différents provoque une distorsion de la maille qui se traduit la plupart du temps par une inclinaison des octaèdres BO_6 , et par un déplacement du cation A dans le réseau de la pérovskite. Cette distorsion mène alors à une structure différente de la structure cubique parfaite. Les structures peuvent ainsi varier selon les propriétés des atomes qui les composent et engendrer des systèmes orthorhombiques, rhomboédriques, quadratiques ou encore hexagonaux.

Les travaux du minéralogiste Victor Goldschmidt ont permis d'établir le principe du facteur de tolérance t des pérovskites synthétiques [81]. Basé sur les rayons ioniques des éléments composant la structure, le facteur de tolérance de Goldschmidt donne des informations sur la stabilité de la structure pérovskite selon les atomes qui la compose. Ce facteur t peut alors être déterminé selon la formule générale (équation I-7) :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \times (r_B + r_O)} \quad \text{Eq.I-7}$$

r_A , r_B et r_O étant respectivement les rayons ioniques des cations A, B et des oxygènes du réseau. La structure idéale de la pérovskite étant cubique, le facteur t est donc un indicateur de distorsion de la maille et permet d'estimer la structure du matériau. Hines *et al.* [77] ont suggéré que la structure pouvait être hexagonale (structure ilménite $FeTiO_3$) lorsque $t < 0,75$, orthorhombique lorsque $0,75 < t < 0,90$, cubique lorsque $0,90 < t < 1,00$ et hexagonal lorsque $t > 1,00$ (Figure I-14) [79].

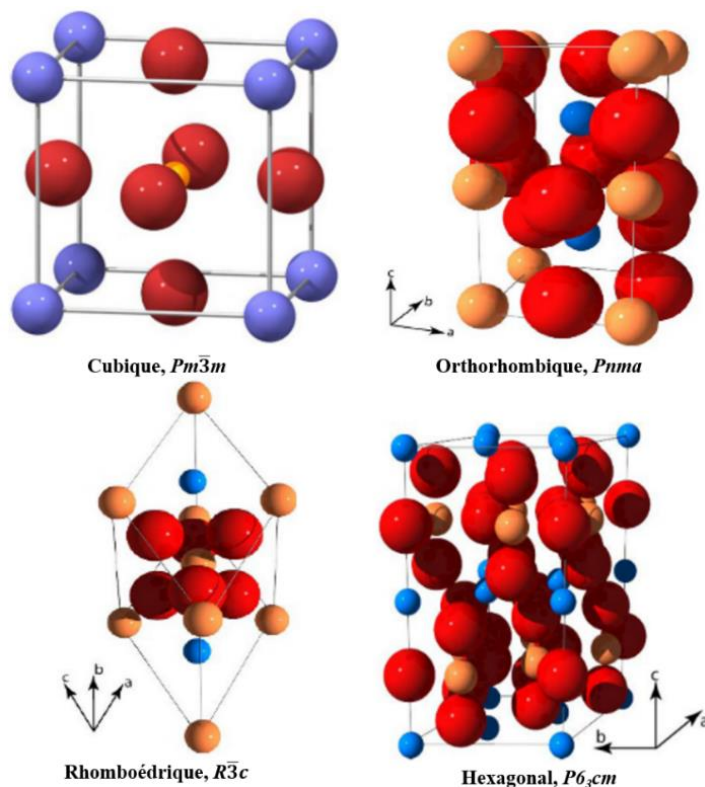


Figure I-14: Structures pérovskites de groupes d'espaces [79] avec en bleu le cation A, en jaune le cation B et en rouge les anions d'oxygènes O^{2-} .

En résumé il y a donc deux conditions principales à respecter pour obtenir une pérovskite :

1. L'électronéutralité des charges dans la pérovskite. La charge globale des cations A et B doit être équivalente à la charge des anions de degré d'oxydation -2. Les degrés d'oxydation doivent ainsi correspondre à $A^I B^V O_{3-\delta}$, $A^{II} B^{IV} O_{3-\delta}$ ou $A^{III} B^{III} O_{3-\delta}$.
2. Le facteur de tolérance t doit se situer entre 0,80 et 1,0 ce qui implique que les rayons des cations A et B doivent être respectivement supérieurs à 0,90 Å et 0,51 Å.

L'étude de la structure théorique est la première étape de l'élaboration des pérovskites afin d'estimer l'obtention théorique de la structure. La méthode de synthèse des pérovskites joue un rôle important dans le façonnement des propriétés structurales, texturales ou même chimiques et est discutée dans la section suivante.

I-4-1-b) Synthèses des pérovskites

De nombreuses méthodes de synthèses physiques ou chimiques ont été élaborées et étudiées par de nombreux auteurs pour obtenir des pérovskites. Les défis aujourd'hui sont multiples et l'objectif principal est d'améliorer les propriétés des pérovskites pour une application en catalyse hétérogène.

La voie de synthèse des céramiques la plus conventionnelle fût la réaction en phase solide à haute température ($>1100^{\circ}\text{C}$) [82]. Une fois synthétisé, le matériau est généralement broyé à répétition, entraînant une contamination et générant des impuretés. De plus, le chauffage répété des pérovskites a pour conséquence une augmentation de la taille des particules et une diminution de la surface spécifique ($<2\text{ m}^2/\text{g}$), les rendant peu attractifs pour les de réactions catalytiques [83]–[85].

De nets progrès ont été obtenus ces dernières années pour augmenter la surface spécifique des pérovskites, avec des voies de synthèses dites « douce ». Synthèse Sol-Gel, coprécipitation, complexation, solid-state, sels fondus, toutes ces méthodes suivent la même démarche :

- Une étape de dissolution des précurseurs de la pérovskite dans un solvant assurant une bonne homogénéité du mélange.
- Le séchage, suivi d'une étape de calcination à des températures variant entre 600°C et 1300°C .

Aujourd'hui bon nombre d'auteurs améliorent ces synthèses pour accéder à des propriétés de plus en plus intéressantes en jouant sur certaines des étapes comme le choix des précurseurs, la température de calcination, le traitement sous atmosphère contrôlée, etc...

Synthèse par complexation « Pechini »

La méthode de synthèse de pérovskite la plus répandue actuellement est la méthode par complexation dite Pechini [86], qui a introduit en 1967 une voie de synthèse pour les niobates et titanates comportant des éléments de type alcalino-terreux. Cette méthode est basée sur la capacité des acides α -hydroxycarboxyliques à chélater le titane et le niobium, formant ainsi un gel par polyesterification lorsque la solution est chauffée en présence d'un polyhydroxy-alcool. Deux étapes clés ont lieu lors d'une synthèse Pechini par voie citrate et sont représentées en Figure I-15 :

1. La complexation des ions métalliques, engendrée par l'acide citrique jouant le rôle du composé chélatant.
2. La polyesterification du complexe avec un polyol, souvent de l'éthylène glycol, pour maintenir l'homogénéité du métal en solution présent dans le gel.

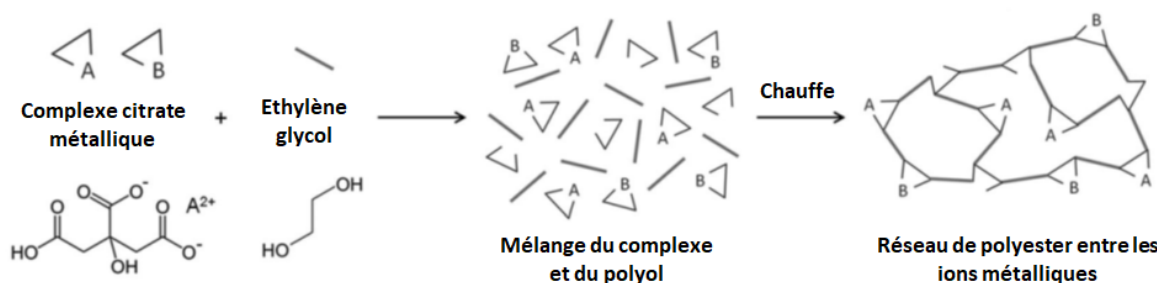


Figure I-15: Représentation schématique du mécanisme de formation du polyester lors d'une synthèse Pechini sol-gel [87].

Les avantages de cette approche sont d'avoir une pureté de phase plus importante qu'avec les méthodes précédentes et une pérovskite très bien cristallisée. Les températures de calcination pour obtenir une cristallisation complète sont modérées, dès 600°C [88],[89], ce qui permet d'obtenir des surfaces spécifiques d'intérêt.

Teraoka *et al.* [90] ont fait varier l'agent chélatant lors de la synthèse, en étudiant cinq acides. Les auteurs ont ainsi montré l'importance du choix du chélatant, et l'impact qu'il peut avoir sur la structure cristalline et la surface spécifique du matériau obtenu (Figure I-16-a et Figure I-16-b).

Teraoka *et al.* [90] ont également étudié l'effet de la température de calcination en fonction de l'acide utilisé lors de la synthèse. Les diffractogrammes présentés Figure I-16-a indiquent que les acides citrique et maléique permettent d'obtenir des pérovskites bien cristallisées avec une quantité minimale de phases secondaires cristallisées de type SrCO₃. Cependant une température de 850°C est nécessaire pour obtenir une phase unique La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃, là où une pérovskite La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃ peut être obtenue à des températures nettement plus faibles (550°C-600°C). À l'inverse, les autres acides ne donnent pas de phase complètement cristallisée à la température de calcination de 550°C, et conduisent à une grande quantité de phases secondaires cristallisées. De plus, la nature des précurseurs métalliques joue aussi un rôle dans la formation de la phase pérovskite. Les nitrates apparaissent comme les plus favorables à la cristallisation comparée aux acétates/chlorures. L'utilisation d'acides chélatants entraîne une formation homogène du complexe métallique, facilitant la formation de la pérovskite [91]. Cet effet a été attribué à la formation de groupement hydroxyles et carboxyliques en surface du complexe. La température de calcination joue également un rôle déterminant sur la surface spécifique, avec une diminution importante avec l'augmentation de la température. La nature du chélatant employé lors de la synthèse impacte également la surface spécifique comme le montre la Figure I-16-b. Il y a donc un compromis à trouver entre pureté cristalline et haute surface spécifique en fonction de la température de calcination et de l'agent complexant. L'acide citrique et maléique apparaissent alors comme de bons agents chélatant puisqu'ils permettent d'obtenir les phases désirées à faible température de calcination, tout en gardant une surface spécifique de 30 m²/g à 35 m²/g.

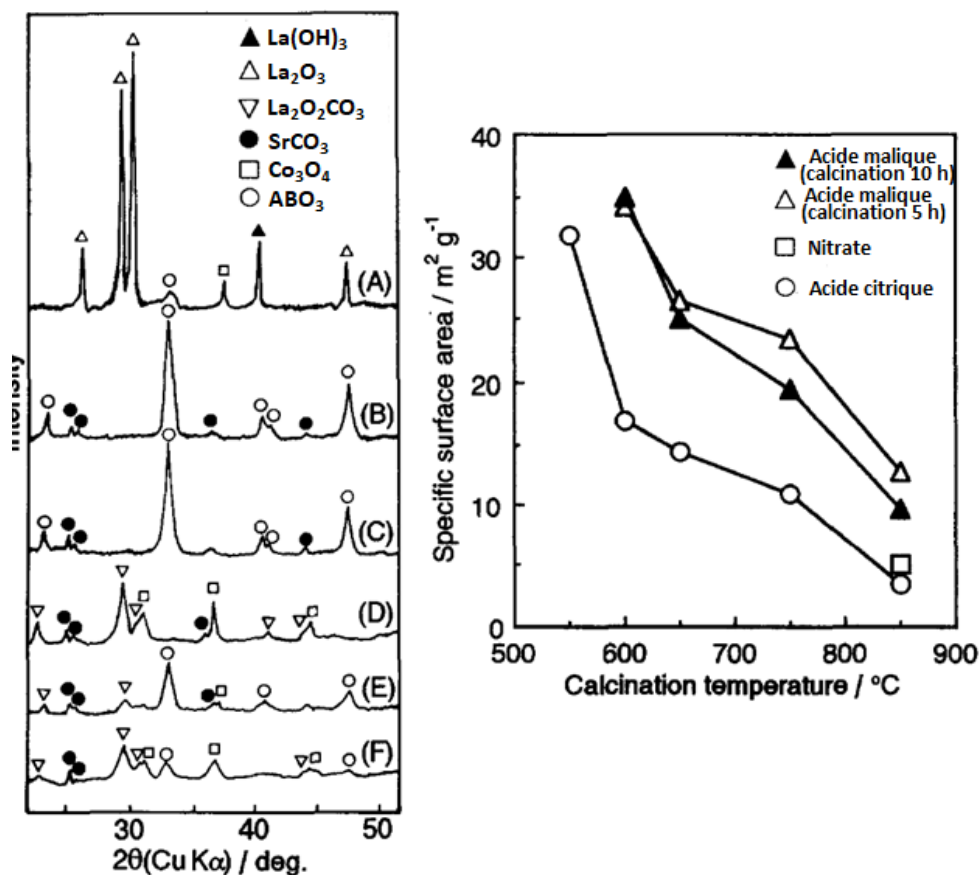


Figure I-16: a) Diffractogrammes de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ calciné à 550°C pendant 5h avec (A) nitrate sans chélatant; (B) acide citrique; (C) acide malique; (D) acide tartrique; (E) acide succinique; (F) acide lactique ; b) Effet de la calcination sur la surface spécifique [90].

Poffe *et al.* [89] ont étudié l'impact du polyol utilisé lors de la phase de polymérisation, sur la surface spécifique, la réductibilité et la composition de pérovskites $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$. Par exemple, l'utilisation de 1,6-hexanediol permet d'atteindre une surface spécifique de 80 m^2/g , contre 69 m^2/g avec le glycérol et 46 m^2/g avec l'éthylène glycol. Cette augmentation conséquente des surfaces spécifiques a été liée à la structure même du polyol utilisé. La longueur de chaîne carbonée ainsi que les groupements hydroxyles joueraient alors un déterminant dans la croissance localisée de petites cristallites (19-25 nm), engendrant des surfaces spécifiques nettement plus grandes. Des tests catalytiques en oxydation de CO ont montré un impact de la surface spécifique sur les performances catalytiques, contrairement à la réaction d'oxydation totale de CH_4 où la surface semble avoir un impact limité. Il apparaît donc que pour ces pérovskites, les sites actifs de dissociation de CO et de CH_4 sont différents, et que l'activation du méthane apparaît limitée pour permettre la réaction de combustion sur ces pérovskites. Grâce à la mobilité de l'oxygène des pérovskites, la disponibilité rapide d'oxygène du réseau à haute température apparaît bénéfique pour la combustion de CH_4 , contrairement à la porosité qui ne jouerait qu'un rôle secondaire.

I-4-1-c) Propriété de conduction ionique des pérovskites

Comme expliqué précédemment, les pérovskites présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes et parmi elles, la mobilité de l'oxygène.

La substitution d'un atome du site A ou B dans la structure parfaite ABO_3 par des éléments de valence inférieure entraîne des changements électroniques et structuraux au sein du réseau, créant ainsi des lacunes en oxygène. Ces lacunes anioniques permettent alors à l'oxygène de se mouvoir dans le matériau jusqu'à la surface. Cette propriété peut être déterminante pour les réactions d'oxydations faisant intervenir les atomes d'oxygène du matériau selon un mécanisme Mars-van-Krevelen (MvK).

Dès 1982, les Japonais T. Nakamura, M. Misono et Y. Yoneda ont analysé une pérovskite $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ par désorption d'oxygène en température programmée (DTP sous He) (Figure I-17-a et Figure I-17-b) pour observer cette mobilité de l'oxygène [92].

Les auteurs ont observé que la quantité d'oxygène désorbée augmente lorsque le taux de substitution partiel de La^{3+} par Sr^{2+} augmente jusqu'à $x=0,6$ (Figure I-17-a). En substituant le lanthane (III) par le strontium (II), des espèces Co^{4+} instables sont générées. La désorption d'oxygène va alors engendrer une réduction de Co^{4+} en Co^{3+} , favorisant la création de lacunes en oxygène et améliorant la diffusion de l'oxygène du bulk jusqu'à la surface. Sur la Figure I-17-b, on observe que la quantité d'oxygène désorbée diminue lorsque la surface spécifique de $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ diminue, et que les courbes de désorption débutent à des températures de plus en plus importantes, indiquant qu'il est plus difficile d'atteindre les oxygènes provenant du bulk et ce, indépendamment de la composition du matériau.

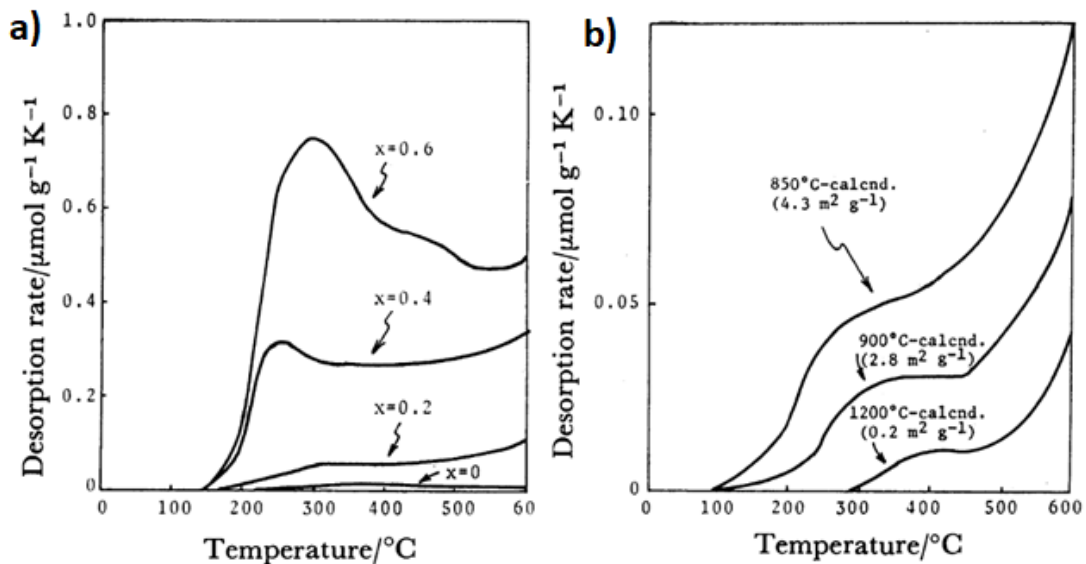


Figure I-17: Profils de désorption de l'oxygène de a) $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x=0$ à $0,6$) et b) de $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ calciné à $850^\circ C$, $900^\circ C$ et $1200^\circ C$ [92].

L'échange isotopique de l'oxygène est une technique de choix pour identifier et comprendre les mécanismes d'échange entre les atomes lors des réactions d'oxydation. Royer *et al.* [93] ont montré

que la microstructure du matériau pouvait intervenir dans le transfert de l'oxygène, là où la DTP ne prenait en compte que la quantité d'oxygène désorbée en fonction de la température [92], [94]. Royer *et al.* auteurs ont alors proposé un mécanisme d'échange de l'oxygène sur une pérovskite de type LaCoO_3 grâce au schéma ci-dessous (Figure I-18).

Les auteurs découpent le mécanisme en plusieurs parties : (1) La molécule de $^{18}\text{O}_2$ s'adsorbe à la surface de la pérovskite sur un site Co^{2+} vacant, avec soit la formation d'une espèce triatomique, soit selon une adsorption de type dissociative de $^{18}\text{O}_2$ dans les lacunes anioniques, suivie de la désorption de la molécule de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. L'atome de ^{18}O peut alors diffuser soit (2) à la surface de la pérovskite ou (3) à travers le réseau à partir de la surface, ou (3') à partir des joints de grains, ou bien (4) le long des joints de grains. La diffusion à la surface ou entre les joints de grains est considérée par les auteurs comme étant plus rapide que la diffusion à travers le bulk. Ils concluent que le mécanisme d'échange de l'oxygène pour ce matériau serait de type Mars-Van-Krevelen, et n'est possible que lorsqu'un site réduit est disponible [95].

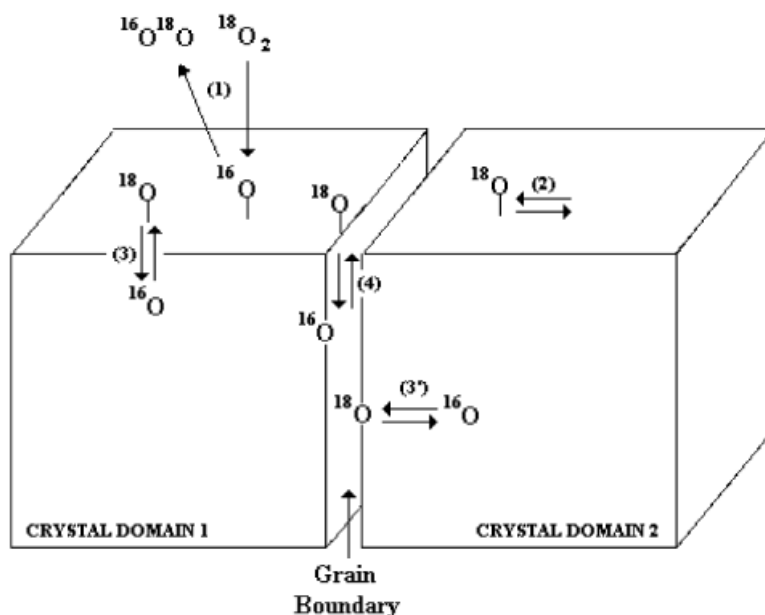


Figure I-18: Schéma du mécanisme d'échange isotopique sur une pérovskite LaCoO_3 [95].

Une étude complémentaire de Royer *et al.* [96] a permis de confirmer que la mobilité de l'oxygène des pérovskites $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ était grandement améliorée sur de petites cristallites. Ces petites cristallites permettraient une diffusion rapide des atomes d'oxygène au travers des joints de grain, suivi d'une diffusion jusqu'au bulk de la pérovskite de la même manière que pour une diffusion surface-bulk.

Ainsi, l'activation de l'oxygène et sa diffusion au travers des pérovskites est une des nombreuses propriétés qui font de ce matériau un choix très intéressant pour la réaction d'oxydation du méthane.

I-4-1-d) Études antérieures sur les $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$

Les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ sont une famille de plus en plus étudiée par la communauté scientifique pour leurs propriétés thermiques et chimiques d'intérêt. Le faible coût des éléments qui la composent et leurs abondances sont aussi une plus-value non négligeable.

En 1999, Becerro *et al.* [97] sont les premiers à avoir établi un diagramme de phase du système CaTiO_3 - $\text{CaFeO}_{2.5}$ (Figure I-19) afin de déterminer la structure et l'organisation des lacunes anionique générées par la substitution du titane par le fer.

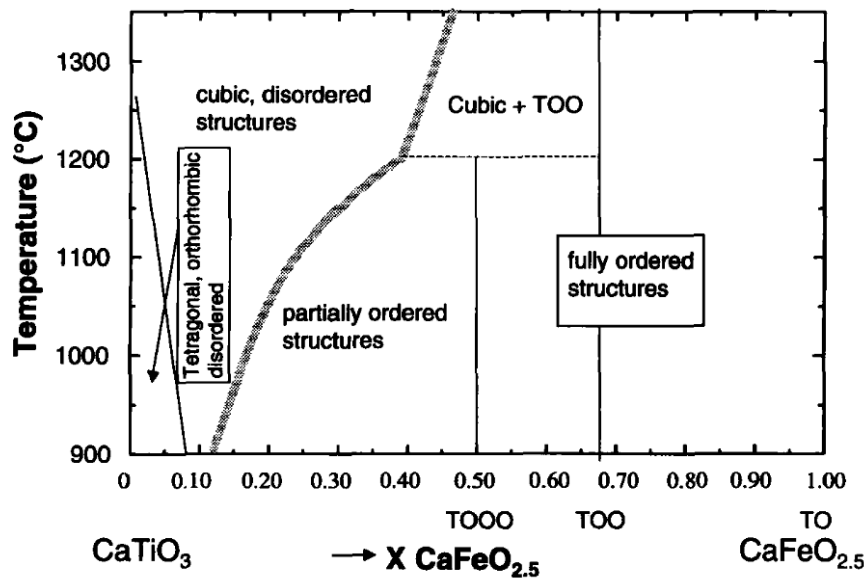


Figure I-19: Diagramme de phase du système CaTiO_3 - $\text{CaFeO}_{2.5}$ en fonction de la température. Les symboles TO, TOO et TOOO indiquent la séquence de couche de tétraèdre (T) et d'octaèdre (O) dans la structure de la pérovskite [97].

Ces auteurs ont observé pour de faibles taux de substitution ($x < 0,1$), à 900°C , que la structure de la pérovskite est désordonnée, sans aucun arrangement des lacunes en oxygène. L'augmentation du taux de substitution du titane par le fer entraîne un réarrangement de la structure, passant d'une structure désordonnée, à partiellement ordonnée. Enfin, à des taux de substitution élevés ($x \geq 0,5$), la structure de la pérovskite s'ordonne suivant une séquence d'enchaînement de couches de tétraèdres (T) et d'octaèdres (O), jusqu'à obtenir une structure totalement différente : la brownmillérite ($\text{CaFeO}_{2.5}$). La transition de phase pérovskite/brownmillérite n'est pas parfaitement définie. L'organisation des lacunes d'oxygène n'est pas seulement dépendante du taux de substitution du titane par le fer, mais également de la température.

Cette organisation des lacunes dans les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ joue un rôle très important sur les propriétés de mobilité de l'oxygène. Figueiredo *et al.* [98]–[100] ont complété les observations de Becerro *et al.* en effectuant des analyses par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe et en démontrant l'existence de multiples espèces de fer de degrés d'oxydations et de coordinations différentes. Ainsi, ces auteurs ont montré qu'après la substitution du titane par le fer, les espèces

Fe^{3+} de coordination 6 (octaédrique), 5 (pentaédrique) et 4 (tétraédrique) étaient détectées, mais aussi Fe^{4+} octaédrique. De plus, la proportion de chaque espèce varie en fonction du taux de fer substitué, en lien avec la réorganisation des atomes due à la création de lacunes anioniques au sein du réseau $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Les auteurs ont ainsi corrélé les meilleures propriétés de transport de l'oxygène d'une $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (mesurées par impédance), à la présence de Fe^{3+} pentacoordiné favorisant le désordre des atomes d'oxygène de structure [99]. À taux de substitution plus élevé ($x \geq 0,4$), la génération conséquente d'espèces Fe^{4+} octaédrique et Fe^{3+} tétracoordinées entraîne une encapsulation des lacunes en oxygène, diminuant ainsi les propriétés de mobilité de l'oxygène.

L'impact du taux de fer sur l'activation et la mobilité de l'oxygène des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ a également été étudié par Répécaud *et al.* [101]. À la différence de Figueiredo, Répécaud *et al.* ont effectué des analyses par échange isotopique de l'oxygène 18 sur poudre (en circuit fermé recirculant).

L'évolution de la concentration en $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_2$ de la phase gaz dans le système est suivie par spectrométrie de masse. Les profils présentés Figure I-20-a et Figure I-20-b représentent le pourcentage de $^{18}\text{O}_2$ échangé en fonction de la température pour des pérovskites $\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Les auteurs ont observé une diminution conséquente de la température d'échange avec l'augmentation de la teneur en fer, avec un échange initié à 375°C pour la pérovskite avec 20% de fer substitué, contre 550°C pour la pérovskite avec 10% de fer substitué. Comme la distribution des espèces $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_2$ est similaire et que le nombre d'atomes échangeables est estimé à 100% pour les deux échantillons, seule l'activation de l'oxygène à la surface des pérovskites est impactée. Ces résultats rejoignent alors les observations de Figueiredo *et al.*, et ont été reliés à la génération d'espèces de fer sous coordonnées de type Fe^{3+} pentacoordinées.

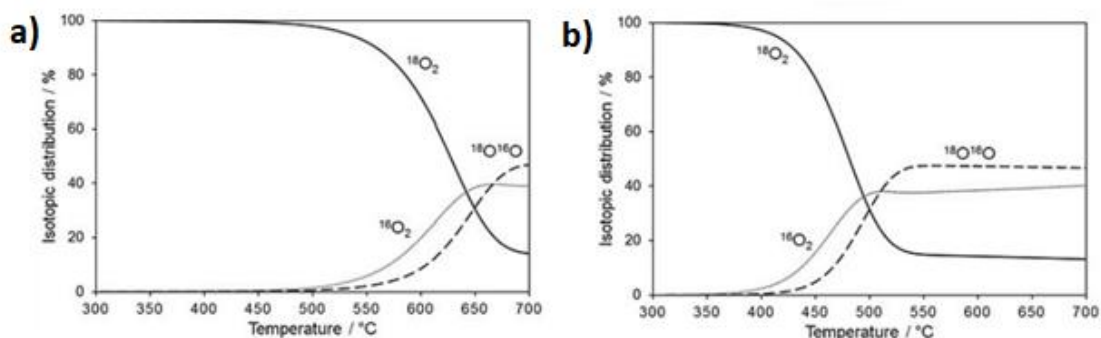


Figure I-20: Profils de distribution isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en fonction de la température a) $\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$; b) $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (prétraités sous $^{16}\text{O}_2$ à 700°C pendant 1 h) [101].

Les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ apparaissent comme de bons candidats pour les réactions d'oxydation impliquant la participation des atomes d'oxygène du réseau, grâce à une mobilité élevée telle qu'observée en échange isotopique. Le but d'une partie de ces travaux de thèse est donc d'élargir cette étude à des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ de plus grandes surfaces spécifiques, et avec des taux de fer substitué au titane plus importants.

I-4-2) La Zircone Yttriée Stabilisée (YSZ)

I-4-2-a) Structure et conductivité ionique des YSZ

Les oxydes mixtes YSZ (zircone stabilisée par l'yttrium) ont été largement étudiés dans le domaine des piles à combustible à oxydes solides (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cells) dès les années 70 pour ses propriétés purement ioniques [102]. Les recherches autour des matériaux YSZ se multiplient aussi pour des applications en catalyse hétérogène, notamment pour la production de gaz de synthèse par la réaction d'oxydation partielle du méthane [103]–[106].

L'oxyde de zirconium possède une structure type fluorite AO_2 où A est un cation tétravalent (cubique faces centrées) et les atomes d'oxygène occupent les 8 sites tétraédriques. L'incorporation de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) au sein de la structure de l'oxyde de zirconium (ZrO_2) entraîne des changements structuraux, dépendant de la température de calcination et du taux de Y_2O_3 . Le diagramme de phase de YSZ est présenté Figure I-21.

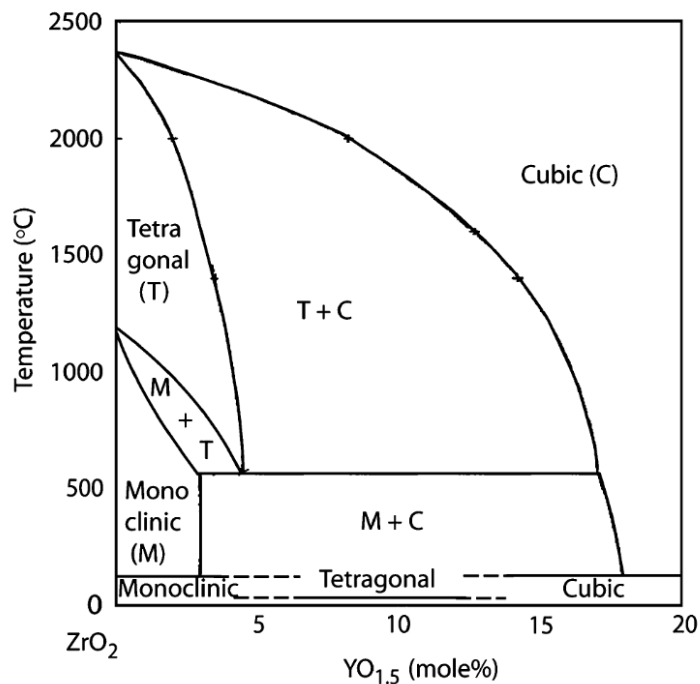


Figure I-21: Diagramme de phase de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [107]

Dans le cas de ZrO_2 , trois structures sont possibles en fonction de la température de traitement : monoclinique (M) de 0 °C à 1170 °C, tétragonale (T) de 1170 °C à 2340 °C et enfin cubique (C) à plus de 2340 °C [107].

L'incorporation de 3% à 4% molaire de Y_2O_3 dans ZrO_2 permet de stabiliser partiellement la structure tétragonale à des températures plus basses que pour l'oxyde pur. Ainsi, à des températures inférieures à 550 °C, la YSZ est un mélange de structures monoclinique et cubique, alors qu'à des températures supérieures à 550 °C la phase monoclinique subit un réarrangement structural menant

à une phase métastable de type tétragonale. Pour des taux de substitution supérieurs à 8% molaires, la structure de la YSZ devient alors stabilisée selon un système cubique.

La substitution d'un ion tétravalent Zr^{4+} (ZrO_2) par un ion trivalent Y^{3+} (Y_2O_3) induit la génération d'une lacune anionique O^{2-} . La création de ces lacunes peut alors s'exprimer par la notation de Kröger-Vink présentée dans l'équation I-8 :



où Y'_{Zr} est un ion yttrium dans un site de zirconium chargé négativement, O_o^x un ion oxygène dans un site d'oxygène de charge nulle, et $V_o^{\cdot\cdot}$ la lacune d'oxygène de double charge positive. Ainsi on retrouve la condition $[Y'_{Zr}] = 2[V_o^{\cdot\cdot}]$.

Ces lacunes anioniques ainsi générées permettent aux atomes oxygène de la structure de se mouvoir à travers le réseau de la YSZ grâce à un mécanisme de diffusion lacunaire (« saut d'oxygène », visualisé par les flèches violettes) (Figure I-22) [108].

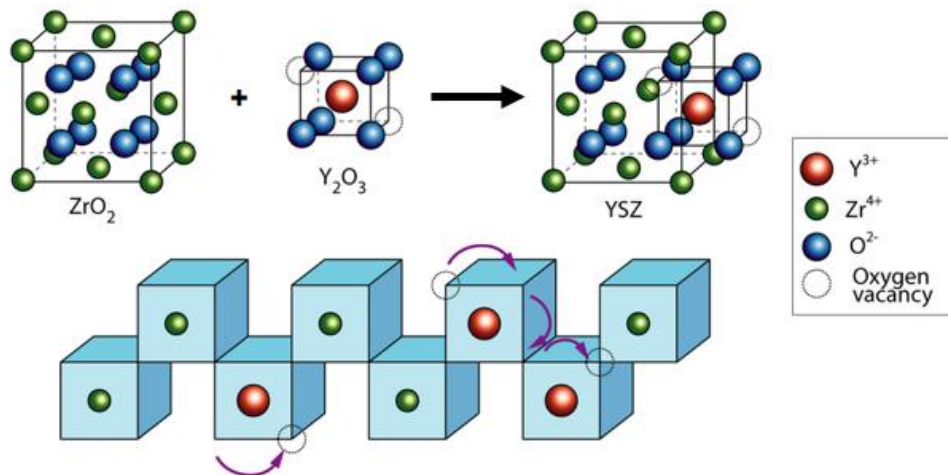


Figure I-22: Schéma de la structure de la YSZ et représentation de la diffusion lacunaire à travers son réseau [109]

La quantité d'oxygène pouvant être transportée à travers le réseau est dépendante de la concentration en Y_2O_3 dans la YSZ, mais également de la température. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, augmenter la concentration en Y_2O_3 ne permet pas nécessairement d'avoir une meilleure conductivité ionique. En effet, la conductivité ionique atteint un maximum à 8% molaire en Y_2O_3 , avec $0,137 \text{ S.cm}^{-1}$. Avec 3% ou 12%, la conductivité ionique n'atteint respectivement que $0,049 \text{ S.cm}^{-1}$ S/cm et $0,068 \text{ S.cm}^{-1}$. Des forces répulsives des charges trop importantes entre les ions yttrium et les lacunes seraient la cause de la limitation de la conduction lorsque la teneur en yttrium est élevée [108], [110], [111].

La participation des atomes d'oxygène de réseau pour l'activation de la molécule de O_2 a été démontrée par Zhu *et al.* [105]. Des expériences de désorption en température programmée sous vide ont permis d'observer la désorption de plusieurs espèces d'oxygène à différentes températures.

En effet, à basse température (<600°C) une désorption d'oxygène de type α a été observée, correspondant à des oxygènes de surface. À plus haute température, (>600°C) des espèces oxygène de type β provenant du bulk ont été observées. Cette espèce d'oxygène β serait alors disponible pour les réactions d'oxydation selon un mécanisme de type Mars van Krevelen (MvK).

Zhu *et al.* [112] se sont ensuite intéressés au mécanisme de diffusion de l'oxygène mis en jeu pour l'oxydation partielle du méthane sur des matériaux type ZrO_2 et YSZ. À partir d'expériences d'échange isotopique, ces auteurs ont démontré la participation des atomes d'oxygène du matériau YSZ dans la réaction d'oxydation, selon un mécanisme de type MvK. Le mécanisme présenté par les auteurs (Figure I-23) propose que l'oxygène s'active au niveau des lacunes anioniques extrinsèques de YSZ ($\text{Y}'_{\text{Zr}}-\text{V}_{\text{O}}''-\text{Y}'_{\text{Zr}}$ selon la notation Kröger-Vink Eq. 7) générées par l'incorporation de Y_2O_3 , puis cette étape est suivie par une diffusion rapide de l'oxygène à travers le réseau de YSZ pour ensuite atteindre la surface, pour enfin réagir avec le méthane au niveau des sites lacunaires $\text{Zr}'_{\text{Zr}}-\text{V}_{\text{O}}''-\text{Zr}'_{\text{Zr}}$.

Comme observé sur la Figure I-23, ZrO_2 ne possède pas de réseau lacunaire. Ainsi l'activation de l'oxygène, sa diffusion ainsi que la réaction d'oxydation, ne s'effectuent qu'au niveau de la surface. La réaction d'oxydation est alors plus lente sur ZrO_2 comparée à YSZ. De plus, la réaction d'oxydation du méthane est limitée par l'étape de réoxygénation des lacunes Or, sur YSZ, la vitesse cette vitesse a été estimée à $8,4 \cdot 10^{18} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (à 600°C) et s'effectue plus rapidement que sur un support ZrO_2 ($4,3 \cdot 10^{18} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 600°C).

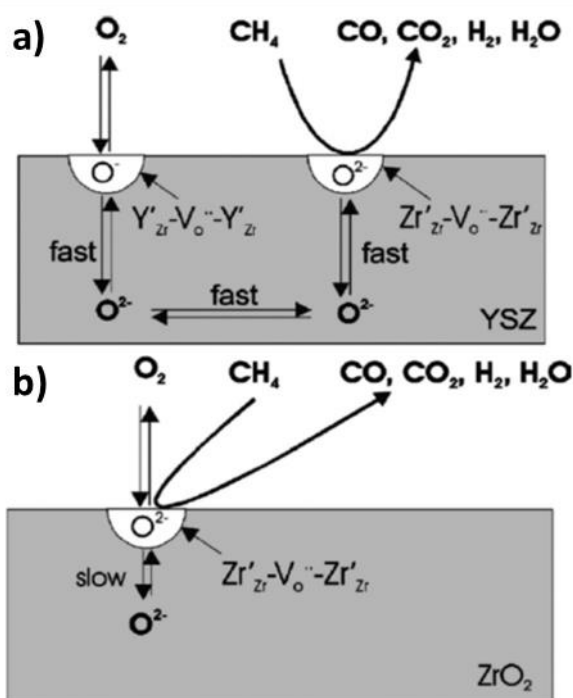


Figure I-23: Schéma du mécanisme de l'oxydation partielle de CH_4 avec les catalyseurs a) YSZ et b) ZrO_2 [112].

D'autres études par DTP- O_2 ont montré que l'ajout d'un métal noble tel que le platine à la surface des YSZ entraînait une désorption d'oxygène β (>600°C), mais également la désorption d'oxygène

α à plus basse température (~350°C), non observée sur YSZ sans platine. L'ajout du platine multiplie les sites d'entrée/sortie de l'oxygène du réseau de YSZ pour la réaction d'oxydation, ici du propane, selon un mécanisme MvK.

Ainsi, l'imprégnation d'un métal peut entraîner des effets bénéfiques pour le transport de l'oxygène et ainsi améliorer l'activité catalytique du matériau.

La section suivante est dédiée à l'application de ces systèmes à l'oxydation totale du méthane.

I-4-2-b) Propriétés catalytiques du catalyseur YSZ à base de palladium pour l'oxydation totale du méthane

Plusieurs types d'applications ont été étudiés pour les catalyseurs de type Pd/YSZ, principalement en électrochimie. Le dépôt d'un film de palladium à la surface d'un support YSZ a montré des résultats très intéressants en oxydation totale du méthane par voie électrochimique, grâce à la génération d'une phase PdO sur le catalyseur par polarisation [113], [114].

Peu d'études concernant les matériaux de type Pd/YSZ pour l'oxydation totale du méthane en catalyse hétérogène sont disponibles dans la littérature. La combustion du méthane sur Pd/YSZ a été étudiée par Mélissandre Richard dans ses travaux de thèse [115]. Ils ont permis de démontrer une activité accrue du catalyseur avec l'ajout de palladium à la surface d'une YSZ8% (Figure I-24-a). Les deux profils de conversion ont la même allure avec néanmoins un décalage important de 125°C vers les plus basses températures pour le catalyseur Pd/YSZ comparé à YSZ seul. À partir du début de conversion, les deux catalyseurs mettent environ 250°C pour atteindre leur maximum de conversion indiquant que l'ajout de palladium à la surface du support YSZ n'entraîne que l'amélioration de l'activation du méthane. Les expériences d'échange isotopique en fonction de la température (Figure I-24-b) ont montré que l'ajout de palladium sur YSZ n'avait aucune influence sur l'échange de l'oxygène, indiquant que l'étape d'activation de l'oxygène est limitante et ne dépend pas du palladium. L'intérêt principal de ce matériau Pd/YSZ a été démontré lors de l'association avec une pérovskite LaMnO₃, discuté dans la section suivante I-5.

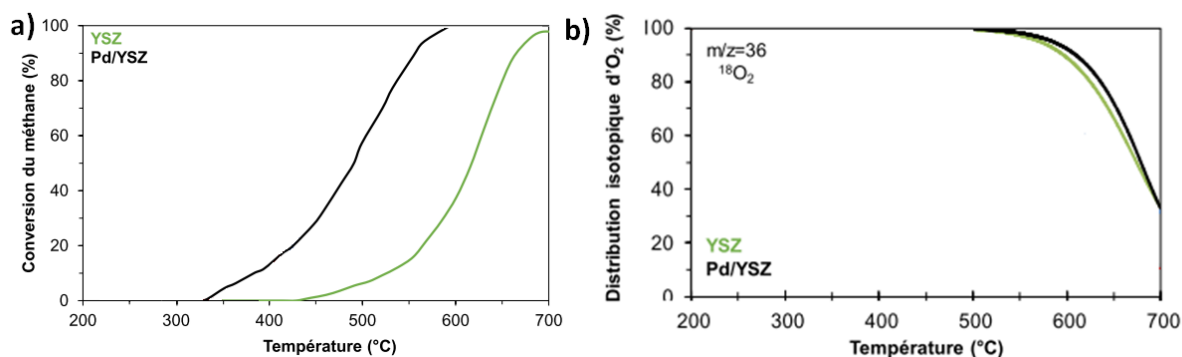


Figure I-24: a) Conversion catalytique du méthane et b) fraction atomique de ¹⁸O₂ de la phase gaz en échange isotopique avec YSZ et Pd/YSZ en fonction de la température [115], [116].

I-5) Association de catalyseurs/effet de synergie

Afin de concilier les deux paramètres clés pour la réaction d'oxydation totale du méthane, à savoir l'activation de l'oxygène et du méthane, l'association de deux systèmes est une voie d'intérêt. Les systèmes peuvent être issus de la même famille de matériaux ou non, et le but est de favoriser des interactions bénéfiques entre les deux matériaux pour la réaction d'oxydation, avec idéalement un effet de synergie.

I-5-1) Effet de synergie en échange de l'oxygène

Répécaud *et al.* [101] ont étudié les systèmes de double-lits catalytiques composés de deux pérovskites afin d'améliorer les propriétés d'échanges de l'oxygène. L'association des pérovskites $\text{LaMnO}_3/\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (40/60% massique), avec LaMnO_3 disposé au-dessus de $\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, a montré une diminution de 150°C de la température de début d'échange de l'oxygène 18 (Figure I-25) par rapport à $\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Ce résultat démontre que LaMnO_3 placé en amont permet l'activation de l'échange sur le second matériau placé en aval, démontrant le bénéfice de cette association.

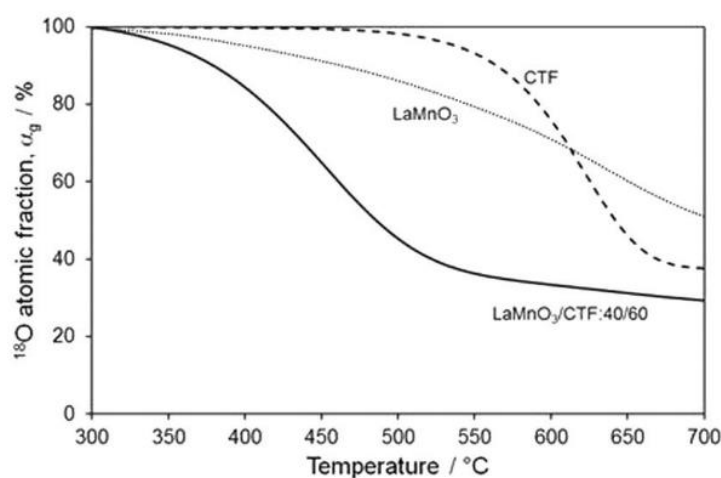


Figure I-25: Évolution de la fraction atomique en ^{18}O (%) en fonction de la température pour $\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (CTF), LaMnO_3 et le double-lit $\text{LaMnO}_3/\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (40/60% massique)

Les auteurs ont également fait varier les proportions de matériaux composant le double-lit (40%, 20% et 10% massique en LaMnO_3). Les profils d'échange isotopique obtenus possèdent la même allure, mais sont décalés de plus en plus vers les plus hautes températures, confirmant le rôle bénéfique de LaMnO_3 dans le double-lit. L'hypothèse de la génération d'un oxygène de type « singulet » par LaMnO_3 a alors été proposée par les auteurs pour expliquer ces performances. Cet effet de synergie avait également été observé par Mélissandre Richard lors de ses travaux de thèse [115]. L'association de la pérovskite LaMnO_3 avec YSZ (40/60% massique, avec LaMnO_3

disposé au-dessus de YSZ) entraîne un échange de l'oxygène à beaucoup plus basse température que dans le cas des deux supports seuls. Par exemple, 20% de $^{18}\text{O}_2$ sont échangés à 350°C pour les deux double-lits, alors ces taux sont obtenus à 525°C et 640°C pour respectivement LaMnO_3 et YSZ (avec ou sans palladium).

La Figure I-26 montre à nouveau que le palladium n'a pas d'effet sur les propriétés d'échange de l'oxygène de YSZ, y compris lors de l'association de $\text{LaMnO}_3+\text{Pd}/\text{YSZ}$ (40/60% massique) en double-lit.

La génération sur la LaMnO_3 d'un oxygène actif de type « singulet », noté $^1\Delta_g\text{O}_2$, a alors été proposée pour expliquer les meilleures performances du double-lit par rapport aux catalyseurs seuls (Eq.I-9). Cet oxygène singulet $^1\Delta_g\text{O}_2$, contrairement à son état fondamental $^3\Sigma_g^-\text{O}_2$, serait plus instable et plus réactif avec la surface lacunaire de la YSZ, permettant alors l'échange de l'oxygène à plus basse température sur la YSZ (Eq.I-10).

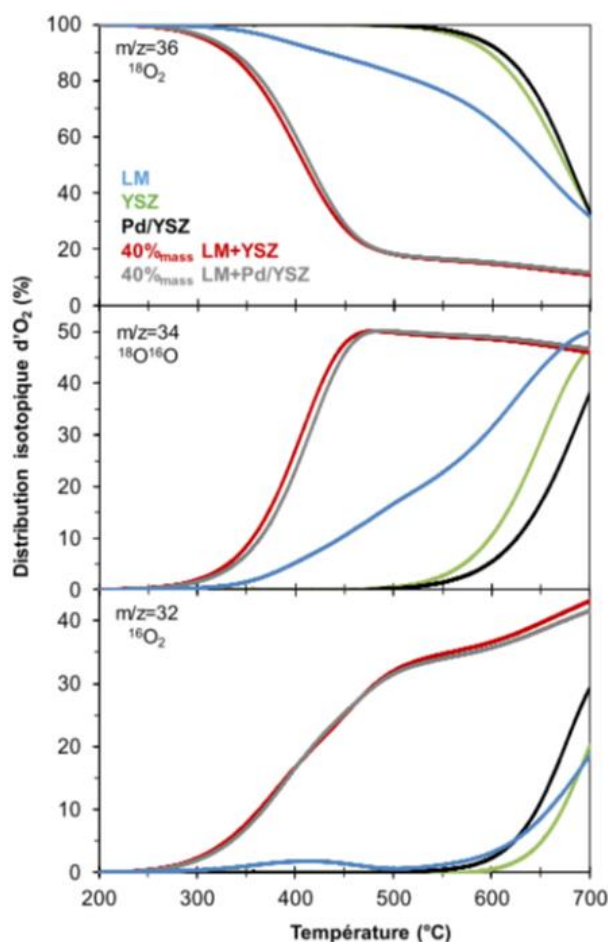


Figure I-26: Évolutions de la fraction en $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ dans la phase gaz avec LaMnO_3 (LM), YSZ, Pd/YSZ seuls, et les doubles-lits $\text{LaMnO}_3+\text{YSZ}$ (40+60% massiques) et $\text{LaMnO}_3+\text{Pd}/\text{YSZ}$ (40+60% massiques) [115],[116].



D'autres auteurs ont également supputé l'existence de cet oxygène singulet [117]–[121], mais cette espèce reste globalement difficile à observer directement à cause de son temps de vie court, très dépendant de l'environnement dans lequel il est formé.

Cependant, la génération d'oxygène singulet apparaît comme une solution d'intérêt pour promouvoir les réactions d'oxydation, en favorisant l'activation de l'oxygène à plus basse température.

I-5-2) Effet de synergie en oxydation totale du méthane

À partir des résultats obtenus en échange isotopique et montrant un effet de synergie entre LaMnO_3 et YSZ (Figure I-26), les mêmes auteurs [115],[116] ont évalué cette configuration en oxydation totale du méthane. Il faut cependant noter que les conditions de tests sont particulières puisque les mesures ont été obtenues en associant une cellule infra-rouge DRIFT au banc d'échange isotopique (cf II-2-6), avec de faibles débits de gaz et des faibles pressions. Ces conditions sont donc assez éloignées des conditions « réelles ». Les différents résultats obtenus et rapportés Figure I-27 montrent une amélioration conséquente de la conversion catalytique du méthane avec le double-lit LaMnO_3 +Pd/YSZ (40/60% massique, LaMnO_3 disposés au-dessus de Pd/YSZ). En effet, la $T_{50\%}$ (température pour 50% de conversion du méthane) du double-lit LaMnO_3 +Pd/YSZ est atteinte à 420°C soit à plus basse température que pour LaMnO_3 (460°C), LaMnO_3 +YSZ (460°C), Pd/YSZ (490°C) et YSZ (620°C).

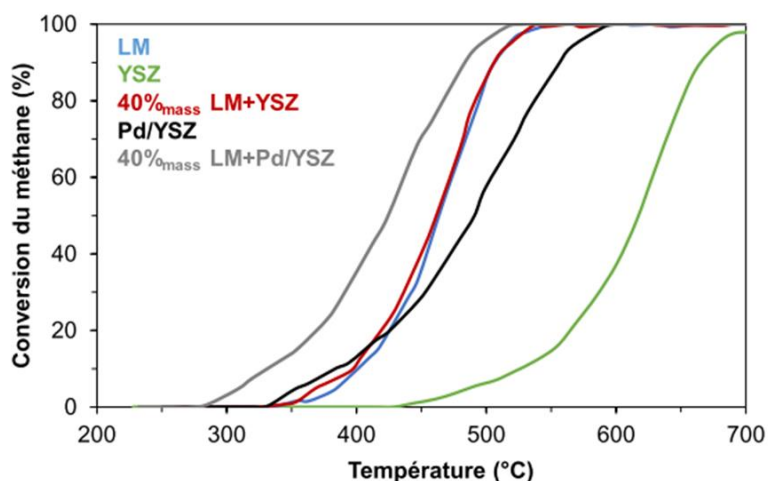


Figure I-27: Conversion du méthane en fonction de la température sur LaMnO_3 (LM), YSZ, Pd/YSZ et les doubles-lits LaMnO_3 +YSZ(40+60% mass) et LaMnO_3 +Pd/YSZ (40+60% mass) en oxydation totale du méthane [115], [116]

Ces résultats sont en accord avec l'amélioration de l'activation et de la mobilité de l'oxygène lorsque la pérovskite est placée en amont du catalyseur Pd/YSZ.

Le schéma proposé par Méliandre Richard [115], et inspiré par celui de Zhu *et al.* [112], permet de montrer l'importance de la pérovskite LaMnO_3 située en amont du catalyseur Pd/YSZ. La

réaction d'oxydation du méthane en configuration de double-lit (LaMnO₃ disposé au-dessus de Pd/YSZ) s'effectue selon une succession d'étapes décrites ci-dessous :

- Diffusion de O₂ au travers de la pérovskite LaMnO₃, générant ainsi l'oxygène singulet ¹Δ_gO₂. La pérovskite LaMnO₃ peut également participer à l'oxydation du méthane grâce aux sites actifs (Figure I-27).
- Activation de O₂ à la surface de Pd/YSZ, par le biais de l'oxygène singulet ¹Δ_gO₂, au niveau des lacunes anioniques des supports.
- Diffusion de l'oxygène à travers le réseau de la YSZ pour atteindre la surface du catalyseur au niveau de l'interface Pd-YSZ.
- Participation de l'oxygène de la YSZ à la réaction d'oxydation du méthane, préalablement adsorbé à la surface du palladium, selon un mécanisme MvK. Ou participation de l'oxygène à la formation de la phase active Pd⁰/PdO_x.
- Désorption de CO₂ et de H₂O, produits de la réaction de l'oxydation totale du méthane.

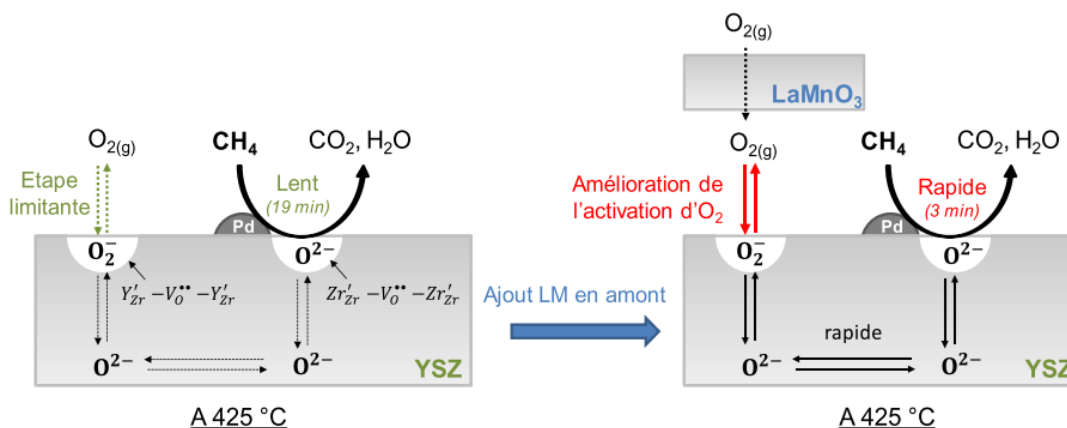


Figure I-28: Représentation schématique de la réaction d'oxydation du méthane à 425°C sur Pd/YSZ (peu d'activité) et le double-lit LaMnO₃+Pd/YSZ (40+60% mass, oxydation rapide)[115].

La combinaison d'un matériau possédant une mobilité de l'oxygène faisant participer les atomes d'oxygène de réseau à la réaction d'oxydation, et d'un métal actif en combustion du méthane comme le palladium pourrait favoriser d'autres mécanismes que la combustion du méthane. Comme discuté dans la partie I-3-2-d), la phase la plus active en combustion du méthane serait un mélange Pd⁰/PdO_x. Ainsi, le dépôt de palladium à la surface de YSZ pourrait engendrer des interactions bénéfiques à la formation de la phase active. Choudhary *et al.* [68] avait également proposé que les supports YSZ pouvaient aider à stabiliser plus rapidement la phase active du palladium de par leur propriété ionique.

I-6) Conclusion et objectif des travaux

Les enjeux sociétaux liés au réchauffement climatique nous forcent à adapter nos moyens de transport. Les véhicules fonctionnant au gaz naturel apparaissent comme une solution de transition vers des modes de transport zéro-carbone. L'utilisation du méthane comme source d'hydrocarbure permet de valoriser la biomasse, et de générer moins de produits nocifs comparés aux moteurs diesel traditionnels.

Cependant, les traces de méthane résiduelles restent un problème majeur dans le traitement des gaz d'échappement automobile tant la liaison C-H est stable, ce qui rend ce composé difficile à activer. Son potentiel de réchauffement global étant 25 fois supérieur à celui de CO₂, les recherches s'intensifient sur le traitement du méthane en postcombustion dans la ligne d'échappement automobile.

Certains oxydes mixtes apparaissent alors comme de bons candidats grâce à leurs multiples applications dans le domaine de la catalyse, et un coût modéré selon les éléments qui les composent. Il s'avère que les oxydes pérovskites sont des candidats de choix pour améliorer l'activation de l'oxygène. L'optimisation des synthèses de pérovskite permet aujourd'hui d'atteindre des surfaces spécifiques jusqu'à 80 m²/g, propriété déterminante en catalyse hétérogène. La substitution d'un cation B par un cation B' (AB_{1-x}B'_xO_{3-δ}) peut engendrer des lacunes anioniques au sein des pérovskites, générant ainsi une mobilité de l'oxygène. Les pérovskites CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} ont montré tout leur intérêt en échange de l'oxygène avec une mobilité de l'oxygène, accrue pour un taux de substitution du titane par le fer atteignant 20%.

Cette mobilité de l'oxygène accrue, couplée à un catalyseur de type Pd/YSZ permet de bénéficier à la fois des propriétés d'activation de l'oxygène par la pérovskite, et de l'activation du méthane grâce au palladium. L'association de ces deux catalyseurs en un double-lit catalytique peut générer une synergie, améliorant l'activation de l'oxygène et l'activation du méthane à plus basse température. La génération d'un oxygène actif de type singulet a été proposée comme la raison première de cette synergie.

Néanmoins, certains paramètres méritent d'être complétés. L'étude approfondie de la méthode de préparation des CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} et de l'impact du taux de fer substitué peut permettre d'améliorer les propriétés de mobilité de l'oxygène. La structure ainsi que l'environnement du fer apparaissent comme déterminant pour favoriser l'activation de l'oxygène à basse température. Les systèmes CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} combinent une grande stabilité chimique avec une faible dilatation thermique ($\sim 12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), et des propriétés de transport de l'oxygène intéressantes pour une application en catalyse hétérogène.

Les lacunes anioniques de surface des supports YSZ étant déterminantes pour l'activation de l'oxygène, l'étude de supports YSZ de grande surface spécifique présage de meilleures performances dans le système visé qu'avec le support traditionnel Al₂O₃. Les études ont montré que la phase métallique joue un rôle prépondérant dans l'activation du méthane. Le choix du métal, outre l'aspect économique, prendra donc en compte la stabilité et l'activité lors des tests d'oxydation.

Ces deux matériaux regroupés en un seul système, le double-lit catalytique, devra permettre de bénéficier des propriétés d'activation de l'oxygène du premier catalyseur, et de l'activation du méthane du second catalyseur.

L'étude du premier lit catalytique $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, l'impact des paramètres de synthèse et du taux de fer substitué (x) sur les propriétés physico-chimiques du matériau fera l'objet d'une grande partie de ce manuscrit. Les expériences d'échanges isotopiques de l'oxygène 18 ainsi que les tests catalytiques permettront de mieux comprendre le rôle de ces propriétés dans les processus d'activation de l'oxygène et/ du méthane.

La seconde partie de ce manuscrit concernera le second lit catalytique. Les surfaces spécifiques, la cristallinités et les performances en échange isotopique de l'oxygène de deux supports YSZ issus de synthèses différentes seront discutées. L'imprégnation de rhodium (1% massique) ou de palladium (1% massique) sur les supports YSZ et leur impact sur la mobilité de l'oxygène et sur les performances catalytiques en oxydation totale du méthane, aboutira à une sélection pour le double-lit catalytique.

Enfin, ce projet se concentrera sur l'étude du couplage des deux catalyseurs pour l'oxydation totale du méthane. La configuration des doubles-lits catalytiques pérovskites-zircone yttriée stabilisée et leur influence en catalyse et en échange isotopique, permettra d'établir une configuration optimale pour la réaction d'oxydation totale du méthane et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

I-7) Références

- [1] V. Gray, *Climate change 2007: The physical science basis summary for policymakers*, vol. 18, no. 3–4. 2007. [consulté le 05/09/21]
- [2] A. J. Hunt *et al.* “The importance of elemental sustainability and critical element recovery,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 1949–1950, 2015, doi: 10.1039/c5gc90019k.
- [3] I. Yakoumis *et al.* “Real life experimental determination of platinum group metals content in automotive catalytic converters,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 329, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/329/1/012009.
- [4] R. Wittstock *et al.* “Challenges in Automotive Fuel Cells Recycling,” *Recycling*, vol. 1, no. 3, pp. 343–364, 2016, doi: 10.3390/recycling1030343.
- [5] A. N. Løvik *et al.* “Long-term strategies for increased recycling of automotive aluminum and its alloying elements,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 8, pp. 4257–4265, 2014, doi: 10.1021/es405604g.
- [6] C. H. Kim *et al.* “Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 1185–1192, 2000, doi: 10.1021/ie9905355.
- [7] I. Wagner *et al.* “Number of passenger cars and commercial vehicles in use worldwide from 2006 to 2015.” Statista, 2018. Available: <https://www.statista.com/statistics/281134/number-of-vehicles-in-use-worldwide/>. [consulté le 04/09/21]
- [8] “Transports : Les chiffres alarmants de la pollution automobile.” Le Parisien, 2015. Available: <http://www.leparisien.fr/environnement/transports-les-chiffres-alarmants-de-la-pollution-automobile-28-04-2015-4731551.php>. [consulté le 20/01/22]
- [9] Les décodeurs, “Six chiffres pour comprendre l’ampleur de la pollution automobile,” *Le Monde*, 2018. https://www.lemonde.fr/les-decodeurs/article/2018/12/10/six-chiffres-pour-comprendre-l-ampleur-de-la-pollution-automobile_5395374_4355770.html. [consulté le 20/01/22]
- [10] “Limits to improve air quality and health,” 2017. Available: <https://www.theaa.com/driving-advice/fuels-environment/euro-emissions-standards>. [consulté le 20/01/22]
- [11] M. de la transition Écologique, “Normes euros d’émissions de polluants pour les véhicules lourds - Véhicules propres,” 2017. <https://www.ecologie.gouv.fr/normes-euros-demissions-polluants-vehicules-lourds-vehicules-propres>. [consulté le 20/01/22]
- [12] Ecoscore, “Directives européennes.” 2019,. Available : <http://ecoscore.be/fr/legislation/european>. [consulté le 20/01/22]
- [13] N. MP, “Écologie positive – Une bonne bouffée de diesel.” 2016. Available: <http://h16free.com/wp-content/uploads/2016/01/normes-euro-6-diesel-1.jpg>. [consulté le 21/11/22]
- [14] G. Darding, “Nouvelles normes d’émissions: Euro 6d temp.” 2017, [Online]. Available: <https://www.guillaumedarding.fr/nouvelles-normes-d-emissions-euro-6d-temp-1856766.html>. [consulté le 20/01/22]
- [15] A.-A. F. du G. N. pour Véhicules, “Rouler au BioGNV,” 2020.
- [16] M. Nawfal, “Valorisation catalytique du biogaz pour une énergie propre et renouvelable,” 2015.
- [17] GRDF, “GNV : Le carburant à mobilité durable.”. Available: <https://www.grdf.fr/dossiers/gnv-biognv/vehicules-gnv-france-europe>. [consulté le 14/07/21]
- [18] F. Mobilit *et al.* “Publication d ’ une étude inédite sur les émissions de polluants de l ’

- air des bus en conditions réelles d'exploitation," pp. 1–5, 2021.
- [19] P. Whitaker *et al.* "Measures to Reduce Particulate Emissions from Gasoline DI engines," *SAE Int. J. Engines*, vol. 4, no. 1, pp. 1498–1512, 2011, doi: 10.4271/2011-01-1219.
- [20] Selectra, "GNV gaz: Definition, prix, station et voiture," 2020. <https://selectra.info/energie/guides/comprendre/gnv>. [consulté le 14/11/22]
- [21] UFIP, "Ventes de carburants routiers et structure du réseau de distribution en france au cours de l'année 2020," 2021.
- [22] P. Artaxo *et al.*, "Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing," 2007.
- [23] A. F. Alhström-Silversand and C. U. I. Odenbrand, "Combustion of methane over a Pd-A1₂O₃/SiO₂ catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 153, pp. 157–175, 1997.
- [24] G. Pecchi *et al.* "Methane combustion on Rh/ZrO₂ catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 17, no. 1–2, 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(98)00012-5.
- [25] J. G. Firth, "Catalytic oxidation of methane on palladium-gold alloys," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, pp. 2566–2576, 1966, doi: 10.1039/TF9666202566.
- [26] J. G. Firth and H. B. Holland, "Catalytic oxidation of methane over noble metals," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, pp. 1121–1127, 1968, doi: 10.1039/TF9696501121.
- [27] R. Mezaki and C. C. Watson, "Catalytic oxidation of methane," *I&EC Process Des. Dev.*, vol. 5, no. 1, pp. 62–65, 1966, doi: 10.3390/catal11080944.
- [28] R. B. Anderson *et al.* "Catalytic oxidation of methane," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 53, no. 10, pp. 809–812, 1961.
- [29] W. W. Akers and D. P. Camp, "Kinetics of the methane-steam reaction," *AIChE J.*, vol. 1, no. 4, pp. 471–475, 1955, doi: 10.1002/aic.690010415.
- [30] J. Xu and G. F. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics," *AIChE J.*, vol. 35, no. 1, pp. 88–96, 1989, doi: 10.1002/aic.690350109.
- [31] J. G. Wang *et al.* "Intrinsic kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst," *Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)/Journal Beijing Univ. Chem. Technol. / Natural Sci. Ed.*, vol. 32, no. 1, pp. 10–15, 2005.
- [32] "Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles," 2014.
- [33] B. Christian Enger *et al.* "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 346, no. 1–2, pp. 1–27, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.05.018.
- [34] M. de S. Santos *et al.*, "Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment," *Catal. Today*, vol. 299, no. June 2017, pp. 229–241, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.06.027.
- [35] S. Pengpanich *et al.* "Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts," *Catal. Today*, vol. 93–95, pp. 95–105, 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.079.
- [36] A. Laurent, "Voiture électrique : Comment fonctionne la batterie lithium-ion ?" Groupe renault, 2019. Available : <https://easyelectriclife.groupe.renault.com/fr/batterie/batterie-lithium-ion-fonctionnement-voiture-electrique/>. [consulté le 20/01/22]
- [37] A. Raj "Methane emission control," *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 60, no. 4, pp. 228–235, 2016, doi: 10.1595/205651316X692554.
- [38] G. Zhu *et al.* "Temperature dependence of the kinetics for the complete oxidation of methane on palladium and palladium oxide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 6, pp. 2331–2337, 2005, doi: 10.1021/jp0488665.
- [39] P. Velin *et al.*, "Water Inhibition in Methane Oxidation over Alumina Supported Palladium Catalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 42, pp. 25724–25737, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07606.

- [40] P. Gélin *et al.* "Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: Influence of water and sulphur containing compounds," *Catal. Today*, vol. 83, no. 1–4, pp. 45–57, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00215-3.
- [41] P. Gélin and M. Primet, "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–37, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00076-0.
- [42] N. M. Kinnunen *et al.* "Engineered Sulfur-Resistant Catalyst System with an Assisted Regeneration Strategy for Lean-Burn Methane Combustion," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 7, pp. 1556–1560, 2018, doi: 10.1002/cctc.201701884.
- [43] R. Sui *et al.* "Hetero-/homogeneous combustion of fuel-lean methane/oxygen/nitrogen mixtures over rhodium at pressures up to 12 bar," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 3, pp. 4321–4328, 2017, doi: 10.1016/j.proci.2016.06.003.
- [44] D. L. Trimm and C. Lam, "The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts-I," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 35, pp. 1405–1413, 1980.
- [45] B. E. Solsona *et al.* "Supported gold catalysts for the total oxidation of alkanes and carbon monoxide," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 312, no. 1–2, pp. 67–76, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.06.016.
- [46] R. Burch *et al.* "The nature of activity enhancement for propane oxidation over supported Pt catalysts exposed to sulphur dioxide," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 19, no. 3–4, pp. 199–207, 1998, doi: 10.1016/S0926-3373(98)00079-4.
- [47] M. Lepage *et al.*, "Promotion effects in the oxidation of CO over zeolite-supported Pt nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 3822–3831, 2005, doi: <https://doi.org/10.1021/jp044767f>.
- [48] J. M. Jones *et al.*, "Sulphur poisoning and regeneration of precious metal catalysed methane combustion," *Catal. Today*, vol. 81, no. 4, pp. 589–601, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00157-3.
- [49] I. Y. Pakharukov *et al.* "In situ XPS studies of kinetic hysteresis in methane oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts," *Catal. Today*, vol. 278, pp. 135–139, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.05.004.
- [50] I. Y. Pakharukov *et al.*, "Concentration hysteresis in the oxidation of methane over Pt/ γ -Al₂O₃: X-ray absorption spectroscopy and kinetic study," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 5, pp. 2795–2804, 2015, doi: 10.1021/cs501964z.
- [51] G. Corro *et al.* "Improved activity of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts for CH₄{single bond}O₂ reaction under lean conditions due to sulfation and catalyst loading," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 15, pp. 2601–2605, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.07.026.
- [52] M. S. Wilburn and W. S. Epling, "Sulfur deactivation and regeneration of mono- and bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 206, pp. 589–598, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.050.
- [53] S. A. Yashnik *et al.* "Effect of Pt addition on sulfur dioxide and water vapor tolerance of Pd-Mn-hexaaluminate catalysts for high-temperature oxidation of methane," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 204, pp. 89–106, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.11.018.
- [54] G. Corro *et al.* "A study of Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulfur poisoning," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 315, no. 1, pp. 35–42, 2010, doi: 10.1016/j.molcata.2009.08.023.
- [55] G. Lapisardi *et al.*, "Superior catalytic behaviour of Pt-doped Pd catalysts in the complete oxidation of methane at low temperature," *Catal. Today*, vol. 117, no. 4, pp. 564–568, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.06.004.
- [56] G. Landi *et al.* "Fuel-rich methane combustion over Rh-LaMnO₃ honeycomb catalysts," *Catal. Today*, vol. 155, no. 1–2, pp. 27–34, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.01.020.

- [57] S. Cimino *et al.* "Rh-La(Mn,Co)O₃ monolithic catalysts for the combustion of methane under fuel-rich conditions," *Catal. Today*, vol. 117, no. 4, pp. 454–461, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.06.016.
- [58] S. Eriksson *et al.*, "Fuel-rich catalytic combustion of methane in zero emissions power generation processes," *Catal. Today*, vol. 117, no. 4, pp. 447–453, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.06.010.
- [59] R. Horn *et al.* "Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: Mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations," *J. Catal.*, vol. 242, no. 1, pp. 92–102, 2006, doi: 10.1016/j.jcat.2006.05.008.
- [60] C. Mateos-Pedrero *et al.* "Further on the influence of the presence of small amount of N₂O in the reactant feed in the catalytic oxidation of methane over supported Rh catalysts," *Catal. Today*, vol. 213, pp. 155–162, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.02.026.
- [61] S. Yang *et al.* "Methane combustion over supported palladium catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 223–233, 2000, doi: 10.1016/S0926-3373(00)00178-8.
- [62] L. H. Xiao *et al.* "Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method," *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 12, pp. 796–801, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.07.015.
- [63] X. Guo *et al.* "Methane combustion over Pd/ZrO₂/SiC, Pd/CeO₂/SiC, and Pd/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/SiC catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 10, pp. 870–874, 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.02.007.
- [64] H. Yoshida *et al.* "Support effect on methane combustion over palladium catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 71, no. 1–2, pp. 70–79, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.08.010.
- [65] D. Duprez, "Study of surface mobility by isotopic exchange: Recent developments and perspectives," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 112, pp. 13–28, 1997, doi: 10.1016/S0167-2991(97)80820-8.
- [66] H. A. Khan *et al.* "Yttrium stabilization and Pt addition to Pd/ZrO₂ catalyst for the oxidation of methane in the presence of ethylene and water," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 20, pp. 11910–11917, 2021, doi: 10.1039/d0ra10773e.
- [67] L. S. Escandón *et al.* "Oxidation of methane over palladium catalysts: Effect of the support," *Chemosphere*, vol. 58, no. 1, pp. 9–17, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.012.
- [68] T. V. Choudhary *et al.* "Influence of PdO content and pathway of its formation on methane combustion activity," *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 2, pp. 97–100, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2004.11.004.
- [69] J. Ma *et al.* "The relationship between the chemical state of Pd species and the catalytic activity for methane combustion on Pd/CeO₂," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 10, pp. 2567–2577, 2018, doi: 10.1039/c8cy00208h.
- [70] T. P. Senftle *et al.* "Methane Activation at the Pd/CeO₂ Interface," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 1, pp. 327–332, 2017, doi: 10.1021/acscatal.6b02447.
- [71] T. P. Senftle *et al.* "Role of Site Stability in Methane Activation on Pd_xCe_{1-x}O_{δ-3} Surfaces," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 10, pp. 6187–6199, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00741.
- [72] Y. Mahara *et al.* "Time Resolved in situ DXAFS Revealing Highly Active Species of PdO Nanoparticle Catalyst for CH₄ Oxidation," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 16, pp. 3384–3387, 2018, doi: 10.1002/cctc.201800573.
- [73] S. C. Su *et al.* "A study of the dynamics of Pd oxidation and PdO reduction by H₂ and CH₄," *J. Catal.*, vol. 176, no. 1, pp. 125–135, 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2028.
- [74] P. Mars and D. W. van Krevelen, "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 3, pp. 41–59, 1954, doi: 10.1016/S0009-2509(54)80005-

- 4.
- [75] R. N. Pease and H. S. Taylor, "The catalytic formation of water vapor from hydrogen and oxygen in the presence of copper and copper oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 44, no. 8, pp. 1637–1647, 1922, doi: 10.1021/ja01429a004.
- [76] V. C. Kröger, "Zur heterogen Katalyse binärer Gasktionen. II.," vol. 40, no. 1927, pp. 289–303, 1932.
- [77] Robert Ian. Hines, "Atomistic simulation and ab initio studies of polar solids," University of Bristol, 1997.
- [78] X. H. Li *et al.* "Oxidation of methane by adsorbed and bulk oxygen species of perovskite oxide with ion defects," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 112, no. 13, pp. 293–301, 1997
- [79] M. R. Levy, "Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials," no. January, pp. 1–17, 2005.
- [80] 3dsciencia, "Perovskite." visual life sciences, 2013. Available: <https://3dsciencia.wordpress.com/2013/01/25/perovskite/>. [consulté le 20/01/22]
- [81] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, pp. 477–485, 1926.
- [82] Y. Teraoka *et al.* "Oxygen Permeation Through Perovskite-Type Oxides," *Chem. Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 1743–1746, 1985, doi: 10.1246/cl.1985.1743.
- [83] M. Sharma *et al.* "The Sol-Gel Method: Pathway to Ultrapure and Homogeneous Mixed Metal Oxide Nanoparticles," *Asian J. Chem.*, vol. 30, no. 7, pp. 1405–1412, 2018, doi: 10.14233/ajchem.2018.20845.
- [84] A. Varma *et al.* "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials," *Chem Rev*, vol. 116, no. 23, pp. 14493–14586, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [85] W. Eerenstein *et al.* "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006, doi: 10.1038/nature05023.
- [86] M. P. Pechini, "Method of Pre Parng Lead and Alkalne Earth Titanates and Nobates and Coat.," *US Pat. 3,330,697*, p. 2, 1967.
- [87] A. E. Danks *et al.* "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016, doi: 10.1039/c5mh00260e.
- [88] J. D. G. Fernandes *et al.*, "Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method," *Mater. Lett.*, vol. 53, no. 1–2, pp. 122–125, 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(01)00528-6.
- [89] E. Poffe *et al.*, "Understanding Oxygen Release from Nanoporous Perovskite Oxides and Its Effect on the Catalytic Oxidation of CH₄ and CO," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. accepted, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c02281.
- [90] Y. Teraoka *et al.* "Hydroxy acid-aided synthesis of perovskite-type oxides with large surface areas," *J. Alloys Compd.*, vol. 193, no. 1–2, pp. 70–72, 1993, doi: 10.1016/0925-8388(93)90313-C.
- [91] H.-M. Zhang *et al.* "Preparation of Perovskite-type oxides with large surface area by citrate process" *Chem. Lett.*, pp. 665–668, 1987,doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [92] T. Nakamura *et al.* "Catalytic properties of perovskite-type Mixed Oxides, La_{1-x}Sr_xCoO₃," *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 55, pp. 394–399, 1982.
- [93] S. Royer *et al.* "Oxygen mobility in LaCoO₃ perovskites," *Catal. Today*, vol. 112, no. 1–4, pp. 99–102, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.020.
- [94] N. Gunasekaran *et al.* "Effect of surface area on the oxidation of methane over solid oxide solution catalyst La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃," *J. Catal.*, vol. 159, no. 1, pp. 107–111, 1996.
- [95] S. Royer *et al.* "Oxygen mobility in LaCoO₃ perovskites," *Catal. Today*, vol. 112, no. 1–4, pp. 99–102, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.020.
- [96] S. Royer *et al.* "Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo_{1-x}Fe_xO₃," *J. Catal.*, vol. 234, no. 2, pp. 364–375, 2005, doi:

- 10.1016/j.jcat.2004.11.041.
- [97] A. I. Becerro *et al.* "Oxygen vacancy ordering in CaTiO₃-CaFeO_{2.5} perovskites: from isolated defects to infinite sheets," *Phase Transitions*, vol. 69, no. 1, pp. 133–146, 1999, doi: 10.1080/01411599908208014.
- [98] F. Figueiredo and M. Soares, "Properties of CaTi_xFe_xO₃ ceramic membranes," *J. Electroceramics*, vol. 13, pp. 627–636, 2004.
- [99] F. M. Figueiredo *et al.* "On the relationships between structure, oxygen stoichiometry and ionic conductivity of CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x=0.05, 0.20, 0.40, 0.60)," *Solid State Ionics*, vol. 156, no. 3–4, pp. 371–381, 2003, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00762-2.
- [100] F. M. Figueiredo, *et al.* "Influence of microstructure on the electrical properties of iron-substituted calcium titanate ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 12, pp. 2252–2261, 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07501.x.
- [101] P. A. Répécaud *et al.* "Enhancement of Oxygen Activation and Mobility in CaTi_xFe_{1-x}O_{3-δ} Oxides," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 12, pp. 2095–2098, 2017, doi: 10.1002/cctc.201700103.
- [102] C. Wagner, "Adsorbed Atomic Species as Intermediates in Heterogeneous Catalysis," 1970, pp. 323–381.
- [103] W. Tang *et al.* "Methane complete and partial oxidation catalyzed by Pt-doped CeO₂," *J. Catal.*, vol. 273, no. 2, pp. 125–137, 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.05.005.
- [104] L. Lefferts *et al.* "Reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over yttrium-stabilized zirconia," *J. Catal.*, vol. 225, no. 2, pp. 388–397, doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.015.
- [105] J. Zhu *et al.* "Role of Surface Defects in Activation of O₂ and N₂O on ZrO₂ and Yttrium-Stabilized ZrO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 9550–9555, 2005.
- [106] J. Zhu *et al.* "Partial oxidation of methane by O₂ and N₂O to syngas over yttrium-stabilized ZrO₂," *Catal. Today*, vol. 112, no. 1–4, pp. 82–85, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.021.
- [107] G. Witz *et al.* "Phase Evolution in Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 9, pp. 2935–2940, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x.
- [108] M. Richard *et al.* "Remarkable enhancement of O₂ activation on yttrium-stabilized zirconia surface in a dual catalyst bed," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 53, no. 42, pp. 11342–11345, 2014, doi: 10.1002/anie.201403921.
- [109] A. Varga and S. Mounsey, "Fuel Cells," *University of Cambridge*, 2006. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>. [consulté le 07/12/21]
- [110] R. H. J. Fergus *et al.* "Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance," *CRC Press*, 2008.
- [111] Nancy B Jeackson and J. G. Ekerdt, "The Surface Characteristics Required for Isosynthesis over Zirconium Dioxide and Modified Zirconium Dioxide," *J. Catal.*, vol. 45, no. 126, pp. 31–45, 1990.
- [112] J. Zhu *et al.* "Activation of O₂ and CH₄ on yttrium-stabilized zirconia for the partial oxidation of methane to synthesis gas," *J. Catal.*, vol. 233, no. 2, pp. 434–441, 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.05.012.
- [113] C. Jiménez-Borja *et al.* "Complete oxidation of methane on Pd/YSZ and Pd/CeO₂/YSZ by electrochemical promotion," *Catal. Today*, vol. 146, no. 3–4, pp. 326–329, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.04.011.
- [114] C. Jiménez-Borja *et al.*, "Methane oxidation on Pd/YSZ by electrochemical promotion," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 376–381, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.03.004.
- [115] M. Richard, "Application de la technique d'échange isotopique a l'étude de systèmes catalytiques innovants," 2015.

- [116] M. Richard *et al.* "Study of Lanthanum Manganate and Yttrium-Stabilized Zirconia-Supported Palladium Dual-Bed Catalyst System for the Total Oxidation of Methane: A Study by $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ Isotopic Exchange," *ChemCatChem*, vol. 8, no. 11, pp. 1921–1928, 2016, doi: 10.1002/cctc.201501398.
- [117] M. Buchalska *et al.* "Singlet oxygen generation in the presence of titanium dioxide materials used as sunscreens in suntan lotions," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 213, no. 2–3, pp. 158–163, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.05.019.
- [118] A. J. Alfano and K. O. Christe, "Singlet delta oxygen production from a gas-solid reaction," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 41, no. 17, pp. 3252–3254, 2002
- [119] S. Jockusch *et al.* "Direct measurement of the singlet oxygen lifetime in zeolites by near-IR phosphorescence," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 403–405, 2005, doi: 10.1039/b501701g.
- [120] A. N. Romanov *et al.* "Thermal generation of singlet oxygen on zeolite ZSM-5," *Kinet. Catal.*, vol. 41, no. 6, pp. 782–786, 2000, doi: 10.1023/A:1026673119767.
- [121] R. P. Wayne *et al.* "Singlet oxygen in the environmental sciences," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 20, no. 3–5, pp. 395–422, 1994, doi: 10.1163/156856794X00397.

Chapitre II : Matériaux catalytiques et techniques de caractérisations

Chapitre II : Matériaux catalytiques et techniques de caractérisations	69
II-1) Matériaux étudiés.....	71
II-1-1) Synthèse des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ avec éthylène glycol, glycérol ou 1,6-hexanediol par méthode Pechini modifiée	71
II-1-2) Matériaux de type zircone yttrée stabilisée (YSZ)	72
II-1-2-a) Supports YSZ.....	72
II-1-2-b) Imprégnation de métaux nobles (Pd ou Rh) par excès de solvant	72
II-1-3) Catalyseurs de référence.....	73
II-2) Techniques de caractérisations	73
II-2-1) Analyses élémentaires	73
II-2-1-a) Fluorescence-X	73
II-2-1-b) Spectroscopie à Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES)	74
II-2-2) Analyses de surfaces et morphologies.....	74
II-2-2-a) Analyse Thermogravimétrique – Spectrométrie de Masse (ATG-MS) des carbonates de surface	74
II-2-2-b) Analyse Infra-Rouge à Transformée de Fourier – Transmission ou Réflectance Totale Atténuée (IRTF-RTA) des carbonates de surface	75
II-2-2-c) Physisorption d’azote.....	75
II-2-2-d) Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission (MET/MEB)	76
II-2-2-e) Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)	76
II-2-2-f) Chimisorption d’hydrogène.....	77
II-2-3) Caractérisation structurale.....	78
II-2-4) Analyses de l’environnement du fer, de la réductibilité et de la mobilité de l’oxygène	79
II-2-4-a) Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe	79
II-2-4-b) Réduction en Température Programmée (H_2 -RTP).....	80
II-2-5) Échange isotopique de l’oxygène 18 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).....	80
II-3) Tests catalytiques sous flux continu	84
II-3-1) Dispositif expérimental LSFC – Cavillon	84
II-3-2) Dispositif expérimental IC2MP – Poitiers	84

Cette partie de l'étude fait état des méthodes expérimentales mises en place pour la synthèse des matériaux puis décrit les techniques de caractérisations utilisées pour décrire morphologiquement, chimiquement et structurellement les matériaux et les protocoles des tests catalytiques.

II-1) Matériaux étudiés

Deux familles de matériaux ont été étudiées au cours de ce travail : des pérovskites de formule générale $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (CTFx) et des catalyseurs à base de zircone yttrée stabilisée (YSZ).

II-1-1) Synthèse des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ avec éthylène glycol, glycérol ou 1,6-hexanediol par méthode Pechini modifiée

Pour les synthèses sol-gel dites « Pechini », le mélange réactionnel respecte un ratio molaire polymère/acide citrique/cation qui a été étudié lors de l'étude préliminaire. Ainsi, les rapports polymère/acide citrique/cation étudiés ont été établis à 30/7,5/1, 15/7,5/1 et 10/7,5/1. Pour chaque synthèse, un seul polymère est utilisé parmi l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$; Sigma Aldrich > 99,8%, noté EG), le glycérol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$; Sigma Aldrich > 99% noté Gly) et le 1,6-hexanediol ($\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OH})_2$; Sigma Aldrich > 99%, noté HD). La quantité de polyols désirée est introduite dans un erlenmeyer sur lequel est posé un verre de montre puis la solution est placée sous agitation à 250 rpm. Le glycérol et l'hexanediol sont chauffés respectivement à 60°C et 80°C en raison de leur forte viscosité afin d'obtenir un mélange fluide homogène. L'isopropoxide de titane (IV) ($\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$; Sigma Aldrich > 97%) est ajouté lentement au polyol, puis la solution est laissée sous agitation à 300 rpm pendant environ 1 h. L'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; Sigma Aldrich > 99,6%) est ajouté au mélange qui est ensuite chauffé à 60°C dans le cas de l'éthylène glycol ou du glycérol, ou à 80°C dans le cas du 1,6-hexanediol, puis laissé sous agitation pendant 1 h 30. Le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich > 99%) est ajouté au mélange qui est laissé sous agitation pendant 1 h. Enfin, le nitrate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich > 98%) est ajouté au mélange qui est agité encore pendant 1 h. Le mélange est ensuite chauffé progressivement jusqu'à 120°C à 400 rpm pour favoriser l'estérification en ayant préalablement retiré le verre de montre. Le gel ainsi obtenu est placé uniformément dans un large creuset en alumine et calciné sous air suivant ce programme : 1 h à 100°C (80°C/h) puis 6 h à 600°C (100°C/h). La poudre obtenue et refroidie est ensuite broyée dans un mortier en agate, pastillée puis tamisée entre 0,100 et 0,250 mm. Les poudres pérovskites possèdent des teintes allant de blanc pour les pérovskites sans fer et de marron foncé à noir selon la quantité de fer substituée. Le Tableau II-1 regroupe les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ synthétisées avec les différents polyols et leurs appellations associées.

Tableau II-1: Répertoire des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ synthétisées.

Composition	Polymère		
	Éthylène glycol (EG)	Glycérol (Gly)	1,6-hexanediol (HD)
CaTiO_3 (CTF0)	CTF0-EG	CTF0-Gly	CTF0-HD
$\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (CTF10)	CTF10-EG	CTF10-Gly	CTF10-HD
$\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (CTF20)	CTF20-EG	CTF20-Gly	CTF20-HD
$\text{CaTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (CTF30)	CTF30-EG	CTF30-Gly	CTF30-HD
$\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ (CTF40)	CTF40-EG	CTF40-Gly	CTF40-HD

II-1-2) Matériaux de type zircone yttriée stabilisée (YSZ)

II-1-2-a) Supports YSZ

Deux types de zircone yttriée stabilisée ont été utilisés lors de ces travaux, toutes deux stabilisées avec 8% molaire en Y_2O_3 . Les synthèses sont toutes deux issues d'un processus industriel et les matériaux se présentent sous la forme d'une poudre blanche fine.

- La YSZ8% de l'entreprise TOSOH est synthétisée par hydrolyse à partir de précurseurs chlorés de type $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et de YCl_3 et calcinée à haute température ($> 1300^\circ\text{C}$). La surface spécifique donnée par le fournisseur est de $16 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ et la phase cristallographique du composé obtenu est cubique.
- La YSZ8% de l'entreprise Saint-Gobain fournie par l'équipe ZirPro, a été synthétisée par hydrotraitement à 600°C .

Ces deux supports sont ainsi dénommés SGRP pour celle provenant de chez Saint-Gobain, et l'autre TOSOH. Les caractérisations de ces échantillons seront présentées plus en détail dans le chapitre IV dans ce manuscrit.

II-1-2-b) Imprégnation de métaux nobles (Pd ou Rh) par excès de solvant

La méthode d'imprégnation choisie ici est la méthode d'imprégnation par excès de solvant. La poudre non tamisée du support est pesée et placée dans un ballon de 500 mL avec 200 mL d'eau ultra-pure, ainsi qu'un barreau aimanté. Le ballon est disposé dans un bain à ultrason à 45°C pendant 30 min. Parallèlement, la quantité désirée de précurseurs de nitrate de palladium (II) ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich $> 40,1\%$) ou de nitrate rhodium (III) ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 ; Alfa Aesar Rh 10-15% w/w) pour obtenir 1% massique de métal noble, est dissoute dans un flacon avec 50 mL d'eau ultra pure et déposée dans le bain à ultrason. La moitié de la solution de nitrate est

transposée goutte à goutte à l'aide d'une pipette dans le ballon contenant le support. Le ballon est ensuite déposé dans un bain d'huile et placé sous agitation à 250 rpm, et le reste de la solution de nitrate est alors ajouté dans le ballon goutte à goutte. Le montage surmonté d'une colonne vigreux est porté à reflux à 80°C pendant 6 h sous agitation à environ 200 rpm. La solution est ensuite évaporée à l'évaporateur rotatif (60°C, 80 mbar) puis le ballon est placé dans une étuve à 100°C pour la nuit. La poudre séchée est récupérée, broyée et disposée dans un réacteur en quartz pour être calcinée à 600°C sous un flux dynamique d'air reconstitué (15 L/h) pendant 6 h (5°C/min).

Chaque poudre obtenue est broyée, pastillée puis tamisée à une granulométrie comprise entre 0,100 mm et 0,250 mm.

Les échantillons sont alors dénommés Pd/SGRP et Pd/TOSOH pour ceux avec le palladium, et Rh/SGRP et Rh/TOSOH pour ceux avec le rhodium.

II-1-3) Catalyseurs de référence

Deux catalyseurs de référence ont été utilisés dans ces travaux.

- Le support γ -Al₂O₃ est une alumine de type God 200 de l'entreprise AXENS et la surface spécifique donnée par le fournisseur est de 200 m²/g. Elle se présente sous la forme de bille blanche mise en forme par le fournisseur.
- Le support CeO₂/ZrO₂ (50/50 %mol) provient du Centre Technologique de Lurederra (Centro Tecnológico Lurederra) en Espagne, et a été préparé par pyrolyse de flamme et se présente sous la forme d'une fine poudre jaune

Ces supports ont été imprégnés avec 1% massique de palladium ou de rhodium selon la méthode décrite dans la section II-1-3 et sont dénommés : Pd/ γ -Al₂O₃ ; Pd/CeZr et Rh/ γ -Al₂O₃ et Rh/CeZr.

II-2) Techniques de caractérisations

Cette partie fait état des techniques d'analyse utilisées ayant permis de caractériser les matériaux utilisés lors de ces travaux.

II-2-1) Analyses élémentaires

II-2-1-a) Fluorescence-X

L'analyse par fluorescence X permet de déterminer la composition d'un matériau quantitativement jusqu'à quelques ppm, avec des résultats précis et reproductibles. Le principe de cette technique est de bombarder le matériau de rayons X qui vont ioniser les éléments constituant l'échantillon. L'atome ionisé va tendre à revenir à son état d'équilibre en comblant la lacune

électronique avec un électron de sa couche externe. Cette transition électronique entraîne une émission de photons X d'énergie caractéristique pour chaque atome. L'analyse du rayonnement de fluorescence X a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde (WDS) dont le principe se rapproche d'une analyse de diffraction des rayons X (voir partie III-2-3), où les rayons X émis par l'échantillon sont diffractés par un cristal analyseur selon la loi de Bragg et reçu par un détecteur, produisant une raie de diffraction d'intensité caractéristique et quantitative de l'atome.

Les analyses ont été réalisées par l'équipe « chimie » de Saint-Gobain Research Provence avec un appareil ZETIUM de chez Malvern Panalytical de type WDS, et équipé d'un tube à rayon X de 4 kW avec une anode en rhodium. Une masse connue d'échantillon est mélangée à un « fondant » de type $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dans un creuset en platine et chauffée à 1100°C. Le fondant est ensuite coulé dans un moule en platine pour obtenir une perle qui sera analysée par l'appareil.

II-2-1-b) Spectroscopie à Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES)

L'analyse ICP-OES est une méthode permettant d'analyser la quasi-totalité des éléments d'un composé. Elle consiste à ioniser un échantillon dans une flamme de plasma d'argon ou d'hélium à très haute température (6 000°C – 10 000°C). Les ions ainsi générés dans le plasma reviennent à leur état fondamental, émettant des rayonnements caractéristiques pour chaque atome composant l'échantillon, correspondant aux réarrangements du cortège électronique.

L'appareil utilisé pour ces analyses est un ICAP 7600 DUO de chez Thermo Scientific pour les analyses effectuées au SGRP, et un Agilent 5110 VDV pour les analyses effectuées à l'IC2MP. L'échantillon est tout d'abord minéralisé par un mélange d'acides. Un passeur automatique d'échantillon couplé à une pompe péristaltique introduit la solution obtenue dans une chambre de vaporisation. Le nébuliseur transforme la solution en un aérosol de microgouttelettes. L'aérosol est envoyé dans la torche à plasma d'argon. Il s'agit d'une analyse quantitative. Les calibrations sont effectuées avec des étalons préparés à partir de solutions mono élémentaires certifiées, auxquels sont ajoutés HCl ou HNO_3 selon la matrice.

II-2-2) Analyses de surfaces et morphologies

II-2-2-a) Analyse Thermogravimétrique – Spectrométrie de Masse (ATG-MS) des carbonates de surface

Les analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse ont été effectuées au sein du LSFC à SGRP sur un montage permettant les analyses en mélange gazeux. Environ 60-70 mg de catalyseur sous forme de poudre sont déposés dans un creuset en alumine, puis introduits dans la thermo-balance Labsys EVO de chez Setaram.

Le matériau est purgé 30 min sous flux d'hélium à 30°C (100 mL/min) puis un mélange d'air reconstitué (80% N₂ + 20% O₂, 50 mL/min) est introduit. Après stabilisation pendant 30 min à 30°C, l'enceinte est ensuite chauffée sous air reconstitué jusqu'à 1000°C (10°C/min). Les gaz sortants sont analysés en continu par le biais d'un spectromètre de masse Omnistar de chez Pfeiffer Vacuum. Les signaux m/z suivis sont 18, 28, 30, 32, 44 et 46.

La décomposition du polymère issu de la synthèse Pechini modifiée (II-1-1) a été analysée selon le même protocole en déposant le gel polymère issu de la synthèse avant calcination dans le creuset en alumine.

II-2-2-b) Analyse Infra-Rouge à Transformée de Fourier – Transmission ou Réflectance Totale Atténuée (IRTF-RTA) des carbonates de surface

L'analyse RTA (réflectance totale atténuée) infra-rouge est une technique de caractérisation permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un matériau par phénomène de réflectance. Les liaisons chimiques tournent ou vibrent selon un modèle vibratoire, qui peut être associé à une direction et une symétrie. Ainsi, on distingue des vibrations radiales (symétriques ou antisymétriques), transversales (cisaillement ou bascule) ou encore longitudinales (agitation ou torsion). Chaque mode vibratoire est associé à une énergie. L'analyse de la lumière transmise au travers de l'échantillon indique la quantité d'énergie adsorbée à chaque longueur d'onde.

Le protocole utilisé est décrit ci-dessous :

- Une pointe de spatule de matériau sous forme de poudre est déposée sur la partie analytique de l'IRTF-RTA. Une tige vissée vient ensuite écraser la poudre contre une fenêtre par lequel passe le laser.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type FTIR Nicolet 6700 de chez Thermo Scientific et les spectres d'absorption ont été exploités via le logiciel OMNIC.

II-2-2-c) Physisorption d'azote

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par physisorption d'azote dont le principe est d'adsorber une monocouche d'azote à la surface du solide. La méthode BET (Brunauer Emmett et Teller) permet de déterminer la surface spécifique à partir de la partie linéaire de la courbe enregistrée. La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda), qui utilise les courbes d'adsorption et de désorption, permet de déterminer la taille des pores et le volume poreux.

Les mesures ont été réalisées sur un Tristar II 3020 de chez Micromeritics et les résultats exploités par le logiciel Tristar. Une masse d'échantillons connue a été placée dans une ampoule et dégazée à 280°C sous vide pendant 5 h.

Pour assurer une mesure convenable, la surface associée à la masse de l'échantillon pesée doit se situer entre 5 et 50 m² (préconisation Micromeritics).

II-2-2-d) Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission (MET/MEB)

La microscopie électronique est une technique de caractérisation permettant d'observer les échantillons à l'échelle nanométrique. À cette échelle, la longueur d'onde de la lumière étant trop grande pour observer la structure atomique d'un solide, on utilise alors un faisceau d'électrons de longueur d'onde plus petite et donc d'énergie plus importante. La surface de l'échantillon est balayée par le faisceau, les électrons entrent en contact avec le solide et pénètrent dans celui-ci. On distingue ainsi plusieurs phénomènes de diffusion et de diffractions des électrons, analysés par un détecteur traduisant le signal en une image. L'émission de rayon X est également observée et permet une analyse chimique directe d'une partie de l'échantillon observé (Spectroscopie à rayon à Dispersion d'Énergie EDS), technique généralement complémentaire à la microscopie.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les analyses au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur un microscope haute résolution (0,7 nm à 1 kV-15 kV) MEB FEG JSM-7900F Jeol. Cet appareil est équipé d'un spectromètre de rayons X par dispersion d'énergie (EDS) de chez Brüker permettant de déterminer la composition chimique locale et d'effectuer des cartographies détaillées de l'échantillon. Les échantillons sont broyés et placés sur un support où se trouve une pâte de carbone.

Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les analyses ont été effectuées sur un MET Jeol 2100 UHR avec une résolution de 0,14 nm en ligne et 0,19 nm en point au sein de l'IC2MP de Poitiers. La préparation d'échantillon consiste à broyer une très petite quantité de solide dans l'éthanol, puis à déposer une goutte sur une grille de carbone. Une fois la grille sèche, elle est placée sur le porte échantillon, et installée dans l'analyseur.

II-2-2-e) Spectroscopie Photoélectronique X (XPS)

La mesure par spectroscopie photoélectronique consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons issus d'une ionisation de l'échantillon provoquée par un faisceau monochromatique de rayons X sous un vide poussé. Elle permet d'obtenir des informations sur la composition de la surface d'un matériau avec une profondeur variant de 1 à 10 nm.

Les analyses ont été réalisées par l'équipe Platina de l'IC2MP à Poitiers sur un spectromètre XPS Kratos Axis Ultra DLD équipé d'une source de rayons X monochromatique ($AlK\alpha$: 1486 eV) de puissance 150 W (15 kV et 10 mA). L'échantillon sous forme de poudre est déposé sur un support en cuivre et introduit dans une chambre mise sous ultravide jusqu'à 9.10^{-8} Pa. Les spectres XPS sont ensuite traités via le logiciel CasaXPS.

II-2-2-f) Chimisorption d'hydrogène

La chimisorption d'hydrogène est une technique de caractérisation qui consiste déterminer la quantité d'hydrogène chimisorber à la surface des sites métalliques par dissociation de la molécule de H₂. Elle permet de déduire le nombre d'atomes d'hydrogène chimisorbé par site métallique (H/M), mais également d'estimer la dispersion et la taille des particules des sites métalliques. Ces analyses ont été effectuées sur les échantillons Pd/SGRP, Pd/TOSOH et Rh/SGRP, Rh/TOSOH. Le modèle utilisé pour déterminer la taille des particules est le modèle cuboctaèdre et est développé plus en détail dans la partie IV-2 de ce manuscrit.

100 mg de catalyseur sont introduits dans un réacteur en U en quartz entre deux tampons de laine de quartz. Le réacteur est ensuite placé dans l'enceinte de l'appareil. Un piège à eau est situé en aval contenant du perchlorate de magnésium pour éviter l'arrivée d'eau sur le détecteur. Les mesures ont été effectuées sur un AutoChem 2920 de chez Micromeritics. Un prétraitement réducteur a été effectué afin de réduire tous les sites actifs métalliques du matériau, pour assurer l'adsorption dissociative de l'hydrogène. Une étape de purge sous argon a été effectuée pendant 30 min pour retirer la moindre trace de H₂.

Les températures de réduction étant différentes pour chacun des métaux étudiés, deux protocoles de prétraitement ont été utilisés. À basse température (<50°C), le palladium réagit avec le dihydrogène pour former du PdH₂, qui se décompose aux alentours de 90°C. C'est pourquoi pour les deux métaux, les chimisorptions d'hydrogène ont été effectuées à des températures où les sites métalliques sont complètement sous forme Rh⁰ (30°C) et Pd⁰ (105°C).

Les protocoles sont présentés dans le Tableau II-2:

Tableau II-2: Protocole pour la chimisorption d'hydrogène sur palladium et rhodium.

Métal	Prétraitement			Chimisorption-H ₂	
	10% H ₂ /Ar			10% H ₂ /Ar	
	Température (°C)	Rampe (°C)	Palier (min)	Température (°C)	Nb Pulse H ₂
Palladium	300	5	60	105	20
Rhodium	600	5	60	30	20

La quantité d'atomes d'hydrogène localisée à la surface du métal (M_s) est estimée suivant la réaction de l'équation II-1 :



Où 2α représente le facteur stœchiométrique associé à la chimisorption de l'atome d'hydrogène H sur les atomes de métal localisés à la surface du métal et défini par l'équation II-2:

$$2\alpha = \frac{H}{M_s} \quad \text{Eq.II-2}$$

Le facteur 2α ainsi déterminé, la dispersion $D(\%)$ issue des mesures de chimisorption peut être estimé suivant l'équation II-3 :

$$D(\%) = \frac{1}{2\alpha} \times \frac{H}{M} \times 100 = \frac{M_s}{M} \times 100 \quad \text{Eq.II-3}$$

II-2-3) Caractérisation structurale

La structure cristallographique des matériaux synthétisés a été déterminée par diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les phases cristallines présentes en se référant à des bases de données fournies par le logiciel ou bien disponibles sur des sites dédiés (Cristallography Open Database, Inorganic Crystal Structure Database...).

Le principe est le suivant : un faisceau de rayons X est généré par une cathode (Cuivre, Molybdène, Cobalt...) et est envoyé sur un échantillon. Le faisceau incident est alors diffracté par les plans cristallographiques du matériau, et capté par un détecteur mesurant l'intensité des rayons X. La longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction étant connus, il est possible de calculer les pics de diffractions par la loi de Bragg selon l'équation II-4 :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad \text{Eq.II-4}$$

d_{hkl} = Distance interréticulaire

θ = Angle de Bragg (rad)

n = Ordre de diffraction (nombre entier)

λ = Longueur d'onde du faisceau d'électrons ($\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$)

Les analyses DRX ont été effectuées en partie par l'équipe « structure » de Saint-Gobain Research Provence sur un D8 Endeavor de chez Bruker avec un détecteur unidimensionnel fonctionnant selon une géométrie de type Bragg-Bentano ($\theta - \theta$) et une cathode au cuivre $\text{CuK}\alpha$ (0,154 nm, 40 kV et 40 mA). Les mesures de 2θ ont été enregistrées de 5° à 80° avec un pas de $0,01^\circ$ pour une durée d'analyse de 46 min (0,34 s/pas). Les diffractogrammes ont été analysés qualitativement avec le logiciel EVA (Bruker) et la base de données ICDD 2016. La taille des cristallites a été estimée grâce au logiciel à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense selon la relation de Debye-Scherrer ci-dessous (équation II-5) :

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Eq.II-5}$$

d = Taille moyenne des cristallites (Å)

K = Constante de Debby-Scherrer 0,94

λ = Longueur d'onde des rayons x ($\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$)

β = Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense après correction de l'appareillage (rad)

θ = Angle de diffraction

Les diffractogrammes ont été affinés par méthode Rietveld via le logiciel Fullprof et les données cristallographiques obtenues sur le site de l'ICSD cité précédemment. Les références des fichiers ICSD utilisés sont : #183209 ; #51876 ; #51878 ; #93085 ; #96683.

Certains diffractogrammes ont été normalisés de 0 à 100 et présentent en ordonnée la légende « signal normalisé (u.a.) ».

L'analyse DRX en température programmée a été effectuée sur un X'Pert Pro de chez Panalytical avec un détecteur de type X'Celerator selon une géométrie Bragg-Bentano ($\theta - 2\theta$) et une cathode au cuivre $\text{CuK}\alpha$ (45 kV et 40 mA). L'analyse a été effectuée dans le but de déterminer la température de cristallisation du gel polymère issu de la synthèse Pechini. L'échantillon a été placé dans une chambre en température de type Anton Paar HTK2000. Les mesures de 2θ ont été enregistrées de 5° à 80° avec un pas de $0,033^\circ$ pour une durée d'analyse de 18 min (60 s/pas).

L'échantillon a tout d'abord été calciné à 400°C dans un four Nabertherm afin d'éviter d'éventuels dégagements de NO_x ou de CO_2 dans la chambre d'analyse pouvant provenir des précurseurs.

Un premier diffractogramme a été enregistré à température ambiante, puis une mesure est effectuée tous les 50°C de 400°C à 600°C . Chaque palier dure 45 min environ. Un diffractogramme a été enregistré dès la température de palier atteinte (18 min d'analyse), puis un second diffractogramme enregistré après 10 minutes de stabilisation supplémentaire avant de passer au palier suivant. Un dernier diffractogramme a été enregistré après retour à température ambiante. Les diffractogrammes ont été analysés qualitativement avec le logiciel EVA (Bruker) et la base de données ICDD 2016.

II-2-4) Analyses de l'environnement du fer, de la réductibilité et de la mobilité de l'oxygène

II-2-4-a) Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

La spectroscopie Mössbauer est une technique de caractérisation reposant sur les phénomènes de « recul » des noyaux atomiques lorsqu'ils sont soumis à des rayons gamma. En effet, l'émission ou l'absorption de rayons gamma par le noyau atomique va créer un effet de « recul », entraînant une perte d'énergie cinétique, c'est la résonance nucléaire. Dans le cas d'un solide cristallin, l'effet de recul n'est pas observé puisque la structure est compacte, ce qui signifie que lorsqu'un rayon gamma issu de la source est émis vers un échantillon contenant le même isotope, il peut l'absorber de façon résonnante. C'est ce qu'on appelle l'effet Mössbauer. Grâce à

cette méthode, il est possible d'étudier les états de valence des atomes de fer, leur environnement ainsi que la coordinence de chacun des atomes constituant la phase solide du matériau.

Les analyses Mössbauer ont été effectuées en Italie à l'université de Padova par Luca Nodari. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre à accélération constante conventionnel surmonté d'une matrice Rh et d'une source ^{57}Co de résistance nominale de 1850 MBq. Les paramètres de décalage isomère hyperfins (d), de division quadripolaire (D), de pleine largeur de raie à mi-hauteur (G+) ont été exprimés en mm/s. L'aire relative interne (A) a été obtenue par la méthode des moindres standards. Les erreurs relatives ont été calculées en utilisant la méthode Monte-Carlo.

II-2-4-b) Réduction en Température Programmée (H_2 -RTP)

La réduction en température programmée sous flux d'hydrogène (H_2 -RTP) est une technique de caractérisation très répandue en catalyse hétérogène. Le principe est de chauffer un échantillon sous flux d'hydrogène dans le but d'observer la température de réduction des éléments présents dans le matériau, et de mesurer la consommation d'hydrogène associé à ces éléments. L'étude de la réductibilité des matériaux a été effectuée sur un AutoChem II 2920 de chez Micromeritics avec une détection de type TCD (DéTECTEUR à Thermo-Conduction). Le détecteur TCD repose sur le principe du pont de Wheatstone. Il est constitué de quatre filaments montés en pont, où deux filaments sont soumis à un gaz de référence, et les deux autres analysent le mélange de gaz à la sortie du réacteur. La différence de tension mesurée entre les deux signaux est traduite sous la forme d'un pic qui peut ensuite être intégré pour être ramené à une consommation d'hydrogène.

Dans un réacteur en U en quartz, 100 mg d'échantillon ont été déposés entre deux morceaux de laine de quartz.

Une première étape de prétraitement sous oxygène pur a été réalisée dans le but d'éliminer les espèces résiduelles de surface, et d'assurer une oxydation complète du matériau. Le réacteur a été chauffé à 600°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) avec un palier de 1 h sous oxygène pur ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 50 mL/min) puis redescendu à température ambiante sous oxygène. Après une purge de 30 min sous argon à température ambiante, le flux d'hydrogène a été introduit dans le réacteur et l'enregistrement des données initiées. Le réacteur a ensuite été chauffé sous flux de 10% H_2/Ar jusqu'à 1000°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) avec un palier de 2 h ($5^\circ\text{C}/\text{min}$, 30 mL/min), puis refroidi à température ambiante.

II-2-5) Échange isotopique de l'oxygène 18 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)

L'échange isotopique est une technique de caractérisation permettant d'obtenir des informations sur le nombre d'atomes d'oxygène qu'il est possible d'échanger dans le matériau ainsi que sur la réactivité des isotopes de l'oxygène, donnant accès à la mobilité de l'oxygène dans le réseau l'oxyde. Dans cette étude, c'est l'échange isotopique de l'oxygène 18 qui a été effectué.

L'expérience consiste à remplacer les atomes de $^{16}\text{O}_{(s)}$ du matériau par les atomes $^{18}\text{O}_{(g)}$ de la phase gaz introduit dans le montage. Les mesures peuvent être enregistrées soit en fonction de la température (température programmée) soit en fonction du temps (isotherme), le tout est suivi par spectrométrie de masse.

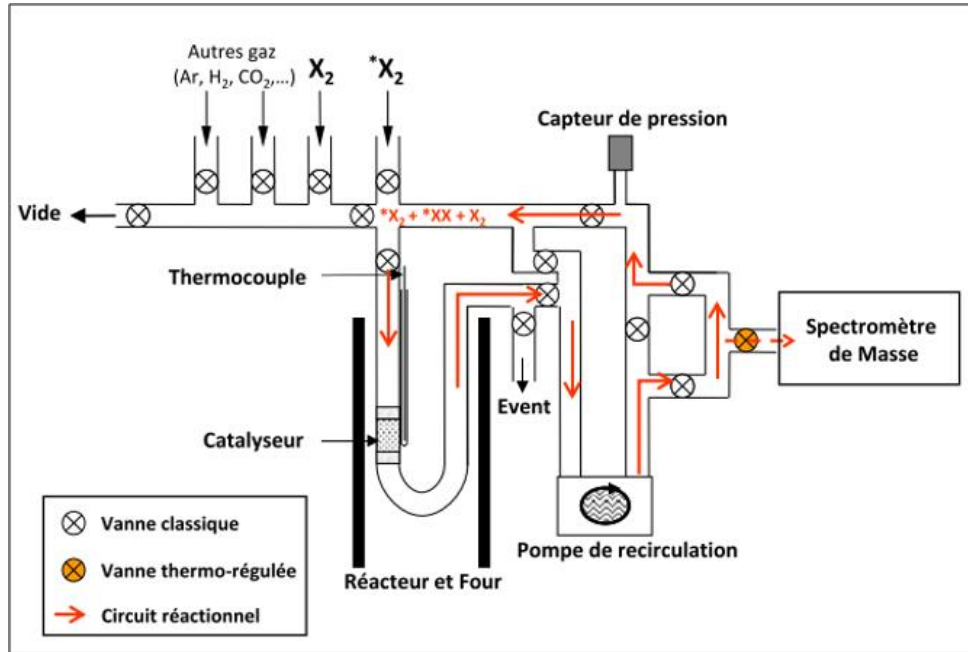


Figure II-1: Schéma du dispositif expérimental d'échange isotopique.

Le schéma du dispositif expérimental est présenté en Figure II-1. Un réacteur de quartz en U contenant le matériau est placé dans un four cylindrique. Le système est en circuit fermé recirculant et connecté à un spectromètre de masse permettant l'analyse en temps réel de la phase gazeuse. Une pompe située de l'autre côté du montage assure un vide poussé pouvant atteindre 0,9 mbar afin d'éviter la présence de molécules non désirées. Ce vide est effectué avant l'introduction de l'oxygène marqué.

Prétraitement

Un prétraitement sous oxygène pur est nécessaire avant l'analyse pour nettoyer au maximum la surface afin d'éviter la participation d'atomes d'oxygène issu d'espèces non désirées telles que les carbonates ou les hydroxydes.

L'échantillon a été prétraité sous un flux de $^{16}\text{O}_2$ (60 mL/min) jusqu'à 600°C pendant 1 h, puis redescendu sous flux à la température d'analyse (150°C environ).

Échange isotopique de $^{18}\text{O}_2$:

Après le prétraitement, un vide poussé a été effectué pendant 30 min dans tout le système à la température de début d'analyse afin d'assurer qu'aucune molécule de $^{16}\text{O}_2$ issue du prétraitement n'interfère lors de la mesure. Il a été ensuite introduit 58 mbar de $^{18}\text{O}_{2(\text{g})}$ dans le système. Le spectromètre de masse de type PFEIFFER Omnistar enregistre ensuite les signaux m/z associés aux masses via le logiciel Quadera.

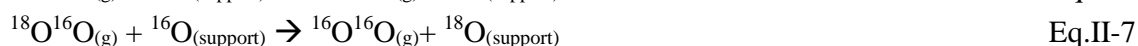
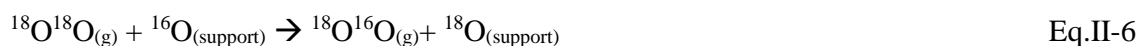
L'échange isotopique en température programmée (EITP) a été effectué de 150°C à 700°C avec une rampe de 3°C/min. Les échanges isotopiques en isothermes (EII) ont été effectués à plusieurs températures qui seront précisées dans les parties concernées de ce manuscrit, pendant 60 à 120 min. Les résultats ont ensuite été traités par le biais d'un logiciel élaboré en interne à l'IC2MP.

Les signaux m/z 28 (N_2), 44 (C^{16}O_2), 46 ($\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) et 48 (C^{18}O_2) ont également été analysés pour vérifier l'absence d'entrée d'air dans le système ou de désorption d'espèces carbonées résiduelles pouvant interférer avec l'expérience.

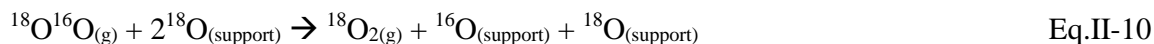
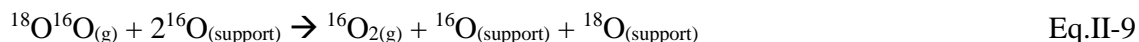
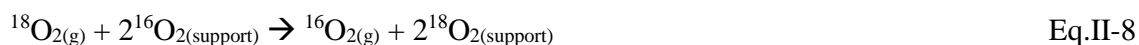
Les équations correspondant aux différents mécanismes d'échange isotopique pouvant être mis en jeu sont décrites ci-après.

On distingue deux types de mécanismes hétérolytiques d'échange isotopique de l'oxygène :

- L'échange hétérolytique simple, ne faisant intervenir qu'un seul oxygène à chaque étape (équation 6 et 7)



- L'échange hétérolytique multiple avec la participation de deux oxygènes de l'oxyde à chaque étape (équation 8, 9 et 10) :



Les pressions partielles de $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_2$ sont calculées selon l'équation II-11 :

$$P_{32} = \frac{I_{32}}{I_{32}+I_{34}+I_{36}} \times P_T ; P_{34} = \frac{I_{34}}{I_{32}+I_{34}+I_{36}} \times P_T ; P_{36} = \frac{I_{36}}{I_{32}+I_{34}+I_{36}} \times P_T \quad \text{Eq.II-11}$$

où I_{32} , I_{34} et I_{36} sont les intensités des m/z 32, 34 et 36 correspondant respectivement à $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_2$. La pression totale P_t diminue progressivement au cours du temps à cause du prélèvement

du spectromètre. Cette variation est corrigée en fonction de la quantité prélevée à chaque instant par le spectromètre.

La fraction atomique en ^{18}O dans la phase gaz (α_g) (equation II-12), la vitesse d'échange initiale (V_{ei}) (equation II-13), le nombre d'atomes échangés (N_e) (equation II-14) et le nombre d'atomes échangeable (N_s) (equation II-15) sont calculés selon les équations ci-dessous :

$$\alpha_g = \frac{P_{36} + \frac{1}{2}P_{34}}{P_{32} + P_{34} + P_{36}} \quad \text{Eq.II-12}$$

$$V_{ei} = \frac{d\alpha_g}{dt} \quad \text{Eq.II-13}$$

$$N_e = N_g(1 - \alpha_g) \quad \text{Eq.II-14}$$

Où N_g est le nombre d'atomes de ^{18}O dans la phase gaz au début de la réaction.

$$N_s = \frac{N_e}{\alpha^*} \times 100 \quad \text{Eq.II-15}$$

où α^* est la valeur de α_g lorsque l'équilibre gaz/solide est atteint. N_s peut facilement être déterminé lorsque l'équilibre gaz/solide est atteint c'est-à-dire lorsque $d\alpha_g/dt = 0$. La fraction d'atome échangeable dans le solide peut alors être déterminée en divisant N_s par le nombre d'atomes d'oxygène présents dans le matériau.

La Figure II-2-a représente des résultats typiques d'une expérience d'EITP avec l'évolution de la pression partielle en $^{18}\text{O}_2$ qui diminue à partir d'une certaine température, et une augmentation des pressions partielles en $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_2$, indiquant que l'échange isotopique est en cours. La Figure II-2-b représente l'évolution de la vitesse maximale d'échange et du nombre d'atomes échangé en fonction de la température.

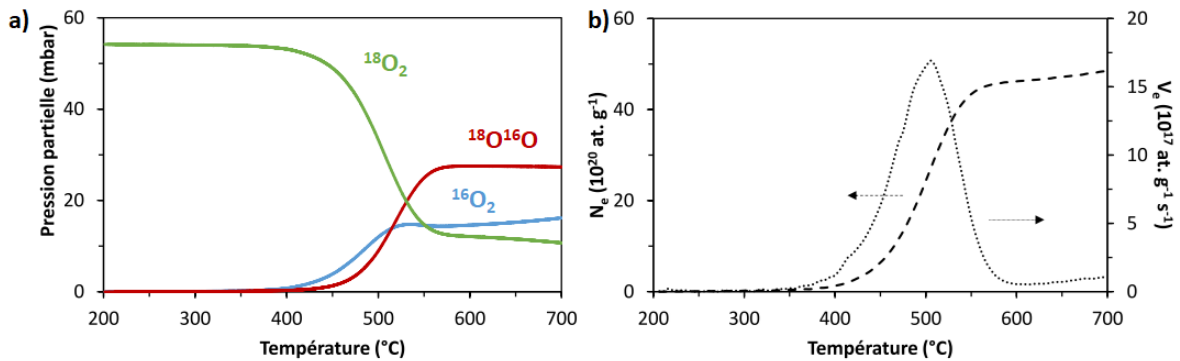


Figure II-2: Exemple de résultats obtenus lors d'une expérience d'EITP avec a) l'évolution des pressions partielles (mbar) des différents isotopomères et b) l'évolution de N_e et V_e en fonction de la température.

II-3) Tests catalytiques sous flux continu

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés lors de ces travaux selon que les tests aient été effectués au LSFC ou à l'IC2MP.

Ces tests visent à étudier l'oxydation totale du méthane définie par l'équation II-16:



Les conversions catalytiques du CH₄ sont calculées selon l'équation II-17 :

$$X \text{CH}_4 (\%) = \frac{\text{CH}_4(g)_{\text{entrée}} - \text{CH}_4(g)_{\text{sortie}}}{\text{CH}_4(g)_{\text{entrée}}} \times 100 \quad \text{Eq.II-17}$$

II-3-1) Dispositif expérimental LSFC – Cavaillon

Les premières études sur les pérovskites CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} ont inclus des tests préliminaires dans le but de sélectionner les matériaux les plus intéressants. Ces tests ont été effectués au sein du LSFC de Saint-Gobain Research Provence.

Ces tests ont été effectués avec un banc catalytique comprenant des débitmètres massiques contrôlant la concentration des gaz, un four accueillant le réacteur en quartz en forme de U, ainsi qu'un analyseur μGC de chez SRA instruments équipé d'un détecteur TCD et d'une colonne MolSieve5APLOT pour détection de N₂, O₂ et CO₂, et d'une colonne PLOT U pour la détection de CH₄, CO, H₂O.

100 mg de catalyseur et 100 mg de SiC en mélange mécanique ont été introduits dans le réacteur, qui a lui-même été placé dans l'enceinte du four. Les tests ont été effectués avec un débit total de 10 L/h. Les catalyseurs ont été prétraités à 200°C (10°C/min) pendant 1 h sous un flux de 40% H₂/He. Le réacteur a ensuite été redescendu à température ambiante sous purge d'hélium. Les tests d'oxydation catalytique ont été effectués en light-off en conditions stœchiométriques avec 5 000 ppm de CH₄, 10 000 ppm de O₂ et l'hélium comme gaz de fond. Les mesures ont été effectuées jusqu'à 600°C (3°C/min) suivies d'un palier de 30 min.

Des mesures ont tout d'abord été effectuées en by-pass afin de déterminer la concentration initiale de CH₄ nécessaire au calcul de la conversion catalytique. Les deux colonnes de la μGC permettent de vérifier la présence potentielle de produits secondaires générés lors de l'oxydation du méthane.

II-3-2) Dispositif expérimental IC2MP – Poitiers

Le dispositif utilisé au sein de l'IC2MP de Poitiers, a quant à lui permis d'étudier plus en détail l'activité des matériaux dans des conditions plus proches de celui des gaz d'échappement, en

excès d'oxygène. Les concentrations de chaque gaz ont été recommandées par le CRMT de Lyon, partenaire du projet ANR SmartCat.

Le dispositif est composé de trois grandes parties (Figure II-3) :

- Les gaz et les débitmètres. Une multitude de gaz peuvent être introduits dans le système par le biais de bouteilles pures ou diluées situées en amont du montage. Les débitmètres massiques Brooks permettent de réguler les débits d'entrée dans les lignes de gaz afin d'obtenir un mélange avec des concentrations contrôlées. Un by-pass contournant le réacteur permet de vérifier la composition du mélange réactionnel via le système analytique. Un saturateur d'eau jouant sur la pression de vapeur saturante permet d'envoyer une quantité contrôlée d'eau gazeuse dans le système à l'aide d'un gaz vecteur, ici l'azote.
- Le four relié à un régulateur permet de contrôler la température, qui est aussi mesurée par deux thermocouples, l'un placé dans un puit thermométrique contre le réacteur, et l'autre directement placé dans le four. Afin d'éviter tout problème de condensation, l'ensemble des lignes de gaz est chauffé aux alentours de 200°C.
- L'analyse des composés a été effectuée par un spectromètre infra-rouge à transformé de fourrier (FTIR) MKS Multigas 2030 situé en aval du montage. Le détecteur MCT (Molybdène Cadmium Tungstène) a été refroidi par de l'azote liquide avant chaque début d'analyse et un background a été enregistré quotidiennement. Les composés ont été analysés en temps réel avec une fréquence d'acquisition allant jusqu'à 1 Hz. De nombreuses molécules peuvent être analysées : CH₄, CO₂, CO, H₂O, NO, NO₂, N₂O, NH₃, acétaldéhyde, formaldéhyde, éthanol, éthylène... Les données brutes issues de l'analyseur MKS ont été récupérées et retraitées via Microsoft Excel et Origin.

Le catalyseur a ensuite été déposé sur un lit de laine de quartz dans un réacteur en quartz.

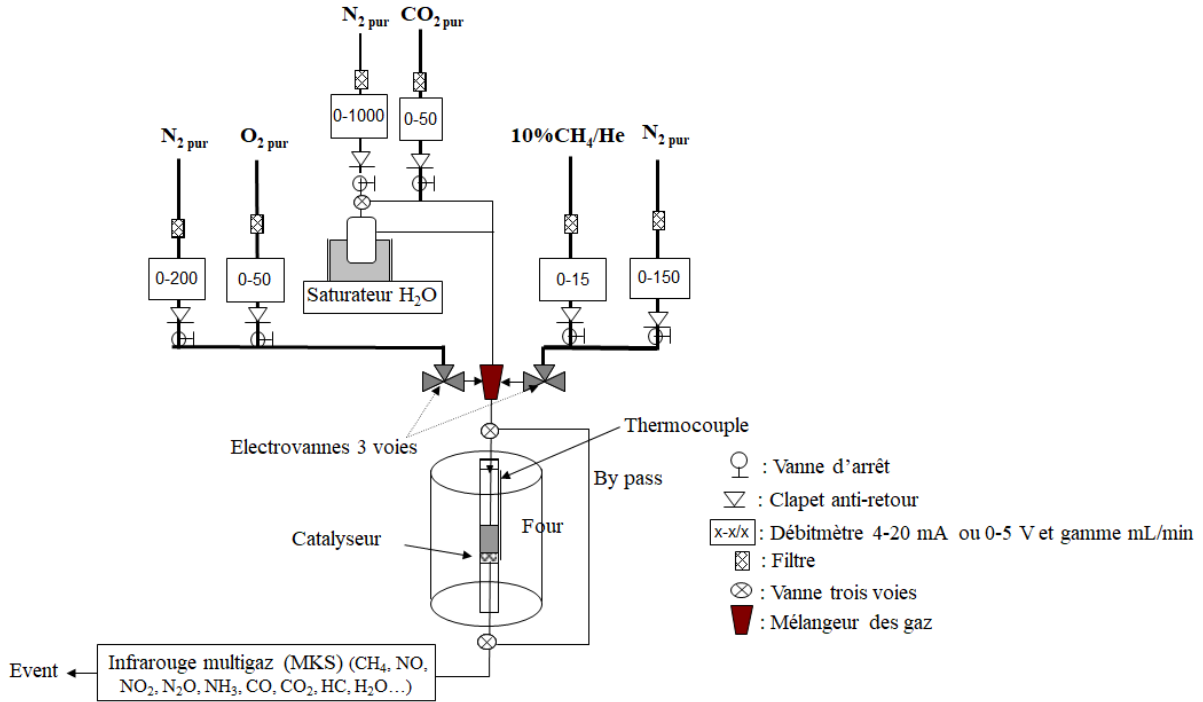


Figure II-3: Schéma du banc catalytique de l'IC2MP.

Conditions de tests

Les tests catalytiques ont été effectués avec un débit total de 20 L/h (333.33 mL/min) et une composition du mélange gazeux variable selon les expériences effectuées (Tableau II-3). Les tests effectués dans ce travail ont été réalisés en condition pauvre en réducteur (CH₄) et donc en excès d'oxygène. Le réacteur est chauffé de 150°C à 600°C (3°C/min) avec un palier de 30 min, puis la redescende à température ambiante (3°C/min). La montée ainsi que la redescende en température ont été enregistrées à 1 Hz (1 pt/s) dans les différentes compositions du mélange gazeux.

Tableau II-3: Composition des différents mélanges réactionnels.

Gaz	CH ₄ +O ₂	CH ₄ +O ₂ +CO ₂	CH ₄ +O ₂ +CO ₂ +H ₂ O
CH ₄	1500 ppm	1500 ppm	1500 ppm
O ₂	10%	10%	10%
CO ₂	-	10%	10%
H ₂ O	-	-	8%
N ₂	Eq.	Eq.	Eq.

Comme expliqué précédemment, 200 mg de matériau ont été introduits dans le réacteur. Pour les tests en « simple-lit » il a été disposé dans le réacteur 100 mg de catalyseur et 100 mg de SiC. Pour les tests en « double-lit », les 200 mg de matériaux sont composés de deux catalyseurs différents, dans des configurations variables (Figure II-4) telles que le mélange mécanique de deux poudres, le double-lit avec les poudres superposées l'une sur l'autre (catalyseur 1 sur catalyseur 2), ou encore

un double-lit inversé avec cette fois-ci le schéma inverse du double-lit (catalyseur 2 sur catalyseur 1).

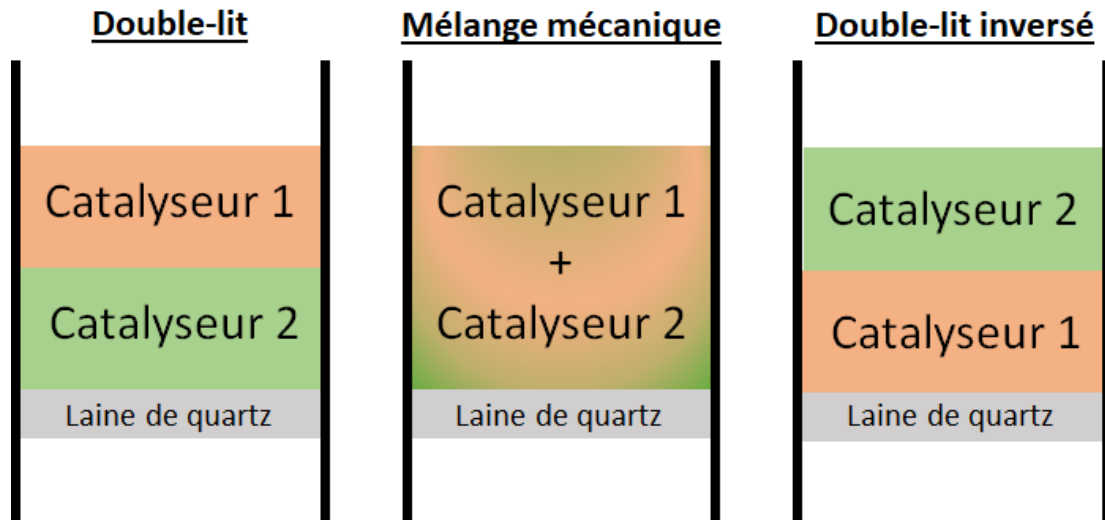


Figure II-4: Schéma des différentes dispositions de lit catalytique dans le système double-lit.

Chapitre III : Les systèmes



Chapitre III : Les systèmes $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$	89
III-1) Étude préliminaire – Définition des paramètres de la synthèse Pechini modifiée.....	91
III-1-1) Influence du rapport molaire Polyol/Acide/Cation sur la synthèse des $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x < 0,4$)	92
III-1-2) Détermination de la température de calcination du gel.....	94
III-1-3) Analyse des carbonates de surface	96
III-1-3-a) Détermination des carbonates de surface par ATG-MS	96
III-1-3-b) Traitement par lavage acide - Analyse infra-rouge, ICP et impact en catalyse. 99	
III-2) Propriétés physico-chimique et catalytiques des CTFx-polyol	101
III-2-1) Analyse élémentaire	102
III-2-2) Diffraction des rayons X et Affinement Rietveld	103
III-2-2-a) Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	103
III-2-2-b) Affinement structural et impact de la substitution du titane par le fer	104
III-2-2-c) Influence du polyol et du taux de fer sur les tailles de cristallites et les paramètres de maille.....	107
III-2-3) Propriétés texturales et surface spécifique	108
III-2-4) Distribution des espèces de fer dans les CTFx-Gly – Spectroscopie Mössbauer ...	112
III-2-5) Échange isotopique de ^{18}O	116
III-2-5-a) Échange Isotopique en Isotherme (EII) des CTF10-polyol – influence du polyol	117
III-2-5-b) Échange isotopique en isotherme (EII) et température programmée (EITP) des CTFx-Gly – influence du taux de fer substitué.....	120
III-2-6) Propriétés redox des CTFx-polyol en H_2 -RTP.....	123
III-2-6-a) Méthode de calcul et contribution de la réduction du titane.....	124
III-2-6-b) Influence du polyol sur la réductibilité des CTF10	126
III-2-6-c) Influence du taux fer sur la réductibilité des CTFx-Gly	128
III-3) Tests préliminaires d'oxydation du méthane sur les CTFx-polyol.....	132
III-3-1) Tests préliminaires : effet du prétraitement réducteur, stabilité sous mélange réactionnel et répétabilité des synthèses	133
III-3-2) Influence du polyol sur les propriétés catalytiques des CTF10	135
III-3-3) Influence du taux de fer sur l'activité catalytique des CTFx-Gly	137
III-4) Conclusions (et sélection de l'échantillon pour les tests en double-lit catalytique).....	140
III-5) Références	143

Comme décrit dans la partie bibliographique, les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ apparaissent comme des matériaux très intéressants pour les réactions d'oxydation catalytique grâce à leur grande stabilité thermique et leur conductivité ionique. Le développement de pérovskites pures de grande surface spécifique reste néanmoins un défi et les méthodes de préparation ne cessent d'être optimisées en ce sens. La substitution du titane par le fer entraîne également des changements structuraux et morphologiques bénéfiques pour les réactions impliquant la participation des oxygènes du réseau.

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude des systèmes $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Dans un premier temps, l'optimisation de la synthèse par voie citrate Pechini sera développée. La seconde partie concernera l'influence du polyol et du taux de fer substitué sur les propriétés physico-chimiques des pérovskites. Enfin, les propriétés catalytiques en oxydation du méthane et les performances en échange isotopique de l'oxygène seront présentées. L'ensemble de ces résultats va permettre de sélectionner l'une des pérovskites les plus intéressantes dans le but d'effectuer des réactions d'oxydation catalytique du méthane en configuration de double-lit.

Chaque échantillon possède un symbole selon qu'il ait été synthétisé avec de l'éthylène glycol (■), le glycérol (●) ou le 1,6-hexanediol (▲) et suivant le taux de fer substitué au titane (0% (CTF0-Gly), 10% (CTF10-Gly), 20% (CTF20-Gly), 30% (CTF30-Gly) ou 40% (CTF40-Gly)).

III-1) Étude préliminaire – Définition des paramètres de la synthèse Pechini modifiée

Comme discuté dans la partie expérimentale, la synthèse Pechini passe par une succession d'étapes clés comprenant (i) la dissolution des précurseurs nitrates en présence du polyol et de l'acide citrique, (ii) la complexation, (iii) la polyesterification et (iv) la calcination. L'agent polymérisant joue un rôle essentiel dans la synthèse puisqu'il impacte directement les propriétés texturales et structurales de la pérovskite. L'éthylène glycol (EG) est le polyol le plus couramment utilisé dans la méthode Pechini [1]–[4]. D'autres composés tels que le glycérol (Gly) et le 1,6-hexanediol (HD) sont néanmoins de plus en plus étudiés pour leur pouvoir chélatant permettant de façonner des pérovskites poreuses hiérarchisées, et obtenir de grandes surfaces spécifiques avoisinant les 40 m²/g [5], [6].

Le but ici est de réaliser une série de synthèses selon la méthode Pechini en utilisant ces trois différents polyols (EG, Gly et HD) et en modifiant certaines étapes du processus, en particulier le rapport molaire entre le polyol et les cations de la pérovskite et la température de calcination du gel, afin d'améliorer la pureté du matériau tout en optimisant les propriétés texturales.

Pour rappel, comme précisé dans le chapitre II concernant les protocoles de synthèses (II-1-1), la température du mélange réactionnel est aussi un paramètre essentiel de la synthèse puisqu'elle va régir la bonne dissolution des précurseurs. À température ambiante, l'éthylène glycol

est liquide et possède une faible viscosité ($16,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C) comparée au glycérol qui possède une viscosité plus importante ($1,5 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C), rendant la dissolution de l'isopropoxide de titane plus difficile. Le 1,6-hexanediol est en revanche solide à température ambiante ($T_{\text{fusion}} = 45^\circ\text{C}$), il est donc nécessaire de chauffer à plus haute température le mélange. C'est pourquoi les températures des solutions contenant du glycérol ou du 1,6-hexanediol ont été adaptées et portées à 80°C pour obtenir un mélange liquide et assurer une dissolution complète des précurseurs.

III-1-1) Influence du rapport molaire Polyol/Acide/Cation sur la synthèse des $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x < 0,4$)

Afin d'améliorer la pureté des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, différents rapports molaires entre l'agent polymérisant, l'agent complexant et les précurseurs ont été étudiés. En effet, du fait de la quantité de produits carbonés présents dans le mélange (polyol, acide, isopropoxide), il peut être difficile d'obtenir des matériaux monophasés lors de la cristallisation. Sur la base des travaux de Buğra *et al.* [7], qui ont synthétisé par méthode Pechini une pérovskite SrTiO_3 utilisant un rapport molaire polyol/acide/cation (ici glycérol/acide citrique/strontium) de 30/7,5/1, il a été choisi de partir de ce rapport molaire et d'étudier l'effet de la diminution de la quantité de polymère. Les rapports molaires étudiés Polyol/acide citrique/Cation (le terme Cation désigne l'élément en position A ou B+B' dans la pérovskite $\text{AB}_2\text{B}'\text{O}_3$) dans cette partie sont de 30/7,5/1 ; 15/7,5/1 et 10/7,5/1. Le mélange réactionnel ne comportant pas de solvant, c'est le polyol qui joue le rôle de chélatant et de solvant.

Chacun des 3 rapports molaires a été utilisé pour la synthèse de CTF0, CTF10 et CTF40 à partir d'éthylène glycol, de glycérol ou de 1,6-hexanediol. Il apparaît que le rapport molaire 10/7,5/1 engendre une viscosité particulièrement élevée lors de l'étape de polymérisation, dû à la faible quantité de polyols dans le mélange. La récupération totale du gel pérovskite étant très difficile, ce rapport molaire s'avère inadapté à la synthèse de pérovskite $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ par voie citrate Pechini.

La Figure III-1 présente les diffractogrammes des poudres CTF40-Gly synthétisées à partir des rapports molaires 30/7,5/1 et 15/7,5/1. Il apparaît que l'introduction d'une grande quantité de glycérol lors de la synthèse d'une CTF40 (rapport 30/7,5/1) engendre l'apparition de pics supplémentaires attribués à TiO_2 et à CaCO_3 , que l'on ne retrouve pas lorsque cette quantité est diminuée de moitié (rapport 15/7,5/1).

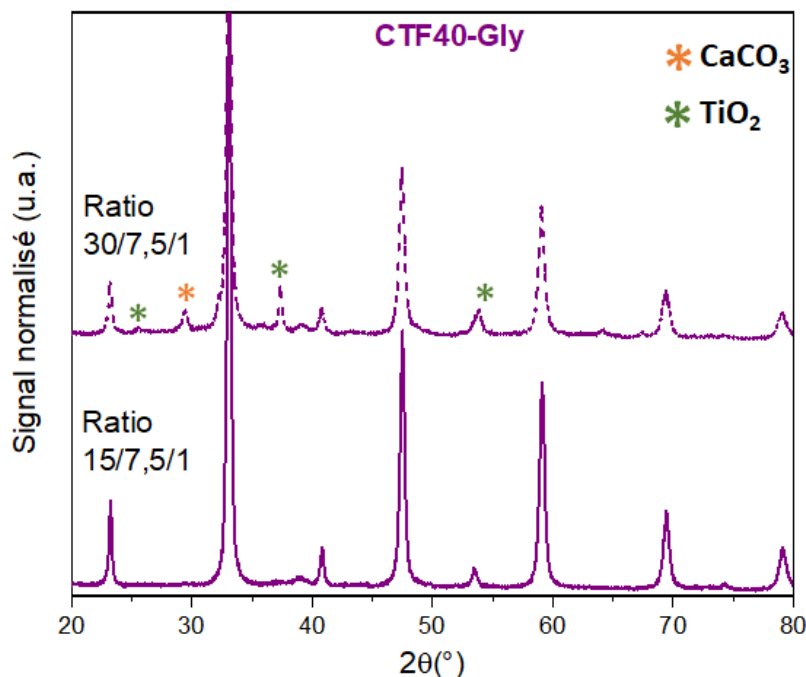


Figure III-1: Diffractogrammes de CTF40-Gly synthétisées avec différents rapports molaires polyol/acide citrique/cation.

La présence de molécules d'eau dans le mélange réactionnel induite par la dissolution des précurseurs métalliques ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et de l'acide citrique, peut entraîner la formation de TiO_2 à cause de l'oxydation rapide de l'isopropoxide de titane. Chaque pérovskite synthétisée avec le rapport molaire 30/7,5/1 a présenté une ou plusieurs phases secondaires cristallisées (TiO_2 , CaO , FeO), certaines augmentant avec la quantité de fer substitué au titane. Or, lorsque ce rapport molaire est diminué de moitié (15/7,5/1), ces espèces secondaires n'ont pas ou peu été observées quels que soient la teneur en fer et le polyol utilisé. Des analyses DRX complémentaires sur des CTF40 synthétisées avec 1,6-hexanediol (rapport molaire 30/7,5/1) ont également montré des phases secondaires cristallisées (TiO_2), avec en plus des phases correspondant à l'espèce CaO cristallisés (Annexe III-S1).

La basicité du calcium pourrait expliquer la formation des carbonates CaCO_3 cristallisés par réaction avec le CO_2 de l'air, ou bien celui issu de la décomposition des produits carbonés. En effet, la décomposition du polyol et de l'acide citrique mis en jeu dans la synthèse lors de l'étape de calcination entraîne une saturation de l'atmosphère du four (type four à moufle) en CO_2 , favorisant la formation de ces carbonates. Il a donc été choisi de calciner les gels obtenus dans un four de volume important pour limiter ce phénomène.

Finalement, le rapport molaire 15/7,5/1 apparaît donc comme un bon compromis pour toutes les formulations de pérovskites synthétisées avec éthylène glycol, glycérol ou 1,6-hexanediol. Ce rapport permet d'obtenir facilement des matériaux sans phases secondaires cristallisées. Les synthèses de pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ont donc été réalisées en respectant ce rapport molaire.

III-1-2) Détermination de la température de calcination du gel

Des analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse du « gel » pérovskite ont été effectuées (Figure III-2) afin de déterminer la température de calcination minimale à utiliser. L'atmosphère dans la chambre d'analyse est de l'air reconstitué afin de se rapprocher des conditions de calcination dans le four à moufle.

On constate une perte totale de 86% de la masse totale de l'échantillon, qui peut être associée à :

- La déshydratation du gel avec une perte d'eau ($m/z = 18$) à basse ($<200^\circ\text{C}$) et haute température (200°C - 400°C)
- La décomposition des précurseurs carbonés ($m/z = 44$) entre 170°C et 465°C
- La décomposition des nitrates ($m/z = 46$) entre 175°C et 375°C , et entre 430°C et 565°C .

Si on calcule la quantité théorique de perte de masse en fonction des précurseurs utilisés lors de la synthèse (Glycérol, acide citrique, isopropoxide de titane, nitrate de fer et nitrate de calcium), on obtient une perte de masse théorique totale de 83%, ce qui est proche de la perte totale mesurée. Cette perte totale mesurée (86%) est donc légèrement supérieure à la théorie, ce qui pourrait être lié à une hydratation du gel lors de la synthèse et lors de la mise l'air libre, et/ou à une recarbonatation de surface.

L'étude par ATG-MS permet de conclure quant à la décomposition totale des précurseurs à 600°C pour les pérovskites synthétisés *via* la méthode Pechini modifiée.

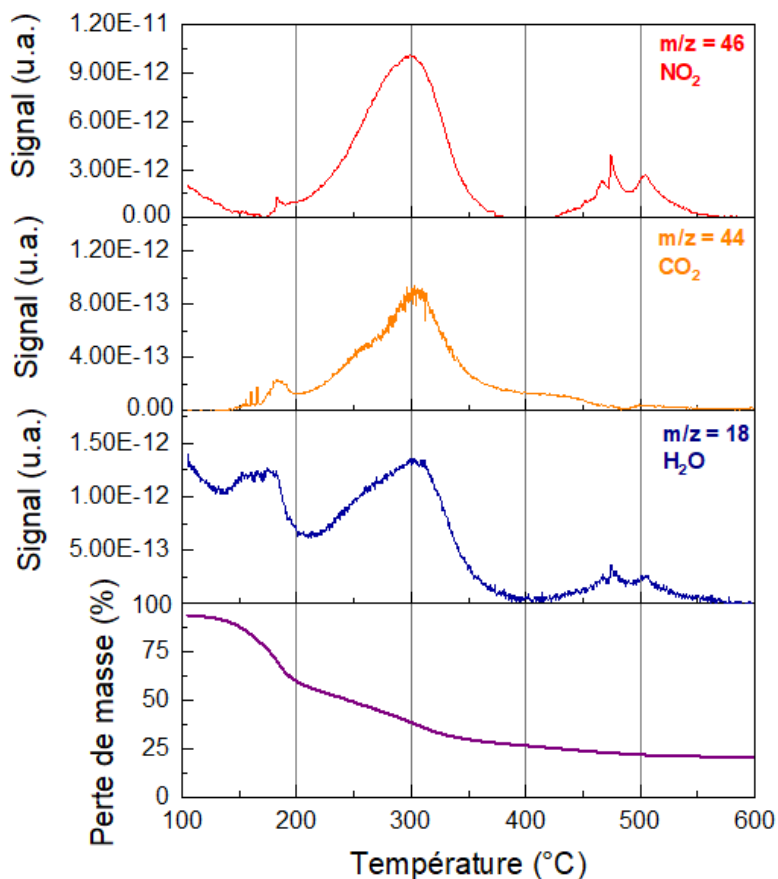


Figure III-2: Profils de perte de masse et signaux $m/z = 18, 44$ et 46 de CTF40-Gly en fonction de la température.

L'influence de la température de calcination des pérovskites a également été étudiée en effectuant une analyse de l'échantillon CTF40-Gly, pré-calciné à 400°C , en diffraction des rayons X en température programmée (cf II-2-3). Une série de diffractogrammes a été enregistrée à 25°C et tous les 50°C de 400°C à 600°C (1 h/palier), dans le but d'observer l'apparition de pics de diffraction caractéristiques d'une pérovskite $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Seule la pérovskite CTF40-Gly a été analysée par cette méthode.

Les premiers pics de diffractions correspondant à la pérovskite $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Fe}_{3-\delta}$ sont observés à partir de 550°C (Figure III-3). À 600°C , les pics de diffractions caractéristiques de la pérovskite sont nettement présents, attestant de la cristallisation du matériau CTF40-Gly. Les travaux de Pierre-Alexis Répécaud [8] sur une CTF10-EG avaient également montré un début de cristallisation à 550°C , et une cristallisation complète à partir de 600°C . De plus, aucun autre pic de diffraction issu de phases secondaires cristallisées n'est observé.

La température de calcination choisie pour la synthèse des autres pérovskites a donc été fixée à 600°C pendant 6 h pour assurer une cristallisation complète tout en conservant une température modérée.

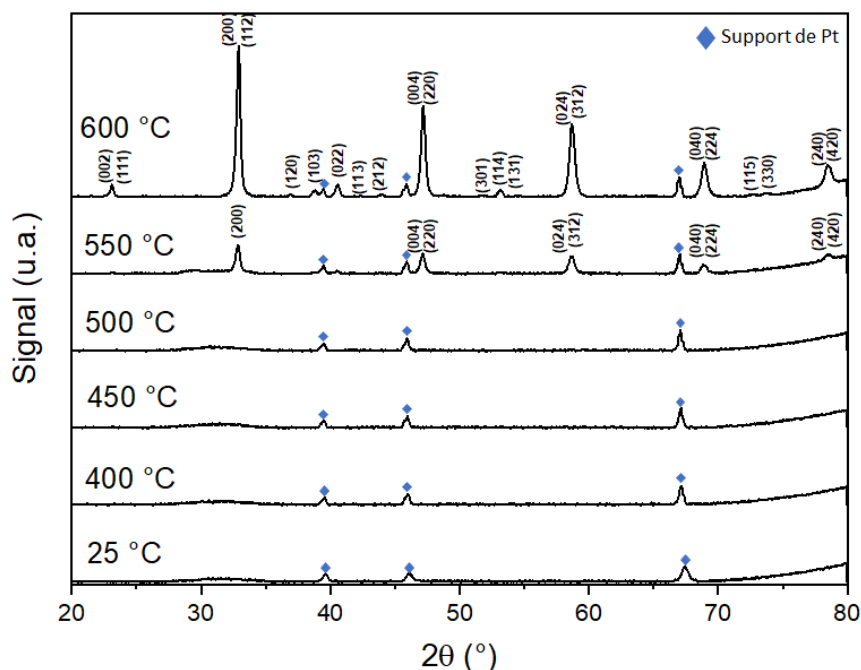


Figure III-3: Diffractogrammes d'une CTF40-Gly effectués à 25°C, et tous les 50°C de 400°C à 600°C.

III-1-3) Analyse des carbonates de surface

La formation de carbonates au contact de l'air est quasi inévitable du fait des propriétés basiques des éléments alcalino-terreux comme le calcium. Pour évaluer ces espèces et leur impact sur les tests catalytiques envisagés, une série d'analyse a été effectuée par thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse, et par infra-rouge (mesures en réflectance totale atténuée). L'influence de post-traitement acide a également été examinée sur la base d'études antérieures [5]–[7].

III-1-3-a) Détermination des carbonates de surface par ATG-MS

L'analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse permet d'évaluer la perte de masse de la phase organique de l'échantillon, et d'associer ces pertes de masses à des signaux m/z .

L'ensemble des pérovskites synthétisées a été analysé sous flux d'air reconstitué. À titre d'exemple, le profil ATG-MS de la pérovskite CTF10-EG est présenté en Figure III-4.

Lors de ces analyses, une perte de masse continue a été enregistrée dès 60°C, et ce jusqu'à la fin du protocole à 1000°C. Les signaux associés à ces pertes de masses sont les mêmes pour chacun des échantillons, avec les signaux $m/z = 18$ correspondant à H_2O et $m/z = 44$ correspondant à CO_2 . Seuls ces deux fragments ont été détectés lors de ces analyses. On constate que pour l'échantillon CTF10-EG, la perte de masse s'élève à 1,3%

L'analyse ATG-MS du gel (Figure III-2) a montré que les précurseurs étaient décomposés à 600°C. La désorption des carbonates semble donc s'effectuer en plusieurs étapes lors de la montée en température. La Figure III-4 indique une désorption de CO_2 continue mais plus prononcée à 135°C, 426°C et 912°C. De ce fait, les signaux de CO_2 avant 600°C peuvent être directement liés à la recarbonatation de l'échantillon après synthèse, vraisemblablement à la surface de la pérovskite. La désorption de CO_2 à plus haute température (~900°C) peut être associée à des carbonates plus stabilisés et nécessitant plus d'énergie pour être désorbés. Les travaux de thèse de Pierre-Alexis Répécaud [8] portant sur des matériaux $\text{CaFeO}_{2.5}$ avaient également montré par ATG-MS une désorption entre 390°C et 680°C associée au CO_2 issu des carbonates.

Il a été observé la même tendance pour chacune des pérovskites synthétisées avec soit l'éthylène glycol soit glycérol ou 1,6-hexanediol, avec des désorptions de CO_2 dans les mêmes trois domaines de températures: 50°C-200°C, 300-550°C et 600°C-1000°C (annexes III-S2, III-S3 et III-S4).

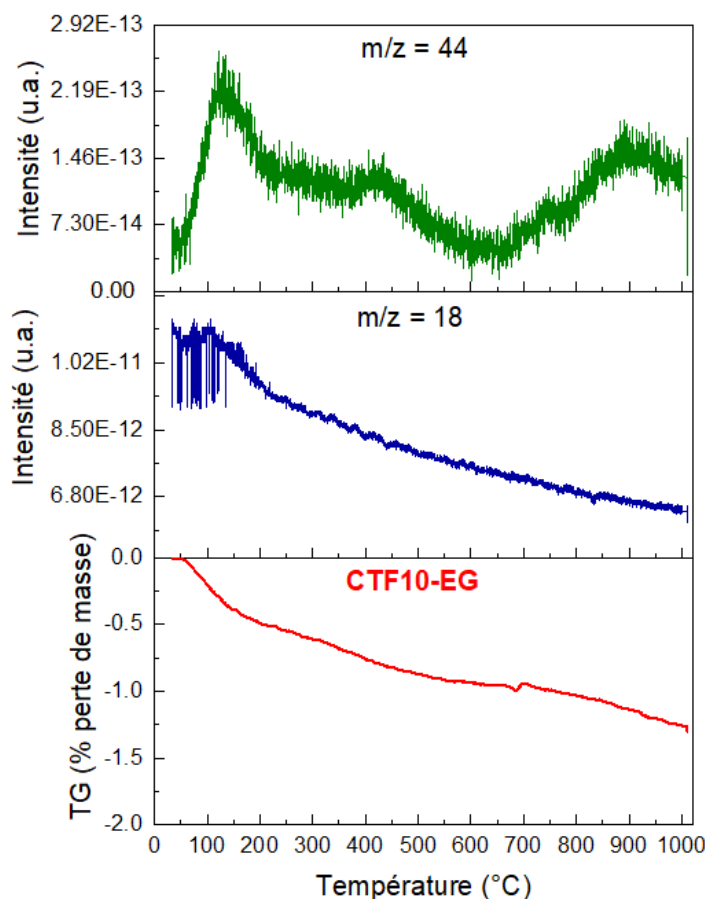


Figure III-4: Profil ATG-MS comprenant le pourcentage de perte de masse et les signaux $m/z = 44$ et 18 associés, en fonction de la température pour CTF10-EG.

La Figure III-5 présente l'influence de la teneur en Fe substitué sur la perte de masse des pérovskites calcinées à 600°C selon le polyol utilisé. On constate premièrement une tendance similaire pour les trois polyols utilisés, avec une perte de masse augmentant de 0,5 % à 3,0 % avec la quantité de fer substitué. Néanmoins, une perte plus importante a été observée avec CTF0-Gly à 600°C (~2,3%, Annexe III-S3). Elle est caractérisée par (i) une perte de masse entre 280°C et 390°C de près de 1%

qui peut être associée à une déshydratation importante du matériau et par (ii), une perte importante après 600°C , avec une détection du signal correspondant à CO_2 et à H_2O , indiquant une décomposition des précurseurs incomplète lors de la calcination. L'acide citrique joue probablement un rôle dans la génération de ces carbonates détectés après 600°C par son nombre d'atomes de carbone conséquent ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) par rapport aux autres précurseurs. Cependant, les masses d'acide prélevées étant équivalentes pour chacune des synthèses, les tendances observées peuvent directement liées au polyol. Ainsi, la formation de carbonate est favorisée lorsque le précurseur polyol possède un plus grand nombre de carbones puisque l'atmosphère du four sera rapidement chargée en CO_2 provenant de la décomposition du précurseur polyol (éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)/ glycérol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)/1,6-hexanediol ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$)). Par exemple la perte de masse s'élève à 2,2% pour la CTF20-HD, contre 1,8% pour la CTF20-Gly et 1,1% pour la CTF20-EG. L'augmentation de la perte de masse évolue également avec la quantité de fer substitué pour chacune des séries de pérovskite. Jung *et al.* [9] ont rapporté pour des $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ que la substitution du titane par le fer augmentait la ségrégation du strontium à la surface du matériau, favorisant la formation de carbonate. De ce fait, l'augmentation des pertes de masses des CTF de plus en plus substituées pourrait s'expliquer par l'augmentation d'une petite fraction de calcium ségréguée à la surface de nos échantillons.

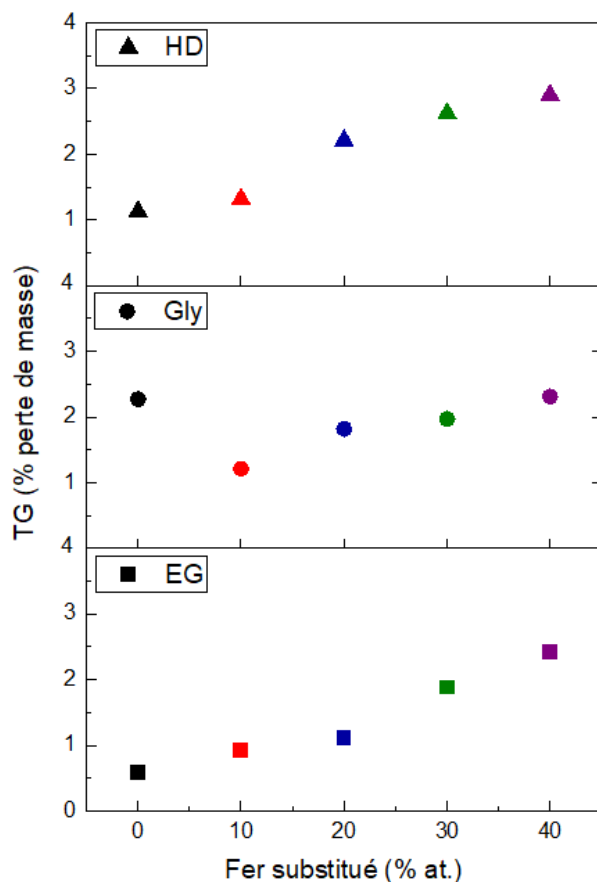


Figure III-5: Pourcentage de perte de masse issue des analyses ATG-MS à 600°C , pour les CTFx ($0 < x < 40$) synthétisés avec éthylène glycol, glycérol et 1,6-hexanediol.

III-1-3-b) Traitement par lavage acide - Analyse infra-rouge, ICP et impact en catalyse

De nombreux travaux développent des méthodes dans le but de nettoyer la surface des échantillons et d'augmenter leur surface spécifique par le biais d'un lavage avec une solution acide [10]. Buğra *et al.*[7] et Jung *et al.*[9] ont observé une diminution de la quantité de carbonate à la surface de leurs échantillons à base de strontium, sans altérer la structure du matériau pérovskite, en effectuant des lavages avec des acides faibles tel que l'acide acétique.

Une série d'analyses infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR pour Fourier Transform Infra-Red) a été effectuée au sein du laboratoire de l'université de Hambourg lors d'un échange européen, dans le but d'étudier les espèces carbonatées de surfaces présentes sur nos matériaux (cf II-2-2-b).

Les lavages acides ont été effectués en mélangeant la poudre pérovskite dans une solution d'acide acétique à 5% volumique pendant 4 h sous agitation. Après rinçage avec 1 L d'eau distillée et filtration, le solide est séché à l'étuve à 100°C pour la nuit. Les spectres infra-rouge de la poudre CTF10-EG avant et après lavages présentés en Figure III-6 montrent la présence de trois bandes caractéristiques. La bande à 1633 cm^{-1} est caractéristique de la déformation angulaire de la molécule de H_2O . La bande observée à 565 cm^{-1} est associée au mode de vibration d'étirement de la liaison Ti-O de structure de la pérovskite, également observée par Perry *et al.* [11] avec des pérovskites SrTiO_3 . La présence de carbonates à la surface est confirmée par la bande à 1416 cm^{-1} associée au mode de vibration d'étirement asymétrique de la liaison C-O, et par l'épaule observé à 877 cm^{-1} associé au mode de vibration de déformation du plan de la liaison C-O.

On observe une diminution de la bande à 1416 cm^{-1} après le lavage acide. Il est important de noter que même si le traitement acide diminue la quantité d'espèces carbonatées, le lavage ne permet pas de retirer toutes ces espèces puisque la bande infra-rouge relative aux carbonates reste présente. De plus, la reformation des carbonates à l'air après le lavage acide n'est pas exclue.

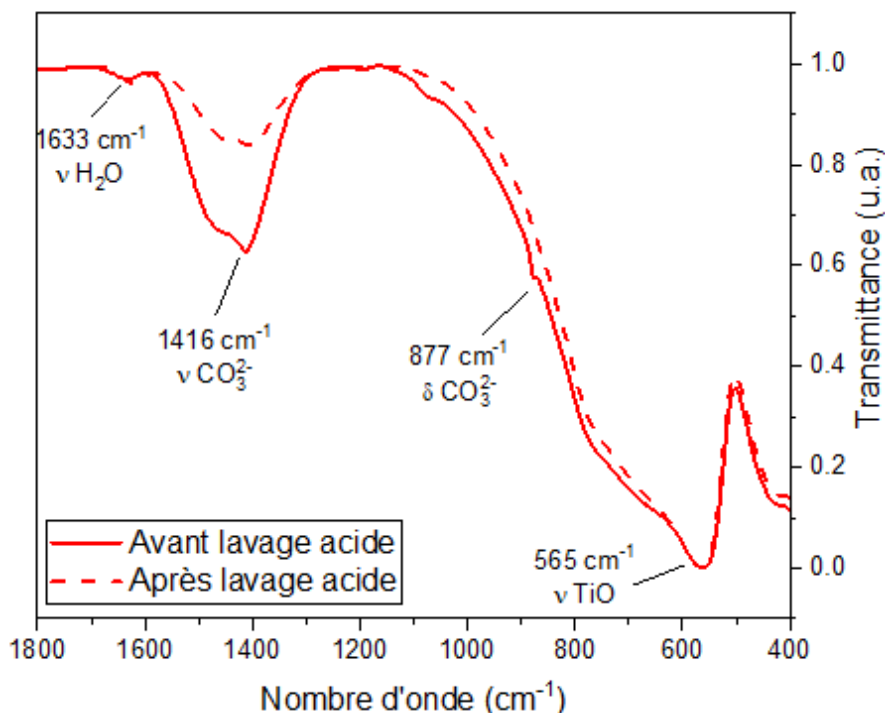


Figure III-6: FT-IR avant et après lavage acide du CTF10-EG.

La solution acide avant et après lavage de la pérovskite a été analysée par ICP (Tableau III-1) et montre la présence de calcium, de titane et de fer. Le lavage acide entraîne une perte de 4,42% des atomes de calcium, 0,45% pour le titane et 5,00% pour le fer, modifiant la stœchiométrie à la surface de la pérovskite. De plus, la surface spécifique et le volume poreux mesurés par physisorption d'azote après lavage ont augmenté, passant de respectivement 14 m²/g à 19 m²/g et de 0,074 cm³/g à 0,078 cm³/g, ce qui est cohérent avec la littérature [9].

Tableau III-1: Analyse ICP des solutions acides avant et après lavage d'une CTF10-EG.

Traitement CTF10-EG	Ca (mg/L)	Ti (mg/L)	Fe (mg/L)
Solution acide sans lavage	0,05	0,01 <	0,01 <
Solution acide après lavage	5,4	0,59	0,85

Pour observer l'impact du lavage acide sur l'activité du catalyseur, des tests en oxydation totale du méthane ont été effectués avant et après lavage acide.

On constate à partir des light-off présentés Figure III-7 que le lavage acide effectué pour nettoyer la surface des carbonates entraîne une diminution générale de la conversion catalytique sur l'ensemble du domaine de température. En effet, la conversion après lavage acide atteint 15% à 600°C contre 34% sans lavage indiquant une perte de sites actifs à la surface de l'échantillon malgré l'augmentation de la surface spécifique. Le passage en solution du calcium, du titane et du fer (Tableau III-1) indique un changement de l'état de surface non propice à la réaction d'oxydation.

Une modification de la structure cristalline engendrée par le passage en solution des éléments composant la pérovskite n'est cependant pas écartée. Finalement, il a été décidé de ne pas effectuer de lavage acide après la synthèse de nos matériaux afin d'éviter une modification de la surface trop importante, et une perte d'activité des catalyseurs pérovskites.

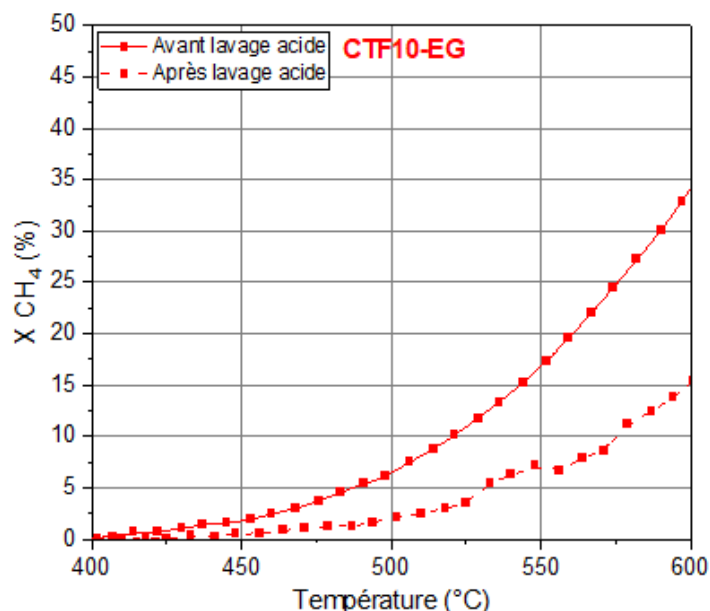


Figure III-7: Conversion catalytique du CH_4 en fonction de la température avant et après le lavage acide sur CTF10-EG.

Conditions: 10 nL/h, CH_4 : 5000 ppm, O_2 : 10000 ppm, rampe 3 °C/min.

Ces études préliminaires sur les conditions de synthèse telles que le rapport molaire polyol/acide citrique/cation, la température de calcination et le traitement des carbonates post-synthèse, nous ont conduits à fixer un protocole s'appliquant à chacune des séries de pérovskite, à savoir :

- Un mélange des précurseurs selon un rapport molaire 15/7,5/1 (polyol/acide citrique/cation) avec des températures de chauffe de la solution de précurseur adaptées au polyol ;
- Une température de calcination fixée à 600°C pendant 6 h ;
- Le traitement acide est exclu du protocole pour éviter les modifications des sites actifs de surface.

III-2) Propriétés physico-chimique et catalytiques des CTFx-polyol

Cette section traite de l'influence du polyol et du taux de fer sur les propriétés des matériaux. Les échantillons $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ synthétisés avec de l'éthylène glycol, du glycérol ou bien le 1,6-hexanediol et des taux de fer substitués au titane variant de 0 à 40 mol% (CTFx-polyol avec $x = 0, 10, 20, 30$ ou 40) ont été caractérisés afin de déterminer leurs propriétés chimiques, structurales et

morphologiques. Les mesures d'échange isotopique ont permis d'étudier l'influence du polyol et du fer sur la mobilité de l'oxygène et sur les températures d'échange, déterminant pour les réactions en double-lit. Les performances catalytiques en oxydation du méthane ont également été mesurées sur les échantillons afin de déterminer les propriétés influençant ces activités.

III-2-1) Analyse élémentaire

Dans le but de vérifier la stœchiométrie $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3-\delta}$ des pérovskites synthétisées, les échantillons CTFx-EG, CTFx-Gly et CTFx-HD ont été analysés par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES). Les pourcentages massiques issus des analyses ICP (Tableau III-S1) ont été recalculés en pourcentage molaire pour chaque élément. Les résultats sont présentés Tableau III-2. Les pourcentages molaires sont proches de ceux attendus pour chaque élément. On constate néanmoins une diminution du pourcentage molaire en fonction du taux de fer substitué au titane pour chacun des éléments. Cette diminution peut être attribuée à la présence d'eau et d'espèces carbonatées adsorbées à la surface des échantillons, augmentant avec la teneur en fer, comme observée dans la partie III-1-3. Les différences entre les calculs théoriques et expérimentaux sont assez cohérentes avec les pertes de masses enregistrées en ATG-MS jusqu'à 1000°C (Annexe III-S2, III-S3 et III-S4). Par conséquent, les teneurs molaires de chaque élément diminuent puisque la mesure ICP s'effectue en dissolvant toute la poudre pérovskite, y compris les espèces résiduelles adsorbées (eau et carbonates).

Afin d'obtenir une pérovskite de formule générale $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3-\delta}$, la teneur en cation A (ici le calcium) doit être égale à la teneur en cation B + B' (ici le titane et le fer). On observe que le rapport $\text{Ca}/(\text{Ti} + \text{Fe})$ est toujours très proche de 1, ce qui signifie que la stœchiométrie $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3-\delta}$ souhaitée est bien obtenue pour chaque formulation.

Tableau III-2: Analyse élémentaire par ICP-OES des CTF_x (x = 0, 10, 20, 30, 40) synthétisées avec EG, Gly et HD.

Échantillon	Ca (% molaire)		Ti (% molaire)		Fe (% molaire)		Rapport molaire Ca/(Ti + Fe)
	Attendu	Obtenu	Attendu	Obtenu	Attendu	Obtenu	
CTF0-EG	100	97	100	98	0	< 0,01	0.99
CTF10-EG	100	97	90	89	10	10	0.98
CTF20-EG	100	94	80	77	20	19	0.98
CTF30-EG	100	95	70	67	30	29	0.99
CTF40-EG	100	94	60	57	40	38	0.98
CTF0-Gly	100	96	100	98	0	< 0,01	0.98
CTF10-Gly	100	94	90	86	10	10	0.98
CTF20-Gly	100	95	80	76	20	19	0.99
CTF30-Gly	100	92	70	66	30	29	0.97
CTF40-Gly	100	92	60	56	40	37	0.99
CTF0-HD	100	97	100	98	0	< 0,01	0.99
CTF10-HD	100	98	90	89	10	9	1,00
CTF20-HD	100	96	80	77	20	19	0.99
CTF30-HD	100	94	70	68	30	28	0.98
CTF40-HD	100	91	60	56	40	37	0.98

III-2-2) Diffraction des rayons X et Affinement Rietveld

L'influence du polyol et du taux de fer sur la structure et sur les paramètres de mailles sont discutées dans cette partie *via* l'analyse par diffraction des rayons X et l'affinement structural par la méthode Rietveld.

III-2-2-a) Facteur de tolérance de Goldschmidt

La structure parfaite d'une pérovskite est cristallisée selon un système cubique, or, lorsque l'on substitue un atome de fer à titane, la structure change car les rayons atomiques sont différents. Cet effet de « stress » va engendrer une distorsion de la maille et conduire à une structure non plus cubique, mais orthorhombique dans le but de maintenir la stœchiométrie. Comme spécifié dans la partie bibliographique (cf I-2-1), il est possible de déterminer le facteur de tolérance de Goldschmidt (Eq.I-7) [12] afin de prévoir la structure finale du matériau. À cause de la substitution du site de titane par le fer, la formule générale est adaptée au rayon atomique du site B', et devient (Eq.III-1) :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * ((1-x) * r_B + x * r_{B'} + r_O)} \quad \text{Eq.III-1}$$

Le Tableau III-3 regroupe les différents facteurs t calculés à partir des rayons ioniques issus des travaux de Shannon publié en 1976 [13].

Hines *et al.* [14] ont démontré que pour obtenir une structure de type pérovskite, le facteur de tolérance de Goldschmidt doit se situer dans les bornes $0,75 \leq x \leq 1,00$. On constate ici que pour chacune des compositions, le facteur de tolérance se situe aux alentours de 0,969, les matériaux devraient donc cristalliser selon une structure pérovskite.

Tableau III-3: Rayon ionique des éléments et facteur de tolérance de Goldschmidt pour $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Éléments	Coordination	rayon ionique (Å)	%Fe substitué	Facteur tolérance Goldschmidt (t)
Ca^{2+}	12	1,340		
Ti^{4+}	6	0,605	0	0,973
Fe^{3+}	6	0,645	10	0,971
O^{2-}	2	1,350	20	0,969
			30	0,967
			40	0,965

III-2-2-b) Affinement structural et impact de la substitution du titane par le fer

À l'issu de la synthèse Pechini modifiée, les échantillons ont tous été analysés par diffraction des rayons X et l'affinement structural a été systématiquement effectué par la méthode Rietveld. L'ensemble des résultats est disponible dans le Tableau III-S2. Les fichiers CIF issus des données ICSD utilisés pour l'affinement structural sont décrits dans la partie expérimentale de ce manuscrit (II-2-3).

Par souci de clarté, seul le diffractogramme affiné par méthode Rietveld de la CTF10-EG est présenté en Figure III-8, avec en rouge le diffractogramme expérimental, en noir le profil calculé et affiné à partir des données ICSD, en bleu la différence entre le profil calculé et l'expérimental. Les traits bleus correspondent à chaque indice de réflexion hkl . On constate ici que les profils calculés et expérimentaux se superposent parfaitement, ce qui indique que le matériau cristallise bien dans une structure pérovskite selon un système orthorhombique Pnma/Pbnm , ce qui rejoint les prévisions du facteur de tolérance. De plus, le X^2 qui représente la corrélation entre les diffractogrammes (expérimentaux et calculés) est faible (2,17), ce qui renforce cet argument. Pour tous les échantillons, ce coefficient est inférieur à 4,50 et indique que tous les échantillons sont des pérovskites de type $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ cristallisées selon un système orthorhombique.

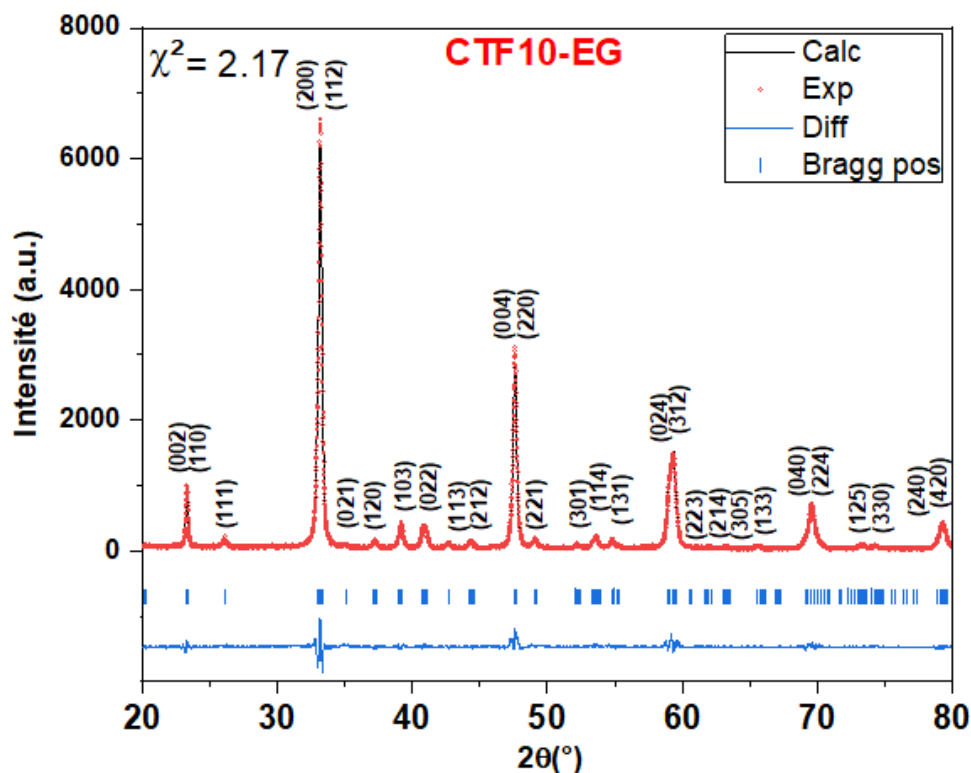


Figure III-8: Diffractogramme de CTF10-EG affiné par méthode Rietveld.

L'affinement par méthode Rietveld effectué sur tous les échantillons permet également de révéler la présence ou non de phases secondaires cristallisées non désirées qui pourraient être issues de la synthèse. Avec l'augmentation du taux de fer substitué, une séparation de phase (démixtion) peut se produire afin de maintenir une structure stable. Or, grâce à l'optimisation des paramètres de synthèse, il apparaît que tous les matériaux ne présentent qu'une seule phase cristallisée, celle de la pérovskite. De plus, à cause de son rayon ionique différent de celui du titane, le fer substitué engendre un stress et une distorsion de la maille. Les diffractogrammes des CTF $_x$ -EG (Figure III-9) permettent cependant de voir le phénomène de distorsion au travers des extinctions de pic visibles dans la zone $2\theta = 35\text{-}45^\circ$ lorsque le pourcentage de fer substitué augmente.

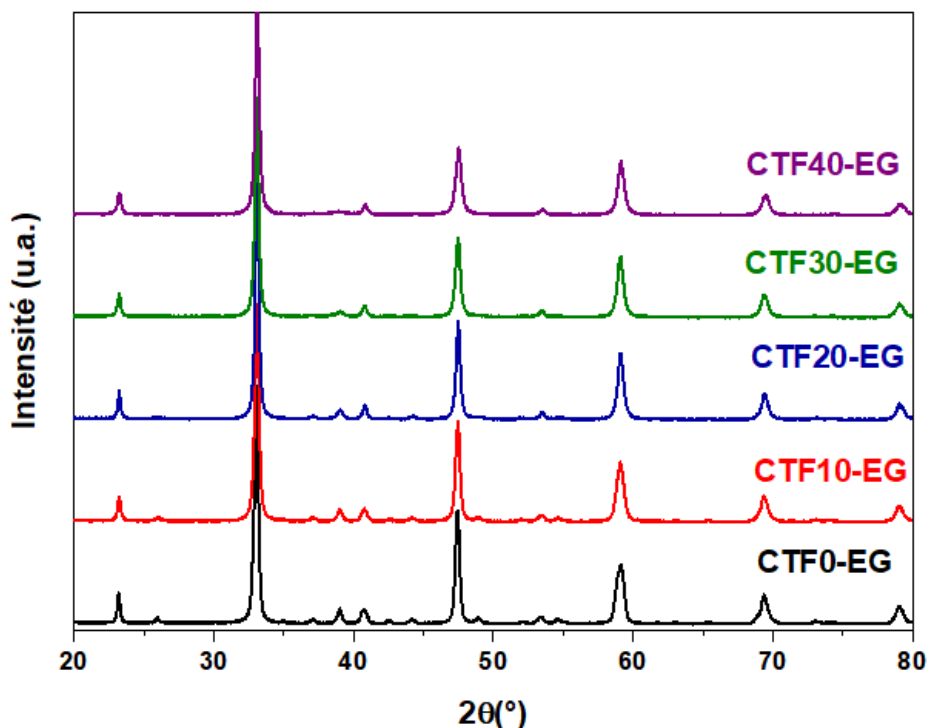


Figure III-9: Diffractogrammes des CTF $_x$ ($0 < x < 40$) synthétisées avec éthylène glycol.

Ces extinctions de pic sont illustrées Figure III-10 pour la série CTF $_x$ -EG. Ils peuvent s'expliquer par un déplacement de certains atomes dû au déficit en atomes d'oxygène (lacunes anioniques). Ceci entraîne une diminution des rayons X diffractés dans leurs plans respectifs. Les pérovskites avec 40% en fer substitué au titane sont les plus soumises à cette contrainte.

Le fer substitué entraîne également un décalage de certains pics vers les plus hauts angles 2θ (Figure III-10) notamment sur le plan hkl (022). Ce décalage vers les plus hauts angles signifie que la distance interatomique diminue, et que le volume de maille diminue en raison du rayon atomique du fer plus petit que celui du titane.

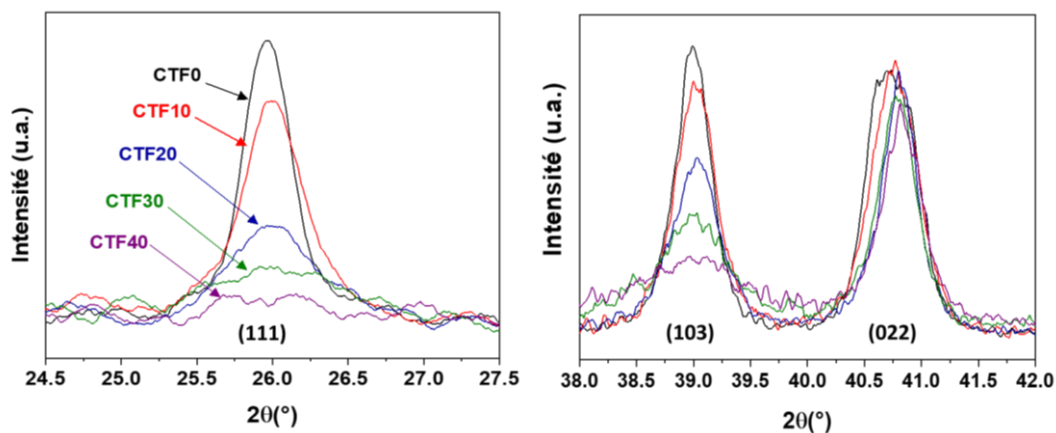


Figure III-10: Agrandissement de certaines zones 2θ des diffractogrammes CTF $_x$ -EG ($0 < x < 40$).

Ces distorsions de la maille ont été observées pour toutes les pérovskites CTFx préparées avec éthylène glycol, glycérol ou bien le 1,6-hexanediol. Les diffractogrammes correspondants sont disponibles en annexes III-S5 et III-S6.

La différence principale entre ces pérovskites se situe dans les paramètres de maille déterminés grâce à la méthode Rietveld, présentés dans la partie suivante.

III-2-2-c) Influence du polyol et du taux de fer sur les tailles de cristallites et les paramètres de maille

Les tailles de cristallites obtenues par la méthode de Debye-Scherrer (Figure III-11) montrent une distribution différente selon le précurseur et le pourcentage de fer substitué. Pour les CTF0, l'utilisation du glycérol engendre des tailles de cristallites plus petites (24 nm) que pour l'éthylène glycol (30 nm). Ceci pourrait s'expliquer par un caractère chélatant du glycérol (triol) nettement supérieur à celui de l'éthylène glycol et du 1,6-hexanediol. Poffe *et al.* [5] ont également observé cette tendance pour des pérovskites de type $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ synthétisées à partir de glycérol. Les plus grandes cristallites générées par l'utilisation de 1,6-hexanediol seraient la conséquence de la formation de réseaux de polymères complexes « emmêlés » grâce à sa longue chaîne carbonée ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$), conduisant à des croissances dispersées et localisées des cristallites [5].

L'incorporation du fer dans les CTFx engendre des phénomènes variables selon le précurseur utilisé. En effet, pour les matériaux synthétisés avec l'éthylène glycol, la taille des cristallites varie légèrement entre 25 et 30 nm avec un maximum pour CTF20-EG. On retrouve cette même tendance avec les CTFx-Gly, avec des tailles de cristallites légèrement plus grandes aux alentours de 30 nm. En revanche, on constate clairement pour les CTFx-HD une diminution progressive de la taille des cristallites en fonction du pourcentage de fer substitué, passant de 30 nm pour CTF0-HD à 19 nm pour CTF40-HD.

Le volume de maille déterminé par la méthode Rietveld (Figure III-11) montre une tendance assez similaire pour chaque série d'échantillons. Pour une quantité donnée de fer substitué, on remarque un impact du polyol sur le volume de maille, avec des volumes qui s'organisent globalement selon cet ordre :

$$\text{Vol.}_{\text{HD}} < \text{Vol.}_{\text{Gly}} < \text{Vol.}_{\text{EG}}.$$

On constate également une augmentation générale du volume de maille après la substitution de 10% de titane par le fer, puis une diminution du volume lorsqu'on augmente le taux de fer jusqu'à 40% (les paramètres de maille a, b et c sont présentés en Annexe III-S7).

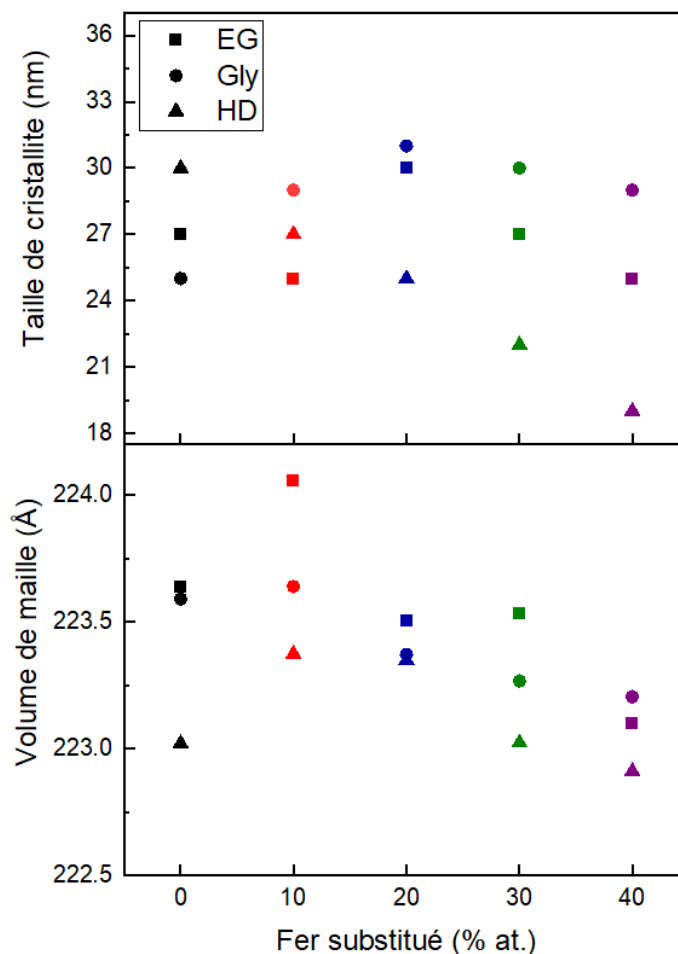


Figure III-11: Taille de cristallite et volume de maille en fonction du fer substitué pour les CTFx synthétisés avec EG, Gly ou HD.

La diminution des paramètres de mailles, et par conséquent du volume de la maille peut s'expliquer par la génération d'espèces de fer multiples [5], de rayons atomiques différents au sein d'une même pérovskite, et variant selon le polyol utilisé lors de la synthèse. Des analyses par spectroscopie Mössbauer ont été effectuées sur les CTFx-Gly afin d'étudier l'environnement du fer, et sont présentées dans la partie III-2-4 de ce manuscrit.

III-2-3) Propriétés texturales et surface spécifique

L'optimisation de la synthèse Pechini permet également d'améliorer les propriétés des pérovskites en termes de surface spécifique, paramètre intéressant pour les réactions catalytiques impliquant la participation des oxygènes de surface et de réseau.

Les profils d'adsorption et de désorption issus des analyses de physisorption d'azote (Figure III-12-a) permettent de voir que tous les matériaux synthétisés présentent une hystérèse. Selon la nomenclature IUPAC, les hystérèses correspondent toutes à un type IV, typiques des matériaux mésoporeux [15]. L'augmentation de la quantité d'azote adsorbée (Figure III-12-a) indique une augmentation des surfaces spécifiques pour les CTFx synthétisées à partir de précurseur glycérol et 1,6-hexanediol. La distribution de tailles de pores (Figure III-12-b) confirme la mésoporosité des matériaux puisque les matériaux mésoporeux sont définis comme ayant des pores compris entre 2 nm et 50 nm [15].

Néanmoins, on observe un décalage des profils de distribution de taille de pore vers des pores plus petits lorsque la substitution du titane par le fer augmente jusqu'à 40%. De plus, les CTFx-Gly semblent posséder des diamètres de pores plus petits aux alentours de 10 nm – 15 nm par rapport à ceux des CTFx-EG et CTFx-HD qui se situent plus aux alentours de 15 nm – 20 nm.

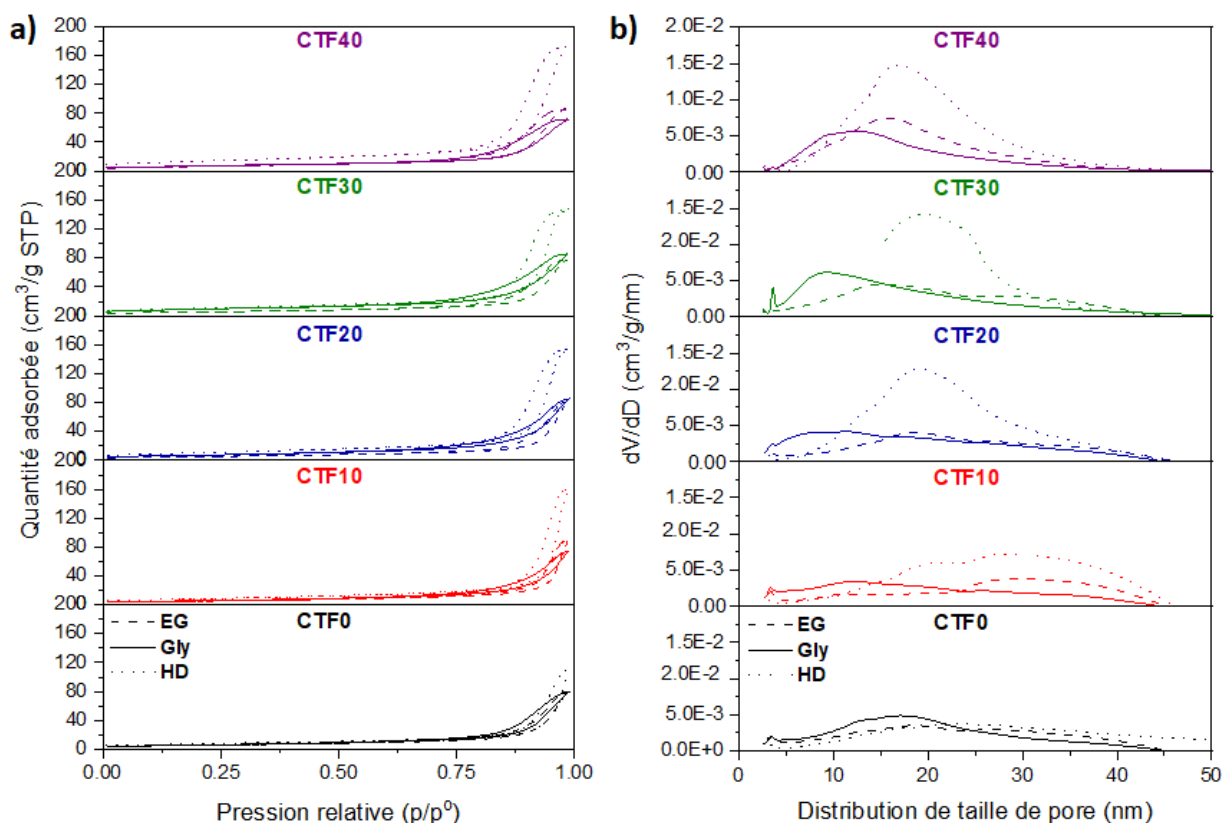


Figure III-12: a) Profils adsorption/désorption et b) distribution de taille de pore issu des mesures de physisorption d'azote pour les CTFx ($0 < x < 40$) synthétisées avec EG, Gly ou HD.

La Figure III-13 regroupe (1) les données de surfaces spécifiques calculées à partir de la méthode BET ; (2) les volumes poreux et (3) les tailles de pores, ces deux derniers résultats étant calculés à partir de la méthode BJH basée sur la désorption. On observe plusieurs tendances en fonction du précurseur utilisé lors de la synthèse. Pour les CTFx synthétisées à partir d'éthylène glycol on observe des surfaces spécifiques aux alentours de $18 \text{ m}^2/\text{g}$ jusqu'à 30% de fer substitué, alors que pour CTF40-EG voit sa surface augmenter jusqu'à $23 \text{ m}^2/\text{g}$. Les autres pérovskites synthétisées à

partir de glycérol et de 1,6-hexanediol présentent des surfaces beaucoup plus importantes, qui augmentent avec la quantité de fer substituée. Les surfaces varient de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ à $37 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le glycérol, et de $27 \text{ m}^2/\text{g}$ à $49 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le 1,6-hexanediol.

Dans le cas du glycérol, les trois groupements OH réagissent avec l'acide citrique du milieu pour former un polyester ramifié [16]. Les chaînes polymériques ainsi formées ne sont pas entravées et permettent lors de la calcination une préservation des petits diamètres de pores, là où les diols ont plus de difficulté à maintenir une porosité inférieure à 15 nm. L'utilisation du 1,6-hexanediol engendre une augmentation plus importante de la surface spécifique principalement liée aux plus grands volumes poreux que l'éthylène glycol et le glycérol. La principale raison de ces différences résiderait dans la longueur de la chaîne alkyle, permettant une nucléation des cristallites très éloignées les unes des autres, évitant ainsi leur agrégation.

Le volume poreux et les tailles de pores des CTFx synthétisées avec éthylène glycol (Figure III-13) ne varient que très légèrement lorsque le taux de fer substitué augmente, ce qui expliquerait le fait que la surface n'est que peu impactée. Dans le cas du glycérol et du 1,6-hexanediol, la substitution du titane par le fer entraîne une augmentation progressive de la surface spécifique des CTFx.

Lorsque la substitution du titane par le fer augmente, les pérovskites CTFx-Gly présentent des diamètres de pores beaucoup plus petits, alors le volume poreux augmente pour les CTFx-HD. Ces résultats peuvent être associés une fois de plus aux propriétés chélatantes du glycérol qui engendre des diamètres de pores plus petits, et à la longue chaîne carbonée du 1,6-hexanediol qui va jouer sur le volume poreux. La diminution des tailles de cristallites en fonction du pourcentage du fer substitué pour les CTFx-HD (Figure III-11) est aussi en lien avec l'augmentation de ces surfaces spécifiques. Les volumes poreux plus grands pour CTFx-HD et les tailles de pores plus petites pour CTFx-Gly discutés précédemment, permettent d'expliquer cette augmentation des surfaces spécifiques.

Une autre explication de ces plus grandes surfaces spécifiques pour les CTFx-Gly et CTFx-HD serait une ségrégation partielle de calcium à la surface des matériaux sous forme de carbonate de calcium. Les travaux de Jung *et al.* [9] sur des matériaux pérovskites de types $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ont montré une augmentation de la surface spécifique lorsque la quantité de fer substitué augmentait, qui a été expliquée par une ségrégation de strontium à la surface des matériaux sous forme de SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ou même de SrTiO_3 . Dans notre cas, le calcium de basicité inférieure au strontium, pourrait se ségréguer et former des espèces carbonatées non cristallisées à la surface du matériau lors de la calcination, indétectables par DRX. Des espèces secondaires de type CaTiO_3 pourraient également être formées, mais elles aussi resteraient indétectables également puisque leurs pics de diffractions seraient confondus avec la phase principale orthorhombique $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Cette potentielle ségrégation est donc difficile à mettre en évidence.

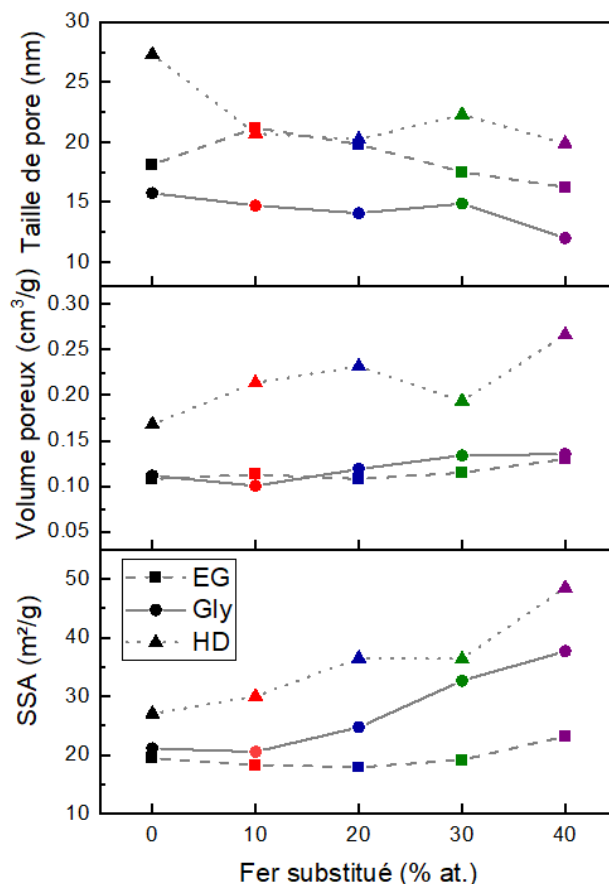


Figure III-13: Surface spécifique, volume poreux et taille de pore moyen obtenus par N_2 -physiosorption pour les CTFx ($0 < x < 40$) synthétisées avec EG, Gly ou HD.

Une série de clichés prise au microscope électronique à balayage permet d'observer les propriétés texturales des matériaux. Les clichés présentés Figure III-14 montrent les cristallites de pérovskites CTF30 synthétisées avec éthylène glycol, glycérol et 1,6-hexanediol et observées à différentes échelles. Les trois matériaux CTF30-EG, CTF30-Gly et CTF30-HD possèdent tous une porosité visible sur les clichés, avec des tailles de pores variant d'un échantillon à l'autre. Ces solides présentent une morphologie d'aspect « éponge » poreuse.

La Figure III-14-a correspondant au CTF30-EG met en évidence une morphologie sous forme de plaquettes poreuses légèrement orientées. La CTF30-Gly (Figure III-14-b) montre une morphologie assez similaire à CTF30-EG avec néanmoins des pores plus petits. La Figure III-14-c correspondant à la CTF30-HD montre des agrégats de microsphères poreuses.

Les cartographies élémentaires EDXS (Annexe III-S8, III-S9 et III-S10) ont montré que toutes les pérovskites présentent une répartition homogène des atomes de calcium, de titane et de fer à leurs surfaces (Tableau III-S3), rejoignant les analyses élémentaires.

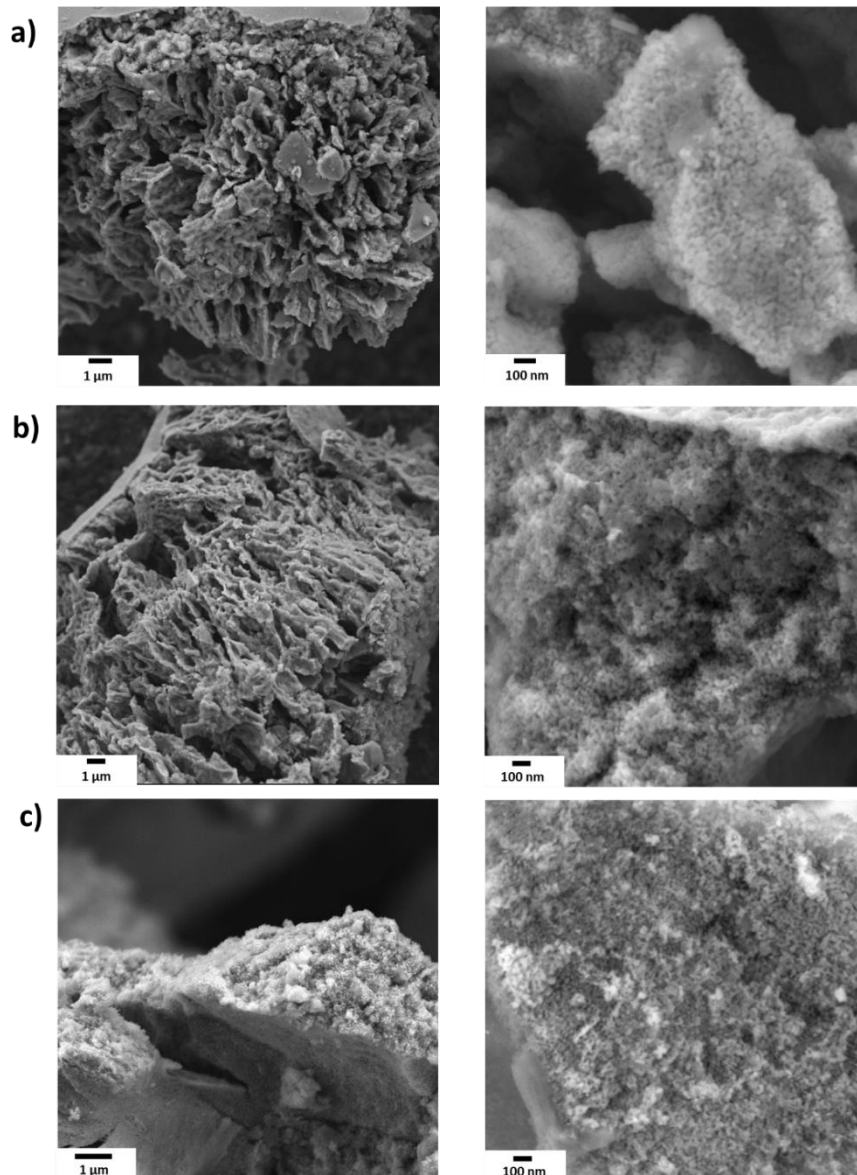


Figure III-14: Images MEB des échantillons CTF30 synthétisés avec a) éthylène glycol, b) glycérol et c) 1,6-hexanediol.

III-2-4) Distribution des espèces de fer dans les CTFx-Gly – Spectroscopie Mössbauer

Des analyses par spectroscopie Mössbauer ont été effectuées sur les pérovskites synthétisées avec le glycérol.

Ces analyses ont été effectuées par Luca Nodari au sein du département de Chimie de l'université de Padova en Italie. Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus par décomposition des spectres Mössbauer du fer ^{57}Fe sur la base d'études antérieures sur les $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ et l'influence du taux de fer substitué sur l'environnement du fer [17]–[19]. Les

décompositions des spectres Mössbauer effectuées par Luca Nodari ne sont pas abordées dans cette partie mais sont disponibles annexe III-S11.

Plusieurs espèces de fer, de degrés d'oxydations et de coordinations différentes ont été détectées et sont listées ci-dessous :

- Fe^{3+} de coordination 6 : $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}$;
- Fe^{3+} de coordination 6' (site de fer de position différente dans la maille, uniquement pour CTF40-Gly) : $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}'$;
- Fe^{3+} de coordination 5 (pentacoordiné) et/ou de surface : $\text{Fe}^{3+}\text{-5CN/surf}$;
- Fe^{3+} de coordination 4 (tetracoordiné) : $\text{Fe}^{3+}\text{-4CN}$.
- Fe^{4+} issu de la phase orthorhombique : Fe^{4+}ort ;

La Figure III-15 représente la distribution des espèces de fer (en pourcentage atomique) en fonction de la teneur en fer substitué.

De CTF10-Gly à CTF30-Gly, on observe une diminution du pourcentage atomique de l'espèce $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}$ au profit des espèces $\text{Fe}^{3+}\text{-5CN/surf}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-4CN}$. Une augmentation d'espèce Fe^{4+}ort est également observée lorsque le taux de fer substitué augmente.

Pour la CTF40-Gly comportant le plus de fer substitué, on observe toujours une diminution de $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}$, mais plutôt au profit de Fe^{4+}ort et $\text{Fe}^{3+}\text{-4CN}$, avec la génération d'une nouvelle espèce $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}'$.

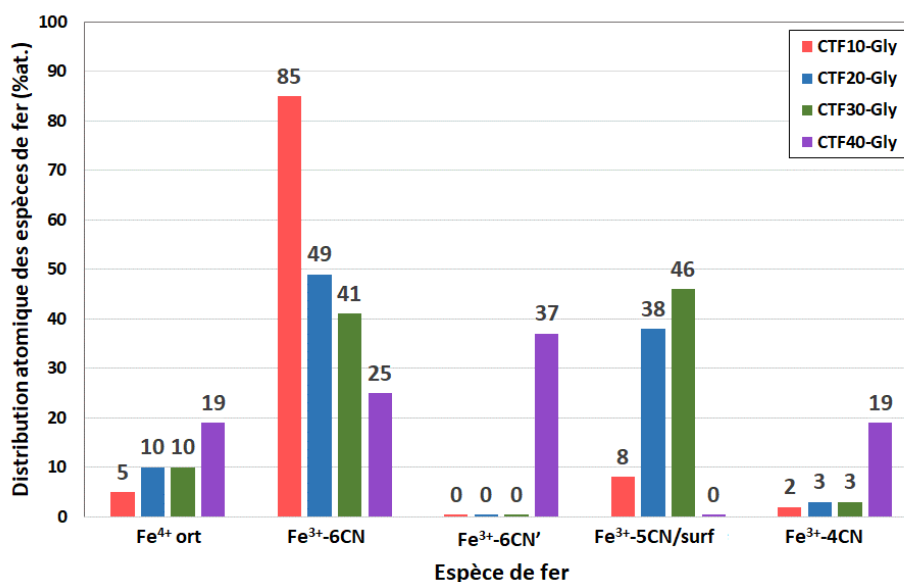


Figure III-15: Distribution des espèces de fer en pourcentage atomique déterminée par spectroscopie Mössbauer pour les CTFx-Gly.

Cette différence entre CTF40-Gly et les trois autres pérovskites s'explique par les travaux antérieurs sur la caractérisation des $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. La plupart des modèles mathématiques pour la

décomposition des spectres de Mössbauer reposent principalement sur les travaux de Grenier [19] et Figueiredo [20], sur des $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0,05 < x < 0,60$) calcinés à 1000°C . Les décompositions des spectres Mössbauer montrent alors d'excellents degrés de corrélation quant à l'absence de Fe^{3+} -5CN/surf, et à l'augmentation conséquente de Fe^{4+} et de Fe^{3+} -4CN pour les pérovskites grandement substituées au fer ($x \geq 0,40$). Les auteurs avancent l'hypothèse que les lacunes anioniques générées par la substitution du fer s'ordonnent lorsque $x \geq 0,4$, et engendrent un changement dans les proportions des espèces de $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ pouvant entraîner une diminution de la conductivité ionique. Grenier *et al.* [19] ont également évoqué la présence de la réflexion (101) visible par DRX, pour des $x \geq 0,4$, caractéristiques de l'ordonnance des lacunes anioniques à des taux de substitutions élevés. Néanmoins cette réflexion n'a pas été observée pour les CTFx-Gly (Figure III-8, cf III-2-2-b). Ceci suggère que la présence de Fe^{4+} en plus grande quantité n'altère pas le désordre de la CTF40-Gly, qui conserve des lacunes en oxygène désordonnées. L'explication pourrait être que les $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ calcinées à basse température ($\leq 1000^\circ\text{C}$) se situent à la limite d'un microdomaine pérovskite/brownmillerite, pouvant mener à des lacunes désordonnées ou partiellement ordonnées. La génération d'espèces Fe^{4+} pourrait au contraire aider à stabiliser le désordre des lacunes pour certaines des pérovskites, menant donc à des conductivités ioniques plus importantes. La quantité d'oxygène théorique d'espèce de fer et d'oxygène pour chacune des compositions a été calculée à partir des résultats Mössbauer donnés en Figure III-15, et les formules générales des pérovskites CTFx correspondent alors à :

- CTF10-Gly : $\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}^{4+}_{0,005}\text{Fe}^{3+}_{0,095}\text{O}_{2,953}$
- CTF20-Gly : $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}^{4+}_{0,020}\text{Fe}^{3+}_{0,180}\text{O}_{2,910}$
- CTF30-Gly : $\text{CaTi}_{0,7}\text{Fe}^{4+}_{0,030}\text{Fe}^{3+}_{0,270}\text{O}_{2,865}$
- CTF40-Gly : $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}^{4+}_{0,076}\text{Fe}^{3+}_{0,324}\text{O}_{2,838}$

La substitution du titane par le fer a pour effet d'augmenter la quantité de Fe^{3+} , qui engendre par conséquent une diminution de la quantité d'oxygène dans la pérovskite afin de maintenir la stabilité électronique. Il y a donc une augmentation quasi linéaire du nombre de lacunes en oxygène avec le taux de substitution, réparti différemment dans le réseau de la pérovskite à des taux importants (f(nb lacune en oxygène)= pourcentage de fer substitué ; $R^2=0,9894$).

La Figure III-16 représente la distribution des espèces de fer cette fois-ci non plus en pourcentage atomique, mais en quantité réelle de μmol de fer par gramme de pérovskite. On observe un maximum d'espèce Fe^{3+} -6CN avec $905 \mu\text{mol/g}$ et de Fe^{3+} -5CN/surf avec $1015 \mu\text{mol/g}$ pour la CTF30-Gly. Il apparaît également que la quantité d'espèces Fe^{4+} est nettement plus importante pour la CTF40-Gly. Ainsi, même si la pérovskite CTF40-Gly ne possède pas d'espèces Fe^{3+} -5CN/surf, supposées actives pour la mobilité de l'oxygène, la grande quantité de Fe^{4+} permet de stabiliser les nombreuses lacunes engendrées par la forte concentration en Fe^{3+} -4CN.

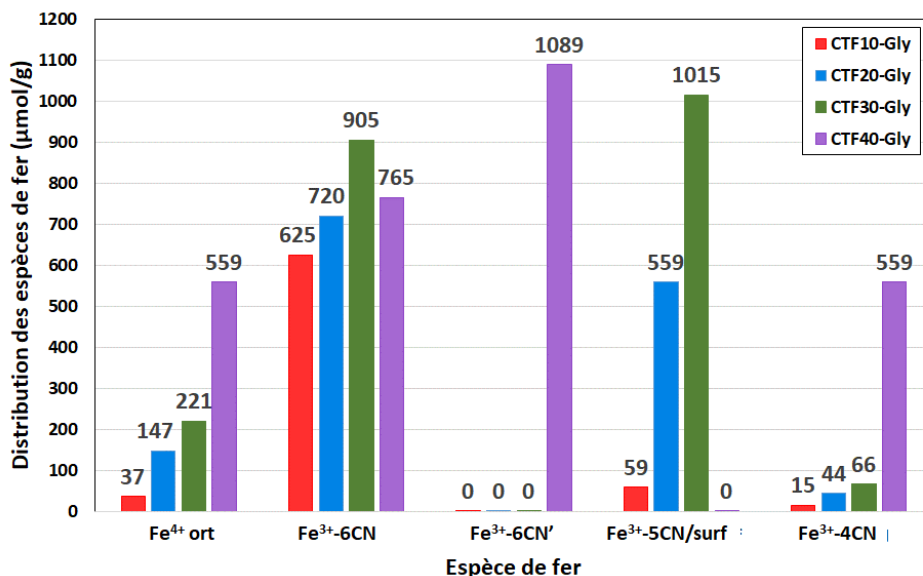


Figure III-16: Distribution des espèces de fer en $\mu\text{mol/g}$ déterminée par spectroscopie Mössbauer pour les CTF_x-Gly.

Les rayons moyens du fer dans les CTF_x-Gly ont été calculés à partir des résultats Mössbauer et comparés (Figure III-17) aux volumes de mailles déterminés par affinement Rietveld (cf III-2-2-c). Ces rayons moyens ont été calculés en faisant la moyenne pondérée des rayons ioniques des différentes espèces de fer issus des travaux de Shannon *et al.* [13].

On observe des tendances similaires permettant d'attester que les espèces de fer générées par la substitution du titane sont bien à l'origine de la diminution du volume de maille des CTF_x-Gly. En effet, la substitution du titane par le fer engendre une distorsion de la maille (observée en DRX), obligeant les atomes de fer à se réorganiser et/ou en s'oxydant ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$), et à la structure de perdre un ion O^{2-} ($\text{Fe}^{3+}\text{-6CN} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{-5CN} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{-4CN}$), créant ainsi des défauts afin de maintenir la cohérence de la structure pérovskite. Par conséquent, le volume de maille diminue du fait du rayon atomique plus petit de $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}\text{-5CN}/\text{Fe}^{3+}\text{-4CN}$ (0,585 Å/0,580 Å/0,490 Å) que celui de $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}$ (0,645 Å).

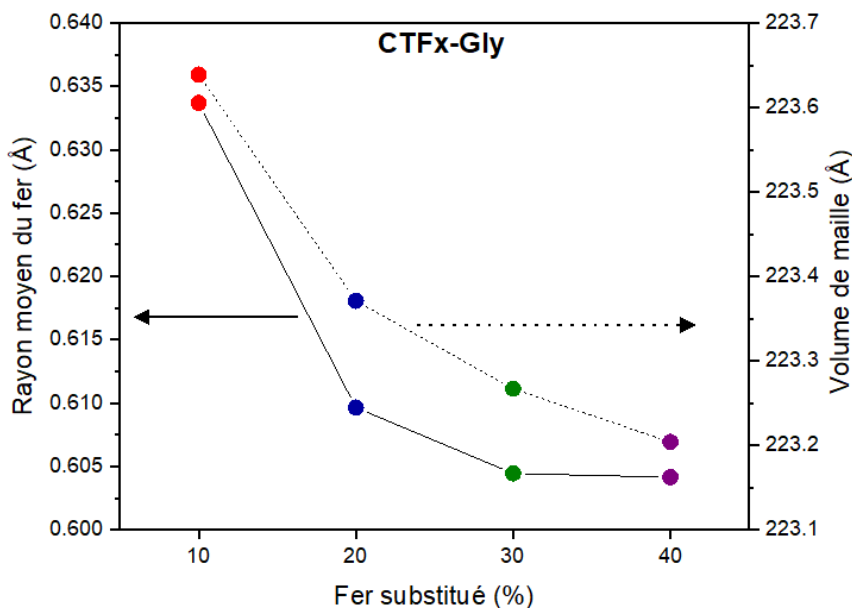


Figure III-17: Corrélation entre rayon moyen du fer et volume de maille pour les CTFx-Gly.

La génération d'espèces de fer différentes selon le taux de substitution pourrait influencer les performances en échange isotopique, principalement sur les deux taux de fer substitués les plus élevés. Les mesures de mobilité de l'oxygène par échange isotopique de l'oxygène 18 seront discutées dans la suite de ce manuscrit (cf III-2-5-b).

III-2-5) Échange isotopique de ^{18}O

La génération de lacunes anioniques provoquée par la substitution du titane par le fer est susceptible d'engendrer des propriétés très intéressantes pour des applications en oxydation catalytique impliquant une mobilité de l'oxygène. La participation d'atomes d'oxygène du réseau des pérovskites selon un mécanisme Mars Van Krevelen est connue [21], [22], et leur disponibilité peut être mesurée par échange isotopique de l'oxygène 18. Il s'agit d'une étape importante pour la sélection de la pérovskite en vue de l'utiliser en configuration double-lit.

Plusieurs types d'analyses en échange isotopique de l'oxygène ont été effectués sur les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Les mesures en échange isotopique en isotherme (EII) ont été effectuées sur des pérovskites à iso-quantité de fer substitué (10%) pour comparer l'effet du polyol sur la mobilité de l'oxygène. À l'issue de ces résultats, l'influence du taux de fer sur la mobilité de l'oxygène a été étudiée en échange en température programmée sur la série des CTFx-Gly.

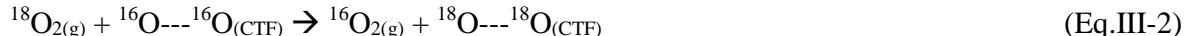
III-2-5-a) Échange Isotopique en Isotherme (EII) des CTF10-polyol – influence du polyol

Les expériences d'échange isotopique en isotherme pour les CTF10-polyol ont été effectuées pour observer l'impact de l'agent polymérisant sur la mobilité de l'oxygène. Les profils d'échanges sont présentés Figure III-18. Les expériences en isotherme sont opérées à 435°C, température à laquelle les matériaux sont raisonnablement actifs en échange isotopique.

La diminution de la pression partielle en $^{18}\text{O}_2$ et l'augmentation des pressions partielles en $^{16}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ indiquent un échange entre la phase gaz et le matériau. Après plusieurs minutes, les pressions partielles de chaque espèce atteignent un équilibre correspondant à l'équilibre entre la phase gaz du système recirculant et la phase solide du matériau.

Quel que soit le polyol utilisé lors des synthèses des CTF10, l'échange de l'oxygène débute immédiatement lorsque l'oxygène marqué est introduit dans le réacteur puisque les courbes correspondant à $^{18}\text{O}_2$ diminuent dès le début des expériences. Les différences de profils résident surtout au niveau du temps que mettent les échantillons à atteindre l'équilibre phase gaz/phase solide. En l'occurrence, la CTF10-Gly apparaît comme la plus efficace en échange de l'oxygène puisque pour chaque espèce ($^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{16}\text{O}_2$) le palier est atteint au bout de 57 min contre 120 min pour la CTF10-HD et 80 min pour la CTF10-EG.

Pour chaque pérovskite, la tangente à l'origine plus importante du profil EII de $^{16}\text{O}_2$ par rapport à $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (Figure III-18) indique un hétéroéchange multiple des molécules de dioxygène (Eq.III-2) :



Suivi en parallèle d'un hétéroéchange simple ^{18}O et de ^{16}O (Eq.III-3) :



Ces mécanismes d'échanges sont bien connus pour des familles de matériaux comportant des lacunes anioniques, typiquement les CeO_2 et $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [23].

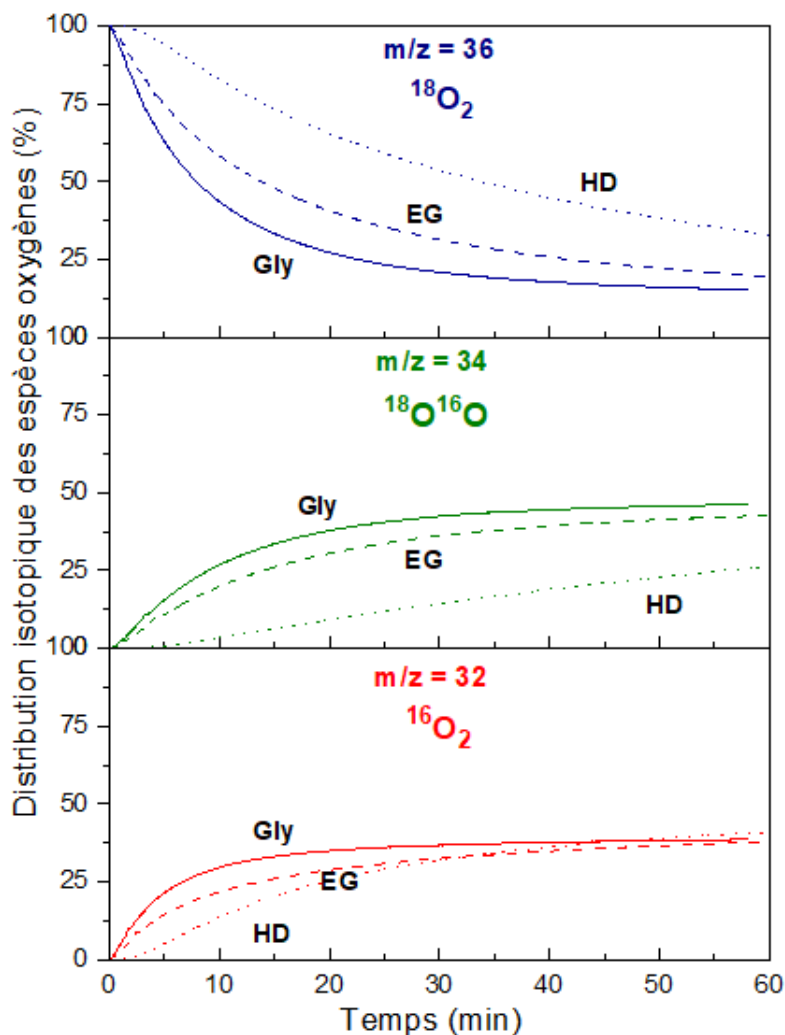


Figure III-18: Profils d'échange isotopique en isotherme des espèces $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_2$ sur des pérovskites CTF10-EG, CTF10-Gly et CTF10-HD à 435°C .

Pour comparer les performances en échange isotopique, il est possible de calculer à partir des résultats présentés en Figure III-18 (1) les vitesses d'échanges initiales (V_{ei}) des matériaux en déterminant les pentes à l'origine, (2) le nombre d'atomes échangés (N_e) à 30 min et (3) la fraction d'atomes échangeables du solide. La fraction d'atome échangeable à l'équilibre permet de déterminer la quantité d'atomes d'oxygène qu'il est possible d'échanger, et peut être obtenue en divisant le nombre d'atomes échangés à l'équilibre par la fraction de ^{18}O de la phase gaz au même moment. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III-4.

Ces calculs montrent une vitesse d'échange initiale plus élevée pour CTF10-Gly, à $5,80 \cdot 10^{20}$ $\text{at.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, contre $1,49 \cdot 10^{20}$ $\text{at.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour CTF10-HD. La pérovskite CTF10-EG présente une V_{ei} intermédiaire de $3,21 \cdot 10^{20}$ $\text{at.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Les surfaces spécifiques des matériaux peuvent logiquement jouer un rôle important dans les mécanismes d'échanges et sur les vitesses d'échanges initiales. Or, lorsque l'on compare les V_{ei} normalisées par rapport aux surfaces spécifiques issues des mesures de physisorption d'azote, on observe le même classement que précédemment, et ce,

même si la CTF10-HD possède une surface beaucoup plus importante ($33 \text{ m}^2/\text{g}$) que CTF10-Gly ($21 \text{ m}^2/\text{g}$) et CTF10-EG ($18 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tableau III-4: Vitesses d'échanges initiales, nombres d'atomes échangés et fraction d'atome échangeable en EII à 435°C sur les pérovskites CTF10-polyol.

Pérovskites	V_{ei} ($10^{20} \text{ at.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) / V_{ei} ($10^{19} \text{ at.m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)	N_e à 30 min ($10^{21} \text{ at.g}^{-1}$)	Fraction d'atome échangeable à l'équilibre gaz/solide (%) / Temps pour atteindre l'équilibre (min)
CTF10-EG	3,21 / 1,78	3,96	97 / 80
CTF10-Gly	5,80 / 2,76	4,41	96 / 57
CTF10-HD	1,49 / 0,50	2,90	87 / 119

Ainsi pour cette famille de matériaux, les vitesses d'échanges initiales ne sont principalement pas régies par leurs surfaces spécifiques, mais plutôt par l'existence de sites préférentiels favorisant l'adsorption et l'activation des molécules de O_2 . Descormes *et al.* [24] ont également montré l'importance de ces sites préférentiels pour l'activation de l'oxygène, notamment sur des matériaux composés d'un site métallique (Pd, Rh) et d'un oxyde généralement conducteur en oxygène (CeO_2 - ZrO_2), rejoignant les résultats de vitesse d'échange normalisée par la surface pour les CTF10. Dans le cas des CTF10, l'oxygène se dissocie préférentiellement sur le fer [8].

En considérant une possible légère incertitude sur la mesure expérimentale et la pesée des échantillons, les valeurs de fraction d'atome échangeable (proches de 100%) indiquent que la totalité des atomes d'oxygène du solide est échangeable à 435°C . La CTF10-Gly présente de meilleurs résultats, avec un nombre d'atomes échangés au bout de 30 min de $4,41 \cdot 10^{21} \text{ at/g}$, contre $2,90 \cdot 10^{21} \text{ at/g}$ pour la CTF10-HD, et $3,96 \cdot 10^{21} \text{ at/g}$ pour CTF10-EG.

Figueiredo *et al.* [20] et Waerenborgh *et al.* [18] ont particulièrement étudié la structure et l'environnement du fer dans les $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (pour $x = 0,05 ; 0,20 ; 0,40 ; 0,60$) par spectroscopie Mössbauer et leur impact sur la mobilité de l'oxygène. Ces auteurs ont montré que la conductivité ionique des $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ était principalement régie par la génération d'espèces de fer Fe^{3+} pentacoordinées (-5CN). L'analyse par spectroscopie Mössbauer de la CTF10-Gly avait confirmé la présence de ces espèces Fe^{3+} -5CN (cf III-2-4) à hauteur de 8% des atomes de fer. Ainsi, les plus faibles performances observées pour CTF10-HD et CTF10-EG (Figure III-18) seraient vraisemblablement liées à une plus faible quantité d'espèces Fe^{3+} -5CN. Il est donc probable que l'utilisation d'agent polymérisant tel que l'éthylène glycol ou le 1,6-hexanediol limiterait la génération de ces espèces actives Fe^{3+} -5CN. L'analyse Mössbauer des CTF10 s'est limitée à la série des CTFx-Gly et n'a donc pas pu être effectuée pour les CTF10-EG et CTF10-HD. Néanmoins les expériences de réduction en température programmée (H_2 -RTP, III-2-6-b) ont montré une quantité plus importante d'espèces de fer Fe^{2+} pour CTF10-HD comparé à CTF10-Gly ou CTF10-EG, justifiant ses moins bonnes performances en échange isotopique.

De par les performances en EII de la CTF10-Gly, les travaux se sont orientés sur la série des CTF $_x$ -Gly ($x= 10, 20, 30, 40$) (caractérisée par spectroscopie Mössbauer dans la partie III-2-4) afin d'étudier l'impact du fer sur la mobilité de l'oxygène, en échange isotopique en isotherme à 435°C ainsi qu'en température programmée.

III-2-5-b) Échange isotopique en isotherme (EII) et température programmée (EITP) des CTF $_x$ -Gly – influence du taux de fer substitué

Les résultats des mesures d'échange isotopique de l'oxygène en isotherme à 435°C des CTF10-Gly, CTF20-Gly, CTF30-Gly et CTF40-Gly sont présentés Tableau III-5 et Figure III-19. Comme expliqué dans les parties précédentes, la substitution du titane (Ti^{4+}) par le fer (Fe^{3+}) engendre la formation de lacunes en oxygène menant à la formule $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ où δ équivaut théoriquement à $x/2$. Afin de comparer chacune des formulations de CTF en échange isotopique, les masses de chaque échantillon ont été ajustées de 14,5 mg à 14,8 mg dans le but d'être à iso-nombre d'atomes oxygène mis en jeu dans l'expérience et atteindre la même valeur de plateau à l'équilibre solide/gaz (Tableau III-S4). Le Tableau III-5 regroupe les données extraites des mesures d'échange isotopique en isotherme à 435°C. Les profils EII d'échange correspondants sont disponibles en Annexe III-S12.

L'évolution de la fraction atomique α_g et les vitesses d'échange initiales (Tableau III-5) indiquent que les performances en échange isotopique sont améliorées lorsque le taux de substitution augmente, et par conséquent que le nombre de lacunes en oxygène augmente. Ces observations rejoignent celles de Répécaud *et al.* [22] faites sur CTF10 et CTF20. En effet, les auteurs ont montré une amélioration de l'échange de l'oxygène, constatée par la diminution de la température d'échange de 200°C, lorsque le taux de fer substitué au titane augmentait de 10% à 20%. Il faut noter que les CTF10 et CTF20 testées par Répécaud *et al.* [22] ont été préparées par voie Pechini à partir d'éthylène glycol, et présentent des performances inférieures à celle des CTF synthétisés avec glycérol par la voie Pechini modifiée, montrant à nouveau l'importance du polyol utilisé lors de la synthèse.

Les vitesses d'échange initiales normalisées par la surface (Tableau III-5) montrent de meilleurs résultats pour CTF30-Gly avec une vitesse $6,15 \cdot 10^{19} \text{ at.m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Des valeurs très proches sont observées pour CTF20-Gly et CTF40-Gly ($5,96 \cdot 10^{19} \text{ at.m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ et $5,71 \cdot 10^{19} \text{ at.m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) alors que ces deux matériaux possèdent des surfaces spécifiques différentes. De plus, les fractions d'atomes échangeables sont toutes très proches de 100%, indiquant que l'échange n'est pas restreint par la surface des matériaux mais met en jeu chacune des lacunes anioniques disponibles dans les matériaux.

Tableau III-5: Vitesses d'échange initiales, nombres d'atomes échangés et fraction d'atome échangeables en EII à 435°C sur les pérovskites CTFx-Gly (x=10 à 40).

Pérovskites	$V_{ie} (10^{20} \text{ at g}^{-1} \text{ min}^{-1}) / V_{ie} (10^{19} \text{ at m}^{-2} \text{ min}^{-1})$	$N_e \text{ à 4 min } (10^{20} \text{ at g}^{-1})$	Fraction d'atome échangeable à l'équilibre gaz/solide (%)
CTF10-Gly	5,80 / 2,76	19,9	92
CTF20-Gly	14,9 / 5,96	40,4	96
CTF30-Gly	20,3 / 6,15	44,5	96
CTF40-Gly	21,7 / 5,71	45,0	97

Comme discuté précédemment, les espèces Fe^{3+} -5CN sont suspectées être primordiales dans les propriétés d'échange de l'oxygène pour les CTFx-Gly.

La Figure III-19-a montre une bonne corrélation entre la fraction atomique en espèce Fe^{3+} -5CN et la mobilité de l'oxygène pour les CTF10/CTF20/CTF30-Gly (représenté par le nombre d'atomes échangés atteint au bout de 4 min d'échange à 435°C) comme suggéré par Figueiredo *et al.* [20]. Les travaux de McCammon *et al.* [25] ont également montré que la substitution du titane par le fer entraîne la génération de lacunes d'oxygène dite « monomère », c'est-à-dire des lacunes isolées. L'augmentation du taux de fer substitué entraînerait la génération d'un plus grand nombre de lacunes isolées. Cet accroissement entraînerait un réseau de lacunes non plus isolées mais connectées, améliorant la mobilité de l'oxygène.

La pérovskite CTF40-Gly, qui possède le plus haut taux de substitution de la série, ne peut être reliée à cette corrélation puisque d'après les analyses Mössbauer, aucune espèce Fe^{3+} -5CN n'est détectée. C'est pourquoi les valeurs de Fe^{3+} -5CN de la CTF40-Gly se situent à 0 dans la Figure III-19-a et la Figure III-19-b. Figueiredo *et al.* [20] et Waerenborgh *et al.* [18] ont suggéré que la présence plus importante d'espèce Fe^{4+} dans les pérovskites les plus déficientes en oxygènes ($x \geq 0,40$), permettrait de maintenir le désordre des lacunes, leur conférant ainsi une conduction ionique améliorée. Ainsi pour la CTF40-Gly, la présence en plus grande quantité de ces espèces Fe^{4+} couplée avec un plus grand nombre de lacunes, déterminé par Mössbauer (cf III-2-4, $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}^{4+}_{0,076}\text{Fe}^{3+}_{0,324}\text{O}_{2,838}$), conférerait une mobilité de l'oxygène accrue comparée à ce qui a pu être observé par Figueiredo pour des $\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$.

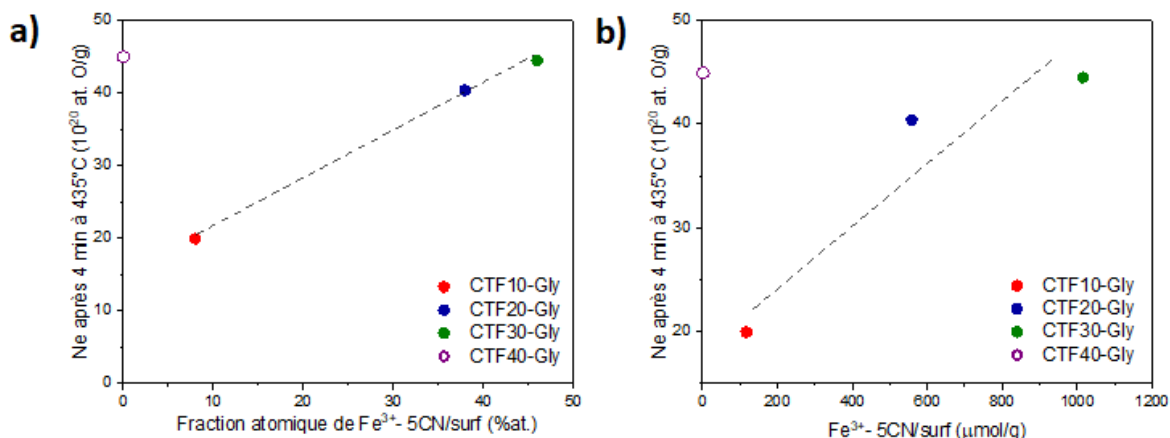


Figure III-19: Corrélation entre le nombre d'atomes échangés après 4 min d'échange à 435°C et a) le pourcentage atomique et b) la quantité réelle en espèce Fe^{3+} pentacoordinée des données Mössbauer (cf Figure III-15).

Des expériences en température programmée ont également été effectuées sur les CTFx-Gly afin de compléter l'étude de cette série. Les profils d'échange EITP (Figure III-20-a) apparaissent similaires, indiquant un mécanisme d'échange de l'oxygène semblable pour tous les échantillons. De plus, on constate qu'à partir du début de l'échange, chaque CTFx-Gly met entre 175°C et 195°C pour atteindre le palier d'équilibre gaz/solide, appuyant l'idée d'un mécanisme commun entre chacune des formulations.

Les températures correspondant au début du processus d'échange isotopique, visualisées par la rupture de pente sur la Figure III-20-a, diminuent avec la quantité de fer substituée. Elle passe de 365°C pour la CTF10-Gly à 250°C pour la CTF40-Gly.

La substitution du fer entraîne donc une diminution de la température d'échange de près de 115°C lorsque le taux de fer substitué passe de 10% à 40%. (Tableau III-6). Ces résultats mettent en évidence l'amélioration des performances en mobilité de l'oxygène lorsque le taux de substitution du titane par le fer augmente et rejoignent ceux observés en EII à 435°C. Les travaux de Répécaud *et al.* [22] avaient également montré une diminution conséquente de la température de début d'échange, passant de 500°C pour $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à 375°C pour $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ qui a été associée à la distribution aléatoire des lacunes d'oxygènes et aux espèces Fe^{3+} pentacoordinées.

Figueiredo *et al.* [20] avaient également observé ces meilleures mobilités de l'oxygène, avec un maximum de conductivité pour 20% de fer substitué. Or avec les CTFx-Gly, cette amélioration est observée jusqu'à des plus hauts taux de substitution, jusqu'à 40%. Cependant, les auteurs ont étudié les propriétés de conduction ioniques sur des pastilles densifiées calcinées entre 1320°C et 1500°C, contrairement aux CTFx-Gly qui ont été préparées dans des conditions plus douces (Pechini sol-gel modifiée, calcinées à 600°C). Ainsi les propriétés de surfaces des CTFx-Gly ont été conservées contrairement aux matériaux calcinés à très haute température.

La vitesse d'échange de l'oxygène est fortement limitée à basse température (<200°C), en accord avec les études de Duprez sur des supports lacunaires [26]. On peut alors supposer que l'accroissement des surfaces spécifiques observées pour les CTFx-Gly pourrait augmenter la

quantité des sites préférentiels nécessaires à l'échange isotopique. La Figure III-20-b représente la corrélation entre la température pour 20% d'atomes de ^{18}O de la phase gaz échangés dans le solide ($T_{\alpha_g=80\%}$, correspondant aux atomes d'oxygène de la première couche des cristallites), ainsi que la surface spécifique, en fonction de la quantité de fer substitué. L'augmentation des surfaces avec le taux de fer engendre une diminution du T_{α_g} de près de 100°C entre CTF10-Gly (18 m^2/g) et CTF40-Gly (38 m^2/g). Ainsi il apparaît que plus les surfaces spécifiques sont grandes, plus la température pour obtenir 20% d'échange est basse, ce qui peut être attribué à l'augmentation des sites de surfaces nécessaire à l'activation de l'oxygène pour l'échange.

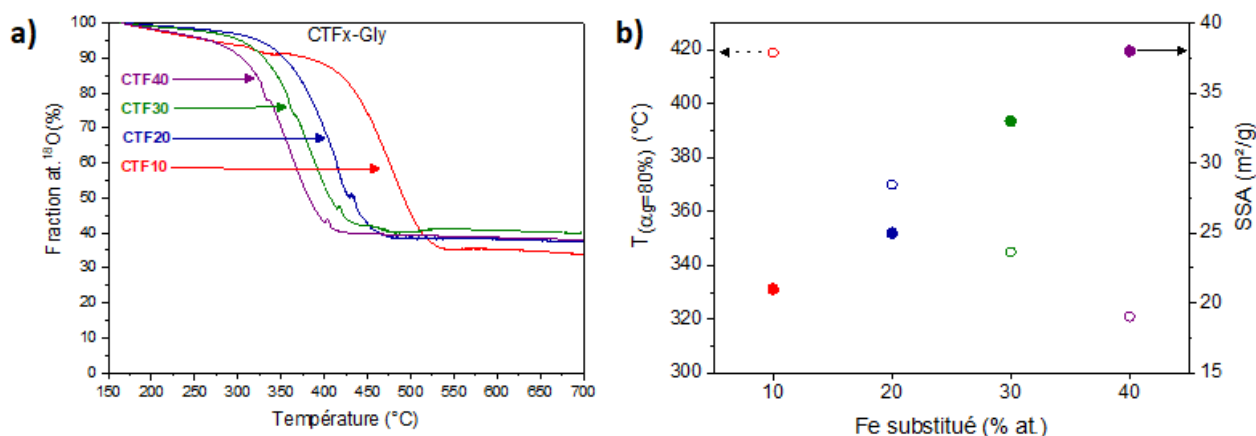


Figure III-20: a) Fraction atomique de ^{18}O de la phase gaz en fonction de la température sur CTFx-Gly, b) température à 80% de fraction atomique de ^{18}O et surface spécifique en fonction du fer substitué sur CTFx-Gly ($x=10$ à 40)

Tableau III-6: Température de début d'échange isotopique en EITP pour CTFx-Gly

CTFx-Gly	Température début d'échange (°C)
CTF10	365
CTF20	293
CTF30	272
CTF40	250

Par extension, une plus grande surface permet d'offrir logiquement un plus grand nombre de sites actifs pour la dissociation de l'oxygène. Ainsi, les CTFx-Gly possédant les espèces de fer favorisant la mobilité et l'activation de l'oxygène, couplé à des surfaces spécifiques importantes, apparaissent comme les plus prometteuses pour la suite de l'étude.

III-2-6) Propriétés redox des CTFx-polyol en H_2 -RTP

La réductibilité sous hydrogène des pérovskites est étudiée dans cette partie en se focalisant tout d'abord sur l'impact du polymère, en ne considérant qu'un seul taux de fer substitué (10%).

L'influence du taux de fer sur la réductibilité des CTFx-Gly est examinée dans une seconde partie. Les consommations d'hydrogène sont discutées au regard de la réduction des espèces de fer déterminées par Mössbauer.

Le protocole expérimental de la réduction en température programmée sous hydrogène est détaillé dans la partie II-2-5-b.

III-2-6-a) Méthode de calcul et contribution de la réduction du titane

La première étape a été de déterminer la contribution de l'échantillon ne contenant pas de fer substitué. En effet, le profil H_2 -RTP de la CTF0-Gly (Figure III-21) présente un large pic de réduction entre 450°C et 1000°C . Cette consommation d'hydrogène peut être associée à la réduction des espèces Ti^{4+} puisqu'aucune autre espèce réductible n'est présente dans CaTiO_3 . Une réduction partielle du titane $4+$ de surface en titane $3+$ sous hydrogène a été observée sur des pérovskites CaTiO_3 dopées au nickel et sur des nanocristaux de TiO_2 à des températures nettement plus faibles (400°C - 630°C) [27], [28].

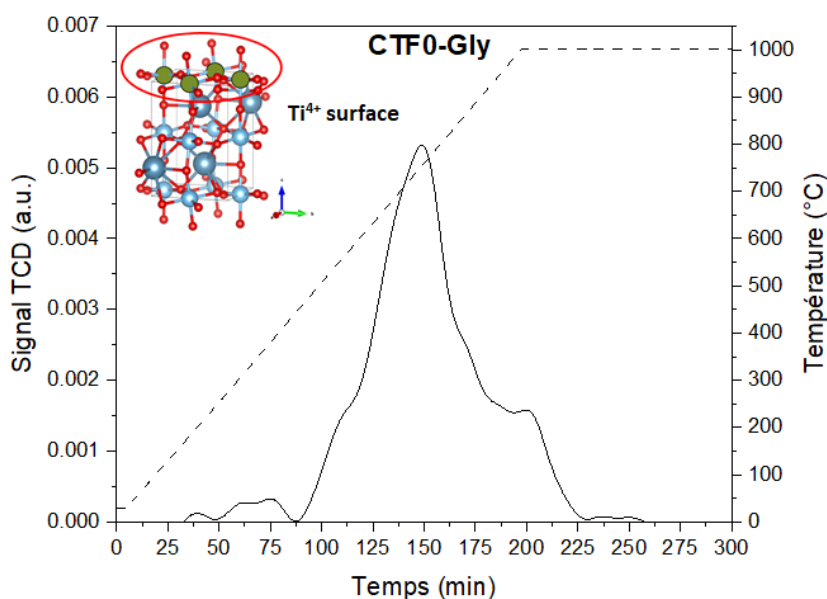
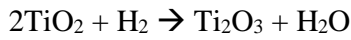


Figure III-21: Profil H_2 -RTP de la pérovskite CTF0-Gly

Afin de valider cette hypothèse, le nombre d'atomes d'hydrogène consommé par gramme de catalyseur a été calculé à partir de l'intégration du profil de réduction. De plus, le nombre d'atomes de titane à la surface de la CTF0-Gly a été calculé à partir des données de physisorption d'azote ($17 \text{ m}^2/\text{g}$, Figure III-13) et des paramètres de maille issus de l'affinement Rietveld (orthorhombique $a \neq b \neq c$, Tableau III-S2). Pour cela, les densités surfaciques ($\text{at Ti} \cdot \text{nm}^{-2}$) ont été calculées selon les plans hkl de surface (100), (010) et (001). Ensuite, le nombre de moles de titane par unité de surface a été calculé pour ensuite estimer théoriquement la quantité d'hydrogène nécessaire à la réduction du $\text{Ti}^{4+}_{\text{surface}}$ en $\text{Ti}^{3+}_{\text{surface}}$ selon l'équation III-4 :



Eq.III-4

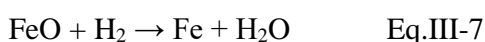
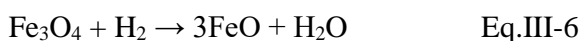
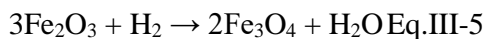
Tableau III-7: Densités de surface de titane et consommation d'hydrogène théorique pour la réduction du titane de surface.

Échantillon	CaTiO ₃ (CTF0-Gly)		
Structure	Orthorhombique		
Paramètres de maille (nm)	a	b	c
		0,5384	0,5438

Plan hkl	(100)	(010)	(001)
Surface (nm ²)	0,4153	0,4112	0,2928
Atome de titane par plan hkl	1	1	1
Densité de surface des plans hkl (at. Ti.nm ⁻²)	2,4081	2,4320	3,4156
Moyenne des densités de surface (at. Ti.nm ⁻²)	2,7519		
$N_{\text{Ti surf}}$ (10 ²⁰ at. Ti.g ⁻¹)	6,1776		
$n_{\text{Ti surf on}}$ (μmol Ti.g ⁻¹)	1026		
n_{H_2} (μmol H₂.g⁻¹)	513		

La consommation théorique d'hydrogène du titane de surface (Tableau III-7) a été estimée à 513 μmol H₂ g⁻¹. La consommation d'hydrogène de CTF0-Gly (Figure III-21) est calculée à 504 μmol H₂ g⁻¹. Ainsi, ces deux valeurs très proches valident l'hypothèse de la réduction du titane de surface entre 500°C et 1000°C. Pour cet échantillon, cette consommation d'hydrogène correspond à la réduction de 14% du titane dans CTF0. Pour l'exploitation des consommations d'hydrogène des CTFx, la contribution de la réduction du titane de surface a été soustraite en prenant en compte le taux de titane présent dans chacune des formulations, afin de quantifier au mieux les consommations d'hydrogènes attribuées au fer.

La réductibilité des matériaux contenant du fer est souvent complexe à exploiter car il existe de nombreux états d'oxydation (+4, +3, +2, 0) associés à différents oxydes parfois contenant deux valences différentes comme dans Fe₃O₄ (2xFe³⁺ + 1xFe²⁺). Les profils de réduction sont généralement décomposés en trois domaines principaux basés sur les réductions des oxydes liés au fer [21], [29], [30]. La première étape de réduction (200C-450°C) est associée généralement à la réduction de Fe³⁺ (Eq.III-5). La seconde région (450°C-900°C) est associée à la réduction des espèces en Fe²⁺ (Eq.III-6) et la dernière région (>900°C) correspondant à la réduction en fer métallique (Eq.III-7).



Toutefois il est difficile d'envisager que dans les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ le fer puisse être directement sous forme d'oxyde puisque les atomes de fer sont dispersés dans la maille. En particulier la formation d'une espèce Fe_3O_4 impliquant trois atomes de fer avec deux degrés d'oxydation différents, est difficilement concevable pour les pérovskites. Néanmoins, les gammes de températures de réduction des différents degrés d'oxydation sont vraisemblablement du même ordre de grandeur que pour les oxydes. Les calculs de consommation d'hydrogène ont donc été basés uniquement sur les états d'oxydation du fer.

III-2-6-b) Influence du polyol sur la réductibilité des CTF10

Les réductibilités des pérovskites CTF10 synthétisées avec l'éthylène glycol, le glycérol ou le 1,6-hexanediol ont été étudiées en H_2 -RTP et les profils obtenus sont présentés Figure III-22. La première région des profils RTP, de 200°C à 450°C, est très similaire pour les trois échantillons (les trois courbes rouges). Il y a néanmoins des légères différences au niveau des températures des maximums de pics, à 330°C pour CTF10-HD et 365°C pour CTF10-EG et CTF10-Gly. On distingue également dans cette première région un léger épaulement à 320°C pour les CTF10-EG et CTF10-Gly qui pourraient correspondre à une autre espèce de fer plus facilement réductible. Ce profil de réduction à plus basse température est discuté plus en détail dans la section suivante (III-2-6-c)

Avec les CTF10, les principales différences se situent surtout dans la seconde région, c'est-à-dire 450°C-900°C. Les profils de réduction observés avec CTF10-EG et CTF10-Gly sont assez similaires, avec des maximums de températures de situés à 785°C avec un épaulement aux environs de 725°C. Il existe cependant quelques légères différences quant à l'aire totale du domaine de réduction.

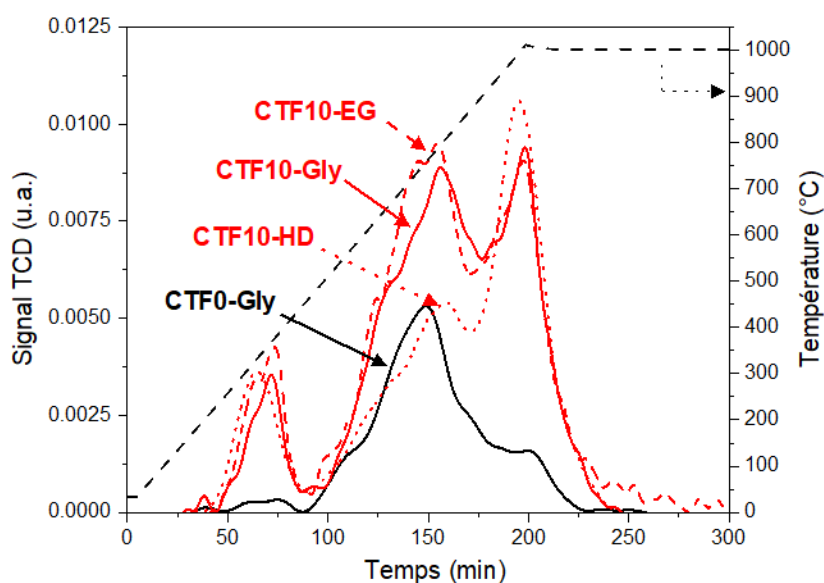


Figure III-22: Profils H_2 -RTP des pérovskites CTF0-Gly et CTF10-EG, CTF10-Gly et CTF10-HD.

L'échantillon CTF10-HD présente quant à lui une consommation d'hydrogène bien plus faible sur ce domaine 450°C-900°C, avec un profil de réduction proche de celui de la pérovskite sans fer (courbe noire).

À plus haute température (~1000°C), les trois CTF10 montrent un pic intense correspondant à la réduction en fer métallique (Eq.III-7). Les consommations totales d'hydrogène ont été calculées et comparées aux valeurs théoriques dans le but d'estimer l'état d'oxydation initiale du fer pour chacune des CTF10. Les consommations pour CTF10-EG et CTF10-Gly (1103 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ et 1081 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$) (Tableau III-8) sont en bonne adéquation avec les calculs théoriques correspondant à la réduction des espèces Fe^{3+} en fer métallique (1103 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$). Il est important de noter que seule la CTF10-Gly a été analysée par spectroscopie Mössbauer. Cette analyse a montré que 95% du fer est sous forme Fe^{3+} et 5% sous forme Fe^{4+} . Si l'on calcule théoriquement la consommation totale d'hydrogène en prenant en compte ces 5% de Fe^{4+} , la valeur atteint 1121 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, ce qui reste encore très proche de la valeur mesurée.

La consommation totale d'hydrogène pour la CTF10-HD est en revanche beaucoup plus faible que la valeur attendue (855 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, Tableau III-8), avec comme décrit précédemment une diminution de la consommation d'hydrogène principalement localisée dans la région 450°C-900°C (Figure III-22). Une hypothèse possible serait que l'utilisation du 1,6-hexanediol favoriserait la formation d'espèce Fe^{2+} non accessible pour l'hydrogène, expliquant le peu de consommation d'hydrogène dans cette région 450-900°C. Des analyses XPS ont été effectuées afin d'évaluer la possible présence de FeO surface (Annexe III-S13). Il apparaît que la bande d'énergie caractéristique du fer 2p/19 associé au Fe^{2+} est difficilement observable puisque les bandes d'énergies de Fe^{3+} et Fe^{2+} sont très proches. Cependant aucune preuve formelle de la présence de ces espèces Fe^{2+} n'a été obtenue. Une deuxième hypothèse possible serait que le matériau CTF10-HD possède moins d'espèces Fe^{3+} -6CN, engendrant alors logiquement une intensité du pic de réduction plus faible dans cette région 450°C-900°C par rapport à CTF10-Gly et CTF10-EG.

La synthèse par voie Pechini modifiée a montré un impact sur les propriétés d'échange de l'oxygène, associé à la présence d'espèces de fer favorisant la conduction anionique au sein du réseau pérovskite. Ainsi, la synthèse de CTF10 par le biais d'un agent polymérisant tel que le 1,6-hexanediol pourrait engendrer une redistribution de chacune des espèces de fer au sein de ce matériau, modifiant les propriétés redox, d'échange de l'oxygène, et d'oxydation.

Tableau III-8: Consommation totale d'hydrogène mesurée expérimentalement et calculée théoriquement des échantillons CTFx-polyol.

Pérovskites	Fer substitué (%)	Consommation d'hydrogène ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$)			
		Mesurée*	Théorique $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^0$	Théorique $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$	Théorique à partir des données Mössbauer
CTF0-Gly	0	504	-	-	-
CTF10-Gly	10	1081	1471	1103	1121
CTF10-EG	10	1103			-
CTF10-HD	10	855			-
CTF20-Gly	20	2234	2942	2206	2280
CTF30-Gly	30	3670	4413	3310	3420
CTF40-Gly	40	4892	5885	4413	4677

*Valeurs expérimentales après soustraction de la contribution de la réduction du titane de surface

III-2-6-c) Influence du taux fer sur la réductibilité des CTFx-Gly

L'influence du taux de fer sur la réductibilité a été étudiée sur la série des pérovskites CTFx-Gly. Les profils H_2 -RTP correspondants sont présentés Figure III-23.

Une augmentation générale du signal TCD avec la quantité de fer substitué est logiquement observée puisque la quantité d'espèces réductible (le fer) augmente.

Il apparaît que la première zone de réduction 200°C - 450°C présente deux pics de réductions de plus en plus distinctes lorsque le taux de fer substitué augmente. Le premier pic de réduction observé à 320°C peut être associé à la réduction de Fe^{4+} , déjà observé par Barbero *et al.* [31] avec des pérovskites $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{FeO}_3$. Ces auteurs ont en effet montré la présence d'un premier pic de réduction à 356°C , associé à la réduction des espèces Fe^{4+} . Le second pic de réduction à 380°C peut vraisemblablement être associé à la réduction des espèces Fe^{3+} sous coordinées 4CN et 5CN, considérées comme les moins stables des espèces Fe^{3+} . Le second domaine de réduction à 450°C - 900°C présente un large pic composé de plusieurs épaulements qui peut être associé à la réduction de plusieurs espèces de fer de coordinations multiples, difficile à discriminer à cause des multiples pics de réduction confondus. Le dernier domaine de réduction de 900°C à 1000°C est associé à la réduction des espèces Fe^{2+} en fer métallique.

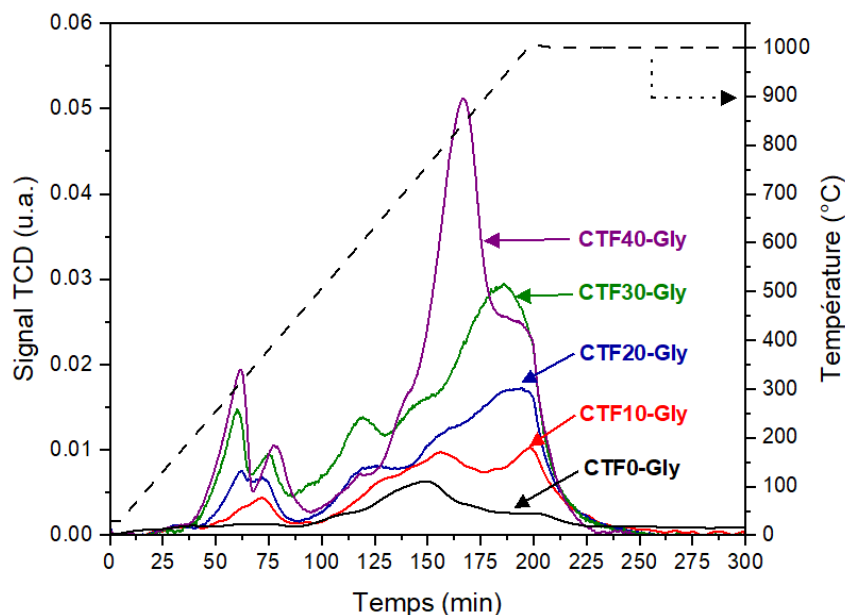


Figure III-23: Profils H_2 -RTP des $\text{CTF}_x\text{-Gly}$ ($x=0$ à 40).

Le Tableau III-8 regroupe les consommations d'hydrogène mesurées expérimentalement et calculées théoriquement, notamment à partir de la distribution du fer obtenue par spectroscopie Mössbauer.

Pour $\text{CTF}_{10}\text{-Gly}$, comme discuté précédemment, la valeur de consommation d'hydrogène mesurée expérimentalement ($1081 \mu\text{mol H}_2.\text{g}^{-1}$) est très proche de celle calculée pour la réduction des espèces Fe^{3+} en fer métallique. Il en est de même en considérant 5% de Fe^{4+} déterminé par spectroscopie Mössbauer (consommation théorique = $1121 \mu\text{mol H}_2.\text{g}^{-1}$, soit 2% d'écart avec la valeur expérimental).

De même pour $\text{CTF}_{20}\text{-Gly}$, considérant la présence des espèces Fe^{4+} à hauteur de 10% atomique (déterminé par Mössbauer), les consommations théoriques et expérimentales sont très proches (Tableau III-8) avec respectivement $2280 \mu\text{mol H}_2.\text{g}^{-1}$ et $2234 \mu\text{mol H}_2.\text{g}^{-1}$ et ne représentent qu'un écart de 2% avec la valeur expérimentale.

En comparant les valeurs expérimentales de consommation d'hydrogène et les valeurs attendues en fonction de la distribution du fer obtenue par la spectroscopie Mössbauer (Figure III-15), on observe une surconsommation d'hydrogène de 7% pour $\text{CTF}_{30}\text{-Gly}$ et de 5% pour $\text{CTF}_{40}\text{-Gly}$ (Tableau III-8). Il est important de préciser que la contribution de la réduction du titane est soustraite à partir des mesures de $\text{CTF}_0\text{-Gly}$. Il n'est toutefois pas exclu que l'augmentation de la substitution du titane par le fer entraîne une meilleure réductibilité du titane, qui pourrait alors contribuer à cette surconsommation d'hydrogène. Néanmoins les résultats de H_2 -RTP sont en accord avec une augmentation de Fe^{4+} réductible avec l'augmentation du taux de substitution du titane par le fer (Tableau III-8). De plus, les profils des $\text{CTF}_x\text{-Gly}$ présentés Figure III-24 montrent une augmentation de l'intensité du pic (1) centré sur 300°C avec le taux de fer substitué. Dans le même temps, la température de début de réduction diminue, jusqu'à atteindre 200°C pour $\text{CTF}_{40}\text{-Gly}$.

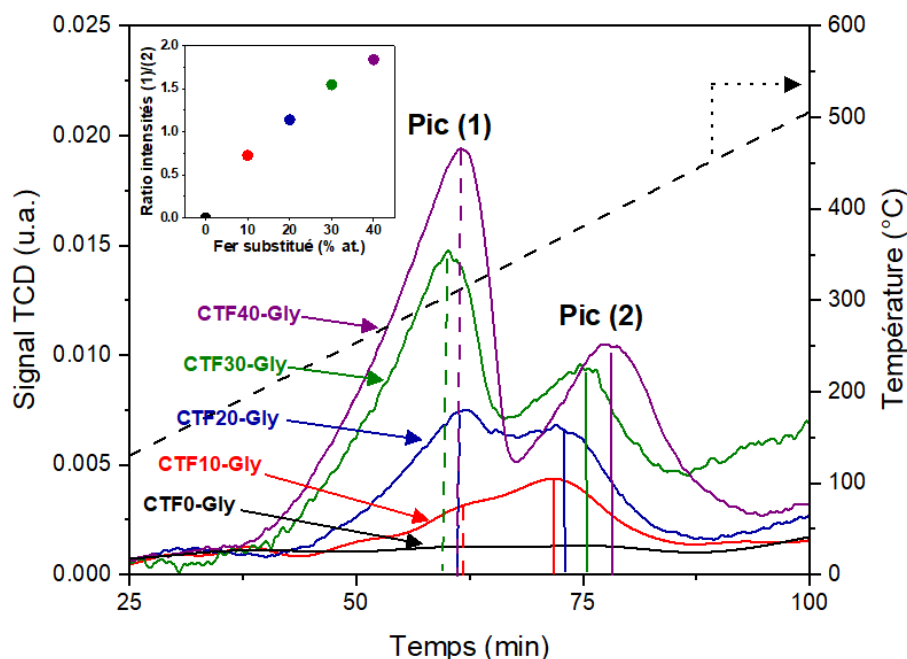


Figure III-24: Premier domaine de réduction 200°C-450°C en fonction du temps ainsi que le ratio des intensités Pic(1)/Pic(2) en fonction du fer substitué.

Comme discuté précédemment, ce premier pic de réduction peut être attribué aux espèces Fe^{4+} qui sont supposées les plus instables et donc plus facilement réductibles. La quantité d'hydrogène relative au premier pic à 300°C a été déterminée pour chaque $\text{CTF}_x\text{-Gly}$ en décomposant le premier domaine. On constate en Figure III-25-a une corrélation entre cette valeur et celle de la quantité de Fe^{4+} obtenue par spectroscopie Mössbauer, confirmant la réductibilité du Fe^{4+} à 300°C. De plus, la consommation d'hydrogène ($\mu\text{mol H}_2\cdot\text{g}^{-1}$) étant globalement égale à la quantité de Fe^{4+} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), la stœchiométrie de la réaction correspond à la réduction des espèces Fe^{4+} en Fe^{2+} , illustrée par l'équation III-8 :



La Figure III-25-b présente la relation entre la consommation d'hydrogène mesurée pour le premier massif (pic 1 + pic 2, $T < 450^\circ\text{C}$) et celle calculée pour la réduction en Fe^{2+} des espèces Fe^{4+} et Fe^{3+} sous-coordonnées (4CN et 5 CN). Le pic 1 ayant été attribué à la réduction des espèces Fe^{4+} , la bonne corrélation obtenue indique que le pic 2 à 380°C peut être associé à la réduction des espèces Fe^{3+} sous coordonnées (4CN+5CN) en Fe^{2+} , celles-ci étant vraisemblablement moins stables que les espèces Fe^{3+} -6CN. Dans le détail, si la quantité d'hydrogène de ce second pic déterminée par décomposition est très cohérente avec la réduction des Fe^{3+} (4CN et 5CN) en Fe^{2+} pour CTF10-Gly et CTF40-Gly, la consommation expérimentale apparaît trop faible pour CTF20-Gly et CTF30-Gly. Cependant, la décomposition du profil reste difficile. On observe néanmoins une évolution continue de la consommation d'hydrogène relative à ces deux pics avec le taux de substitution du titane par le fer, et le rapport entre les intensités des pics 1 et 2 augmente linéairement avec la teneur en (Figure III-24).

À plus haute température, les consommations d'hydrogène dans le domaine 500°C - 1000°C sont attribuées à la réduction des espèces Fe^{3+} -6CN en Fe^{2+} puis en fer métallique. Logiquement, CTF10-Gly, CTF20-Gly et CTF30-Gly montrent un pic plus intense dans le dernier domaine 900°C - 1000°C attribué à la réduction des espèces Fe^{2+} en fer métallique, puisque la consommation théorique pour passer de Fe^{2+} à fer métallique est doublée par rapport à la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . En revanche, CTF40-Gly montre un maximum de consommation à plus basse température (850°C), ce qui semble indiquer une réduction en fer métallique obtenu dès cette température. Celle-ci peut être justifiée par la forte concentration en fer Fe^{3+} -4CN déterminée par spectroscopie Mössbauer, qui indique un fort taux de défaut dans ce matériau, et pourrait engendrer une déstabilisation générale de la structure de la pérovskite.

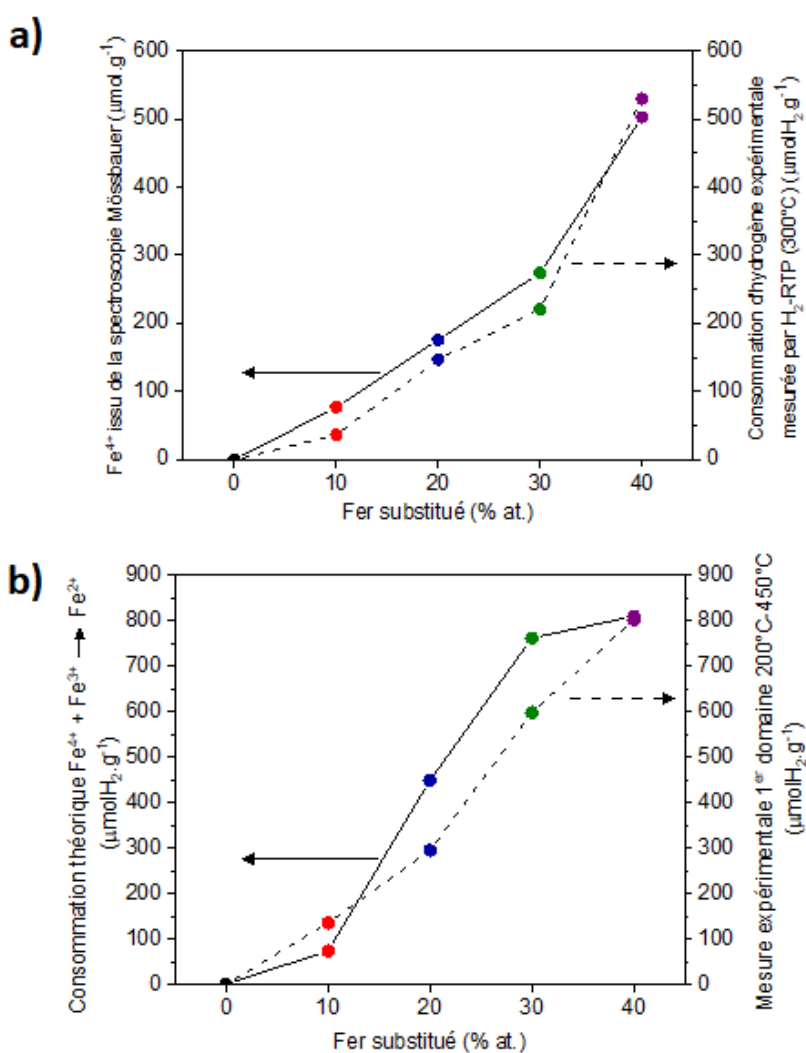


Figure III-25 : Corrélation entre a) la quantité de Fe^{4+} et la consommation d'hydrogène mesurée à 300°C , et b) la quantité d'hydrogène théorique nécessaire à la réduction de $\text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{3+}$ en Fe^{2+} et la quantité mesurée expérimentalement par H_2 -RTP du premier domaine 200°C - 450°C en fonction du fer substitué.

Bilan des caractérisations de la partie III-2

Les impacts du polyol utilisé lors de la synthèse des pérovskites et du taux de fer substitué au titane dans les formulations $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ apparaissent évidents grâce aux multiples techniques de caractérisation utilisées. La longueur de chaîne carbonée du polyol ou encore le nombre de groupements alcool sont des paramètres déterminants pour la texture des CTF.

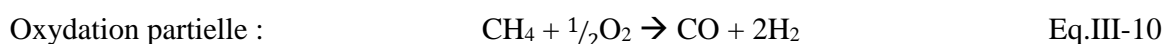
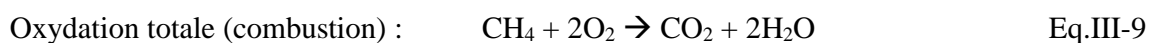
Les diffractogrammes affinés par méthode Rietveld ont montré une cristallisation des matériaux selon un système orthorhombique. L'augmentation du taux de fer substitué dans les CTFx conduit à une évolution des pics de diffractions et des paramètres de maille associés, en lien avec les rayons ioniques différents du fer et du titane.

L'utilisation de glycérol ou bien de 1,6-hexanediol a permis d'augmenter les surfaces spécifiques des CTFx, avec des maximums observés à 37 m²/g pour CTF40-Gly et 49 m²/g pour CTF40-HD, contre 21 m²/g pour CTF40-EG. Les mesures d'échange isotopique de l'oxygène sur les CTF10 ont montré une amélioration de la mobilité de l'oxygène pour CTF10-Gly, avec une vitesse d'échange quatre fois plus importante qu'avec CTF10-HD. L'étude de la série des CTFx-Gly en EITP a mis en évidence une diminution des températures d'échange lorsque le taux de fer substitué augmente. Cette amélioration a été corrélée à la présence d'espèces de fer Fe^{3+} -5CN (dans CTF10-Gly, CTF20-Gly et CTF30-Gly), et Fe^{4+} (dans CTF40-Gly) observées par spectroscopie Mössbauer. Ces résultats ont été confirmés par H₂-RTP. Il apparaît donc que la substitution du titane par le fer est déterminante dans l'amélioration des propriétés d'échange isotopique de l'oxygène.

III-3) Tests préliminaires d'oxydation du méthane sur les CTFx-polyol

Cette partie regroupe les résultats des performances catalytiques en oxydation totale du méthane, mesurées en conditions stœchiométriques. S'agissant de tests dits « préliminaires », l'objectif ici d'évaluer les propriétés de toutes les pérovskites étudiées (CTFx-EG, CTFx-Gly et CTFx-HD avec $0 \leq x \leq 40$), afin de déterminer quelle formulation polyol/taux de fer substitué semble la plus intéressante pour des tests ultérieurs en configuration double-lit. Même si dans la configuration double-lit, l'objectif visé du premier lit catalytique pérovskite est la production d'oxygènes actifs pour le second lit, il reste néanmoins intéressant de choisir une CTF capable d'activer le méthane et l'oxygène.

Les tests préliminaires effectués sur ces matériaux pérovskites suivent le protocole décrit dans la partie expérimentale II-3-1. Ils ont été effectués avec un débit total réduit (10 L/h) en condition stœchiométrique (5 000 ppm de CH₄, 10 000 ppm de O₂) et sans compétiteurs (H₂O, CO₂). Dans ces conditions la réaction d'oxydation du méthane peut être potentiellement totale (Eq.III-9) ou partielle (Eq.III-10) :



Expérimentalement, la molécule de CO n'a jamais été détectée au cours des tests, attestant de la combustion totale du méthane suivant l'équation III-11.

Après la description des tests préliminaires (effet du prétraitement réducteur, stabilité, répétabilité), les échantillons ont tout d'abord été évalués sur la base d'un seul taux de fer substitué (10%) pour étudier l'impact du polyol, puis une sélection a été effectuée pour évaluer l'impact du taux de fer sur l'activité catalytique.

III-3-1) Tests préliminaires : effet du prétraitement réducteur, stabilité sous mélange réactionnel et répétabilité des synthèses

Afin d'étudier l'effet du fer sur les performances catalytiques, la pérovskite sans fer CTF0-Gly a été testée en oxydation catalytique du méthane. Il s'avère que la CTF0-Gly ne présente pas d'activité en oxydation du méthane, indiquant l'importance de la substitution du titane par le fer (courbe de conversion disponible en annexe III-S14)

Effet du prétraitement réducteur

Dans le but de standardiser la surface des matériaux, un prétraitement réducteur des pérovskites sous 40% H_2/He à 200°C pendant 1 h a été systématiquement effectué avant chaque test d'oxydation.

Cependant, son impact éventuel sur l'activité catalytique a été examiné en évaluant le catalyseur CTF10-Gly avec ou sans prétraitement réducteur. La Figure III-26 montre que le prétraitement sous hydrogène n'a pas d'influence sur l'activité catalytique. Ce résultat est en accord avec le fait que ce type de matériau n'est pas réductible avant 215°C ($\text{H}_2\text{-RTP}$, III-2-6-b).

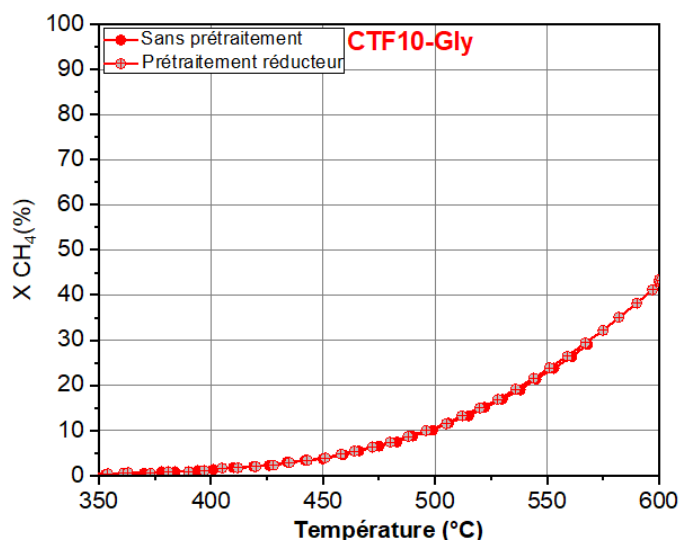


Figure III-26: Courbes d'oxydation de CH_4 de CTF10-Gly avec et sans prétraitement réducteur.

Prétraitement: 40% H_2/He à 200°C pendant 1 h (10°C/min).

Conditions: CH_4 : 5 000 ppm, O_2 : 10 000 ppm, rampe 3°C/min, 10 L/h

Masse de catalyseur: 100 mg + 100 mg de SiC.

Étude de la stabilité et de la répétabilité des synthèses

Afin d'évaluer la stabilité des pérovskites, trois cycles successifs d'oxydation catalytique du méthane ont été réalisés sur CTF10-Gly avec un palier de 30 min à 600°C à la fin de chaque montée de température. Les résultats sont présentés en Figure III-27. Comme précédemment, le début de conversion est observé à partir de 375°C, pour ensuite atteindre 43% à 600°C. Aucune perte d'activité n'est enregistrée lors du palier de 30 min à 600°C. Les courbes de lights-off correspondant aux trois cycles successifs se superposent parfaitement, démontrant que CTF10-Gly est très stable dans le milieu réactionnel considéré. Cette stabilité a également été observée sur d'autres pérovskites issues de la même méthode de synthèse Pechini modifiée telles que la série des CTF $_x$ -Gly.

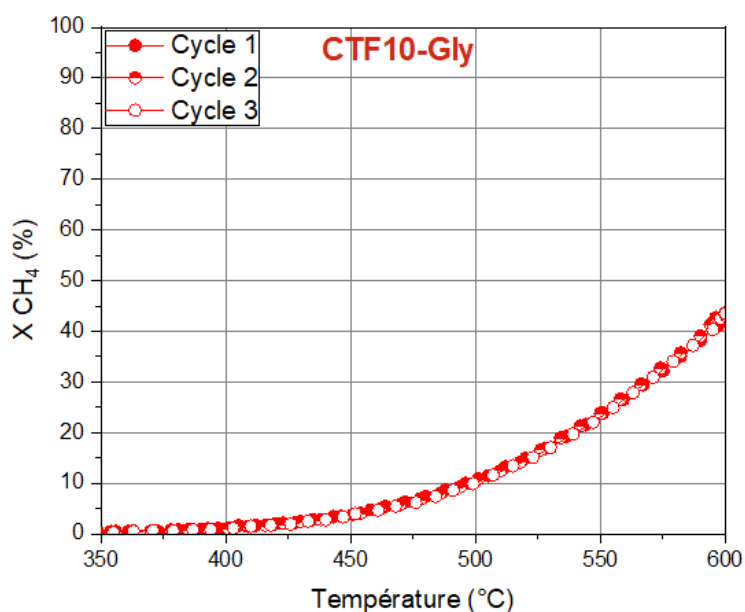


Figure III-27: Courbes d'oxydation de CH_4 : 3 cycles successifs sur CTF10-Gly.
Conditions: CH_4 : 5 000 ppm, O_2 : 10 000 ppm, rampe 3°C/min, 10 L/h
Masse de catalyseur: 100 mg + 100 mg de SiC.

Répétabilité des synthèses

Après avoir étudié la stabilité des pérovskites sous mélange réactionnel, la répétabilité des synthèses a été étudiée. Pour cela, deux CTF20-Gly ont été synthétisées par la méthode Pechini modifiée, puis testées en oxydation catalytique du méthane (Figure III-28). Comme pour CTF10-Gly, l'activité catalytique de CTF20-Gly débute à 375°C et un maximum de conversion de 52% est atteint à 600°C. Une parfaite stabilité thermique lors du palier de 30 min est à nouveau obtenue. La Figure III-28 montre que les deux matériaux CTF20-Gly synthétisés présentent des courbes de conversion très similaires, avec uniquement une faible variation aux plus hautes températures (>475°C) et une déviation standard calculée aux alentours de 0,7% selon l'équation III-11 :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Eq.III-11

Avec \bar{x} est la moyenne des conversions des deux courbes à chaque température, et n la conversion à chaque température du premier batch.

Ce résultat montre une bonne répétabilité de la synthèse des matériaux.

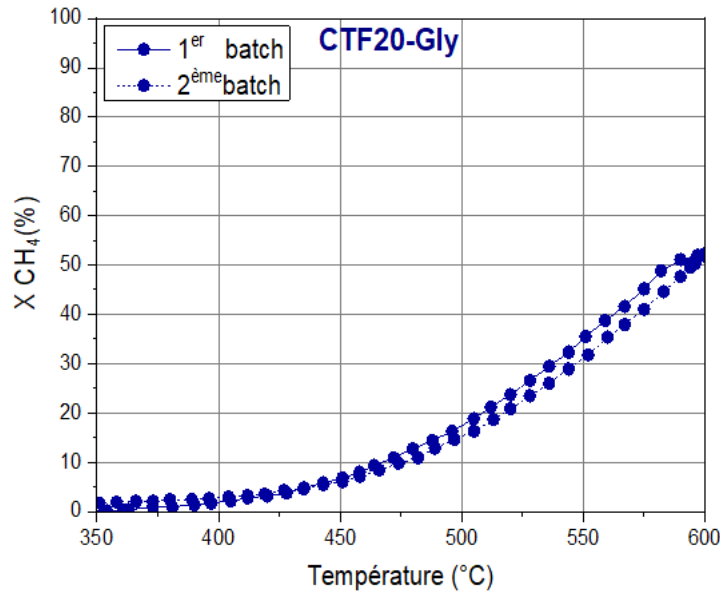


Figure III-28: Courbes d'oxydation de CH_4 : tests de répétabilité des synthèses de CTF20-Gly.
Conditions: CH_4 : 5 000 ppm, O_2 : 10 000 ppm, rampe $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 10 L/h
Masse de catalyseur: 100 mg + 100 mg de SiC.

Finalement, l'ensemble de ces résultats préliminaires montre une stabilité des matériaux sous flux réactionnel ainsi que la maîtrise du processus de synthèse.

III-3-2) Influence du polyol sur les propriétés catalytiques des CTF10

Afin de mettre en évidence l'impact du polyol (éthylène glycol, glycérol ou 1,6-hexanediol) sur les performances catalytiques des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, seuls les matériaux dont 10% du titane est substitué par le fer (CTF10) ont été étudiés. Pour la comparaison des activités des catalyseurs, différents critères ont été utilisés, comme la vitesse de réaction, calculée à partir du débit total de gaz (10 L/h), de la concentration en CH_4 (ppm) et de la conversion catalytique du CH_4 suivant l'équation III-12:

$$\text{Vitesse de réaction (mol}_{\text{CH}_4}\cdot\text{s}^{-1}) = \frac{D_{\text{tot}}(\frac{\text{L}}{\text{h}})}{3600} \times \frac{1}{22.4} \times \frac{273}{298} \times \frac{\text{Conc.CH}_4 \text{ entré (ppm)}}{1.10^6} \times \frac{X_{\text{CH}_4}(\%)}{100} \quad \text{Eq.III-12}$$

L'oxydation catalytique ne faisant intervenir que les sites de surfaces pour l'adsorption et l'activation du méthane, les vitesses de réaction déterminées précédemment ont aussi été normalisées par mole de fer de surface, après avoir déterminé la densité de fer de surface, de la

même manière que pour le calcul du titane de surface présenté dans la partie III-2-6-a, suivant l'équation III-13.

$$\text{Vitesse de réaction normalisée (mol}_{\text{CH}_4}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}_{\text{Fe surface}}^{-1}) = \frac{\text{Vitesse de réaction (mol}_{\text{CH}_4}\cdot\text{s}^{-1})}{\text{Densité de surface de fer (mol}_{\text{Fe surface}})} \text{Eq.III-13}$$

La Figure III-29-a présente les conversions (du 1^{er} cycle) des CTF10 en fonction du polyol utilisé lors de la synthèse. Pour tous les échantillons, l'activité catalytique en oxydation totale du méthane commence vers 375°C. Les conversions catalytiques sont assez similaires avec néanmoins une différence à 600°C avec une conversion de 44% pour CTF10-Gly contre 37% pour CTF10-HD et 33% pour CTF10-EG.

Contrairement à ce qui pourrait être attendu, la surface spécifique n'apparaît pas comme déterminante dans la réaction puisque la surface de CTF10-Gly est de 21 m²/g contre 30 m²/g pour CTF10-HD. Ces résultats rejoignent les observations de Poffe *et al.* [5], qui avait montré des conversions catalytiques en oxydation du méthane équivalentes avec des pérovskites de type $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$ synthétisées avec éthylène glycol, glycérol et 1,6-hexanediol malgré des surfaces spécifiques différentes, allant de 46 m²/g à 80 m²/g.

Afin de mieux représenter l'activité intrinsèque des sites actifs, les vitesses de réaction des CTF10-polyol ont aussi été normalisées par mole de fer de surface. Les courbes d'activité obtenues en fonction de la température sont présentées en Figure III-29-b.

Ainsi, lorsque les vitesses de réaction sont ramenées par mole de fer de surface, on observe une inversion de courbes d'activité entre CTF10-EG et CTF10-HD, alors que CTF10-Gly présente toujours la meilleure activité. Cet ordre des activités catalytiques rejoint les résultats observés précédemment en échange isotopique de l'oxygène en isotherme (cf III-2-5-a), où CTF10-Gly a montré une vitesse d'échange initiale plus élevée que CTF10-EG et CTF10-HD. Ainsi, l'activation de la molécule d'oxygène jouerait un rôle majeur sur l'activité observée. Une mobilité de l'oxygène plus importante permettrait d'amener des oxygènes actifs à la surface plus rapidement afin d'initier la réaction d'oxydation, *via* un mécanisme intrafacial. Les oxygènes du réseau de la pérovskite O^{2-} , suffisamment mobiles à haute température, peuvent alors diffuser vers la surface plus rapidement pour oxyder le méthane (mécanisme Mars Van Krevelen). Les oxygènes étant alors disponibles pour la réaction, il ne reste donc que l'activation du méthane *via* les sites actifs de fer de surface pour convertir la molécule. Cette meilleure activité catalytique de CTF10-Gly peut donc directement être liée à des espèces fer responsables à la fois de l'adsorption et de l'activation du méthane en surface, et de la meilleure mobilité de l'oxygène au travers du réseau de la pérovskite.

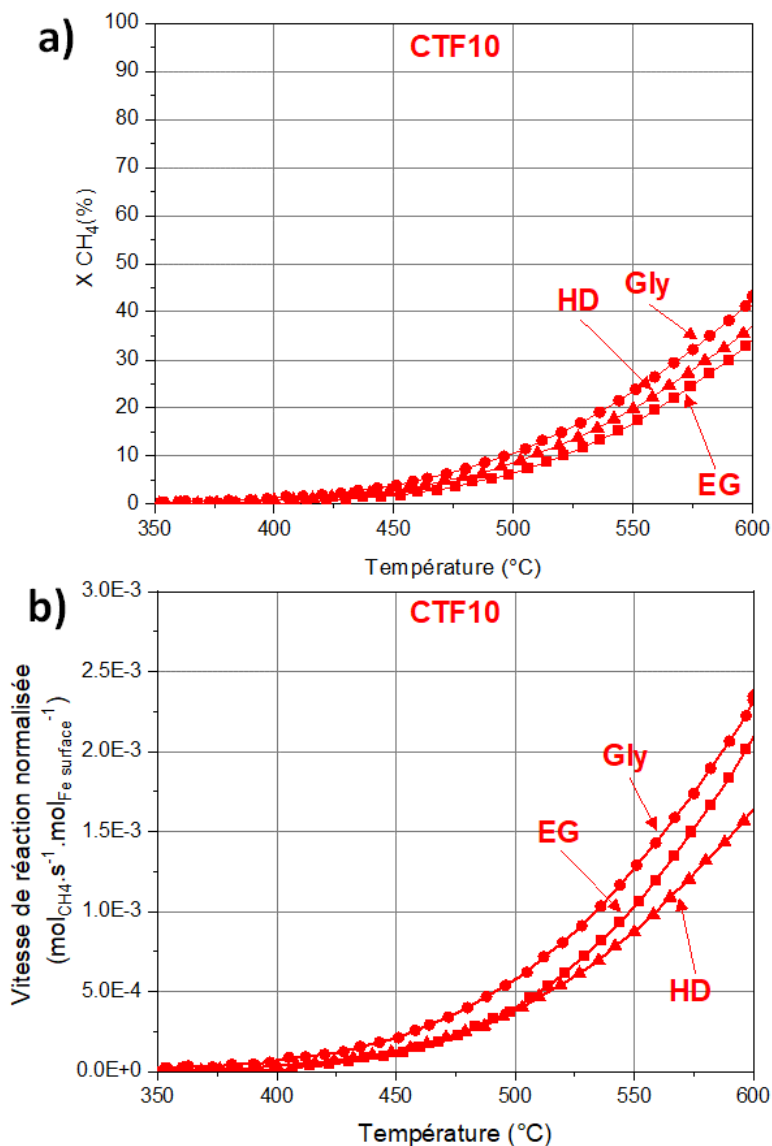


Figure III-29: Profils des a) vitesses de réaction et b) vitesses de réaction normalisées par mole de fer de surface en fonction de la température sur CTF10-EG, CTF10-Gly et CTF10-HD.
 Conditions: CH_4 : 5 000 ppm, O_2 : 10 000 ppm, rampe $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 10 L/h.
 Masse de catalyseur: 100 mg + 100 mg de SiC.

Les performances catalytiques les plus intéressantes étant celles de CTF10-Gly, l'étude de l'influence du taux de substitution du titane par le fer sur les propriétés catalytiques a été menée sur la série des CTF $_x$ -Gly ($x=10$ à 40).

III-3-3) Influence du taux de fer sur l'activité catalytique des CTF $_x$ -Gly

Après avoir déterminé le précurseur polyol le plus intéressant pour les propriétés recherchées, le travail s'est poursuivi par l'étude du taux de substitution du titane par le fer dans les CTF $_x$ -Gly. Les conversions catalytiques du méthane ainsi que les vitesses de réaction normalisées par mol de fer de surface sont présentées en Figure III-30-a et Figure III-30-b en fonction de la température.

Le taux de substitution partielle du titane par le fer n'affecte pas les propriétés catalytiques de la pérovskite de manière continue. Si toutes les pérovskites (Figure III-30-a) commencent à convertir le méthane à 375°C, les conversions maximales sont d'environ 55% pour CTF20-Gly et CTF30-Gly, de 43% pour CTF10-Gly et de 35% pour CTF40-Gly. L'augmentation des surfaces spécifiques induite par la substitution du titane (cf III-2-2-c) n'apparaît pas être le paramètre clé pour les performances catalytiques puisque malgré la surface spécifique la plus grande (38 m²/g), CTF40-Gly est la pérovskite la moins active sur toute la gamme de température.

Comme démontré par Salomonsson *et al.* [32] pour des pérovskites de type $\text{LaFe}_{0,84}\text{Cu}_{0,16}\text{O}_3$ substituées au fer, l'activité catalytique des pérovskites est souvent régie par l'atome du site B (ABO_3), lui-même responsable de la formation des lacunes et de la mobilité de l'oxygène lorsqu'il est substitué par un atome B'. Les deux échantillons CTF20-Gly et CTF30-Gly présentent de meilleures activités qui pourraient en partie s'expliquer par une plus forte concentration de sites actifs de fer de type $\text{Fe}^{3+}\text{-5CN}$ observé en spectroscopie Mössbauer (cf II-2-4) et responsables de la mobilité de l'oxygène (Figure III-19-b). En effet, les espèces $\text{Fe}^{3+}\text{-4CN+5CN}$ ne seraient pas le siège de la réaction d'oxydation, mais permettraient seulement d'accentuer la mobilité de l'oxygène afin de rendre accessibles les atomes d'oxygène du réseau pour la réaction d'oxydation.

Afin de déterminer l'activité intrinsèque du fer de surface, les vitesses de réaction ont été calculées puis normalisées par mol de fer de surface Figure III-30-b. L'augmentation de la surface spécifique engendrée par la substitution du titane par le fer implique que le nombre de sites de fer disponibles à la surface augmente également, ce qui pourrait permettre une amélioration des performances catalytiques. Lorsque l'on normalise ces vitesses de réaction par le nombre de moles de fer de surface, on observe une diminution générale des activités lorsque le taux de substitution du fer augmente, ce qui indique que les sites de fer sembleraient moins actifs, ou en moins grande quantité à haut taux de substitution. Les performances en échange isotopique de l'oxygène ont montré à l'inverse que la substitution du titane par le fer améliore la mobilité de l'oxygène à travers tout le réseau des pérovskites, et n'est donc pas limitée par le fer de surface.

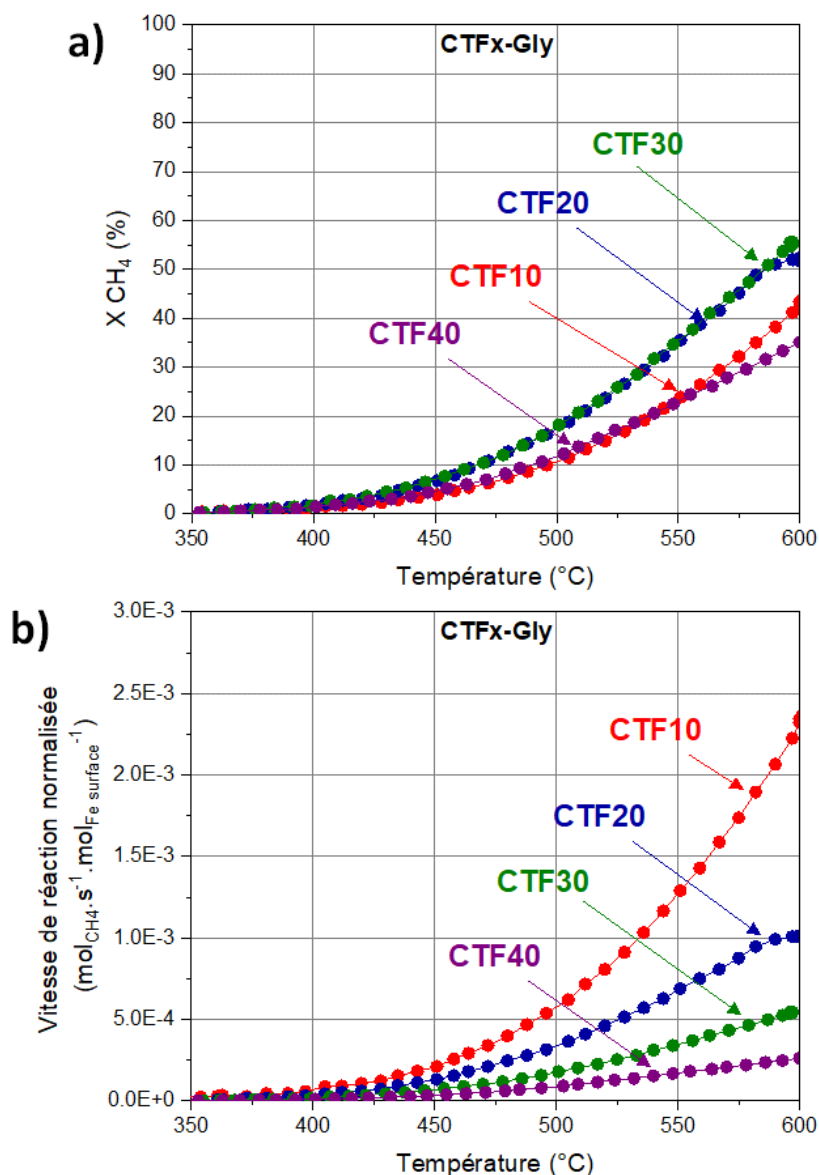


Figure III-30: a) Courbes d'oxydation de CH₄ et b) profils des vitesses de réaction normalisées par mol de fer de surface en fonction de la température de la série CTFx-Gly ($x=10$ à 40).

Conditions: CH₄: 5 000 ppm, O₂: 10 000 ppm, rampe 3°C/min, 10 L/h.

Masse de catalyseur: 100 mg + 100 mg de SiC.

Dans le but d'étudier la participation de toutes les espèces de fer des matériaux, les vitesses de réaction des CTFx-Gly ont été normalisées non plus par mole de fer de surface, mais par mole de fer totale. La corrélation entre les vitesses de réaction calculées à 500°C (soit à 20% de conversion du méthane, Figure III-30 a) avec le pourcentage de site de Fe³⁺-6CN est présenté Figure III-31.

Une bonne corrélation est observée entre les sites de fer Fe³⁺-6CN et les vitesses de réaction calculées à 500°C puisque la courbe augmente linéairement ($R^2=0,995$). Les espèces Fe³⁺-6CN apparaissent donc comme déterminantes dans le processus d'oxydation catalytique du méthane. La logique voudrait que les espèces de fer les plus actives pour les réactions d'oxydation soient les espèces comportant des défauts (celles plus facilement réductibles) tels que les espèces de fer sous

coordinées $\text{Fe}^{3+}\text{-5CN}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-4CN}$. Or, ces espèces sous coordonnées ne semblent pas prendre part directement à la réaction d'oxydation par l'activation de la liaison C-H du CH_4 .

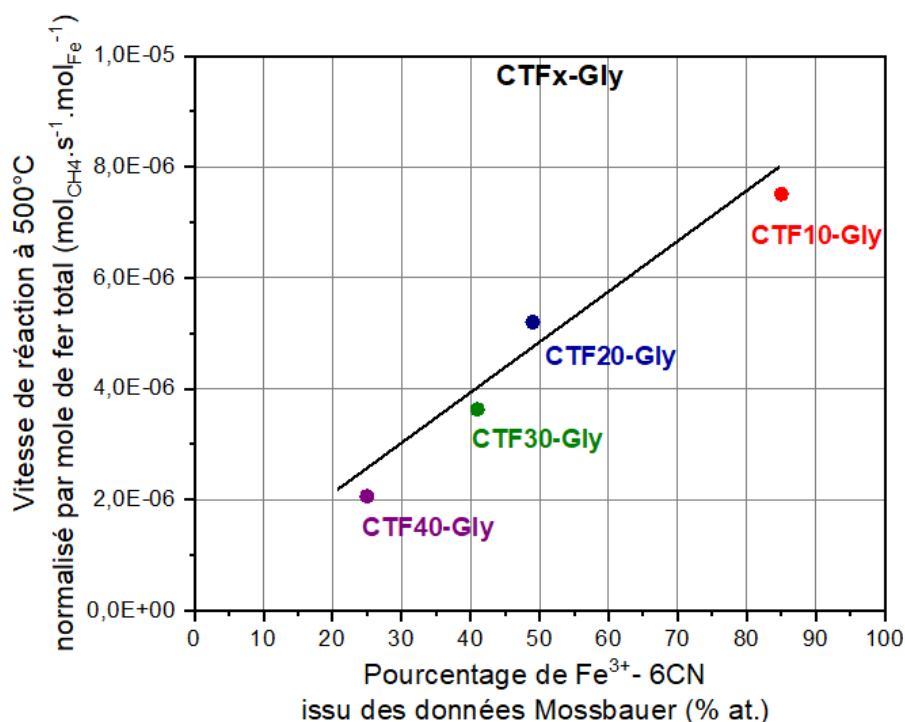


Figure III-31: Vitesses de réaction normalisées par mole de fer totale à 500°C en fonction du pourcentage de $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}$ issu des données Mössbauer.

Bilan :

Les résultats obtenus mènent à la conclusion que pour la série des $\text{CTF}_x\text{-Gly}$, l'augmentation du taux de substitution du titane par le fer entraîne une augmentation d'espèces $\text{Fe}^{3+}\text{-4CN}+\text{5CN}$ favorisant la mobilité de l'oxygène, au détriment d'espèces $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}$ favorisant la réaction d'oxydation du méthane. Un compromis semble donc nécessaire pour allier une mobilité de l'oxygène à plus basse température, avec une activité catalytique satisfaisante. Ces résultats semblent valider l'hypothèse que les pérovskites $\text{CTF}_x\text{-Gly}$ ne semblent pas être limitées par l'activation de l'oxygène mais par l'activation de la liaison C-H du CH_4 par le fer. La pérovskite CTF30-Gly apparaît donc comme la plus intéressante puisqu'elle permet à la fois d'initier l'échange isotopique dès 272°C (Tableau III-6) et de convertir le méthane jusqu'à 55% à 600°C.

III-4) Conclusions (et sélection de l'échantillon pour les tests en double-lit catalytique)

L'élaboration d'une méthode Pechini modifiée pour la synthèse des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ a permis d'obtenir des matériaux cristallisés à des températures nettement inférieures à celles usuellement reportées (~800°C) [22]. L'optimisation des conditions opératoires telles que le

rapport molaire polyol/acide citrique/cation et la température de calcination a permis de préserver les propriétés de structure et la surface des pérovskites. L'augmentation de la quantité de fer substitué dans les pérovskites conduit à une diminution du volume de maille car les rayons ioniques moyens des espèces de fer diminuent par rapport au rayon ionique du titane. L'utilisation d'agent polymérisant autre que l'éthylène glycol tel que le glycérol et le 1,6-hexanediol, couplé à une variation du taux de substitution du titane par le fer, a permis à la fois d'augmenter les surfaces spécifiques des pérovskites (jusqu'à 37 m²/g pour CTF40-Gly et 49 m²/g pour CTF40-HD), et également d'augmenter la quantité de lacunes anioniques tout en stabilisant la structure pérovskite.

La mobilité de l'oxygène, mesurée par échange isotopique, a montré des performances inédites pour CTF10-Gly, avec une vitesse d'échange initiale nettement supérieure à celles de CTF10-EG et CTF10-HD. Cette propriété peut être associée à la génération d'espèces de fer sous-coordinées propices à la mobilité de l'oxygène dans le réseau pérovskite. L'étude approfondie des CTF_x-Gly en spectroscopie Mössbauer a permis de confirmer cette hypothèse, avec d'une part la diminution des espèces $\text{Fe}^{3+}\text{-6CN}$ au profit d'espèces sous-coordinées $\text{Fe}^{3+}\text{-4CN+5CN}$, et d'autre part l'apparition d'espèces Fe^{4+} lorsque le taux de fer substitué au titane augmenté. La normalisation des vitesses d'échanges initiales par les surfaces spécifiques des CTF_x-Gly a montré un maximum pour CTF30-Gly, qui apparaît alors comme la plus intéressante pour la dissociation de l'oxygène de la série des glycérols. Ces espèces de fer caractéristiques des CTF_x-Gly ont également été corrélées avec les propriétés redox mesurées par réduction en température programmée. Cette caractérisation a montré une réduction accrue des matériaux, avec des consommations totales et théoriques proches, permettant d'attester de la réduction des espèces de fer Fe^{4+} à plus basse température (~320°C), suivie de la réduction des espèces sous-coordinées $\text{Fe}^{3+}\text{-4CN+5CN}$ (~380°C).

Les tests catalytiques préliminaires en oxydation totale du méthane ont permis d'observer une activité catalytique significative des pérovskites à 400°C, similaire aux $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$ de Poffe *et al.* [5]. La stabilité et la répétabilité des synthèses ont également été montrées lors des tests catalytiques.

Parmi les polyols utilisés lors de la synthèse, le glycérol a permis d'obtenir les meilleures performances catalytiques. L'influence du taux de fer substitué a donc été étudiée sur les échantillons CTF_x-Gly. Sur cette série CTF_x-Gly, un maximum de conversion a été observé sur CTF20-Gly et CTF30-Gly. Cette activité améliorée a été associée à deux paramètres clés pour la conversion totale du méthane dans les conditions étudiées. En effet, les taux de substitution 20% et 30% permettent notamment d'améliorer les vitesses d'échanges de l'oxygène par la présence d'espèces $\text{Fe}^{3+}\text{-5CN}$ sous-coordinées observées par spectroscopie Mössbauer du fer. Néanmoins la normalisation des vitesses de réaction par le nombre de moles de fer de surface semble indiquer que les sites préférentiellement exposés à la surface des matériaux ne participent pas tous à l'activité catalytique des CTF_x-Gly. Ces résultats semblent conforter l'idée que les performances catalytiques des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (synthétisées à partir de glycérol) ne sont pas limitées par l'activation de l'oxygène, mais par la rupture de liaison C-H du méthane. Un compromis apparaît donc

nécessaire entre ces espèces pour la conception d'un catalyseur type $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ actif pour la conversion catalytique du méthane.

Finalement l'étude de l'influence du fer a conduit à sélectionner la pérovskite avec 30% de fer substitué au titane, et synthétisée à partir de glycérol (CTF30-Gly), puisqu'elle présente un bon compromis entre la mobilité l'oxygène et les performances catalytiques.

L'étude des performances catalytiques d'un double-lit composé en partie de la CTF30-Gly est approfondie dans le chapitre V de ce manuscrit.

Le premier lit catalytique maintenant sélectionné, la suite de ce manuscrit concerne la sélection du second lit catalytique comportant un métal noble pour favoriser la réaction d'oxydation totale du méthane.

III-5) Références

- [1] J. Zhu *et al.*, “Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis,” *ACS Catal.*, vol. 4, no. 9, pp. 2917–2940, 2014, doi: 10.1021/cs500606g.
- [2] L. A. Isupova *et al.* “ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0-1$) perovskites prepared by the Pechini method: Catalytic activity in deep methane and CO oxidation,” *Kinet. Catal.*, vol. 56, no. 6, pp. 781–787, 2017, doi: 10.1134/S0023158415050092.
- [3] E. A. R. Assirey, “Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application,” *Saudi Pharm J*, vol. 27, no. 6, pp. 817–829, 2019, doi: 10.1016/j.jsps.2019.05.003.
- [4] Y. Ding *et al.* “A facile method to promote LaMnO_3 perovskite catalyst for combustion of methane,” *Catal. Commun.*, vol. 97, no. December 2016, pp. 88–92, 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2017.04.022.
- [5] E. Poffe *et al.*, “Understanding Oxygen Release from Nanoporous Perovskite Oxides and Its Effect on the Catalytic Oxidation of CH_4 and CO ,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. accepted, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c02281.
- [6] B. Kayaalp *et al.*, “Template-free mesoporous $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ with superior oxidation catalysis performance,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 245, no. January, pp. 536–545, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.077.
- [7] B. E. Kayaalp *et al.* “Cooperative assembly synthesis of mesoporous SrTiO_3 with enhanced photocatalytic properties,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 93, pp. 90401–90409, 2016, doi: 10.1039/c6ra13800d.
- [8] P.-A. Répécaud, “Étude de conducteurs d’oxygène type pérovskites et brownmillerites comme support catalytiques,” Université de Montpellier, 2018.
- [9] W. Jung and H. L. Tuller, “Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5370–5378, 2012, doi: 10.1039/c1ee02762j.
- [10] X. Fan *et al.*, “Facile method to synthesize mesoporous multimetal oxides (ATiO_3 , $A=\text{Sr}$, Ba) with large specific surface areas and crystalline pore walls,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 1276–1278, 2010, doi: 10.1021/cm903303v.
- [11] C. H. Perry *et al.* “Infrared studies of perovskite titanates,” *Phys. Rev.*, vol. 135, no. 2A, pp. 1–5, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.135.A408.
- [12] V. M. Goldschmidt, “Die Gesetze der Krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, pp. 477–485, 1926.
- [13] B. Y. R. D. Shannon *et al.* “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides Central Research and Development Department, Experimental Station, E. L Du Pont de Nemours The effective ionic radii of Shannon & Prewitt [Acta,]” 1976.
- [14] Robert Ian. Hines, “Atomistic simulation and ab initio studies of polar solids,” University of

- Bristol, 1997.
- [15] Z. A. Allothman, “A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials,” *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 2874–2902, 2012, doi: 10.3390/ma5122874.
- [16] A. E. Danks *et al.* “The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis,” *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016, doi: 10.1039/c5mh00260e.
- [17] F. M. Figueiredo *et al.* “Influence of microstructure on the electrical properties of iron-substituted calcium titanate ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 12, pp. 2252–2261, 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07501.x.
- [18] J. C. Waerenborgh *et al.* “ Fe^{4+} content and ordering of anion vacancies in partially reduced $\text{AFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-y}$ (A = Ca, Sr; $x \leq 0.6$) pérovskites. An ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 35, pp. 8171–8187, 2001, doi: 10.1088/0953-8984/13/35/322.
- [19] J.-C. Grenier *et al.* “Étude par Diffraction CaTiO , -Ca, Fe, O, X et Microscopie Electronique du SystGme,” *J. Solid State Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 365–379, 1977, [Online]. Available: [internal-pdf://209.134.148.167/Etude par Diffraction X et Microscopie Electro.pdf](internal-pdf://209.134.148.167/Etude%20par%20Diffraction%20X%20et%20Microscopie%20Electro.pdf).
- [20] F. M. Figueiredo *et al.* “On the relationships between structure, oxygen stoichiometry and ionic conductivity of $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05, 0.20, 0.40, 0.60$),” *Solid State Ionics*, vol. 156, no. 3–4, pp. 371–381, 2003, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00762-2.
- [21] M. Van Den Bossche, “Oxygen vacancy ordering in iron-doped calcium titanate,” 2005.
- [22] P. A. Répécaud *et al.* “Enhancement of Oxygen Activation and Mobility in $\text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ Oxides,” *ChemCatChem*, vol. 9, no. 12, pp. 2095–2098, 2017, doi: 10.1002/cctc.201700103.
- [23] Y. Madier *et al.* “Oxygen Mobility in CeO_2 and $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Compounds: Study by CO Transient Oxidation and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopic Exchange,” *J. Phys. Chem.*, vol. 103, pp. 10999–11006, 1999,
- [24] C. Descorme and D. Duprez, “Oxygen surface mobility and isotopic exchange on oxides: Role of the nature and the structure of metal particles,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 202, no. 2, pp. 231–241, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00537-8.
- [25] C. A. McCammon *et al.* “Related content Short-range ordering of oxygen vacancies in,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, pp. 2969–2984, 2000.
- [26] D. Duprez, “Oxygen and hydrogen surface mobility in supported metal catalysts. Study by $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^2\text{H}/^1\text{H}$ exchange,” in *Isotopes In Heterogeneous Catalysis*, Imperial C., London, 2006, pp. 133–181.
- [27] V. G. Deshmane *et al.* “Mesoporous nanocrystalline TiO_2 supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol,” *J. Mol. Catal. À Chem.*, vol. 408, pp. 202–213, 2015, doi: 10.1016/j.molcata.2015.07.023.
- [28] J. G. Lee *et al.* “Replacement of Ca by Ni in a Perovskite Titanate to Yield a Novel Perovskite Exsolution Architecture for Oxygen-Evolution Reactions,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903693.
- [29] B. Lévassieur and S. Kaliaguine, “Effects of iron and cerium in $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

- perovskites as catalysts for VOC oxidation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 3–4, pp. 305–314, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.11.007.
- [30] R. Zhang *et al.* “Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO + CO reaction,” *J. Catal.*, vol. 242, no. 2, pp. 241–253, 2006, doi: 10.1016/j.jcat.2006.05.033.
- [31] B. P. Barbero *et al.* “Determination of Fe(IV) species in partially substituted perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$,” *Hyperfine Interact.*, vol. 194, no. 1–3, pp. 367–379, 2009, doi: 10.1007/s10751-009-9988-6.
- [32] P. Salomonsson *et al.* “Oxygen desorption and oxidation-reduction kinetics with methane and carbon monoxide over perovskite type metal oxide catalysts,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 104, no. 2, pp. 175–197, 1993, doi: 10.1016/0926-860X(93)85097-9.

Chapitre IV : Étude des catalyseurs conducteurs ioniques à base de métaux nobles (Pd/Rh)

Chapitre IV : Étude des catalyseurs conducteurs ioniques à base de métaux nobles (Pd/Rh)

Chapitre IV : Étude des catalyseurs conducteurs ioniques à base de métaux nobles (Pd/Rh)	147
IV-1) Étude des supports sans métaux nobles.....	149
IV-1-1) Propriétés de surface et structures cristallines	149
IV-1-2) Mesure de la mobilité de l'oxygène par échange isotopique	152
IV-2) Étude des catalyseurs 1% rhodium supportés sur YSZ8%	156
IV-2-1) Analyses élémentaires, mesures de dispersion par chimisorption d'hydrogène et microscopie électronique en transmission	156
IV-2-2) Influence du rhodium sur la mobilité de l'oxygène des YSZ8%.....	159
IV-3) Étude des catalyseurs 1% palladium supportés sur YSZ8%	163
IV-3-1) Analyses élémentaires, propriétés redox, mesures de dispersion par chimisorption d'hydrogène et microscopie électronique en transmission	163
IV-3-2) Influence du palladium sur la mobilité de l'oxygène.....	169
IV-3-3) Bilan général des propriétés d'échange isotopique des catalyseurs rhodium et palladium.....	173
IV-4) Comparaison des propriétés catalytiques des catalyseurs 1%Rh/YSZ8% et 1%Pd/YSZ8%	174
IV-4-1) Activités des catalyseurs à base de rhodium.....	174
IV-4-2) Activités des catalyseurs à base de palladium	175
IV-4-3) Calculs des énergies d'activation des catalyseurs.....	178
IV-4-4) Propriétés catalytiques des catalyseurs de référence Pd/ γ -Al ₂ O ₃ et Pd/CeZr	180
IV-5) Conclusion.....	182
IV-6) Références	184

À l'issue du chapitre précédent, un catalyseur pérovskite CTF30-Gly a été sélectionné pour la première partie du double-lit catalytique, dont le rôle est l'activation de l'oxygène. Ce présent chapitre concerne l'élaboration et l'étude du catalyseur qui composera le second lit catalytique en configuration double-lit. Ce second lit catalytique, composé de métaux nobles supportés, est principalement dédié à l'activation du méthane pour conduire à son oxydation totale. Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs seront étudiées et les performances catalytiques de chacune des formulations comparées afin de déterminer le catalyseur le plus adapté pour cette configuration en double-lit catalytique.

Dans ces travaux, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux supports seuls afin de déterminer leur structure ainsi que leurs propriétés de surface. Deux supports de type YSZ8% (8% molaire en Y_2O_3) ont été étudiés dans ce chapitre, l'un synthétisé par l'équipe « Zirpro » de Saint-Gobain Research Provence que l'on nommera SGRP, et l'autre issu du fournisseur TOSOH que l'on nommera TOSOH. Deux autres supports de référence de type $\gamma-Al_2O_3$, provenant de chez AXENS, et Ce/Zr (50% molaire de CeO_2 et 50% molaires de ZrO_2), préparé au sein de l'UCCS de Lille, ont été étudiés.

La mobilité de l'oxygène sur les supports avec et sans métaux nobles a été étudiée par échange isotopique, dans le but d'identifier les mécanismes mis en jeu dans chacun des supports, en présence ou non d'un métal noble. Les tests catalytiques en oxydation totale du méthane ont été effectués dans le but d'identifier laquelle des deux formulations de YSZ8% serait la plus intéressante à associer en double-lit catalytique.

IV-1) Étude des supports sans métaux nobles

Comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre, dans le but de comprendre l'impact des métaux sur les propriétés physico-chimiques des matériaux, chaque support a tout d'abord été caractérisé par diffraction des rayons X et physisorption d'azote, avant d'être évalué en échange isotopique de l'oxygène.

IV-1-1) Propriétés de surface et structures cristallines

Les mesures de physisorption d'azote ont permis de déterminer les surfaces spécifiques par méthode BET, les volumes poreux et tailles moyennes des pores par méthode. Les tailles de cristallites moyennes ont été calculées à partir des diffractogrammes de rayons X *via* la méthode de Debye-Scherrer sur les 3 pics les plus intenses. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau IV-1 pour les quatre supports considérés.

L'analyse par physisorption d'azote des deux supports type YSZ8% a montré une surface spécifique nettement plus importante pour SGRP, avec $63 \text{ m}^2/\text{g}$, que pour TOSOH ($15 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces mesures de surfaces sont cohérentes avec le volume poreux mesuré, deux fois plus important pour SGRP, ainsi

que des tailles de pores, deux fois plus petites pour SGRP comparé à TOSOH. Les deux autres matériaux de références ont également été caractérisés (Tableau IV-1) et les surfaces spécifiques mesurées sont de 180 m²/g pour γ -Al₂O₃ et 102 m²/g pour Ce/Zr, et des volumes poreux sont nettement supérieurs aux YSZ8%, avec 0,453 cm³/g pour le support alumine et 0,271 cm³/g pour la cérine-zircone. Ces caractéristiques sont associées à des tailles de pores plus faibles (9 nm et 8 nm respectivement).

Le support SGRP présente un profil d'isotherme d'adsorption/désorption (Figure IV-1-a) de type Iib-H3 selon la nomenclature IUPAC. Cette isotherme correspond à une adsorption monocouche/multicouche sans distinction jusqu'à des pressions relatives élevées. L'apparition d'une hystérèse lors de la désorption indique que SGRP est un matériau mésoporeux. Le profil de l'isotherme (Figure IV-1-a) pour le support TOSOH suit globalement la même évolution que SGRP, avec également un profil de type Iib-H3. Cependant la quantité d'azote adsorbée est nettement inférieure. Le profil de distribution de taille de pore (Figure IV-1-b) du support SGRP montre une distribution étroite centrée sur 4 nm, contrairement au support TOSOH pour lequel on observe une distribution plus dispersée, avec une taille de pore plus grande entre 10 nm et 60 nm.

Tableau IV-1: Surfaces spécifiques, volumes poreux (*méthode BJH) et tailles moyennes de pores moyens (*méthode BJH) issus des mesures par physisorption d'azote et tailles de cristallites moyennes déterminées à partir des diffractogrammes (**Debye-Scherrer sur les 3 pics les plus intenses).

Échantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)*	Taille de pore moyen (nm)*	Taille de cristallite (nm) **
YSZ8% SGRP	63	0,118	8	9
YSZ8% TOSOH	15	0,058	19	18
CeZr	102	0,271	9	8
γ -Al ₂ O ₃	180	0,453	8	5

La méthode de synthèse et les températures de calcination des YSZ8% sont très certainement à l'origine de ces différences. Comme expliqué dans la partie expérimentale de ce manuscrit, le support TOSOH provient d'un fournisseur industriel et est issu d'une synthèse par hydrolyse et calciné à 1300°C. Pour le support SGRP, c'est une synthèse hydrothermale effectuée à seulement 600°C. Comme observé par de nombreux auteurs [6]–[8], la calcination à haute température entraîne inévitablement une chute de la surface spécifique des matériaux.

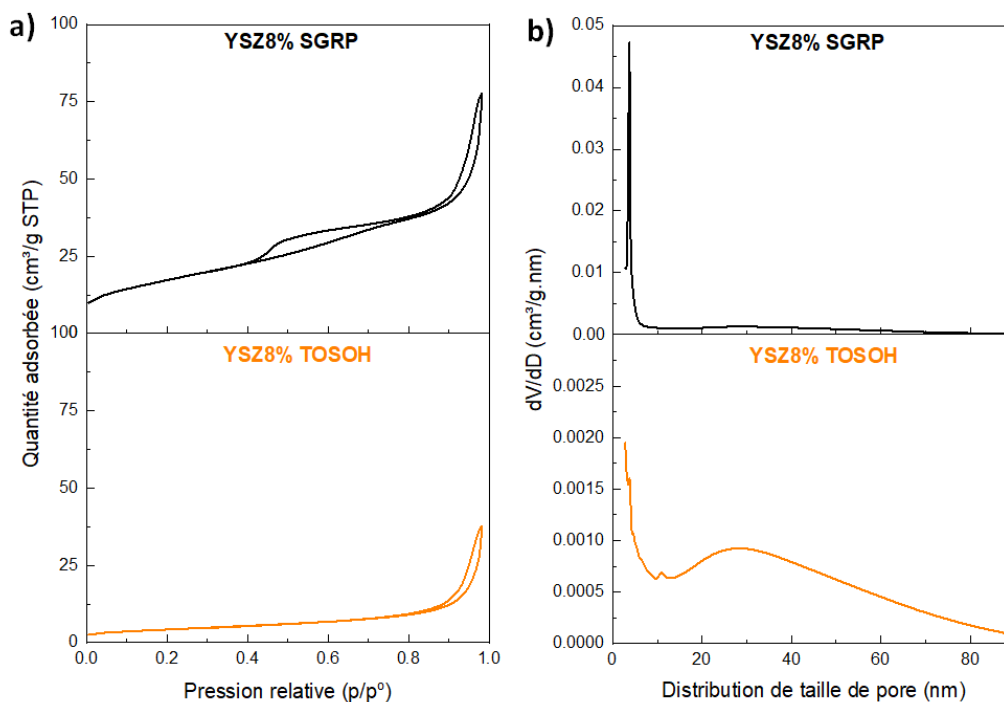


Figure IV-1: a) Profils adsorption/désorption et b) distribution de taille des pores issue des mesures de physisorption d'azote pour les supports YSZ8% SGRP et TOSOH.

Les analyses par DRX ont été effectuées sur les deux supports YSZ8% afin de déterminer leur structure cristalline. Les diffractogrammes présentés en Figure IV-2 ont montré une bonne correspondance avec les fichiers ICSD, indiquant une cristallisation selon un système tétragonal. Un élargissement important des pics de diffraction de YSZ8% SGRP est observé par rapport au profil de YSZ8% TOSOH. L'élargissement des pics de diffraction est la conséquence directe de taille de cristallites plus petites pour le support SGRP (9 nm), par rapport à celles du support TOSOH (18 nm). Ces tailles de cristallites plus petites pour le support SGRP sont cohérentes avec la surface spécifique plus grande (65 m²/g) par rapport au support TOSOH (15 m²/g).

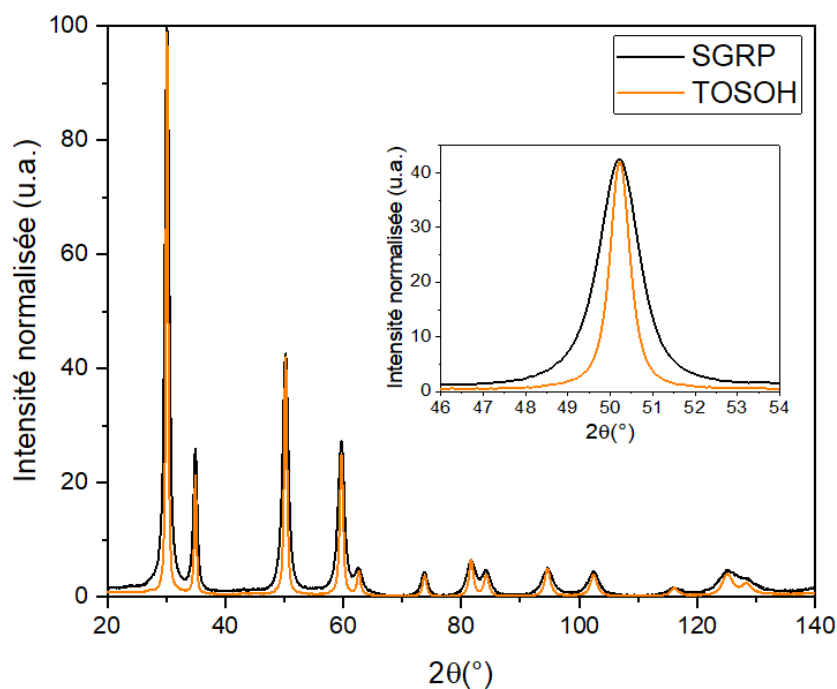


Figure IV-2: Comparaison des diffractogrammes de YSZ8% SGRP et TOSOH.

Les deux catalyseurs de référence γ -Al₂O₃ et Ce/Zr ont également été analysés par DRX. Les deux matériaux cristallisent selon un système rhomboédrique pour γ -Al₂O₃ (R-3c) et cubique pour Ce/Zr (Fm-3m). Les diffractogrammes sont disponibles en annexe IV-S1.

Par la suite, les catalyseurs vont être étudiés en échange isotopique de l'oxygène afin d'évaluer leur mobilité de l'oxygène.

IV-1-2) Mesure de la mobilité de l'oxygène par échange isotopique

Les mesures d'échange isotopique en température programmée ont été effectuées sur chacun des supports afin de comparer non seulement leurs profils généraux, mais surtout les températures d'échange. En effet, l'activation de la liaison O=O de l'oxygène étant une étape, nécessaire pour l'oxydation catalytique, il est important de définir à quelle température l'échange de l'oxygène peut être initiée. Dans la même optique que pour les EITP des pérovskites (cf chapitre III-2-5), les masses de chacun des supports ont été pesées de manière à mettre en œuvre un nombre d'atomes d'oxygène équivalent dans chacune des mesures (Tableau IV-S1). Un prétraitement sous oxygène a également été réalisé selon le même protocole que pour les pérovskites (10°C/min jusqu'à 600°C avec 1 h de palier) dans le but de nettoyer la surface de toute espèce résiduelle de surface.

Les profils EITP donnés en Figure IV-3-a montrent que tous les supports présentent une activité en échange isotopique de l'oxygène puisqu'une diminution générale du pourcentage de ¹⁸O de la phase gazeuse peut être observée. Aucune activité d'échange de l'oxygène n'est observée

avant 400°C. On observe une diminution de la fraction de ^{18}O sur le support Ce/Zr à partir d'environ 400°C, puis vers 464°C pour le support YSZ8% SGRP, et enfin vers 540°C pour les supports TOSOH et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les profils présentent des pentes d'échanges correspondants à $^{16}\text{O}_2$ différentes pour chaque type de support. Les deux YSZ8% présentent des pentes proches, mais à des températures différentes. Les régressions linéaires effectuées sur chacune des courbes EITP entre $\alpha_g=75\%$ et $\alpha_g=50\%$, indiquent un coefficient directeur plus faible pour Ce/Zr (-0,52) que pour les supports SGRG (-0,42), TOSOH (-0,46) et Al_2O_3 (-0.23). Ainsi, passé la température d'activation de l'oxygène, les supports Ce/Zr et YSZ8% SGRP échangent nettement plus rapidement leurs oxygènes de surface et de réseau que le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9].

Ces performances en échange isotopique ont été comparées aux surfaces spécifiques mesurées par physisorption d'azote Figure IV-3-b, en reportant les températures correspondant à 20% d'atomes ^{18}O échangés ($T_{\alpha_g=80\%}$) obtenues à partir des profils EITP.

Pour les deux supports YSZ8%, plus grande est la surface spécifique, plus faible est la température à 20% d'échange. La température pour 20% d'atomes échangés est de 577°C pour le support SGRP possédant une surface de 65 m²/g, contre 641°C pour le support TOSOH de 15 m²/g. Ceci peut être attribué à la plus grande disponibilité des oxygènes de surface de la SGRP, et l'accessibilité accru des oxygènes du réseau.

Le support Ce/Zr s'inscrit aussi dans cette tendance, avec une surface plus grande (102 m²/g) et une température pour 20% d'atomes échangés plus basse (489°C) que les supports YSZ8%.

En revanche, on constate que même avec une surface spécifique mesurée de 180 m²/g, le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est que très peu actif en échange de l'oxygène avec une température pour 20% d'atomes échangés de 624°C.

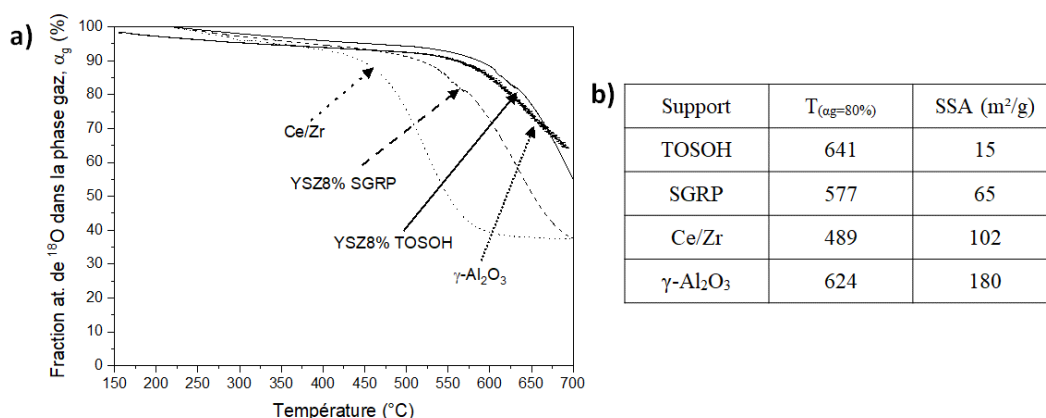
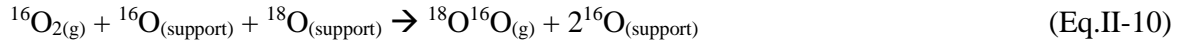
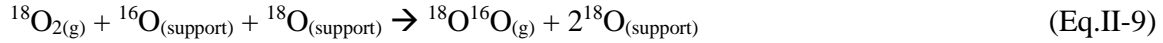


Figure IV-3: a) Fraction atomique de ^{18}O de la phase gaz en fonction de la température issue des mesures par EITP, b) Tableau IV-des températures à 80% de fraction atomique de ^{18}O et des surfaces spécifiques des échantillons YSZ8% SGRP, TOSOH, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Ce/Zr.

La nature du support influence donc énormément la température d'échange de l'oxygène, avec également un rôle déterminant de la surface. Néanmoins, les supports YSZ8%, Ce/Zr et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mettent en jeu des mécanismes d'échanges différents, comme expliqué ci-après. On constate avec

le support Ce/Zr l'apparition du signal correspondant à $^{16}\text{O}_2$ avant celui de $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (Figure IV-4), indiquant un mécanisme d'hétéroéchange multiple avec la participation de deux atomes oxygène de l'oxyde à chaque étape, comme décrit dans la partie II-2-5 (Eq.II-8, II-9 et II-10) :



L'apparition du second signal de $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ à plus haute température pour le support Ce/Zr indique que l'hétéroéchange multiple est suivi d'un hétéroéchange simple, similaire aux études de Madier *et al.*[9] sur les mêmes supports. Les supports YSZ8% et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ semblent quant à eux effectuer l'échange de l'oxygène selon un mécanisme d'hétéroéchange simple, en ne faisant intervenir qu'un seul oxygène de l'oxyde à chaque étape, également présenté dans la section II-2-5 (Eq.II-6 et II-7) :



Il faut noter que les profils des différents isotopes en phase gaz (Figure IV-4) montrent une légère augmentation de la pression de $^{16}\text{O}_2$ sur toute la gamme de température, qui peut être liée à une légère entrée d'air durant l'expérience.

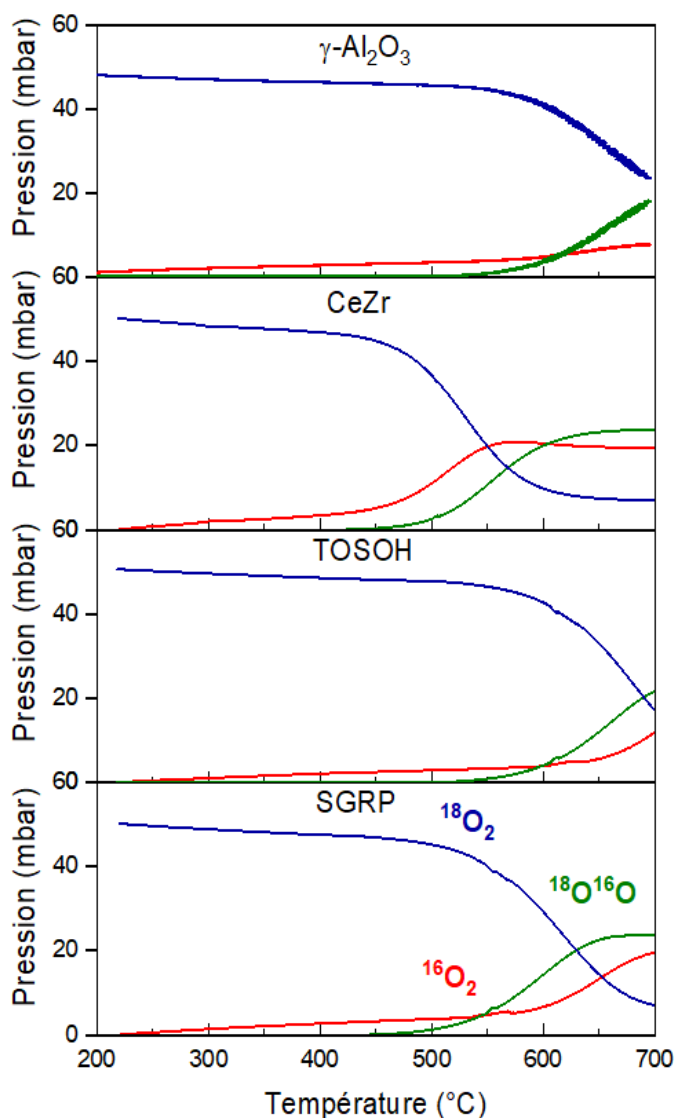


Figure IV-4: Profils EITP des espèces $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_2$ sur les supports YSZ8% SGRP, YSZ8% TOSOH, CeZr et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Martin *et al.* [10] ont étudié plusieurs oxydes dont Al_2O_3 , ZrO_2 ou encore CeO_2 en échange isotopique de l'oxygène 18. Les auteurs ont montré une bonne corrélation entre la forte basicité des supports mesurée par chimisorption de CO_2 , et leur activité en échange isotopique. La liaison métal de transition-oxygène est alors plus faible lorsque la basicité de surface augmente, et la liaison oxygène-oxygène de O_2 gazeux est ainsi rompue plus facilement. Il ressort de cette étude que l'oxyde CeO_2 est le plus actif. Le caractère basique du support constitue donc un paramètre clé impactant l'activité d'échange.

L'incorporation de ZrO_2 à l'oxyde CeO_2 confère non seulement une forte basicité, mais entraîne également des déformations de structure, engendrant des défauts d'oxygène permettant une meilleure diffusion de l'oxygène au sein du matériau. Ces deux conditions réunies, couplées à une plus grande surface spécifique permettent une mobilité de l'oxygène plus intéressante pour les supports types Ce/Zr que pour un support de type CeO_2 ou alumine.

Les supports YSZ8% ne sont en revanche que très peu basiques. Cependant, la génération de lacunes anioniques induite par la substitution de Zr^{4+} par Y^{3+} engendre une mobilité de l'oxygène à travers tout le réseau du support.

Concernant $\gamma-Al_2O_3$, ne possédant ni une forte basicité [10], ni de nombreuses lacunes ou de défauts, ses performances en échange de l'oxygène ne permettent par une activité importante à « basse » température. Le peu d'échange observé est directement lié à des échanges d'oxygènes de surface puisqu'on constate uniquement l'apparition de $^{18}O^{16}O$ à haute température (>600°C).

La suite de ce chapitre concerne l'étude de l'influence des métaux nobles rhodium et palladium sur les supports YSZ8%. Il est à noter que l'imprégnation de ces métaux n'influence pas la surface spécifique ni la structure des matériaux étudiés.

IV-2) Étude des catalyseurs 1% rhodium supportés sur YSZ8%

L'étude et l'influence du rhodium sur les performances en échange isotopique des catalyseurs à base de YSZ8% ont été étudiées dans cette partie. Les deux catalyseurs étudiés sont dénommés Rh/SGRP et Rh/TOSOH.

L'objectif principal est d'étudier leur comportement en échange isotopique de l'oxygène. L'impact du rhodium sur les mécanismes d'échange sera particulièrement discuté.

IV-2-1) Analyses élémentaires, mesures de dispersion par chimisorption d'hydrogène et microscopie électronique en transmission

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires des deux catalyseurs Rh/SGRP et Rh/TOSOH effectuées par ICP-OES (Tableau IV-2:) ont révélé des pourcentages massiques de rhodium très proches de ceux attendus, attestant d'une imprégnation complète du métal sur le support.

Tableau IV-2: Pourcentages massiques de rhodium (ICP-OES) et calculs des H/M, dispersions (%) et tailles moyennes de particules à partir des mesures de chimisorption d'hydrogène.

Catalyseurs	Rh (% massique)		Chimisorption d'hydrogène		
	Théorique	Mesuré	H/M (molaire)	D (%)	d (nm)
Rh/SGRP	1,00	±1,02	1,34	82	1,2
Rh/TOSOH	1,00	±0,98	1,43	84	0,9

Mesure de l'accessibilité du rhodium par chimisorption d'hydrogène

Les catalyseurs ont été analysés par chimisorption d'hydrogène à 105°C afin de déterminer le rapport molaire hydrogène/métal_{total} (H/M). L'objectif est de calculer la dispersion du métal à la surface du support et d'estimer la taille de particules. Le modèle mathématique utilisé pour déterminer ces grandeurs est issu des travaux de Drault *et al.* [11]. Contrairement à l'approche sphérique, le modèle décrit statistiquement la distribution des atomes à la surface d'une particule métallique respectant un système cuboctaèdre. Le modèle prédit ainsi des H/M_{total} pouvant varier de 0 à 2,31 pour le rhodium, alors que le modèle sphérique prend en compte généralement un atome d'hydrogène par site métallique de rhodium de surface (H/M_{surface}).

Les rapports H/M obtenus sont de 1,43 pour le catalyseur Rh/TOSOH et 1,34 pour Rh/SGRP (Tableau IV-2). Les valeurs de dispersion et les tailles moyennes de particules métalliques déterminées à partir des H/M montrent une meilleure dispersion du rhodium sur Rh/TOSOH avec 84% et des particules d'environ 1 nm. Le catalyseur Rh/SGRP présente une dispersion plus faible mesurée à 81,2% et des tailles de particules estimées à 1,2 nm. Ces résultats similaires indiquent que l'imprégnation du rhodium à la surface des deux supports de surfaces différentes n'entraîne pas de changements conséquents quant à la dispersion du métal.

Microscopie électronique en transmission (MET) :

Une série de clichés de microscopie électronique en transmission a été effectuée sur les deux catalyseurs Rh/SGRP et Rh/TOSOH afin d'étudier à la fois les différences entre les deux supports YSZ, et de compléter les observations de tailles de particules déterminées par chimisorption d'hydrogène.

Les clichés du catalyseur Rh/TOSOH (Figure IV-5) ont tout d'abord révélé des tailles de cristallite de YSZ de 20 nm à 50 nm, correspondant à une phase YSZ8% cristallisée, en assez bon accord avec les tailles de cristallites calculées en diffraction des rayons X (18 nm) (cf IV-1-1). Il peut être assez difficile de relier les mesures de taille des particules de rhodium observées par microscopie avec celles issues de la chimisorption. Il est difficile d'estimer l'état redox du rhodium à la surface du support. À température ambiante le rhodium est majoritairement sous forme oxyde Rh₂O₃ et les tailles moyennes de particules estimées par MET ne correspondraient pas à des particules métalliques de Rh. Cependant, l'analyse MET s'opérant sous vide poussé et sous un faisceau d'électrons, il est admis que les particules de rhodium observées peuvent être majoritairement sous forme métallique. L'histogramme présentant la distribution des tailles de particules de rhodium sur le catalyseur Rh/TOSOH a été réalisée manuellement en mesurant le diamètre d'environ 260 particules, considérées sphériques.

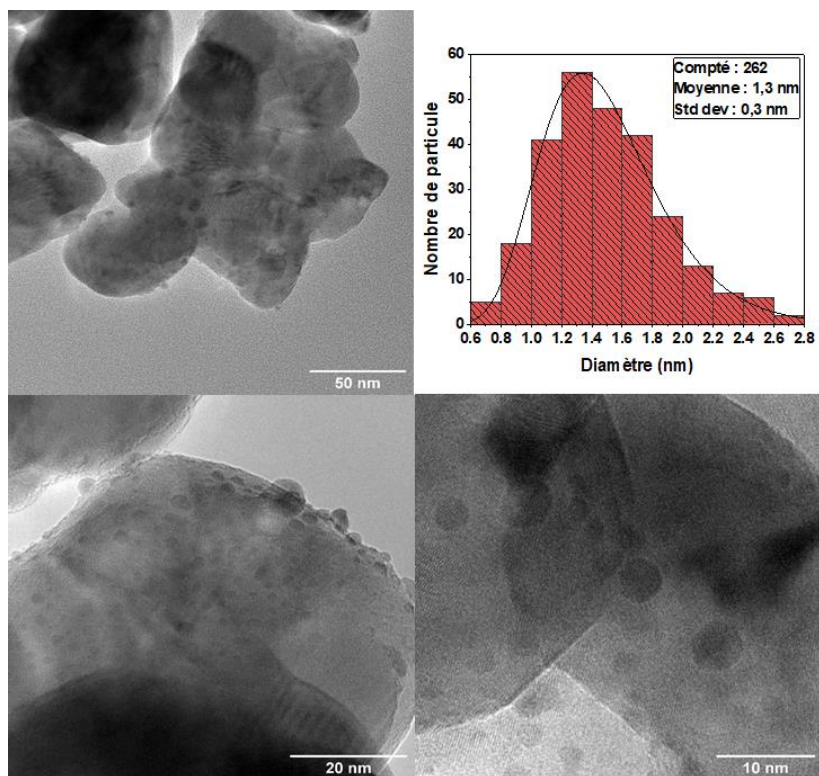


Figure IV-5: Clichés MET à différentes échelles et histogramme des tailles de particules du catalyseur Rh/TOSOH.

Le diamètre moyen de particule de rhodium déterminé à partir de l’histogramme est de 1,3 nm. Ce diamètre est légèrement plus élevé que celui calculé à partir des mesures de chimisorption d’hydrogène, à savoir 0,9 nm. Outre l’incertitude sur l’état redox du rhodium, cette différence peut aussi s’expliquer par la limite de détection de la microscopie, ne permettant pas une bonne visibilité des particules inférieure à 0,7 nm. L’histogramme surestime donc légèrement cette distribution de diamètre de particule. Néanmoins, les observations semblent indiquer que les particules de rhodium sur le support TOSOH possèdent un diamètre majoritairement compris entre 0,8 nm et 2 nm.

Les clichés MET du catalyseur Rh/SGRP (Figure IV-6-a) ont révélé deux types de cristallites concernant le support SGRP. On observe des cristallites condensées de tailles moyennes entre 10 nm et 20 nm, et des cristallites nettement plus petites de l’ordre de 5 à 10 nm, plus en accord avec la taille de cristallite déduite des diffractogrammes (9 nm). La porosité du support est également visible sur le cliché en Figure IV-6-b.

Les particules de rhodium sont très difficiles à observer, et les clichés MET ont été retraités en augmentant le contraste de l’image (Figure IV-6-c et Figure IV-6-d). On observe alors de très petites particules dispersées à la surface du support (petits cercles rouges) et il est difficile de dresser un histogramme de diamètre de particule tant ces particules sont dispersées et peu visibles. Il a tout de même été estimé une taille moyenne de particule d’environ 1,1 nm sur les particules visibles, rejoignant celle mesurée par chimisorption d’hydrogène (1,2 nm, Tableau IV-2).

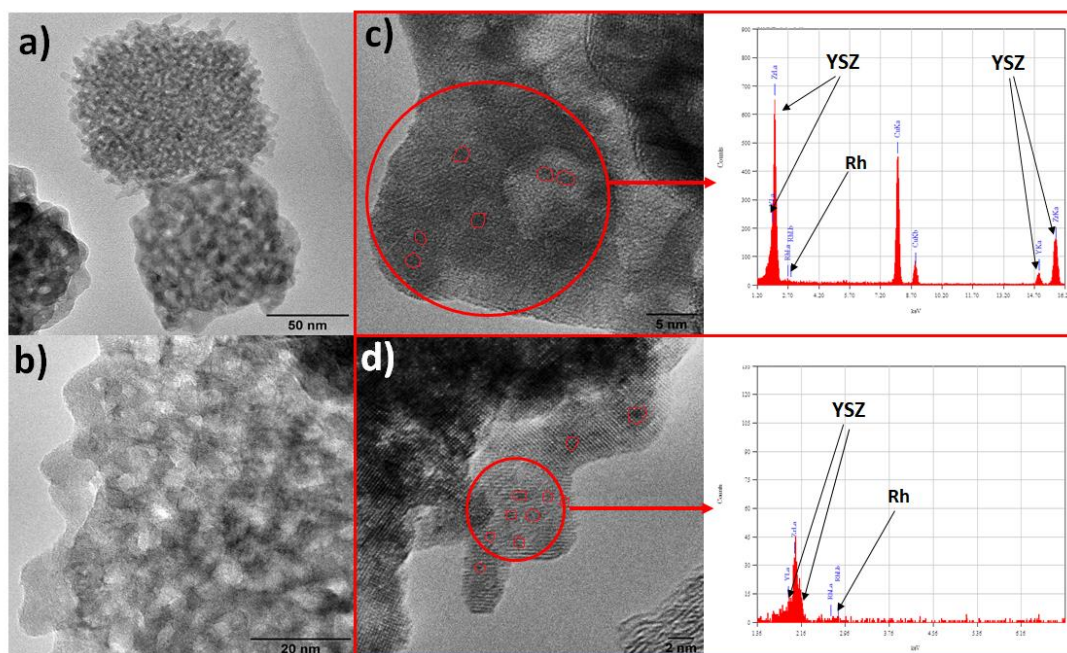


Figure IV-6: Clichés MET à différentes échelles du catalyseur Rh/SGRP. a) et b) représente le support SGRP ; c) et d) les particules de rhodium entourées en rouge sur le support SGRP avec les analyses EDX associées.

Des analyses EDXS ont été effectuées afin d’analyser la composition du support près des sites métalliques de rhodium (Figure IV-6-c et Figure IV-6-d). La distribution théorique des atomes d’yttrium et de zirconium dans le support, est de 16% atomique en yttrium et 84% atomique en zirconium (ZrO_2 -79% molaire/ Y_2O_3 -8% molaire). Or, il s’avère que les petites cristallites du support YSZ SGRP (5 nm – 10 nm) sur lequel le rhodium est déposé présentent un défaut en yttrium (annexe IV-S2), avec 2,7% atomique en yttrium, 90,5% atomique en zirconium et 6,8% atomique en rhodium. La distribution en yttrium et en zirconium est donc assez éloignée de celle attendue théoriquement. Ces analyses suggèrent une incorporation limitée de l’oxyde d’yttrium dans la structure de l’oxyde de zirconium. De plus, la quantité de rhodium mesurée au niveau de ces défauts est très élevée comparée à la valeur théorique attendue pour un catalyseur à 1% massique de rhodium. Ceci laisse penser que le rhodium aurait une interaction préférentiellement avec ZrO_2 .

IV-2-2) Influence du rhodium sur la mobilité de l’oxygène des YSZ8%

L’impact de l’imprégnation de rhodium sur les propriétés d’échange isotopique de l’oxygène. Les deux supports YSZ8% SGRP et TOSOH ont été étudiés dans cette partie. Les profils de distribution des isotopes enregistrés avec les catalyseurs avec et sans rhodium sont comparés (Figure IV-7-a et Figure IV-7-b). Une diminution générale des températures d’échange de près de 200°C est observée lorsque le rhodium est déposé à la surface des supports YSZ8%. (L’augmentation de la pression de $^{16}O_2$ observée entre 200°C-550°C pour SGRP et 200°C-600°C est liée à une légère entrée d’air durant l’expérience).

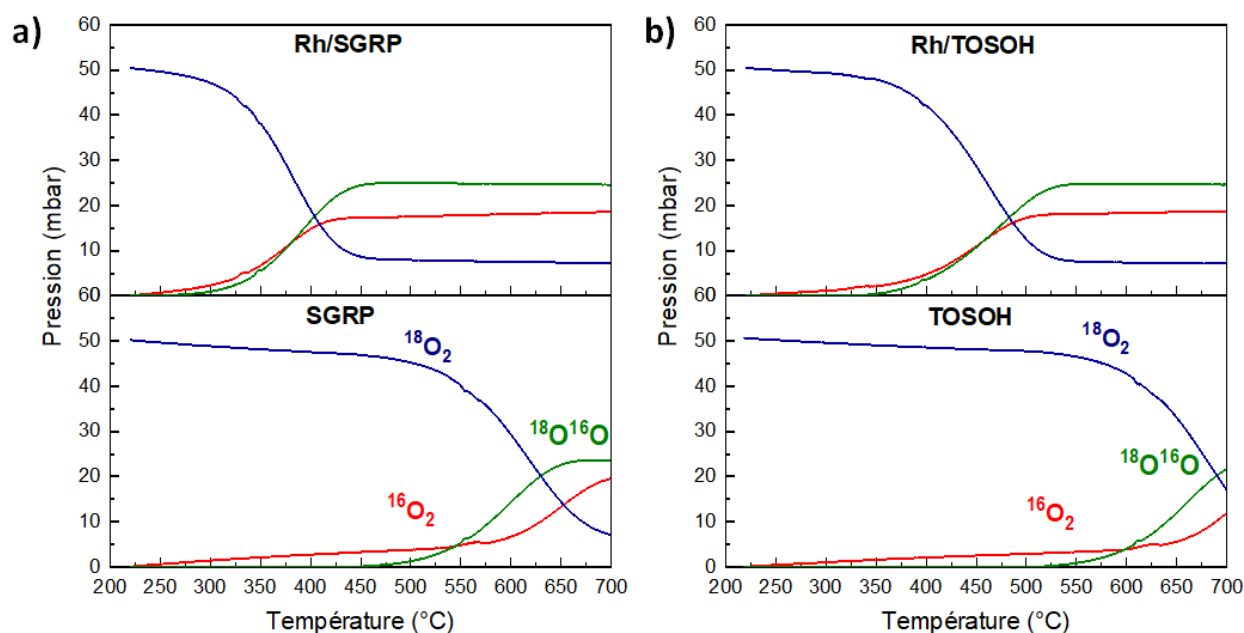


Figure IV-7: Impact du rhodium sur la température d'échange et la distribution des espèces isotopiques $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_2$ sur les supports a) YSZ8% SGRP et b) YSZ8% TOSOH.

Cet échange isotopique favorisé à plus basse température indique que le rhodium permet une meilleure activation de la molécule de $^{18}\text{O}_2$, permettant d'effectuer la réaction selon un mécanisme d'hétéroéchange simple (Eq.II-6 et II-7). Contrairement aux supports seuls pour lesquels l'apparition de $^{16}\text{O}_2$ intervenait après $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, l'ajout de rhodium entraîne l'apparition simultanée de $^{16}\text{O}_2$ et de $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ à partir de 250°C pour Rh/SGRP, et à partir de 350°C pour Rh/TOSOH. Une proposition de mécanisme pour expliquer cette différence entre les distributions des espèces est présentée sous la forme d'un schéma constitué de deux voies réactionnelles (Figure IV-8).

Voie 1

L'adsorption de la molécule de $^{18}\text{O}_{2(\text{g})}$ à la surface de la particule de rhodium est suivie la rupture de la liaison oxygène (activation). Après quoi, l'échange entre l'oxygène 18 sur la particule de rhodium et l'oxygène 16 du solide est initié à l'interface rhodium-support (visualisée par le carré blanc) selon un mécanisme de type hétéroéchange simple (Eq.II-6 et II-7). La dernière étape du mécanisme est la désorption de la molécule $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})}$ (détectée par le spectromètre de masse).

Voie 2

La seconde voie suit les mêmes premières étapes que la voie 1 présentée précédemment. La rupture de la liaison du $^{18}\text{O}_{2(\text{g})}$ à la surface du rhodium est suivie par une première étape d'hétéroéchange simple entre l'oxygène 18 et l'oxygène 16 du matériau, pour former une espèce active de type $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})}^*$. Cette espèce $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})}^*$ active diffuse ensuite à la surface du support (spillover) pour initier un second hétéroéchange simple avec un atome $^{16}\text{O}_{(\text{s})}$ issu du support YSZ8%

pour former l'espèce $^{16}\text{O}_2$ qui est alors désorbée en même temps que l'espèce $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(g)}$ issue de la voie 1.

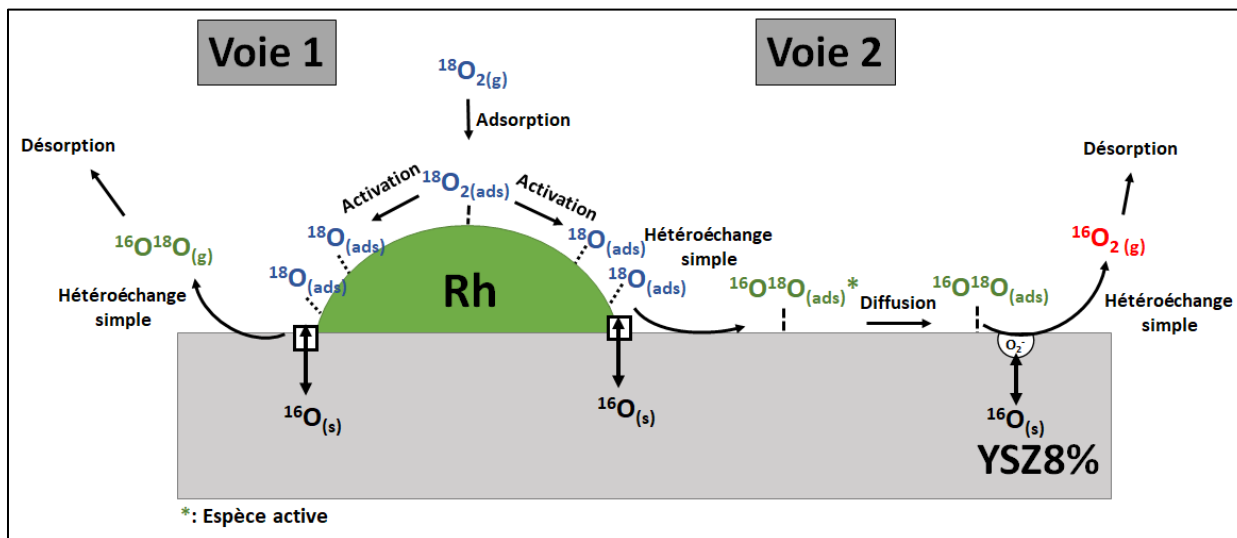


Figure IV-8: Proposition de schéma du mécanisme d'échange isotopique sur Rh/YSZ8%.

En complément, il est possible de déterminer à partir des tangentes des courbes de pression partielle de $^{18}\text{O}_2$ et $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, les vitesses d'échanges des catalyseurs en fonction de la température. Ces profils de vitesse d'échange ainsi que les vitesses d'échange maximales et la température correspondante sont présentés en Figure IV-9 et regroupés dans le Tableau IV-3.

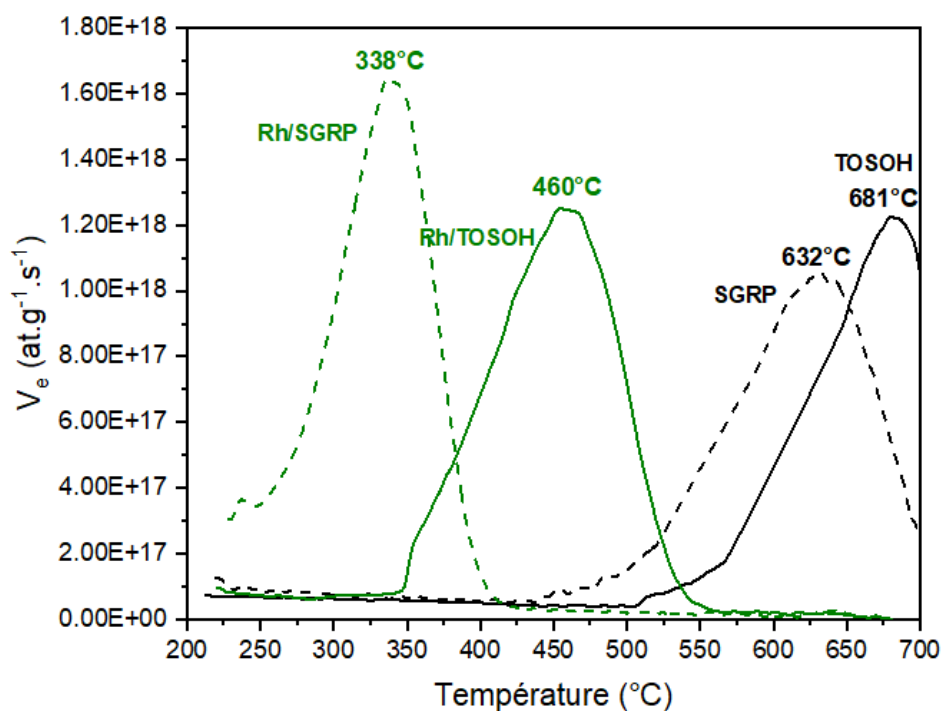


Figure IV-9: Vitesse d'échange en fonction de la température issue des mesures en EITP sur TOSOH, SGRP, Rh/TOSOH et Rh/SGRP.

Tableau IV-3: Vitesses maximales d'échange et températures correspondantes des catalyseurs TOSOH, SGRP, Rh/TOSOH et Rh/SGRP.

Échantillons	$V_{e \text{ Max}} (.10^{18} \text{ at.g}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$
TOSOH	1,22	681
SGRP	1,04	632
Rh/TOSOH	1,24	460
Rh/SGRP	1,64	338

Les profils de la Figure IV-9 apparaissent tous gaussiens, suggérant des mécanismes équivalents pour chacun des matériaux. La décroissance observée après le maximum des pics est liée à l'atteinte de l'équilibre entre les atomes d'oxygène 18 de la phase gaz et 16 la phase solide. La différence principale réside au niveau des températures d'échange maximal. Le rhodium conduit à une diminution de cette température de 221°C pour le support TOSOH (avec une température maximale de 460°C), et de 294°C pour SGRP (avec une température d'échange maximal de 338°C). La diminution de la température d'échange indique clairement un bénéfice du rhodium pour l'activation de l'oxygène à basse température.

Pour le matériau TOSOH, les deux profils ont exactement la même allure avec ou sans rhodium. Seul un décalage vers les plus basses températures est observé en présence de rhodium, mais les vitesses maximales d'échanges ($V_{e \text{ Max}}$) restent quasi-équivalentes (Tableau IV-3).

Pour le support SGRP, la diminution de la température maximale d'échange s'accompagne d'une augmentation de la vitesse maximale d'échange (Tableau IV-3). Ainsi lorsque l'oxygène est activé en surface, la diffusion dans le bulk s'effectue plus rapidement en présence de rhodium.

Les performances en échange isotopique de l'oxygène de catalyseurs à base de rhodium avaient également été étudiées par Descorme *et al.* [12] sur de multiples supports de type oxyde. Les mesures avaient montré que pour des supports tels que l'alumine ou l'oxyde de zircon, le rhodium était toujours le métal le plus actif pour l'activation de l'oxygène, comparé au platine, au palladium ou encore au ruthénium. Les auteurs ont également suggéré que les sites spécifiques à l'activation de l'oxygène seraient principalement localisés à l'interface métal/support [12]. D'autres études [10], [12], [13] ont également rapporté que cette activité en échange de l'oxygène pouvait être promue par une dispersion importante des particules de rhodium à la surface des supports, ce qui est en accord avec les observations faites par MET et chimisorption d'hydrogène. Ces particules joueraient ainsi un rôle de porte d'entrée pour initier la réaction d'échange à plus basse température, et faciliterait la réaction d'échange entre les atomes de la YSZ8% et ceux de la phase gaz à l'interface métal/support.

Avec des dispersions quasi équivalentes pour Rh/SGRP (82%) et Rh/TOSOH (84%), il est probable que la surface soit la principale raison de la meilleure activation de l'oxygène lorsque le rhodium est déposé sur le support SGRP plutôt que sur le support TOSOH. La vitesse maximale d'échange

plus importante sur Rh/SGRP pourrait s'expliquer par une plus grande quantité de défauts au sein du réseau, conséquence d'une cristallisation incomplète de la YSZ comme vue en MET (IV-2-1).

Les profils de vitesse d'échange des catalyseurs CeZr et Rh/CeZr disponibles en annexe (annexe IV-S3) ont montré que l'ajout de rhodium entraînait une diminution de 20°C de la température de début d'échange. Cette amélioration reste beaucoup moins importante que pour les supports YSZ8%. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que le support CeZr seul est déjà efficace pour la dissociation de la molécule d'oxygène.

Le catalyseur Rh/Al₂O₃ n'a malheureusement pas pu être testé en EITP. Néanmoins, Martin *et al.* [10] avait montré dans des conditions similaires que l'ajout de 0,5% massique de rhodium sur le support γ -Al₂O₃ entraînait également une diminution conséquente de la température d'échange. Ainsi, l'échange de l'oxygène sur Rh/ γ -Al₂O₃ a été initié vers 250°C avec le rhodium contre 600°C sans rhodium. Cette amélioration a été associée à un échange rapide des atomes d'oxygène de surface, favorisé par la grande dispersion du rhodium (87%) à la surface du support alumine.

Finalement, l'ajout de rhodium apparaît bénéfique en échange isotopique de l'oxygène, en particulier pour les supports YSZ8%, avec une diminution conséquente de la température d'échange d'environ 200°C grâce à une meilleure activation de la molécule d'oxygène 18 sur le métal. Cette hypothèse est appuyée par la désorption simultanée de ¹⁶O₂ et de ¹⁸O¹⁶O, détectée dans la phase gaz en présence de rhodium.

IV-3) Étude des catalyseurs 1% palladium supportés sur YSZ8%

Le palladium est reconnu pour être la phase la plus active en oxydation du méthane et apparaît comme un choix tout indiqué pour l'application visée.

L'utilisation du palladium au lieu du rhodium permettrait non seulement de bénéficier de ses meilleures propriétés catalytiques pour l'activation du méthane, tout en ayant des propriétés de mobilité de l'oxygène *via* le support YSZ pour la réaction d'oxydation selon un mécanisme MvK. Dans cette section sont étudiées les propriétés physico-chimiques des catalyseurs 1% Pd/YSZ8% SGRP et 1% Pd/YSZ8% dénommés respectivement Pd/SGRP et Pd/TOSOH. Cette étude inclut la mesure de dispersion du métal, l'évaluation de la réductibilité des matériaux ainsi que l'influence du palladium sur les propriétés d'échange isotopique de l'oxygène.

IV-3-1) Analyses élémentaires, propriétés redox, mesures de dispersion par chimisorption d'hydrogène et microscopie électronique en transmission

Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires effectuées par ICP-OES (Tableau IV-4) ont révélé des teneurs en palladium légèrement supérieures à celles attendues. Il est à noter que la mise en

solution du support YSZ8% pour les analyses ICP est une étape difficile, et augmente sensiblement la déviation standard relative associée à chaque analyse (estimée à 1,1% pour Pd/SGRP et 0,4% pour Pd/TOSOH).

Tableau IV-4: Résultats d'analyses ICP-OES des pourcentages massiques en palladium.

Catalyseurs	Pd (% massique)	
	Théorique	Obtenu
Pd/SGRP	1,00	±1,30
Pd/TOSOH	1,00	±1,10

Réductibilité (H₂-RTP) :

L'étude de la réductibilité du palladium par H₂-RTP a été effectuée pour les catalyseurs Pd/YSZ8% et les profils de réduction sont présentés Figure IV-10. Cette étude a pour but d'établir le protocole de chimisorption d'hydrogène afin de s'assurer que le palladium se trouve bien sous forme métallique. Les échantillons Pd/YSZ (TOSOH et SGRP) ont été préalablement prétraités à 600°C pendant 1 h sous oxygène pur, puis, après retour à la température ambiante, la température est abaissée jusqu'à -50°C sous argon (cf II-2-4-b). La partie du profil supérieure à 200°C n'est pas présentée car aucun pic de réduction n'est observé. Les profils des rampes de température en fonction du temps reportées Figures IV-10-a et Figure IV-10-b (noir) présentent une zone où avec un défaut de contrôle qui correspond à la transition entre le refroidissement par évaporation d'azote liquide et le chauffage électrique du four.

Le profil de réduction du catalyseur Pd/TOSOH (Figure IV-10-a) présente plusieurs pics. La non-réductibilité du support YSZ8% ayant été largement décrite dans la littérature [14], [15], ces pics de réduction sont donc associés exclusivement au palladium. On observe un premier large domaine de consommation entre 0°C et 80°C avec deux maximums à 33°C et 77°C. Un troisième pic négatif intense relatif à une désorption de H₂ est également observé à 87°C.

Ces observations rejoignent celles de la littérature concernant la réduction de PdO ainsi que la formation de PdH₂ puis sa décomposition aux alentours de 70-90°C [17]–[20]. Ainsi, le premier pic de réduction centré sur 30°C peut être associé à la réduction des espèces PdO_x en Pd⁰, très dispersées à la surface du support TOSOH et en faible interaction avec le support (noté α). La consommation d'hydrogène calculée est de 66 μmolH₂/g. Le second pic à 77°C plus intense a été associé à la réduction d'espèce PdO_x plus stable en forte interaction avec le support (β), avec une consommation d'hydrogène calculée légèrement plus faible, à 60 μmolH₂/g. Le catalyseur Pd/TOSOH présente un troisième pic négatif associé à une désorption d'hydrogène. En effet, les particules de palladium étant réduites à basse température (12°C), le dihydrogène peut réagir avec du palladium métallique (vraisemblablement de surface) pour former du PdH₂. Ainsi, on observe un pic négatif relatif à la

décomposition de l'hydrure à 92°C pour Pd/TOSOH, dont l'intégration correspond à une quantité de 17 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$. L'hypothèse de deux espèces PdO_x réduites successivement est cohérente avec le fait que la somme des consommations d'hydrogène des pics à 30°C et 77°C (126 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$) à laquelle on soustrait la quantité d'hydrogène relative au troisième pic (17 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$) correspond bien à une réduction totale de 1,1% de PdO en Pd⁰ (taux de réduction de 105%).

Le profil H₂-RTP de Pd/SGRP (Figure IV-10-b) ne présente en revanche qu'un seul pic de réduction, centré à beaucoup plus basse température (9°C) que pour Pd/TOSOH. Ce pic de réduction est une nouvelle fois associé à la réduction d'espèce PdO_x en faible interaction avec le support (α), et donc plus facilement réductibles. La consommation d'hydrogène calculée pour ce pic est de 104 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$. Un deuxième pic négatif associé à la décomposition de PdH₂ est obtenu à 101°C (contre 87°C pour Pd/TOSOH) avec une consommation de 16 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$. Ainsi, le taux de réduction du palladium calculé pour Pd/SGRP est légèrement inférieur à celui de Pd/TOSOH avec 86% du PdO réduit en Pd⁰.

Nous pouvons donc conclure que l'état initial du palladium après prétraitement sous oxygène à 600°C est globalement PdO pour les deux matériaux.

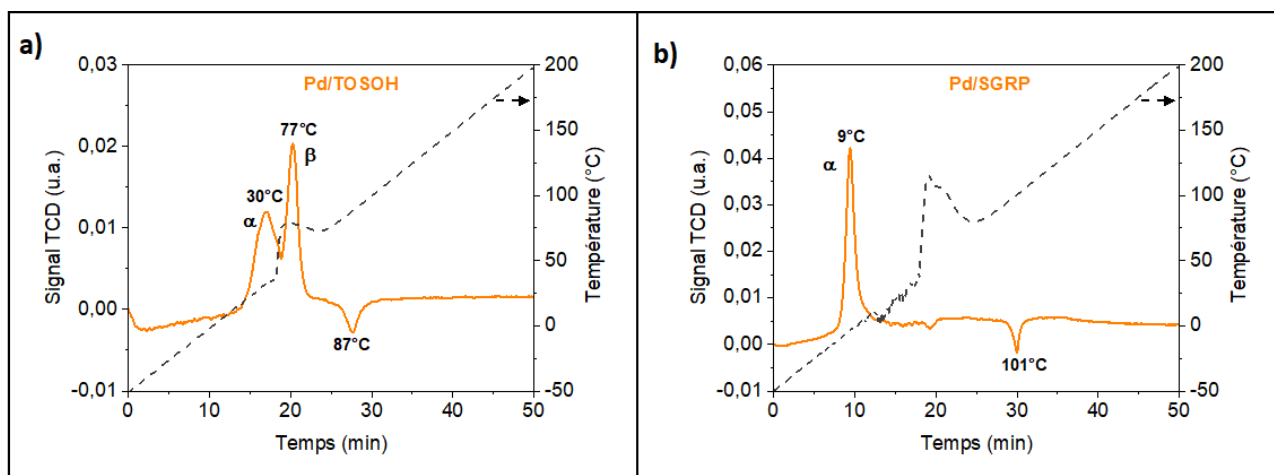


Figure IV-10: Profils de réduction sous H₂ (H₂-RTP) des catalyseurs a) Pd/TOSOH et b) Pd/SGRP.

Dans le but d'éviter la formation d'hydrure de palladium, les pulses d'hydrogène lors des mesures de chimisorption d'hydrogène sur les Pd/TOSOH et Pd/SGRP ont donc été effectués à 105°C en accord avec les études de Setiawan *et al.* [29].

Mesure de l'accessibilité de palladium par chimisorption d'hydrogène

Les rapports molaires H/M_{total} des catalyseurs à base de palladium ont été mesurés par chimisorption d'hydrogène et les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-5 (M étant la quantité totale de métal). Il a été mesuré un rapport H/M de 0,55 pour le catalyseur Pd/SGRP et de 0,64 pour le catalyseur Pd/TOSOH. Toujours d'après le modèle cuboctaèdre de Drault *et al.* [11], les dispersions déduites de ces mesures sont respectivement de 50% pour Pd/SGRP et de 59% pour Pd/TOSOH, ce qui correspond respectivement à des tailles de particule de 2,2 nm et de 1,8 nm.

Tableau IV-5: H/M, dispersions (%) et tailles moyennes de particules issues des mesures de chimisorption d'hydrogène.

Catalyseurs	Chimisorption d'hydrogène		
	H/M	D (%)	d (nm)
Pd/SGRP	0,55	50	2,2
Pd/TOSOH	0,64	59	1,8

Malgré une surface spécifique nettement plus élevée, le catalyseur Pd/SGRP présente une dispersion du palladium moins élevée que Pd/TOSOH. Une raison possible est que le support SGRP n'a été calciné qu'à 600°C avant utilisation, qui est aussi la température de calcination après ajout de palladium. Ainsi il est possible que le matériau ne soit pas totalement stabilisé avant l'imprégnation du palladium, avec un risque d'évolution du support et de recouvrement du palladium lors du traitement de calcination. Cette hypothèse est appuyée par les observations du matériau reportées dans la partie IV-2-1 : le support SGRP présente une morphologie assez différente de TOSOH, avec des cristallites partiellement cristallisées et des rapports atomiques yttrium/zirconium différents de celui de la stœchiométrie attendue pour YSZ8% (cf analyses EDX annexes IV-S2)

Le support TOSOH est quant à lui préparé à très haute température (>1000°C) et n'apparaît logiquement pas modifié par l'étape d'imprégnation du palladium.

Microscopie électronique en transmission (MET) :

Des clichés de microscopie électronique en transmission ont été effectués afin d'examiner le support et les particules de palladium à leur surface (Figure IV-11 et Figure IV-12). Tout d'abord, les clichés MET du catalyseur Pd/TOSOH (Figure IV-11) montrent une très bonne homogénéité du support YSZ TOSOH. Quant aux clichés de Pd/SGRP présentés en Figure IV-12, ils montrent une morphologie du support similaire à celle observée avec Rh/SGRP (Figure IV-6), avec une porosité et une hétérogénéité nettement visible.

Il est très difficile d'établir un histogramme précis de la distribution de la taille des particules à cause du peu de clichés disponibles due à la grande taille des particules observées. Un comptage des particules de palladium visibles a néanmoins été effectué afin de dégager une tendance concernant leurs tailles pour chacun des deux catalyseurs (comptage manuel d'une quarantaine de particules par échantillon, à partir d'environ 30 clichés MET).

Le catalyseur Pd/TOSOH présente des particules de palladium localisées en périphéries des cristallites du support, permettant d'effectuer des analyses EDX précises des particules. Ainsi, les particules observées sont sous forme oxyde PdO. Elles apparaissent généralement très regroupées, avec des tailles variant de 5 nm à 10 nm. Cependant, on observe occasionnellement des particules isolées de diamètre plus important, situées entre 10 nm et 20 nm. Le diamètre moyen des particules de PdO (considérées sphériques) a été estimé à 11 nm.

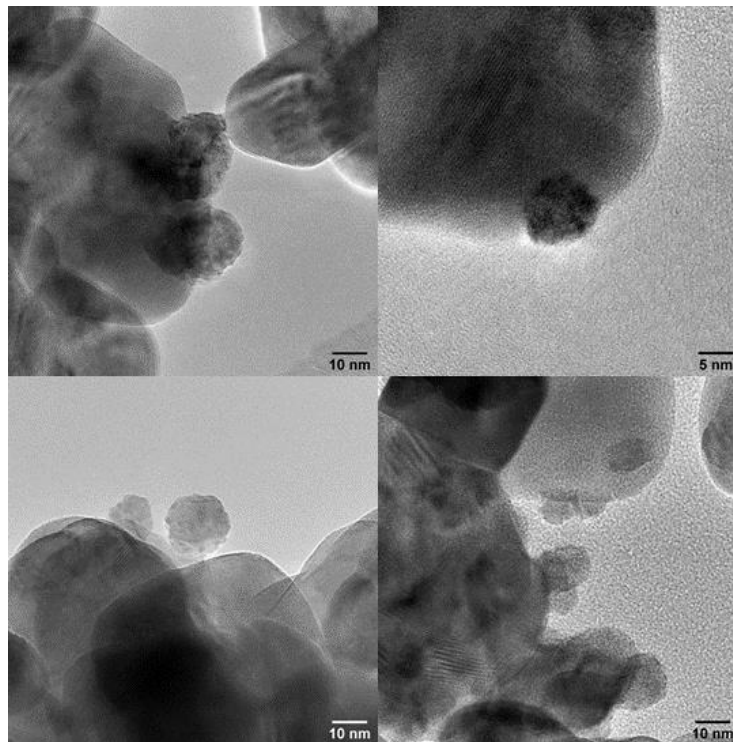


Figure IV-11: Clichés MET à différentes échelles du catalyseur Pd/TOSOH.

Pour le catalyseur Pd/SGRP, les particules de palladium sont également sous forme PdO et semblent agglomérées à la périphérie ainsi qu'au cœur du support. Les particules de PdO visibles apparaissent nettement plus grosses que sur le catalyseur Pd/TOSOH, avec une taille estimée entre 10 nm et 20 nm et un diamètre moyen d'environ 18 nm.

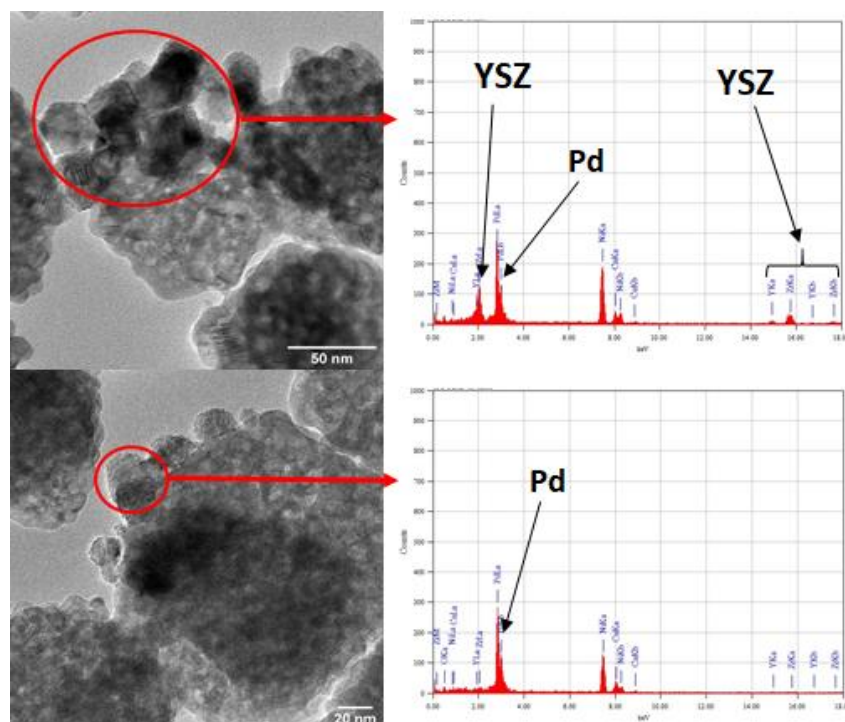


Figure IV-12: Clichés MET à différentes échelles du catalyseur Pd/SGRP et analyses EDX de la section identifiée par le cercle rouge.

À la différence de la chimisorption d'hydrogène, les particules observées par MET ne sont pas sous forme métallique, mais sous forme oxyde. Or, à nombre d'atomes de palladium identique, les particules de PdO sont plus grosses que celles de Pd métallique du fait du cumul des deux rayons ioniques de Pd²⁺ et O²⁻ ($R(\text{Pd}^{2+} \text{ coordiné } 6) = 0,86 \text{ \AA}$; $R(\text{O}^{2-} \text{ coordiné } 6) = 1,40 \text{ \AA}$) [20]). Afin de comparer les résultats des deux méthodes de caractérisations, il s'agit donc de recalculer la taille des particules à iso-quantité de palladium, à partir du diamètre des particules de PdO déterminé par MET. Pour cela, il faut prendre en compte le volume de maille de PdO ($Z=2$, $V_{\text{PdO}} = 0,0489 \text{ nm}^3$; ICSD 24692) et celui du palladium métallique ($Z=4$, $V_{\text{Pd}} = 0,0589 \text{ nm}^3$; ICSD 52251). Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6: Calcul des diamètres moyens de particules de palladium à partir des données de chimisorption d'hydrogène et des clichés MET.

Échantillon	H ₂ -chimisorption (nm)	MET (nm)	
	Pd ⁰ mesuré	PdO mesuré	Pd ⁰ calculé
Pd/SGRP	2,2	18,1	9,6
Pd/TOSOH	1,8	11,4	6,0

On observe que les tailles moyennes de particules de Pd⁰ calculées à partir des observations par MET sont largement surestimées par rapport à celles déduites des mesures de chimisorptions d'hydrogène. Si les modèles sphériques (MET) et cuboctaèdre (chimisorption) sont un peu différent, il faut surtout garder à l'esprit que la microscopie électronique en transmission reste une méthode de caractérisation ne prenant en compte qu'une infime partie du matériau, et ne permet pas d'observer de très petites particules. Les différences peuvent donc être attribuées en grande partie par la présence de ces petites particules non visibles par MET.

Les résultats ne peuvent donc représenter qu'une tendance globale des tailles moyennes des particules, avec des diamètres moyens plus petits sur Pd/TOSOH que sur Pd/SGRP rejoignant les résultats de chimisorption d'hydrogène.

Des analyses complémentaires par METB (microscopie électronique en transmission à balayage) permettraient peut-être d'affiner les résultats, notamment avec l'observation des petites particules de PdO grâce à un contraste plus important entre le support et les particules comparé aux mesures par MET.

Comme pour les catalyseurs à base de rhodium, l'impact du palladium sur les performances en échange isotopique de l'oxygène a ensuite été étudié.

IV-3-2) Influence du palladium sur la mobilité de l'oxygène

L'impact du palladium sur les performances en échange isotopique de l'oxygène a été étudié pour les deux supports YSZ8% SGRP et TOSOH.

Les profils de distribution des espèces isotopiques des catalyseurs avec et sans palladium sont présentés Figure IV-13-a et Figure IV-13-b.

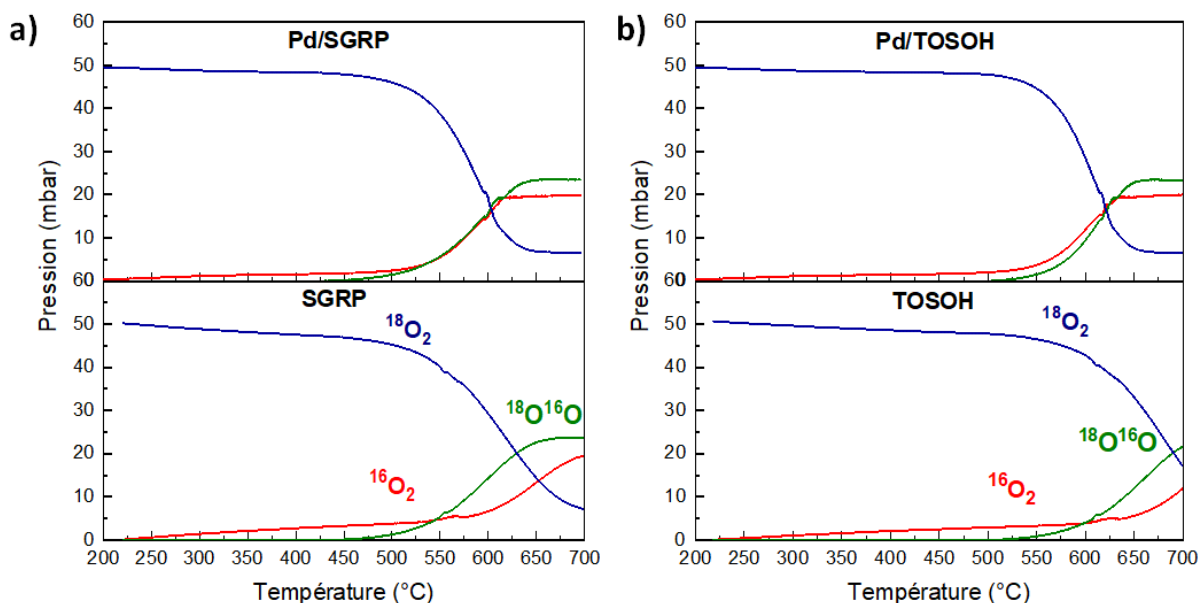


Figure IV-13: Impact du palladium sur la température d'échange et la distribution des espèces isotopiques $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}_2$ pour les supports a) YSZ8% SGRP et b) YSZ8% TOSOH.

Les températures de début d'échange des catalyseurs à base de palladium, visualisées par la diminution de la pression relative en oxygène $^{18}\text{O}_2$ dans de la phase gaz, apparaissent très proches de celles des supports seuls correspondants. En effet, le début d'échange intervient à 500°C pour Pd/SGRP et SGRP (Figure IV-13-a), et à 533°C pour Pd/TOSOH et TOSOH (Figure IV-13-b). Ces résultats indiquent que l'activation de l'oxygène n'est pas favorisée à basse température avec le palladium contrairement à ce qui a été vu précédemment avec le rhodium (Figure IV-7-a et Figure IV-7-b, cf IV-2-2).

La distribution des isotopes de l'oxygène est en revanche impactée par l'ajout du palladium. Les pressions partielles en $^{16}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ sont détectées simultanément en présence de palladium contrairement aux supports seuls (Figure IV-13-a -Figure IV-13-b). Par rapport aux supports seuls, l'apparition de $^{16}\text{O}_2$ à plus basse température n'est pas directement due qu'à une meilleure activation de $^{18}\text{O}_2$ puisque le palladium PdO est très peu actif pour la dissociation de l'oxygène (contrairement au rhodium). Ojala *et al.* [20] ont étudié les performances de catalyseurs Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en échange isotopique de l'oxygène et ont montré des vitesses d'échange nettement plus élevées sur des catalyseurs réduits (Pd métallique) que sur des catalyseurs oxydés (PdO). L'amélioration des propriétés d'échange de l'oxygène des supports YSZ8% (Figure IV-13-a et Figure IV-13-b) suggère

donc que le palladium pourrait se trouver dans un état partiellement réduit. Ceci rejoint les résultats des analyses H₂-RTP où il a été montré qu'après la redescende sous argon (à partir d'une température de 600°C), le palladium se trouvait probablement partiellement réduit. En toute logique, l'étape de purge sous vide poussée à 150°C (effectuée après le prétraitement oxydant) et les faibles pressions mises en jeu en échange isotopique auraient pu aussi entraîner une réduction partielle de PdO en palladium métallique. Ainsi, les vitesses maximales d'échange sont alors améliorées sur Pd/SGRP par rapport au support SGRP seul.

Cette hypothèse a été schématisée avec une proposition de mécanisme suivant deux voies principales (Figure IV-14):

Voie 1

Premièrement, l'adsorption et l'activation/dissociation de la molécule de ¹⁸O_{2(g)} s'effectuent sur le support au niveau des lacunes anioniques de YSZ, active pour la dissociation de l'oxygène (lacune visualisée par le demi-cercle blanc). Après quoi, l'hétéroéchange simple (Eq.II-6 et II-7) est initié entre l'atome de ¹⁸O_(ads) et l'atome de ¹⁶O_(s) pour former l'espèce ¹⁶O¹⁸O_(ads) qui est ensuite désorbée dans la phase gaz (¹⁶O¹⁸O_(g)).

Voie 2 :

La première étape est l'adsorption puis l'activation/dissociation de la molécule de ¹⁸O_{2(g)} simultanément sur le support et sur le palladium partiellement réduit. La première réaction d'hétéroéchange simple a lieu entre les atomes de ¹⁸O_(ads) et de ¹⁶O_(s) pour former l'espèce ¹⁶O¹⁸O_(ads), comme pour la voie 1. Les atomes de ¹⁸O_(ads) adsorbés à la surface des atomes de palladium métallique s'échangent ensuite avec l'espèce ¹⁶O¹⁸O_(ads) selon un deuxième hétéroéchange simple pour former la molécule de ¹⁶O_{2(g)}, qui est ensuite désorbée dans la phase gaz.

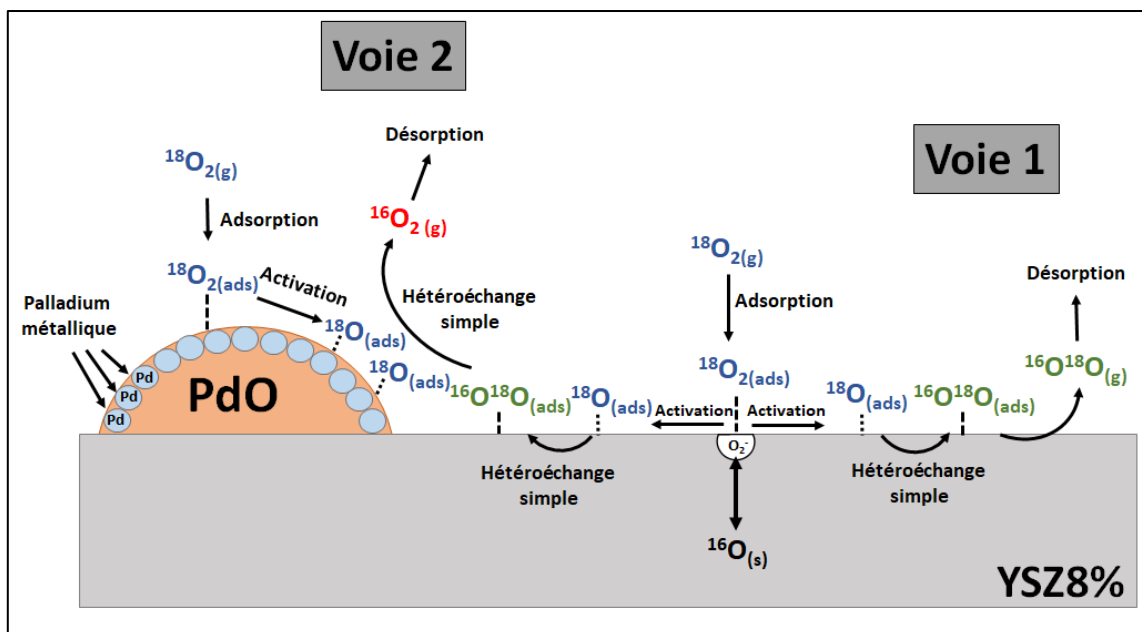


Figure IV-14: Proposition de schéma du mécanisme d'échange isotopique sur Pd/YSZ8%.

Afin d'étudier l'effet du palladium sur les vitesses d'échanges, la Figure IV-15 présente les profils de vitesses d'échange en fonction de la température, déterminées à partir des données de pression partielle d'oxygène 18 . Les températures de début d'échange et d'équilibre solide/gaz correspondent respectivement au début et à la fin de la courbe.

On constate qu'il faut environ 177°C pour atteindre l'équilibre avec les catalyseurs au palladium (184°C pour Pd/SGRP et 170°C pour Pd/TOSOH) contre environ 220°C pour les supports YSZ8% (220°C pour SGRP et 217°C pour TOSOH). L'équilibre solide/gaz n'étant pas atteint par les supports SGRP et TOSOH à 700°C (Figure IV-13-b), il a été effectué une projection théorique de la température d'équilibre.

Comme discuté précédemment (IV-2-2), les deux supports YSZ présentent des profils très proches (Figure IV-15), indiquant des mécanismes d'échanges similaires.

Les deux catalyseurs à base de palladium présentent également des profils très similaires, avec des vitesses maximales d'échanges presque deux fois supérieures à celles mesurées sur les supports YSZ seuls (Tableau IV-7). De plus, si la température de début d'échange n'est pas impactée, la température associée aux vitesses maximales est significativement plus faible en présence de palladium pour les deux supports YSZ.

On constate en outre que la température associée à la vitesse maximale d'échange du catalyseur Pd/SGRP (585°C) est plus faible que celle de Pd/TOSOH (605°C). Les deux catalyseurs possèdent des dispersions similaires (50% pour Pd/SGRP et 58% pour Pd/TOSOH) mais Pd/SGRP possède une surface spécifique nettement plus grande avec $65\text{ m}^2/\text{g}$ contre $15\text{ m}^2/\text{g}$ pour Pd/TOSOH. Ainsi, sur le catalyseur possédant le moins de surface, la proximité des particules de palladium pourrait engendrer des interactions non favorables pour l'échange de l'oxygène, ce qui expliquerait la température d'échange maximal légèrement plus importante sur Pd/TOSOH que sur Pd/SGRP.

On observe une vitesse maximale d'échange avec Pd/TOSOH ($2,02 \cdot 10^{18}$ atO.g⁻¹.s⁻¹) plus importante que pour le catalyseur Pd/SGRP ($1,78 \cdot 10^{18}$ atO.g⁻¹.s⁻¹) (Tableau IV-7). L'échange sur Pd/TOSOH initié à plus haute température que Pd/SGRP expliquerait cette plus grande vitesse puisque passé l'énergie d'activation de l'oxygène, plus d'atomes d'oxygène sont disponibles pour l'échange (à une température donnée).

Pour toutes les mesures, la vitesse maximale d'échange redescend car tous les atomes échangeables par rapport à la phase gaz ont été échangés.

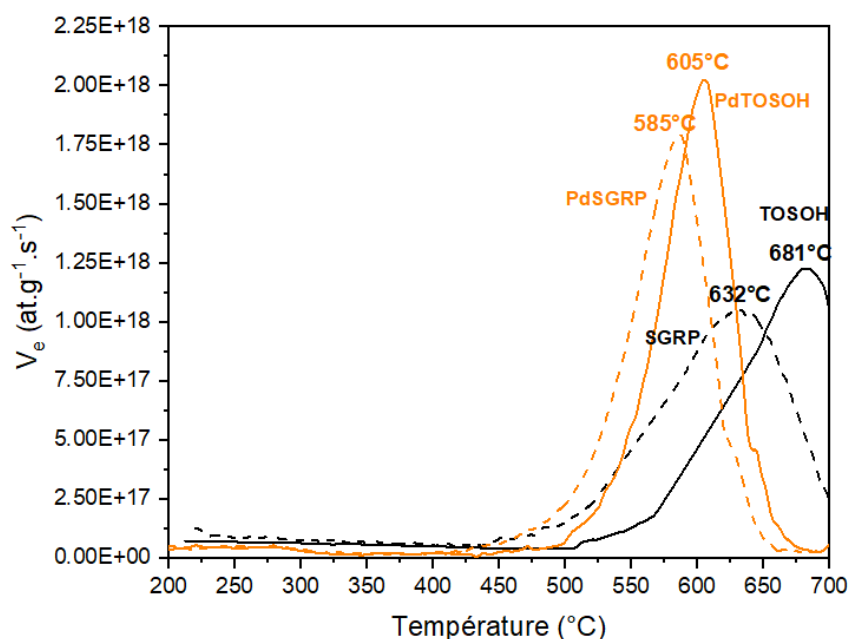


Figure IV-15: Vitesse d'échange en fonction de la température, issue des mesures en EITP sur TOSOH, SGRP, Pd/TOSOH et Pd/SGRP.

Tableau IV-7: Vitesses maximales d'échange et températures correspondantes des catalyseurs TOSOH, SGRP, Pd/TOSOH et Pd/SGRP.

Échantillons	V_{eMax} ($\cdot 10^{18}$ atO.g ⁻¹ .s ⁻¹)	T_{max} (°C)
TOSOH	1,22	681
SGRP	1,04	632
Pd/TOSOH	2,02	605
Pd/SGRP	1,78	585

La présence de palladium à la surface des supports pourrait ainsi faciliter l'étape d'adsorption/désorption sur les supports YSZ (schéma Figure IV-14), jouant un rôle de « porte d'entrée » supplémentaire, entraînant une amélioration des vitesses maximales d'échange par rapport supports sans palladium.

Influence du palladium sur les propriétés d'échange des supports CeZr et γ -Al₂O₃

Les profils de vitesse d'échange des catalyseurs CeZr et Pd/CeZr sont disponibles en annexe (Figure IV-S3) ; Il apparaît que l'ajout du palladium entraîne une augmentation de 85°C de la température de début d'échange, contrairement à ce qui a été vu avec le rhodium. Cette perte d'activité en échange isotopique peut s'expliquer par une réorganisation du matériau puisque la surface spécifique du matériau passe de 102 m²/g à 77 m²/g après imprégnation du palladium.

Les profils de vitesse d'échange des catalyseurs γ -Al₂O₃ et Pd/ γ -Al₂O₃ (Figure IV-S4) montrent que l'ajout de palladium sur le support γ -Al₂O₃ entraîne un décalage de la courbe d'environ 100°C vers les plus basses températures. Seule la température de début d'échange est impactée, ce qui indique que l'activation de l'oxygène est améliorée lorsque le palladium est sur le support γ -Al₂O₃. L'alumine ne possédant pas/peu de lacunes, les atomes d'oxygène échangés proviennent principalement de la surface. L'ajout de palladium favorise donc très probablement l'échange des atomes d'oxygène de surface.

IV-3-3) Bilan général des propriétés d'échange isotopique des catalyseurs rhodium et palladium

L'ajout de palladium à la surface des YSZ a montré un effet différent sur les propriétés d'échange isotopique comparé au rhodium. En effet, il a été observé pour les catalyseurs Pd/YSZ (TOSOH et SGRP) une légère diminution des températures d'échange, mais surtout une vitesse maximale d'échange plus importante qu'avec les supports seuls. La distribution des espèces isotopique issue des mesures EITP montre que le palladium favorise la production de ¹⁶O₂ à plus basse température, indiquant un mécanisme différent des supports seuls. Le schéma du mécanisme proposé suggère que les particules de palladium partiellement réduites permettent une meilleure activation de l'oxygène, et conduiraient à un échange plus rapide des atomes d'oxygène 16 du matériau YSZ avec les atomes d'oxygène 18 à la surface du support.

Par rapport au palladium, l'ajout de rhodium sur les supports YSZ améliore drastiquement l'activation de l'oxygène, diminuant la température de début d'échange de 200°C à 300°C par rapport aux supports seuls. L'activation rapide de ¹⁸O₂ à la surface du rhodium et la diffusion des atomes à l'interface rhodium/YSZ expliquerait cette meilleure activité en échange isotopique.

IV-4) Comparaison des propriétés catalytiques des catalyseurs 1%Rh/YSZ8% et 1%Pd/YSZ8%

Cette partie compare les propriétés catalytiques en oxydation totale du méthane des catalyseurs à base de rhodium et de palladium. Le but de cette étude est de déterminer le catalyseur

le plus intéressant en termes d'activité et de stabilité, pour constituer la seconde partie du double-lit catalytique.

Les tests ont été effectués en excès d'oxygène avec le dispositif expérimental de l'IC2MP détaillé dans la partie II-3-2. Dans cette partie de l'étude, un mélange réactionnel simplifié contenant 1500 ppm de CH₄ et 10% de O₂ complété par de l'azote pour un débit total de 20L/h a été utilisé. Le catalyseur (100 mg) est mélangé avec 100 mg de SiC. Les tests consistent en une montée en température jusqu'à 600°C (3°C/min), un palier de 30 min à 600°C, et de la redescente en température.

À noter que pour tous les tests présentés dans cette partie, aucune trace de CO n'a été détectée, attestant de l'oxydation totale du méthane.

IV-4-1) Activités des catalyseurs à base de rhodium

La Figure IV-16-a présente les taux de conversion du méthane en fonction de la température et la Figure IV-16-b reporte les conversions mesurées à 400°C pour les deux catalyseurs Rh/SGRP et Rh/TOSOH.

Lors de la montée de température, un début de conversion est observé à 225°C pour les deux catalyseurs Rh/SGRP et Rh/TOSOH (visualisée par les traits pleins). Les activités catalytiques restent équivalentes jusqu'à 350°C où la conversion atteint 27%.

À partir de 350°C, les deux profils divergent. Le catalyseur Rh/TOSOH atteint un taux de conversion de 96% à 600°C, contre 80% pour le catalyseur Rh/SGRP. Le palier de 30 min effectué à 600°C ne semble pas perturber la conversion du méthane pour le catalyseur Rh/TOSOH, stabilisée à 96% contrairement au catalyseur Rh/SGRP qui voit sa conversion chuter à 68%.

Pour le catalyseur Rh/TOSOH, la redescente en température (visualisée par la courbe en pointillée) apparaît parfaitement superposable à la montée, indiquant que le catalyseur est stable durant le test. En revanche, la désactivation observée au palier de 600°C pour le catalyseur Rh/SGRP est également visible lors de la redescente, avec une conversion passant de 55% à 22% à 400°C (Figure IV-16-b), et rejoignant 0% à 275°C contre 225°C au début de la réaction. Ainsi, Rh/TOSOH est plus actif que Rh/SGRP, en particulier lors de la redescente en température.

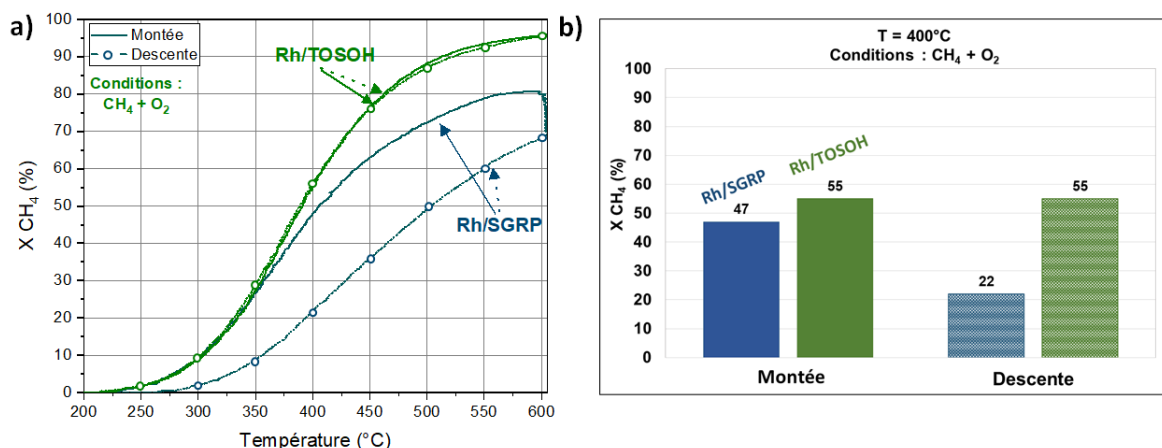


Figure IV-16: a) Courbes d'oxydation du CH₄ en montée et en descente de température et b) conversion à 400°C des catalyseurs Rh/TOSOH et Rh/SGRP.

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, rampe 3°C/min (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de Rh/YSZ + 100 mg de SiC.

La perte d'activité à 600°C de Rh/SGRP pourrait s'expliquer par une stabilisation incomplète du support YSZ8% SGRP calciné à 600°C. Les clichés MET du catalyseur Rh/SGRP (cf IV-2-1) avait montré une disparité dans les rapports yttrium/zirconium, indiquant que le matériau n'était pas totalement homogène. Il a été confirmé après analyse de l'échantillon post-test catalytique en chimisorption d'hydrogène, une diminution de l'accessibilité du rhodium sur Rh/SGRP, passant de 82% avant test à 77% après test. La surface spécifique est également fortement impactée puisqu'elle tombe à 10 m²/g après test contre 63 m²/g avant test. Ceci rejoint les observations en MET qui avaient également montré une hétérogénéité du support, indiquant qu'une partie du support n'était pas cristallisé. La réaction d'oxydation à 600°C pourrait donc avoir engendré des interactions entre les atomes du support et le rhodium en particulier à l'interface métal/support, rendant indisponible des sites de rhodium au fur et à mesure du test catalytique.

Les performances catalytiques ne semblent pas être directement liées aux propriétés d'échange de l'oxygène observées précédemment sur les catalyseurs Rh/YSZ. En effet, même si le catalyseur Rh/SGRP présentait une activation de l'oxygène à basse température il en ressort une activité catalytique inférieure à celle enregistrée pour le catalyseur Rh/TOSOH. Ceci renforce l'idée que la réaction d'oxydation du méthane est limitée principalement par l'activation du méthane plutôt que par l'activation de l'oxygène.

IV-4-2) Activités des catalyseurs à base de palladium

Les courbes de conversion du méthane en fonction de la température ainsi que les conversions à 400°C pour Pd/SGRP et Pd/TOSOH sont présentées Figure IV-17-a et Figure IV-17-b.

Une activité catalytique est observée à partir de 275°C pour Pd/SGRP et 300°C pour Pd/TOSOH. Les profils suivent des évolutions assez différentes lors de la montée en température. Le catalyseur Pd/SGRP apparaît plus actif sur presque toute la gamme de température, avec par exemple une

conversion de 60% à 400°C, contre 29% pour Pd/TOSOH lors de la montée en température. Le catalyseur Pd/TOSOH devient plus actif que Pd/SGRP uniquement à partir de 533°C, atteignant les 93% de conversion à 600°C (90% pour Pd/SGRP).

Les deux catalyseurs à base de palladium ont montré une très bonne stabilité sous mélange réactionnel lors du palier de 30 min à 600°C, là où le catalyseur Rh/SGRP a présenté une désactivation significative.

Les deux catalyseurs apparaissent beaucoup plus actifs lors de la redescente en température. Par exemple à 400°C (Figure IV-17-b), on constate une conversion quasi équivalente de 65%-68% pour les deux catalyseurs lors de la redescente en température, contre 60% pour Pd/SGRP et 29% Pd/TOSOH lors de la montée en température. Les conversions retournent à 0% aux alentours de 225°C pour les deux catalyseurs.

Cette conversion accrue du méthane après le palier de 30 min peut être attribuée à un changement d'état de la phase active du catalyseur sous le mélange réactionnel. Cette génération de la phase active est discutée dans le paragraphe suivant.

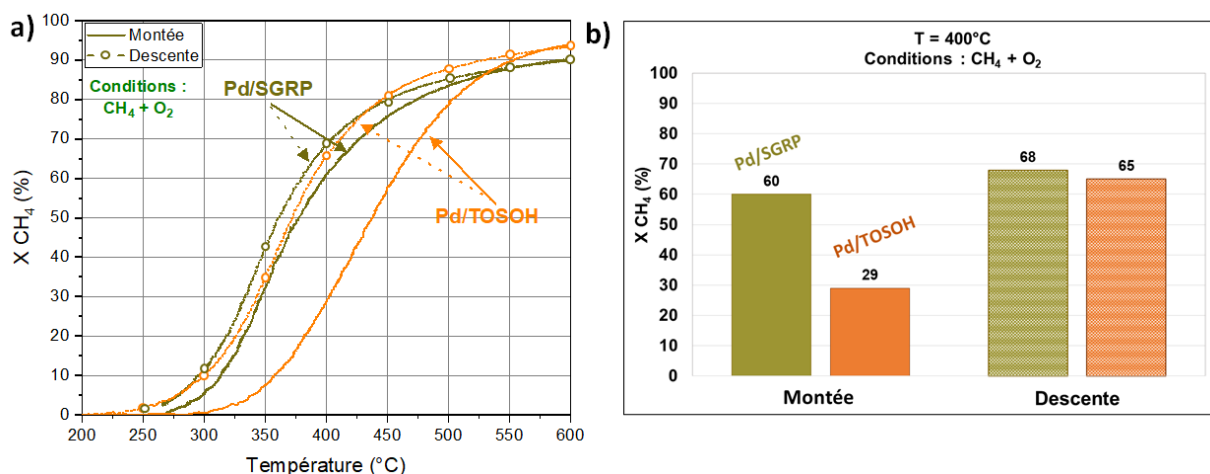


Figure IV-17: a) Courbes d'oxydation du CH₄ en montée et en descente de température et b) conversion à 400°C des catalyseurs Pd/TOSOH et Pd/SGRP.

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, rampe 3°C/min (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de Pd/YSZ + 100 mg de SiC.

Génération de la phase active du palladium

Les meilleures conversions observées lors de la redescente en température peuvent être associées à la génération d'une phase la plus active du palladium. Les deux catalyseurs Pd/YSZ8% présentent cette hystérèse de conversion, mais seul le profil du catalyseur Pd/TOSOH est discuté pour l'exemple dans cette section.

La Figure IV-18-a reprend le profil de conversion du catalyseur Pd/TOSOH en fonction de la température sous mélange réactionnel CH₄+O₂. Les numéros de un à cinq sur les courbes vertes représentent chaque étape menant à la génération de la phase active de palladium. Chaque numéro est associé à un schéma (Figure IV-18-b) qui représente la forme générale de la particule de palladium, avec en orange l'oxyde de palladium (PdO), et en gris le palladium métallique (Pd⁰).

Les schémas proposés sont déduits des observations des résultats expérimentaux et des données disponibles dans la littérature.

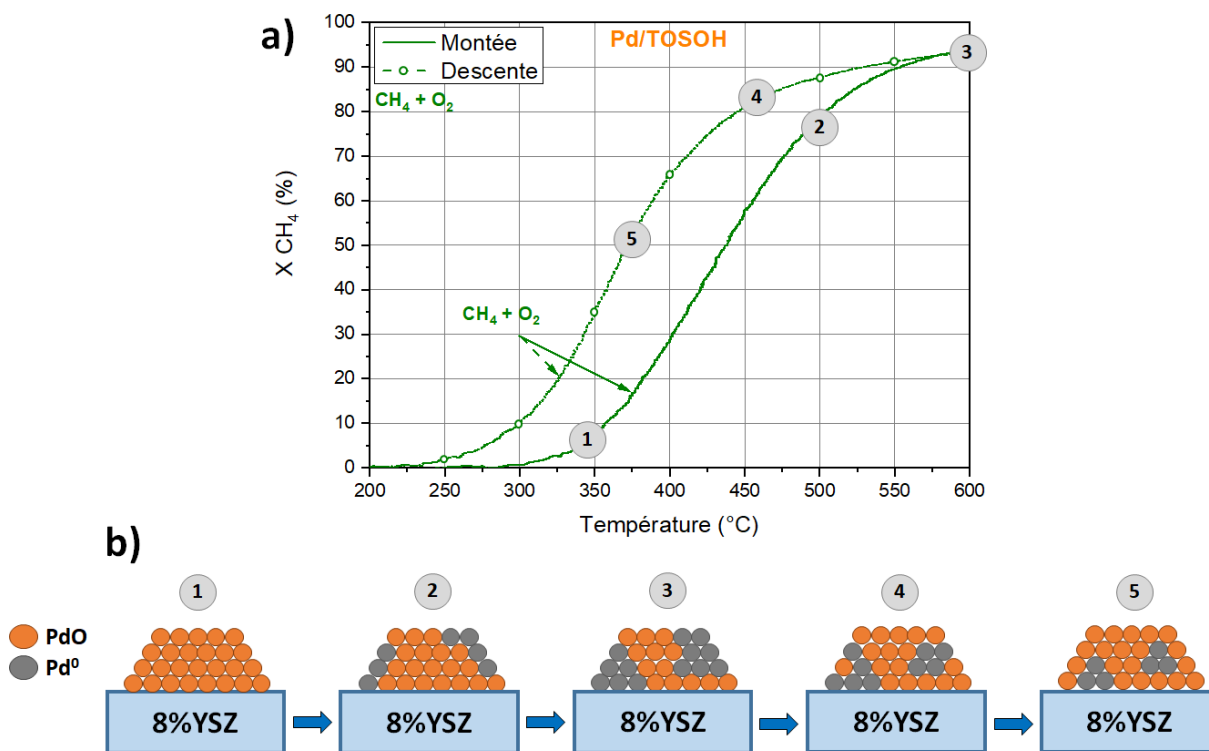


Figure IV-18: a) Courbes d'oxydation du CH_4 en montée et en descente de température du Pd/TOSOH.

Conditions: CH_4 : 1 500 ppm, O_2 : 10%, rampe $3^\circ\text{C}/\text{min}$ (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de Pd/TOSOH + 100 mg de SiC.

b) Proposition de schéma de la formation d'une phase active Pd^0/PdO sur Pd/TOSOH.

Étape 1 : Phase active PdO

Les tests d'oxydation totale du méthane ont été effectués sans prétraitement réducteur ou oxydant. Il est donc admis qu'à température ambiante, le palladium du catalyseur Pd/TOSOH est principalement sous forme oxyde, les clichés MET discutés dans le chapitre IV (IV-3-1). Il est globalement accepté parmi que l'espèce PdO est active en combustion du méthane [21]–[23], d'où l'activité observée du catalyseur Pd/TOSOH.

Étape 2 : Réduction partielle du PdO

Mahara *et al.* [24] ont démontré par analyse DXAFS in situ que la présence de CH_4 entraînait la réduction partielle du PdO de surface facilement réductible à la surface de la particule (cf I-3-2-b). De fait, la particule de palladium n'est plus sous forme PdO pur, mais est composée de quelques couches de palladium métallique en surface. Ainsi, à des températures supérieures à 500°C , l'oxyde de palladium se réduirait partiellement en palladium métallique dû à la présence du méthane, comme illustré sur la Figure IV-18-b étape 2.

Étape 3 : Nucléation du Pd^0 au sein du PdO

À 600°C et sous CH₄, la décomposition/réduction de PdO est accentuée, générant alors plus de Pd⁰ [25]. Su *et al.*[26] ont montré que la réduction du PdO sous CH₄ entraîne une nucléation de Pd⁰ au sein de la particule de PdO, contrairement à la réduction sous H₂ qui génère une couche de Pd⁰ à la surface de PdO. Cette nucléation autocatalytique est alors stabilisée par le support YSZ donneur d'oxygène, empêchant ainsi la désactivation du catalyseur lors du palier de 30 min. Le mélange Pd⁰/PdO ainsi généré est alors plus actif que le PdO.

Étape 4 : Oxydation partielle de surface de Pd⁰/PdO

Dès lors que la température diminue après le palier de 30 min à 600°C, le Pd⁰ généré en étape 3 est ré-oxydé partiellement pour former une couche de PdO, notamment à cause de l'excès d'oxygène dans le mélange réactionnel (10% en O₂). Choudhary *et al.*[23] ont démontré qu'un catalyseur Pd⁰/Al₂O₃ partiellement oxydé est plus actif en combustion du méthane qu'un catalyseur PdO/Al₂O₃ partiellement réduit. La combinaison de Pd⁰ et de PdO sur le support YSZ apparaît donc comme la phase la plus active pour la combustion du méthane, rejoignant les meilleures conversions observées lors de la redescente en température (Figure IV-18-a).

Étape 5 : Phase active Pd⁰/PdO

Lors de la phase de redescente en température, la réoxydation de surface de la particule de palladium encapsule les particules métalliques à l'intérieur de l'oxyde de palladium, préservant la phase active à la fin du test catalytique.

Le mélange réactionnel semble donc être déterminant dans la formation de la phase active Pd⁰/PdO. La réduction partielle de PdO provoquée par le méthane et sa décomposition à haute température favorise la nucléation du palladium métallique au sein de l'oxyde de palladium. De fait, la redescente en température apparaît nettement plus intéressante en conversion du méthane.

IV-4-3) Calculs des énergies d'activation des catalyseurs

Les énergies d'activation apparente de chacun des catalyseurs ont été calculées à faible taux de conversion (entre 0 et 20% soit généralement entre 300°C et 375°C) lors de la montée et de la descente en température, à partir de la loi d'Arrhenius (Eq.IV-1 et IV-2) :

$$k = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Eq.IV-1}$$

Soit

$$\ln(k) = \left(\frac{-E_a}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(A) \quad \text{Eq.IV-2}$$

Avec k la constante de vitesse de réaction, T la température (K), R la constante universelle des gaz parfaits, E_a l'énergie d'activation (kJ/mol) et A le facteur pré-exponentiel ($\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{s}$). Les énergies d'activation ont été déterminées à partir des régressions linéaires $\ln(k) = f(1/T)$ et sont présentées Figure IV-19-a et Figure IV-19-b. À noter que pour toutes les régressions linéaires effectuées, le coefficient de détermination (R^2) est toujours supérieur à 0,978.

Les énergies d'activation (Figure IV-19-a) des catalyseurs à base de rhodium sont plus faibles (82 kJ/mol pour Rh/SGRP et Rh/TOSOH) que les catalyseurs à base de palladium (119 kJ/mol pour Pd/TOSOH et 127 kJ/mol pour Pd/SGRP), indiquant que l'activation de la liaison C-H du méthane est facilitée avec le rhodium lors de la montée en température.

Le classement des énergies d'activation lors de la montée de température est donc le suivant :

$$E_{a \text{ Rh/TOSOH}} = E_{a \text{ Rh/SGRP}} < E_{a \text{ Pd/TOSOH}} < E_{a \text{ Pd/SGRP}}$$

Malgré des énergies d'activations apparentes plus faibles pour les catalyseurs à base de palladium, les facteurs pré-exponentiels d'Arrhenius (A), qui sont en lien avec le nombre de sites, sont nettement supérieurs aux catalyseurs au rhodium. Ceci indique que même si les catalyseurs à base de palladium nécessitent plus d'énergie pour initier la réaction d'oxydation, la quantité plus importante de sites actifs permet d'obtenir des activités nettement plus intéressantes que pour les catalyseurs à base de rhodium.

On observe quelques différences lors de la redescente en température (Figure IV-19-b). En effet, les catalyseurs à base de rhodium présentent une énergie d'activation proche de celle calculée lors de la montée (~80 kJ/mol) alors que les catalyseurs à base de palladium voient leur énergie d'activation nettement diminuée, atteignant 85 kJ/mol pour Pd/TOSOH et 104 kJ/mol pour Pd/SGRP. Ceci s'explique principalement par la génération d'une phase Pd/PdO à 600°C, discutée dans la partie précédente, permettant une activation du méthane plus importante lors de la redescente. Ainsi l'ordre des énergies d'activations lors de la redescente en température change et devient :

$$E_{a \text{ Rh/TOSOH}} < E_{a \text{ Rh/SGRP}} < E_{a \text{ Pd/TOSOH}} < E_{a \text{ Pd/SGRP}}$$

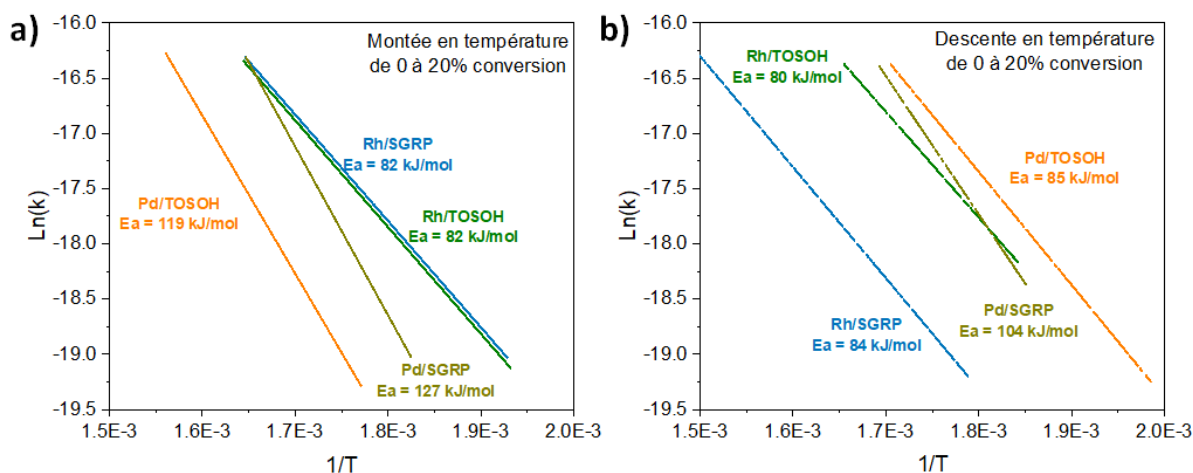


Figure IV-19: Tracer de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour le calcul des énergies d'activation à faible taux de conversion (0-20%) a) durant la montée en température et b) durant la descente, pour les catalyseurs Rh/TOSOH, Rh/SGRP, Pd/TOSOH et Pd/SGRP.

IV-4-4) Propriétés catalytiques des catalyseurs de référence Pd/ γ -Al₂O₃ et Pd/CeZr

Compte tenu des résultats observés sur les catalyseurs à base de palladium en oxydation catalytique, il a été décidé d'effectuer des tests catalytiques sur les deux catalyseurs de références Pd/ γ -Al₂O₃ et Pd/CeZr dans le but de comparer leurs propriétés catalytiques.

Les taux de conversions en fonction de la température des catalyseurs de référence et du catalyseur Pd/TOSOH sont présentés Figure IV-20.

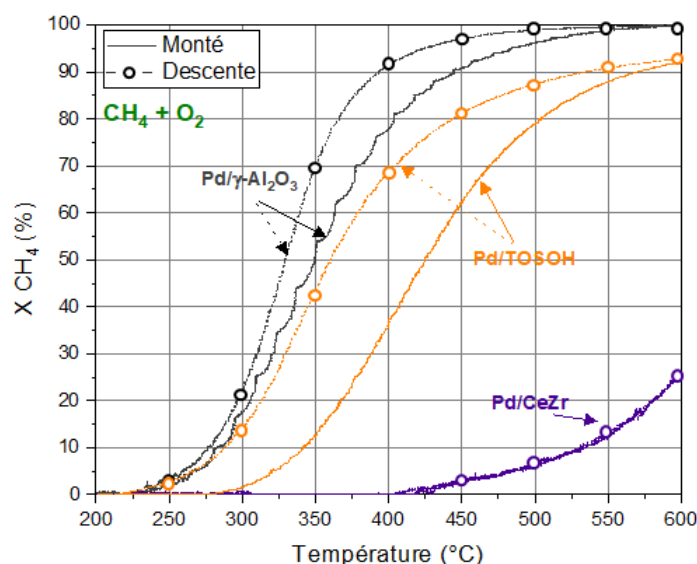


Figure IV-20: Courbes d'oxydation du CH₄ en montée et en descente de température des catalyseurs Pd/TOSOH, Pd/ γ -Al₂O₃ et Pd/CeZr.

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, rampe 3°C/min (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de Pd/YSZ + 100 mg de SiC.

La conversion catalytique du méthane pour Pd/ γ -Al₂O₃ est initiée à 225°C. Le profil de conversion apparaît nettement supérieur à celui de Pd/TOSOH sur toute la gamme de température. La conversion enregistrée à 600°C est de 100% (contre 93% avec le catalyseur Pd/TOSOH). On constate comme avec Pd/TOSOH, aucune variation de conversion n'est observée avec Pd/ γ -Al₂O₃ lors du palier de 30 min à 600°C. Mais surtout, le taux de conversion lors de la redescente en température est de nouveau supérieur à celui de la montée, indiquant que la génération de la phase active Pd⁰/PdO est effectuée à 600°C sous mélange réactionnel.

À dispersion quasi équivalente (50% sur Pd/ γ -Al₂O₃ et 58% sur Pd/TOSOH), la proximité des particules de palladium à la surface du support TOSOH de 15 m²/g pourrait accentuer des interactions entre les sites actifs (visualisées par la partie rose), et ainsi limiter les étapes d'adsorptions/dissociations du méthane (Figure IV-21). À l'inverse, avec une surface de 180 m²/g, le support γ -Al₂O₃ voit ses particules de palladium plus isolées à la surface du support, limitant ces interactions entre les particules, et permettant de meilleures performances catalytiques.

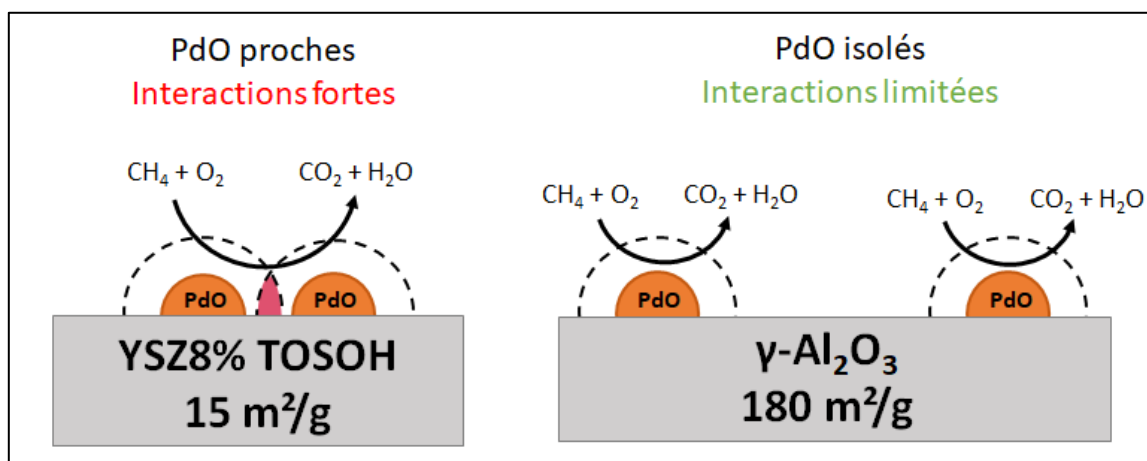


Figure IV-21: Schéma représentant l'interaction entre les particules de palladium à la surface des supports TOSOH et γ -Al₂O₃

Le profil de conversion du catalyseur de référence Pd/CeZr (Figure IV-20) montre des performances nettement plus faibles qu'avec les deux autres matériaux, avec une conversion atteignant seulement 26% à 600°C. La montée et la redescente en température sont parfaitement superposables, indiquant que la phase active Pd⁰/PdO ne semble pas être générée sur ce type de support contrairement à ce qui a été observé sur les supports YSZ8% ou γ -Al₂O₃. En effet, les supports Ce/Zr sont connus pour maintenir les métaux supportés dans un état plus oxydé que d'autres supports comme l'alumine, qui est associé à une interaction forte avec les atomes d'oxygène du support [30].

IV-5) Conclusion

La caractérisation par physisorption d'azote des supports YSZ8% TOSOH et YSZ8% SGRP a montré des différences notables entre les surfaces spécifiques des matériaux, avec une surface mesurée de 65 m²/g pour le support SGRP contre 15 m²/g pour le support TOSOH. Les mesures d'échange isotopique de l'oxygène ont montré une température de début d'échange plus basse avec le support SGRP (464°C) par rapport au support TOSOH (540°C), indiquant une meilleure activation de l'oxygène. La plus grande surface spécifique du support SGRP ainsi que sa cristallisation partielle par rapport au support TOSOH semblent être à l'origine de cette meilleure activation.

L'ajout de 1%massique de rhodium sur les supports YSZ8% SGRP et TOSOH a entraîné une amélioration des performances en échange isotopique de l'oxygène. Le rhodium permet une diminution de la température d'activation/dissociation de ¹⁸O₂ de 200°C. Cette dissociation de l'oxygène à plus basse température peut être favorisée par la formation de particule de rhodium de quelques nanomètres à la surface du support rejoignant les observations faites à partir des clichés MET et de la chimisorption d'hydrogène. Le catalyseur Rh/TOSOH a montré des performances catalytiques intéressantes en oxydation totale du méthane, contrairement au Rh/SGRP qui a montré des problèmes de stabilité à haute température.

Le dépôt de 1%massique de palladium sur YSZ8% n'engendre pas les mêmes effets sur les performances en échange de l'oxygène qu'avec le rhodium. L'activation de l'oxygène n'apparaît pas être affectée par l'ajout de palladium. Le palladium semble principalement faciliter les étapes d'adsorption/désorption, justifiant les meilleures vitesses maximales d'échanges observés en échange isotopique. Les catalyseurs au palladium ont montré globalement de meilleures performances en oxydation du méthane que les catalyseurs au rhodium. La génération de la phase active PdO/Pd⁰ a permis de justifier de meilleures conversions observées lors de la redescente en comparée à la montée en température.

Sélection du catalyseur

Les énergies d'activation pour les catalyseurs au rhodium sont plus faibles comparées à celles observées pour les matériaux contenant du palladium. Par logique, le choix s'orienterait vers ces matériaux-ci. Cependant, le rhodium fait partie des métaux nobles les moins abondants sur la planète [1], et devient par conséquent un des métaux précieux les plus chers. Le cours du rhodium est aujourd'hui estimé à environ 400 €/g, contre 60 €/g pour le palladium (consulté le 20/10/2021 [27], [28]). L'utilisation du rhodium pour la conception de catalyseurs de dépollution automobile présente donc des inconvénients tant économiques qu'écologiques. L'utilisation de ce métal critique n'a donc pas été retenue pour l'application en double-lit catalytique car l'écart en termes d'activité catalytique n'est pas suffisamment conséquent par rapport au palladium.

Le choix du catalyseur se discute donc entre les deux catalyseurs Pd/SGRP et Pd/TOSOH. À partir des tests catalytiques, le catalyseur Pd/SGRP apparaît comme le plus intéressant pour le double-lit puisque les conversions sont plus importantes que celles obtenues avec Pd/TOSOH. En

revanche, les énergies d'activation apparentes sont plus faibles avec le catalyseur Pd/TOSOH qu'avec Pd/SGRP. De plus, le support YSZ8% SGRP a présenté des problèmes de stabilité en présence du rhodium lors du palier de 30 min à 600°C. L'instabilité du support SGRP nous conforte dans l'idée d'utiliser un support mieux défini pour des tests en configuration de double-lit catalytique. Par conséquent, le catalyseur choisi pour constituer la seconde partie du double-lit est le catalyseur 1%Pd/TOSOH.

IV-6) Références

- [1] A. J. Hunt *et al.* “The importance of elemental sustainability and critical element recovery,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 1949–1950, 2015, doi: 10.1039/c5gc90019k.
- [2] S. Yang *et al.* “Methane combustion over supported palladium catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 223–233, 2000, doi: 10.1016/S0926-3373(00)00178-8.
- [3] L. H. Xiao *et al.* “Low-temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method,” *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 12, pp. 796–801, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.07.015.
- [4] X. Guo *et al.* “Methane combustion over Pd/ZrO₂/SiC, Pd/CeO₂/SiC, and Pd/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂/SiC catalysts,” *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 10, pp. 870–874, 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2011.02.007.
- [5] J. M. Jones *et al.*, “Sulphur poisoning and regeneration of precious metal catalysed methane combustion,” *Catal. Today*, vol. 81, no. 4, pp. 589–601, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00157-3.
- [6] A. K. Pandey and K. Biswas, “Effect of agglomeration and calcination temperature on the mechanical properties of yttria stabilized zirconia (YSZ),” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9 PART A, pp. 14111–14117, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.144.
- [7] C. Suci *et al.* “Effect of calcination conditions and precursor proportions on the properties of YSZ nanoparticles obtained by modified sol-gel route,” *Chem. Eng. J.*, vol. 138, no. 1–3, pp. 608–615, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.09.020.
- [8] I. M. Hung *et al.* “Effect of calcination temperature on morphology of mesoporous YSZ,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 13, pp. 2627–2632, 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.069.
- [9] Y. Madier *et al.* “Oxygen Mobility in CeO₂ and Ce_xZr_{1-x}O₂ Compounds: Study by CO Transient Oxidation and ¹⁸O/¹⁶O Isotopic Exchange,” *J. Phys. Chem.*, vol. 103, pp. 10999–11006, 1999
- [10] D. Martin and D. Duprez, “Mobility of surface species on oxides. 1. isotopic exchange of ¹⁸O₂ with ¹⁶O of SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, CeO₂, and CeO₂-Al₂O₃. activation by noble metals. correlation with oxide basicity,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 22, pp. 9429–9438, 1996, doi: 10.1021/jp9531568.
- [11] F. Drault *et al.* “Palladium, iridium, and rhodium supported catalysts: Predictive H₂ chemisorption by statistical cuboctahedron clusters model,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, 2018, doi: 10.3390/ma11050819.
- [12] C. Descorme and D. Duprez, “Oxygen surface mobility and isotopic exchange on oxides: Role of the nature and the structure of metal particles,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 202, no. 2, pp. 231–241, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00537-8.
- [13] S. Bedrane *et al.* “¹⁶O/¹⁸O isotopic exchange: A powerful tool to investigate oxygen activation on M/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 289, no. 1, pp. 90–96, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.016.

- [14] H. Mori *et al.* "Investigation of the interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the NiO/YSZ composite by temperature-programmed reduction technique," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 245, no. 1, pp. 79–85, 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00634-8.
- [15] J. C. Mora *et al.* "Promoting effect of supports with oxygen vacancies as extrinsic defects on the reduction of iron oxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 26, pp. 14299–14310, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c04155.
- [16] J. G. McCarty *et al.* "Kinetics of PdO combustion catalysis," *Catal. Today*, vol. 26, no. 3–4, pp. 283–293, 1995, doi: 10.1016/0920-5861(95)00150-7.
- [17] A. Gannouni *et al.* "Methane combustion over Pd / Al-MCM-41 catalysts : The effect of palladium precursors and the preparation route," *J. Tunis. Chem. Soc.*, no. 19, pp. 115–123, 2017.
- [18] W. J. Shen *et al.* "Influence of palladium precursors on methanol synthesis from CO hydrogenation over Pd/CeO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation method," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 217, no. 1–2, pp. 165–172, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00606-8.
- [19] B. Yue *et al.* "Study of the methane combustion and TPR/TPO properties of Pd/Ce-Zr-M/Al₂O₃ catalysts with M = Mg, Ca, Sr, Ba," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 238, no. 1–2, pp. 241–249, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.05.027.
- [20] C. Liu *et al.* "Mesostucture controllable ZSM-5 single crystals supported Pd/transition metal oxides: efficient and reusable catalysts for selective oxidation under aerobic conditions," *J. Porous Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 297–303, 2017, doi: 10.1007/s10934-016-0263-3.
- [21] G. Zhu *et al.* "Temperature dependence of the kinetics for the complete oxidation of methane on palladium and palladium oxide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 6, pp. 2331–2337, 2005, doi: 10.1021/jp0488665.
- [22] H. Yoshida *et al.* "Support effect on methane combustion over palladium catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 71, no. 1–2, pp. 70–79, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.08.010.
- [23] T. V. Choudhary *et al.* "Influence of PdO content and pathway of its formation on methane combustion activity," *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 2, pp. 97–100, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2004.11.004.
- [24] Y. Mahara *et al.* "Time Resolved in situ DXAFS Revealing Highly Active Species of PdO Nanoparticle Catalyst for CH₄ Oxidation," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 16, pp. 3384–3387, 2018, doi: 10.1002/cctc.201800573.
- [25] R. J. Farrauto *et al.* "Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects," *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 6, no. 3, pp. 263–270, 1995, doi: 10.1016/0926-3373(95)00015-1.
- [26] S. C. Su *et al.* "A study of the dynamics of Pd oxidation and PdO reduction by H₂ and CH₄," *J. Catal.*, vol. 176, no. 1, pp. 125–135, 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2028.
- [27] Kitco, "Market indices on precious metals," 2021. <https://www.kitco.com/market/>. [consulté le 10/10/21]

- [28] Agosi, “Indicateur des cours des métaux précieux,” 2021.
https://www.agosi.de/ek/ek.php/frontend/show_detail/fr. [consulté le 20/01/22]
- [29] A. Setiawan *et al.* “Catalytic combustion of ventilation air methane (VAM)-long term catalyst stability in the presence of water vapour and mine dust,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 6, pp. 1793–1802, 2014, doi: 10.1039/c4cy00120f.
- [30] K. Sadouki *et al.* “Effect of Zirconium and Cerium Loadings on Aerogel Pd-Based Catalysts for Methane Combustion,” *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 08, no. 03, pp. 105–119, 2018, doi: 10.4236/ampc.2018.83008.

Chapitre V : Activité
catalytique des simples-lits et
des doubles-lits en oxydation
totale du méthane

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits
en oxydation catalytique du méthane

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation totale du méthane	187
V-1) Étude des simples-lits catalytiques en mélange réactionnel complexe.....	190
V-1-1) Propriétés catalytiques de la pérovskite CTF30-Gly.....	191
V-1-2) Propriétés catalytiques du catalyseur 1%Pd/YSZ8% TOSOH.....	193
V-1-2-a) Influence du mélange réactionnel sur les performances catalytiques du catalyseur Pd/TOSOH.....	194
V-1-2-b) Influence du mélange réactionnel sur les propriétés catalytiques en condition isotherme (350°C).....	196
V-1-3) Propriétés catalytiques des catalyseurs de référence.....	200
V-1-4) Conclusion.....	201
V-2) Étude des doubles-lits catalytiques.....	202
V-2-1) Influence de la configuration du double-lit CTF30-Gly + Pd/TOSOH.....	203
V-2-1-a) Influence de la configuration des doubles-lits sur les performances en échange de l'oxygène.....	203
V-2-1-b) Échange isotopique de l'oxygène : Comparaison des propriétés du mélange mécanique avec les simples-lits.....	204
V-2-1-c) Influence de la configuration des doubles-lits sur les performances catalytiques en oxydation totale du méthane.....	206
V-2-1-d) Conclusion.....	211
V-2-2) Mélange mécanique CTF30-Gly + 1%Pd/YSZ8%TOSOH : Influence du mélange réactionnel.....	211
V-2-2-a) Influence du mélange réactionnel sur les performances catalytiques du mélange mécanique.....	211
V-2-2-b) Conclusion sur les propriétés du mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH.....	213
V-2-3) Propriétés catalytiques des systèmes CTF30-Gly+Pd/ γ -Al ₂ O ₃ et LaMnO ₃ +Pd/TOSOH en mélange mécanique.....	214
V-2-3-a) Mélange mécanique CTF30-Gly + Pd/ γ -Al ₂ O ₃	214
V-2-3-b) Mélange mécanique LaMnO ₃ + Pd/TOSOH.....	216
V-3) Conclusion.....	218
V-4) Références.....	220

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

La réaction d'oxydation catalytique du méthane contenu dans les gaz d'échappement est particulièrement difficile, à cause de l'énergie d'activation élevée nécessaire à la rupture de la liaison C-H (450 kJ/mol). L'utilisation de catalyseurs chargés en métaux nobles est aujourd'hui un moyen de convertir efficacement ce méthane imbrûlé issu des moteurs GNV.

Dans une étude antérieure réalisée à l'IC2MP, Méliissande Richard [1] avait montré une amélioration des performances en échange isotopique en combinant un catalyseur pérovskite de type LaMnO_3 avec un catalyseur Pd/YSZ. L'association de ces deux catalyseurs engendrait une amélioration de l'activation de l'oxygène à plus basse température que pour les deux catalyseurs seuls, et donc une meilleure mobilité de l'oxygène à travers les lacunes du catalyseur YSZ.

La génération d'oxygène actif (supposé être de l'oxygène singulet) sur LaMnO_3 a été proposée pour expliquer l'amélioration de l'activation de l'oxygène à la surface du support YSZ. Un abaissement de la température d'activation du méthane a également été observé dans ce montage, montrant l'intérêt de la génération de cet oxygène « activé », favorisant la réaction d'oxydation du méthane sur le site actif de palladium, selon un mécanisme MvK.

À partir de ce concept, les études des matériaux discutés dans les chapitres précédents ont conduit à la sélection de deux catalyseurs. Tout d'abord, le catalyseur pérovskite $\text{CaTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (CTF30-Gly) a été sélectionné pour la production d'oxygènes actifs à partir de ses performances en échange isotopique de l'oxygène. Le catalyseur 1%Pd/YSZ8% TOSOH, sélectionné pour son activité et sa stabilité, accueillera le siège de la réaction d'oxydation catalytique du méthane selon un mécanisme MvK.

Dans ce dernier chapitre, ces deux catalyseurs ont été évalués dans des conditions plus réalistes, en étudiant l'influence de la présence de CO_2 et/ou de H_2O . Chacun des catalyseurs a tout d'abord été testé individuellement en configuration dite « simple-lit » (catalyseur + SiC). L'association des deux catalyseurs en configuration « double-lit » a ensuite été plus particulièrement étudiée afin de mettre en évidence une potentielle amélioration des performances catalytiques associée à l'activation de l'oxygène sur Pd/YSZ. Différentes dispositions ont été examinées pour nous renseigner sur les mécanismes mis en jeu lors de la réaction d'oxydation catalytique. Pour terminer, les performances de ce double-lit catalytique CTF30-Gly/Pd/TOSOH sera comparé à un double-lit de type CTF30-Gly/Pd/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, associant un catalyseur métallique plus conventionnel pour ce type de réaction. Il sera également comparé avec un double-lit LaMnO_3 /Pd/TOSOH plus proche de celui étudié dans l'étude de référence, mais dont les conditions de test étaient très différentes de celles mises en place dans ce chapitre.

V-1) Étude des simples-lits catalytiques en mélange réactionnel complexe

Cette première partie présente les performances catalytiques en oxydation totale du méthane de chacun des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH. Le but de cette étude n'est pas de comparer les performances entre les deux catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH, mais est d'étudier l'activité catalytique des deux matériaux séparément en configuration de simple-lit, en évaluant l'impact du CO_2 et H_2O dans le mélange réactionnel. Ainsi nous pourrions évaluer correctement le comportement catalytique des doubles-lits.

Les tests ont été effectués avec le dispositif expérimental de l'IC2MP détaillé dans la partie II-3-2. Le déroulé du test consiste en trois tests successifs tels que décrits sous la forme d'un schéma en Figure V-1. Le mélange réactionnel contient 1500 ppm de CH_4 et 10% de O_2 auxquels sont ajoutés 10% de CO_2 , ou en plus 8% de H_2O . L'azote est utilisé en complément pour obtenir un débit total de 20L/h.

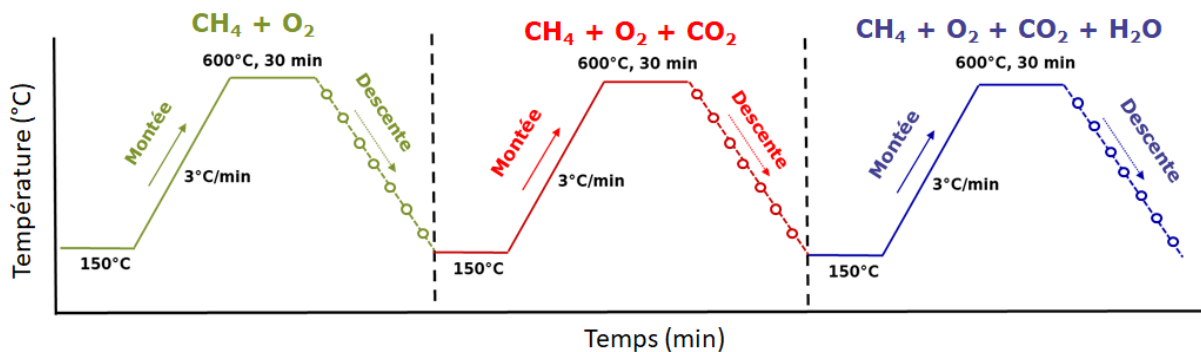


Figure V-1: Schéma du programme de température et des conditions des tests catalytiques.

La composition du gaz a été enregistrée sans interruption durant tout le protocole. À noter que la présence de CO n'a jamais été mise en évidence durant ces tests, attestant de la réaction d'oxydation totale du méthane.

Tests préliminaires

Pour les configurations « simple-lit », le lit catalytique est composé de 100 mg de catalyseur et 100 mg de SiC. Le but de ces tests est de déterminer si la configuration du simple-lit Pd/TOSOH avec le SiC influence les performances catalytiques.

Deux configurations ont été examinées dans l'optique de l'association avec la pérovskite CTF30-Gly qui remplacera SiC :

La configuration « mélange mécanique » avec SiC (notée MM), et la configuration « double-lit » (notée DL) avec la poudre de SiC déposée au-dessus de la poudre Pd/TOSOH. Les profils de conversion catalytique du méthane correspondant sont présentés Figure V-2.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

La conversion supérieure du méthane lors de la descente comparée à la montée en température, déjà discuté dans le chapitre précédent (section IV-4), est à nouveau observée avec les deux configurations évaluées.

Quelle que soit la configuration, les profils de conversion du méthane sont similaires avec néanmoins une légère différence lorsque la température est inférieure à 500°C lors de la montée, et inférieure à 450°C lors de la descente en température. Un effet thermique pourrait expliquer cette différence. En effet, la réaction d'oxydation du méthane étant très exothermique, la chaleur dégagée par la réaction est moins « dispersée » au sein de la partie active du lit catalytique en configuration DL qu'en MM où le catalyseur est dilué dans le SiC, d'où la différence de conversion du méthane observée entre les deux systèmes au profit du DL.

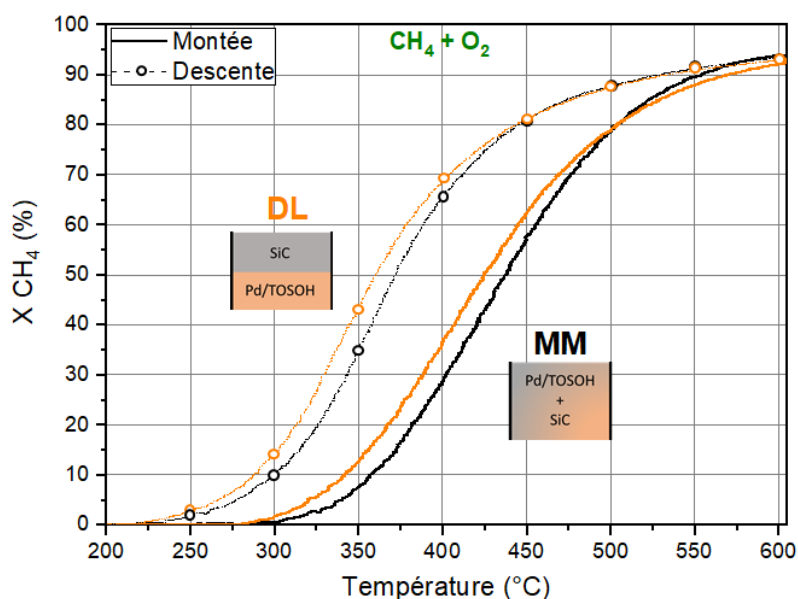


Figure V-2: Courbes d'oxydation de CH₄ en montée et en descente de température de Pd/TOSOH en configuration double-lit (DL) ou mélange mécanique (MM).

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, rampe 3°C/min, 20 L/h. 100 mg de Pd/TOSOH + 100 mg de SiC.

Cependant, devant l'impact modéré de la configuration et par souci de simplicité de mise en place, la configuration du mélange mécanique (catalyseur + SiC, 50/50) a été choisie pour la suite des tests catalytiques afin d'étudier l'impact séparé de CO₂ puis l'ajout supplémentaire de H₂O.

V-1-1) Propriétés catalytiques de la pérovskite CTF30-Gly

Les profils de conversion du méthane obtenus avec le catalyseur CTF30-Gly en fonction des différents mélanges réactionnels sont présentés Figure V-3. Pour rappel, les conditions des tests, ici en excès d'oxygène, sont différentes de celles utilisées dans le chapitre III (mélange stœchiométrique).

Mélange réactionnel $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (courbe verte) :

Dans ces conditions, un début de conversion est observé à partir de 350°C. On constate une augmentation globale de la conversion jusqu'à 78% à 600°C. Le palier de 30 min à 600°C n'impacte pas la conversion qui est maintenue à 78%. La courbe de redescente en température (visualisée par les traits en pointillés) est parfaitement superposable à celle de la montée. Il apparaît donc que la CTF30-Gly reste très stable sous flux réactionnel même après le palier à 600°C. Cette stabilité rejoint celle observée lors des pré-tests d'oxydation effectués à Cavaillon présentés dans la section III-3-3, même si la conversion atteinte à 600°C en mélange stœchiométrique était alors plus faible, à 55%. Ces résultats rejoignent ceux observés par Yoon *et al.* [2] sur des pérovskites $\text{Y}_{0,08}\text{Sr}_{0,092}\text{Ti}_{0,60}\text{Fe}_{0,40}\text{O}_{3-\delta}$, avec des conversions du méthane plus faible à plus basse température pour des rapports $\text{CH}_4/\text{O}_2 \geq 1,0$ (stœchiométrique ou riche en CH_4) comparé à rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2=0,5$ (excès d'oxygène). De plus, les conditions riches en CH_4 favorisent la réaction d'oxydation partielle, menant à une production de CO et de H_2 au détriment de CO_2 et H_2O . Cette différence pourrait être associée aux propriétés de mobilité de l'oxygène de la CTF30-Gly, favorisant le transfert d'oxygène lorsque la pression partielle en O_2 dans le mélange réactionnel est plus importante.

Mélange réactionnel $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$ (courbe rouge):

L'ajout de CO_2 dans le mélange réactionnel entraîne une diminution globale de la conversion sur toute la gamme de température. En effet, la conversion du méthane débute 50°C plus haut qu'avec le mélange simplifié ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$) et atteint une conversion maximale de 54% à 600°C. Vu la stabilité de la pérovskite observée sans CO_2 , la perte de conversion observée sur la courbe rouge peut directement être associée au CO_2 et non une désactivation liée à la succession des tests. La basicité du calcium couplée aux propriétés acides du CO_2 doit favoriser la formation d'espèces carbonates à la surface de la pérovskite, susceptible d'entrer en interaction avec les sites de fer sur lesquels le méthane est activé, mais de manière réversible.

Il est à noter que même si les conversions catalytiques sont sensiblement diminuées en présence de CO_2 , la montée et la descente en température restent parfaitement superposables, indiquant que la CTF30-Gly reste stable sous flux réactionnel et que la formation supposée de ces carbonates apparaît réversible.

Mélange réactionnel $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (courbe bleue):

Le test catalytique en présence de H_2O en plus de CO_2 a montré une diminution supplémentaire de la conversion du méthane. Le début de conversion est observé à 475°C pour atteindre un maximum de seulement 21% à 600°C. La désactivation des catalyseurs en présence d'eau a été largement observée par de nombreux auteurs sur des matériaux à base de métaux nobles [3]–[6]. L'ajout de H_2O entraînerait la formation de groupements hydroxyles OH à la surface du catalyseur, limitant la réaction d'oxydation du méthane sur les sites actifs de fer. Il faut noter que la stabilité du catalyseur n'est pas affectée par la présence d'eau malgré le palier de 30 min à 600°C.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

Des tests catalytiques complémentaires ont été effectués en présence de $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (sans CO_2). Le profil de conversion est disponible en annexe V-S1. Une désactivation équivalente à la courbe bleue de la Figure V-3 a été observée, indiquant que le caractère inhibiteur de l'eau est responsable de la désactivation lorsque tous les gaz sont présents dans le mélange réactionnel.

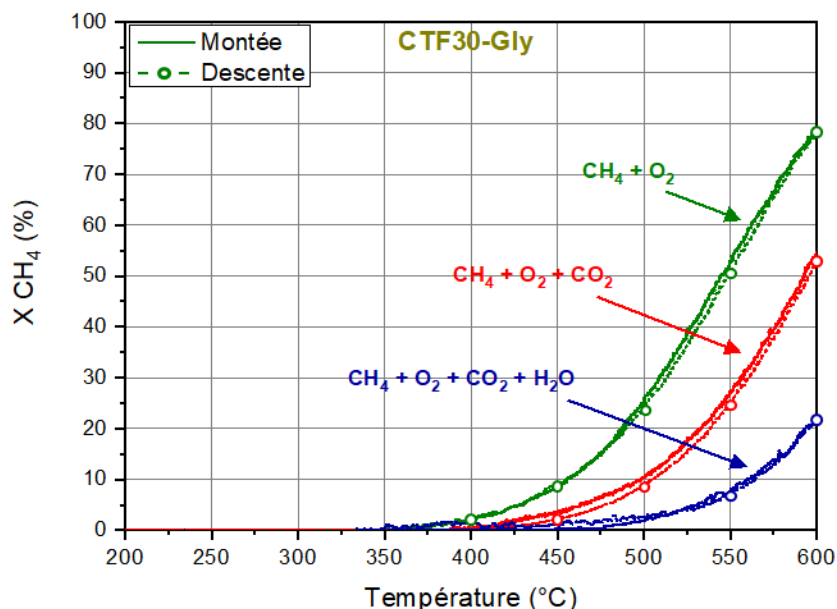


Figure V-3: Courbes d'oxydation de CH_4 en montée et en descente de température de CTF30-Gly dans les différents mélanges réactionnels

Conditions: CH_4 : 1 500 ppm, O_2 : 10%, CO_2 : 10%, H_2O : 8% rampe $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 20 L/h. 100 mg de CTF30-Gly + 100 mg de SiC.

En conclusion, les tests catalytiques sur la pérovskite CTF30-Gly ont montré une activité intéressante en configuration « simple-lit » sous $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. L'ajout de CO_2 et de H_2O entraîne malheureusement une perte d'activité sur toute la gamme de température, associé à une compétition entre CH_4 , CO_2 et H_2O à la surface du matériau.

V-1-2) Propriétés catalytiques du catalyseur 1%Pd/YSZ8% TOSOH

Cette partie regroupe les résultats des tests catalytiques effectués sur le catalyseur Pd/TOSOH en simple-lit, avec une attention particulière sur l'influence de la composition du mélange réactionnel.

Les performances catalytiques du catalyseur Pd/TOSOH obtenus avec un mélange simplifié $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (et en mélange mécanique avec du SiC) ont été précédemment décrites dans le chapitre IV (cf IV-4) et rappelées dans la Figure V-18-a (courbes oranges). Pour rappel, la meilleure activité du catalyseur après la montée en température sous mélange réactionnel $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ a été attribuée à la génération d'une phase plus active du palladium, contenant à la fois du palladium métallique et du palladium oxydé.

La partie suivante présente les performances catalytiques du catalyseur Pd/TOSOH en fonction des différents mélanges étudiés, lors des tests en montée/descente de température (light-off)

V-1-2-a) Influence du mélange réactionnel sur les performances catalytiques du catalyseur Pd/TOSOH

Mélange réactionnel $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$ (courbe rouge):

Pour rappel, lors du test en mélange simplifié $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, la conversion du méthane débute vers 300°C lors de la première montée de température, mais le retour à une conversion nulle est observé à 225°C lors de la redescente de température grâce à l'activation du catalyseur. Lors du test consécutif en présence de CO_2 , la réaction est initiée à 260°C et la conversion suit globalement l'évolution obtenue lors de la redescente en absence de CO_2 (courbe en pointillé verte) avec un décalage d'environ 20°C vers les plus hautes températures (Figure V-4-a). La conversion maximale à 600°C est de 93%, équivalente à celle du test sans CO_2 . L'activité du catalyseur en présence de CO_2 est à nouveau plus importante lors de la redescente en température que pendant la montée. Par exemple à 400°C (Figure V-4-b) le taux de conversion mesuré lors de la montée en température atteint 58%, contre 72% lors de la redescente. Plus précisément, la Figure V-5 illustre le gain de conversion entre la montée sous $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ et les descentes de température sous les différents mélanges réactionnels. On observe un gain maximal de 44 points de conversion (mesuré à 390°C) en présence de CO_2 contre 39 points de conversions dans le mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (mesuré à 393°C). Ceci indique que la phase active est principalement générée lors du test avec le premier mélange réactionnel, mais l'activation apparaît se poursuivre légèrement en présence de CO_2 . Pour finir, le taux de conversion en présence de CO_2 atteint ensuite les 0% à la même température que lors de la montée, 265°C.

Les tests étant effectués successivement sur le même échantillon, la réaction de combustion devrait logiquement être initiée à la même température que celle des retours des tests précédents. Or, la réaction d'oxydation n'est initiée qu'à 265°C en présence de CO_2 au lieu de 225°C sans CO_2 . De plus, en présence de CO_2 , la pente au pied de courbe est significativement plus forte lors de la montée que lors de la redescente en température, ce qui pourrait être associée à une adsorption/désorption réversible du CO_2 . Ma *et al.* [7] ont rapporté un effet négatif de CO_2 sur des catalyseurs de type Pd/CeO₂ en observant une diminution générale des conversions catalytiques. La raison avancée serait l'interaction directe du CO_2 sur le support CeO₂ très basique, limitant la diffusion de l'oxygène du support à la surface pour la réaction d'oxydation selon un mécanisme MvK. Le matériau YSZ étant peu basique, il est probable que le CO_2 n'interagisse que très peu avec le support, limitant ce phénomène à des températures relativement basses (<300°C). Cette hypothèse est également en accord avec le fait que le CO_2 n'a pas d'influence sur la conversion du méthane à haute température.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

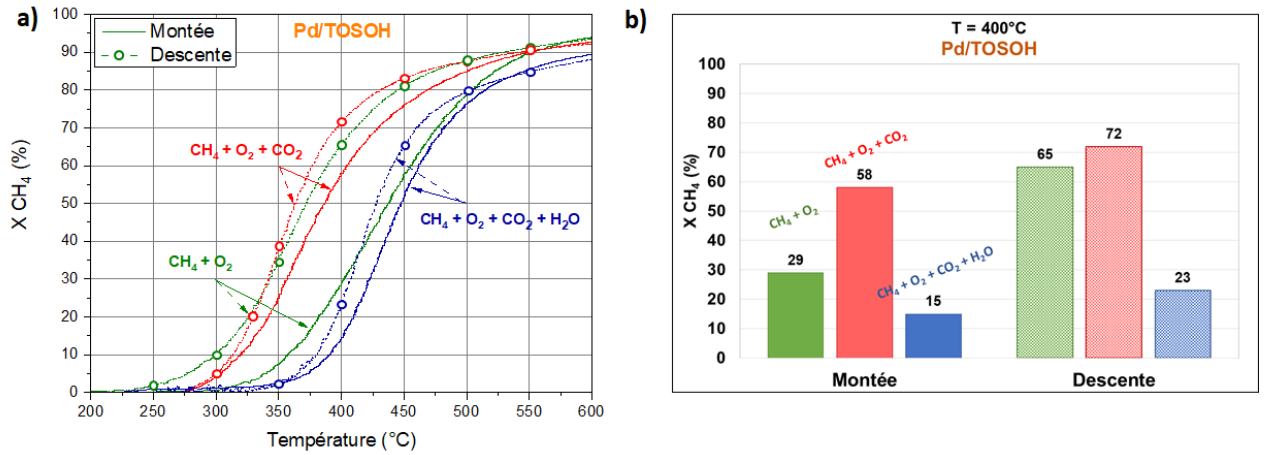


Figure V-4: a) Courbes d'oxydation de CH₄ en montée et en descente de température et b) conversion à 400°C du catalyseur Pd/TOSOH dans différents mélanges réactionnels.

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, CO₂: 10%, H₂O : 8%, rampe 3°C/min (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de Pd/TOSOH + 100 mg de SiC.

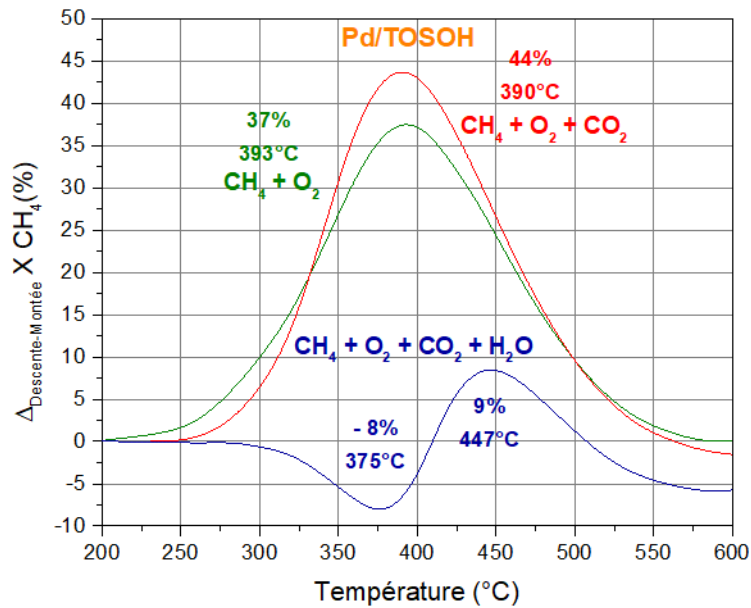


Figure V-5: Différences des profils entre la descente de température de chaque mélange (CH₄+O₂, CH₄+O₂+CO₂, CH₄+O₂+CO₂+H₂O) et la première montée sous CH₄ + O₂ du catalyseur Pd/TOSOH.

Mélange réactionnel CH₄ + O₂ + CO₂ + H₂O (courbe bleue):

L'ajout supplémentaire de 8% de H₂O dans le mélange réactionnel entraîne un début de conversion à beaucoup plus haute température qu'avec dans les précédents mélanges. La réaction est en effet initiée à environ 325°C, contre 265°C sans H₂O. La courbe de conversion devient proche de la première montée en mélange CH₄+O₂. La conversion maximale à 600°C est de 89%, contre 93% pour le mélange sans H₂O ni CO₂. Une fois encore, le catalyseur apparaît stable lors du palier de 30 min à 600°C. Lors de la redescente en température, la conversion est globalement un peu

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

supérieure à la montée avec un décalage d'environ 20°C pour 50% de conversion. Toutefois la Figure V-4-b montre globalement une diminution conséquente des performances catalytiques en présence d'eau, avec une conversion à 400°C de respectivement 15% et de 23% lors de la montée et de la descente en température. Contrairement au mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$, le gain de conversion entre la montée initiale sous $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ et la descente en température en présence de CO_2 et de H_2O (Figure V-5) est nettement différent. L'ajout d'eau entraîne un gain maximum nettement moins important (9 points de conversion) que pour les autres mélanges, et ce, à plus haute température (447°C). On observe également une perte d'activité à basse température, illustrée par le pic négatif à 375°C, avec une perte maximum à 8 points de conversion. Ceci indique que la présence de H_2O dans le mélange réactionnel inhibe en partie la formation de la phase active de palladium.

L'eau est connue pour être un agent inhibiteur pour les réactions d'oxydation faisant intervenir des métaux nobles tels que le palladium [8]–[11]. L'empoisonnement des sites actifs de palladium a été notamment étudié par Joshua *et al.* [11]. Ces auteurs ont montré que la présence de H_2O dans un mélange réactionnel $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ engendrait une diminution importante de l'activité catalytique. La raison principale serait l'accumulation de groupement hydroxyle $-\text{OH}$, créant un effet de « recouvrement » à la surface des particules de palladium et limiterait alors le nombre de sites actifs disponibles pour l'activation du méthane et de l'oxygène, mais n'altérant ni la structure ni le degré d'oxydation du palladium. La réoxydation des sites actifs Pd^0/PdO par l'eau pour revenir à l'état initial du catalyseur pourrait également être envisageable. Cependant, les tests catalytiques en isothermes, discutés dans la section suivante V-1-2-b, permettent de rejeter cette hypothèse.

Bilan

La complexification du mélange réactionnel par l'ajout de CO_2 et/ou de H_2O engendre des effets néfastes sur les performances catalytiques. Dans le cas de CTF30-Gly, l'ajout de CO_2 entraîne une diminution générale de l'activité par la formation probable de carbonates, alors que dans le cas du catalyseur Pd/TOSOH, le CO_2 limite la conversion du méthane à basse température, vraisemblablement par une adsorption réversible sur les sites actifs. H_2O présente un effet nettement plus inhibiteur, avec la probable formation de groupement hydroxyle à la surface des sites actifs de palladium diminuant les sites disponibles pour l'activation du méthane. Néanmoins il a été observé dans chacune des formulations du mélange réactionnel une amélioration des performances catalytiques lors de la mesure en descente de température après le palier de 30 min à 600°C, indiquant que la phase active Pd^0/PdO continue d'être générée.

V-1-2-b) Influence du mélange réactionnel sur les propriétés catalytiques en condition isotherme (350°C)

Dans cette partie, l'activation et stabilité de la phase active du catalyseur Pd/TOSOH ont été étudiées, ainsi que l'impact de chacun des gaz composant le mélange réactionnel sur les performances catalytiques en isotherme à 350°C.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

Les tests catalytiques ont été effectués suivant le protocole schématisé en Figure V-6. L'isotherme est effectuée à 350°C après une montée de température à 3°C/min sous mélange CH₄+O₂. Afin d'observer une éventuelle activation de la phase active à 350°C, un palier de 1 h environ a été effectué sous mélange CH₄ + O₂, puis l'échantillon a été soumis à différents mélanges réactionnels en y ajoutant CO₂ et H₂O. H₂O et CO₂ ont ensuite été retirés du mélange réactionnel successivement afin d'étudier la stabilité de l'échantillon.

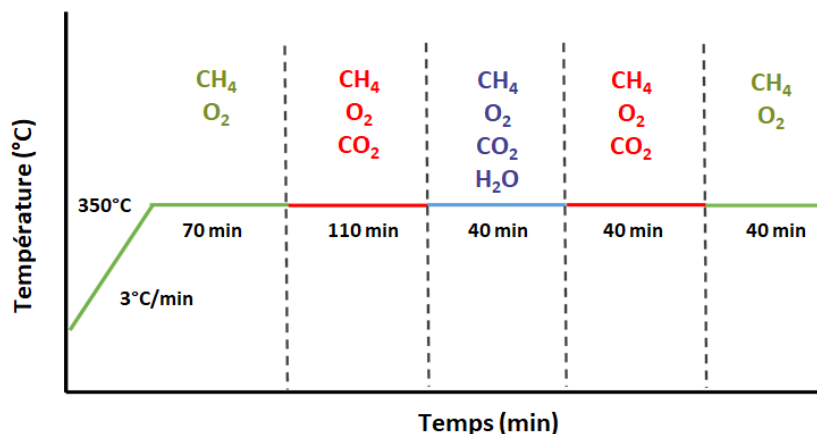


Figure V-6: Composition du mélange réactionnel à chaque étape en isotherme à 350°C.

La conversion du méthane enregistrée avec le catalyseur Pd/TOSOH au cours de ce test en isotherme sous différents mélanges réactionnels est présentée Figure V-7.

À 350°C (Figure V-7), le taux de conversion sous mélange CH₄+ O₂ en début de test (t=0, atteinte de la température ciblée de 350°C) est semblable à celui observé précédemment lors de la mesure en « light-off » (~8-10% de conversion Figure V-4-a). On observe en isotherme une augmentation du taux de conversion lors du premier palier en présence uniquement de CH₄ et de O₂. Ainsi, même à 350°C, la phase active de palladium peut être générée, mais avec une cinétique limitée. La conversion atteint finalement 20% au bout de 1 h 15 sans être stabilisée. Ici, la réduction partielle de la phase PdO en Pd métallique (première étape de la génération de la phase active) ne peut pas être associée à la décomposition thermique de l'oxyde de palladium qui nécessite des températures supérieures à 550°C [12]. La réduction partielle du PdO est donc probablement régie par la présence de l'agent réducteur dans le mélange réactionnel (CH₄).

L'ajout de CO₂ (second palier) entraîne une diminution de la conversion, qui passe de 20% à 12%. Ceci permet de confirmer l'impact négatif du CO₂ à basse température, déjà discuté dans la partie précédente (cf IV-1-2-a). Néanmoins, la conversion augmente tout de même avec le temps pour atteindre 28% au bout d'1 h 50. Ainsi CO₂ n'altérerait que l'accessibilité des sites actifs pour l'activation du méthane, mais ne limiterait pas la génération de la phase active du catalyseur.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits
en oxydation catalytique du méthane

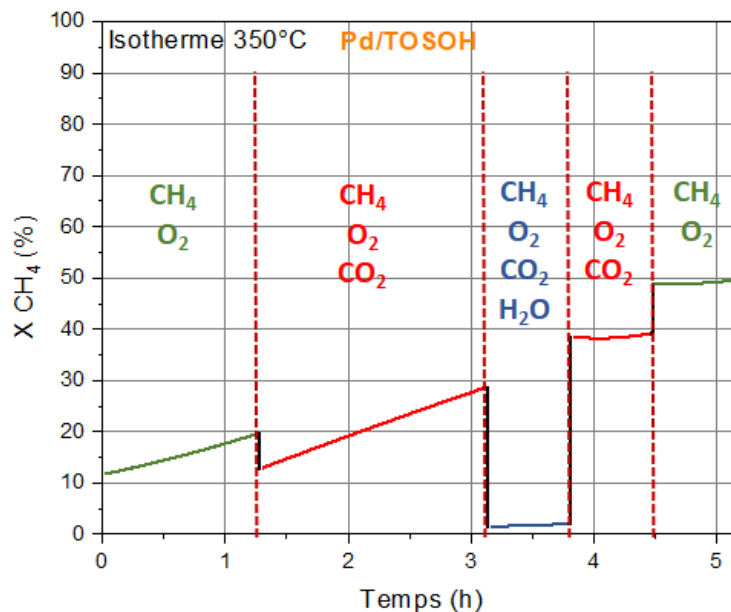


Figure V-7: Conversion du méthane à 350°C en fonction du temps dans différents mélanges réactionnels du catalyseur Pd/TOSOH.

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, 10% CO₂, 8% H₂O, 20 L/h. 100 mg de Pd/TOSOH + 100 mg de SiC.

Lorsque H₂O est ajouté au mélange, le taux de conversion chute drastiquement à seulement 3%. Il avait été observé Figure V-4-a que le catalyseur Pd/TOSOH ne présentait aucune activité avant 350°C en présence de H₂O. L'hypothèse qui avait été formulée était que la présence d'eau engendrait un effet de recouvrement *via* la formation de groupements hydroxyles à la surface des particules de palladium, n'altérant ni la structure du matériau ni le degré d'oxydation du palladium [11]. Aucune augmentation de la conversion n'est observée en présence d'eau lors du palier de 40 min, la conversion stagne à 3%.

Dès que l'eau est retirée du mélange, le taux de conversion atteint immédiatement 39% et reste stable durant le palier de 40 min. Cette observation conforte l'idée que l'eau n'est que peu adsorbée à la surface du catalyseur à 350°C, et que les hydroxyles de surface générés par l'eau ne nécessitent que peu d'énergie pour désorber. De plus, le regain important d'activité signifie également que le palladium actif n'est pas altéré par le passage sous H₂O, auquel cas l'activité catalytique du matériau n'aurait pas été aussi importante.

La Figure V-7 montre également que la conversion catalytique est plus importante après le passage sous l'eau qu'avant, passant de 28% à 39%. Ceci indique que même en présence d'eau, la phase active Pd⁰/PdO continue d'être générée pendant le palier de 45 min, engendrant une meilleure activité catalytique lorsque l'eau est retirée du mélange réactionnel.

Lors du dernier palier, lorsque le CO₂ est enlevé du mélange réactionnel, la conversion catalytique remonte immédiatement de 39% à 49% et se stabilise à cette valeur lors des 40 min de palier. Une fois de plus, l'effet inhibiteur réversible du CO₂ est observé ici, comme lors du second palier.

Bilan

Ces tests en isotherme ont permis de mieux déterminer le rôle des gaz composant le mélange réactionnel avec le catalyseur Pd/TOSOH. Comme attendu, l'eau est le composé ayant le plus d'impact sur l'activité du matériau, avec une conversion catalytique quasi nulle à 350°C en sa présence.

L'autre information de ce test en isotherme est l'activation continue de la phase active du catalyseur, passant de 10% de conversion au début du test, à 49% de conversion au bout de 5 h 10 d'expérience. Cette évolution du matériau semble indépendante du mélange réactionnel puisque même si les composés H₂O et CO₂ sont inhibiteurs pour la réaction d'oxydation totale du méthane, ils n'empêchent en rien l'activation du palladium.

Afin de compléter les résultats précédents, un test en isotherme longue durée (plus de 15 h) à 350°C a été effectué avec un mélange CH₄ + O₂ dans le but d'étudier uniquement l'activation de la phase sans intervention des inhibiteurs CO₂ et H₂O. La Figure V-8 présente le profil de conversion obtenu avec le catalyseur Pd/TOSOH.

On constate premièrement que la conversion initiale est légèrement plus importante (15%) que lors du test précédent présenté Figure V-7 (10%). Cette différence de valeur peut s'expliquer par la formation rapide de la phase active lors de la stabilisation à la température de test de 350°C (plusieurs minutes, difficulté à définir t=0).

On constate lors du palier que la conversion catalytique du méthane augmente progressivement jusqu'à atteindre une conversion maximale de 50% après 5 h 20 de réaction. Ces résultats rejoignent les observations précédentes, confirmant que la phase active Pd⁰/PdO est progressivement générée pendant 5 h 20 sous mélange gazeux à 350°C. Notons que la conversion maximale atteinte ici de 50% est proche de celle observée Figure V-7 en fin de test, également après 5h20 de mesure. Une légère diminution de la conversion est ensuite observée après 6 h20.

L'analyse ayant été effectuée en fin de journée, il n'a pas été possible de maintenir sous azote liquide le détecteur MCT de l'analyseur infra-rouge pour continuer l'analyse des gaz. De fait, la courbe grise en pointillé est une estimation de l'évolution de la conversion pendant la nuit, jusqu'à ce que le détecteur soit à nouveau refroidi convenablement le lendemain. Finalement une diminution de 7 points de conversion a été observée durant les 9 h sous flux réactionnel après l'obtention de la conversion maximale. Cette perte de conversion pourrait s'expliquer par une réduction partielle trop importante du PdO. Yang *et al.*[13] ont montré par analyse FT-IR la présence de Pd⁺ à la surface de la particule de PdO, selon un mécanisme redox. Les auteurs suggèrent que le palladium de degré d'oxydation plus faible que Pd²⁺ (Pdⁿ⁺ avec 0<n<2) généré selon un mécanisme redox serait la raison de la meilleure activité catalytique en oxydation du méthane. En l'occurrence, la présence prolongée du méthane lors du test induit probablement une réduction trop importante du PdO, favorisant la formation d'une quantité trop importante de palladium métallique provoquant une diminution de la conversion catalytique.

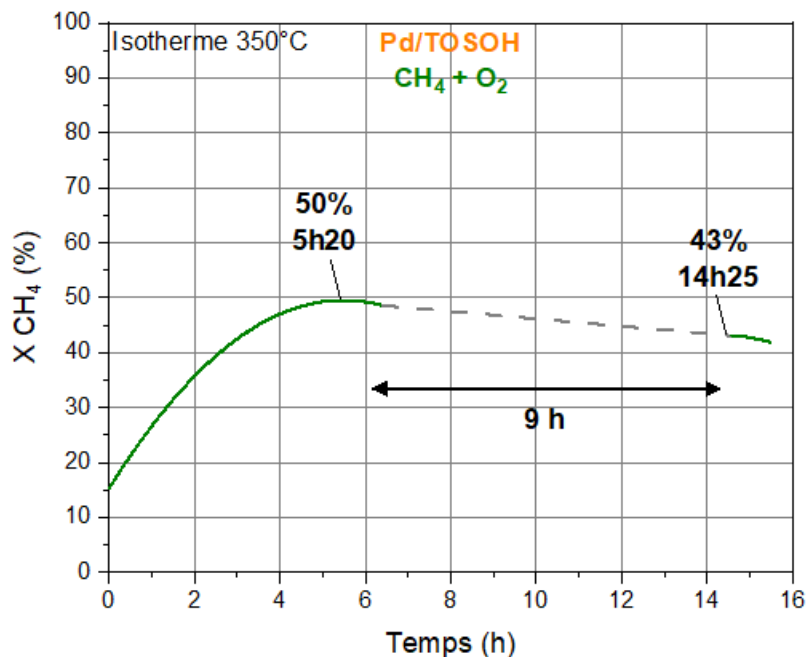


Figure V-8: Conversion du méthane en isotherme à 350°C sous CH_4+O_2 en fonction du temps du catalyseur Pd/TOSOH.

Les pointillés correspondent au temps d'arrêt de l'analyseur durant la nuit (9 h).
Conditions: CH_4 : 1 500 ppm, O_2 : 10%, 20 L/h. 100 mg de Pd/TOSOH + 100 mg de SiC.

Un test supplémentaire en isotherme a également été effectué après une redescente en température depuis 600°C et est disponible en annexe (annexe V-S2). Ce test complémentaire a montré que la conversion catalytique n'augmentait pas progressivement, contrairement à ce qui a été observé lors de l'isotherme à 350°C après la montée en température. En effet, ce test complémentaire ayant été effectué après le palier de 30 min à 600°C, la phase active Pd^0/PdO a déjà été générée et donc la conversion lors des paliers en isotherme reste stabilisée.

L'ajout de CO_2 et de H_2O lors de ce test a montré les mêmes impacts sur la conversion catalytique que lors du test présenté en Figure V-7.

V-1-3) Propriétés catalytiques des catalyseurs de référence

L'influence du mélange réactionnel sur le catalyseur de référence Pd/ γ - Al_2O_3 a également été étudiée. Le profil de conversion du méthane dans les différents mélanges réactionnels est présenté Figure V-9.

L'activité catalytique du catalyseur de référence Pd/ γ - Al_2O_3 (Figure V-9) sous mélange $CH_4 + O_2$ débute à 230°C. La conversion du méthane augmente ensuite jusqu'à atteindre 100% à 563°C. Le palier de 30 min à 600°C (100% de conversion) ne montre pas d'évolution du matériau. Cependant, la redescente en température apparaît plus active que lors de la montée, comme précédemment observé avec le catalyseur Pd/TOSOH. Cette amélioration de la conversion peut à nouveau être associée à la génération de la phase active Pd^0/PdO , comme déjà discuté chapitre IV.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

L'activité du catalyseur Pd/ γ -Al₂O₃ apparaît nettement plus importante que celle du catalyseur Pd/TOSOH. De nombreuses études ont déjà rapporté que les catalyseurs Pd/Al₂O₃ sont parmi les plus actifs en oxydation totale du méthane grâce aux transferts de charges entre Pd et Al₂O₃ améliorant les propriétés redox des particules de palladium. [14]–[17]. Ainsi, nos résultats rejoignent ceux de la littérature dans le mélange considéré.

En présence de CO₂, le profil de conversion du catalyseur Pd/ γ -Al₂O₃ présente un décalage vers les plus hautes températures, indiquant un effet néfaste sur le catalyseur. L'impact du CO₂ sur la conversion catalytique apparaît plus important sur le catalyseur Pd/ γ -Al₂O₃ qu'avec Pd/TOSOH (Figure V-4-a). Zhang *et al.* [18] ont déterminé l'acidité de surface de multiple support (MgO, TiO₂, SiO₂...) et ont montré que les supports YSZ possédaient une acidité de surface supérieure à celle de Al₂O₃. Ainsi, l'alumine pourrait adsorber plus fortement le CO₂ à cause de sa plus forte basicité de surface comparée au support YSZ.

Comme attendu, l'ajout de H₂O fait chuter drastiquement les performances du catalyseur Pd/ γ -Al₂O₃, probablement pour la même raison que Pd/TOSOH, à savoir, la formation d'hydroxyles à la surface du palladium.

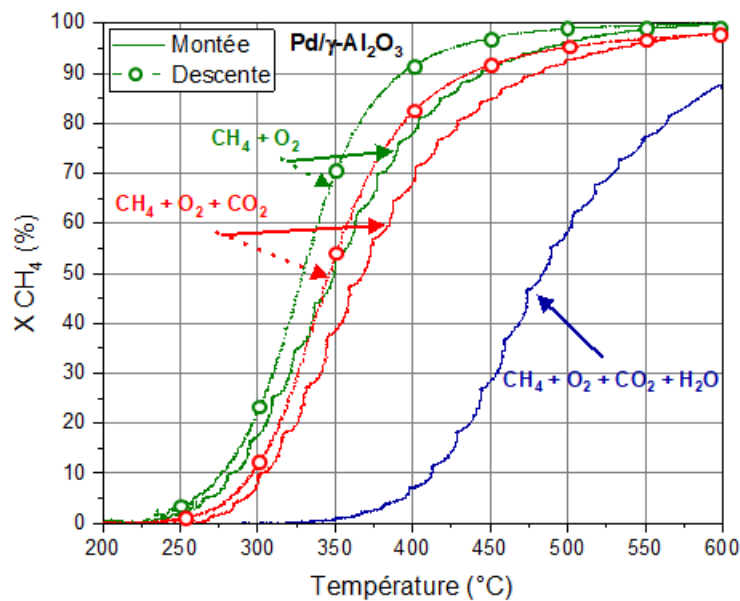


Figure V-9: Courbes d'oxydation du CH₄ en montée et en descente de température du catalyseur Pd/ γ -Al₂O₃ dans différents mélange réactionnel.

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, CO₂: 10%, H₂O : 8%, rampe 3°C/min (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de Pd/ γ -Al₂O₃+ 100 mg de SiC.

V-1-4) Conclusion

Le mélange réactionnel est un paramètre déterminant des propriétés catalytiques aussi bien pour le catalyseur CTF30-Gly que pour les matériaux à base de palladium. La réaction d'oxydation en mélange simplifié CH₄+O₂ permet des taux de conversions très intéressants sur CTF30-Gly, atteignant 80% à 600°C, avec une grande stabilité. Le catalyseur Pd/TOSOH présente une activité

lors de la montée en température qui est exaltée à la redescende après le palier de température, associé à l'activation du catalyseur par la génération de la phase Pd⁰/PdO, favorable à l'activation de la liaison C-H.

La complexification du mélange par ajout de CO₂ ou bien de H₂O engendre des compétitions/inhibitions à la surface des sites actifs, menant à des conversions catalytiques moins intéressantes. Cependant, l'activation de la phase Pd⁰/PdO reste observée sous CO₂ et est amoindrie en présence de H₂O.

Malgré les effets inhibiteurs constatés, la pérovskite voit ses cycles catalytiques se superposer parfaitement, indiquant la stabilité du matériau quelle que soit la nature du flux réactionnel. Dans l'optique de l'association en double-lit, le siège principal de la réaction d'oxydation du méthane est Pd/TOSOH, dont l'activité catalytique reste fortement dépendante des conditions réactionnelles.

V-2) Étude des doubles-lits catalytiques

Pour rappel, le but du double-lit catalytique est de promouvoir la disponibilité d'oxygène « actif » à la surface du support YSZ8% (catalyseur Pd/TOSOH) par l'intermédiaire de la pérovskite (CTF30-Gly), afin d'initier la réaction d'oxydation selon un mécanisme MvK.

Cette seconde partie regroupe les résultats de l'étude sur les doubles-lits catalytiques. Des mesures d'échange isotopique de l'oxygène ont été effectuées avec l'association CTF30-Gly + Pd/TOSOH dans de multiples configurations, dans le but d'étudier l'influence sur la mobilité de l'oxygène.

Les tests catalytiques des doubles-lits seront discutés notamment au regard de la composition du mélange réactionnel (CH₄, O₂, CO₂, H₂O) ainsi qu'en fonction de la disposition des deux catalyseurs (CTF30-Gly et Pd/TOSOH) l'un par rapport à l'autre.

En effet, les deux catalyseurs ayant des fonctions différentes pour la réaction de combustion du méthane, les configurations différentes de double-lit permettront d'étudier le rôle de chacun des catalyseurs au sein de ce système. Le schéma de la Figure V-10 représente les différentes configurations de double-lit catalytique avec toujours 50% massique de chacun de des deux catalyseurs.

La configuration du double-lit (DL) catalytique consiste à placer en première position le catalyseur pérovskite afin de produire des espèces oxygènes actives, pour ensuite diffuser à la surface du second lit catalytique contenant la phase métallique active pour l'oxydation du méthane.

Le mélange mécanique (MM), qui consiste en un mélange homogène des poudres de chaque catalyseur (tamisées), rejoint les mêmes idées de production/diffusion/activation de l'oxygène que le double-lit avec cependant, un nombre de points contact entre les deux catalyseurs plus importants. L'inversion des deux lits catalytiques en configuration de double-lit inversé (DLI) permet d'évaluer l'apport direct de la pérovskite. En effet, si la pérovskite est un élément clé pour une meilleure activation de l'oxygène sur le second lit, l'inversion des deux lits permettra de conclure ou non sur les possibles interactions entre les deux catalyseurs.

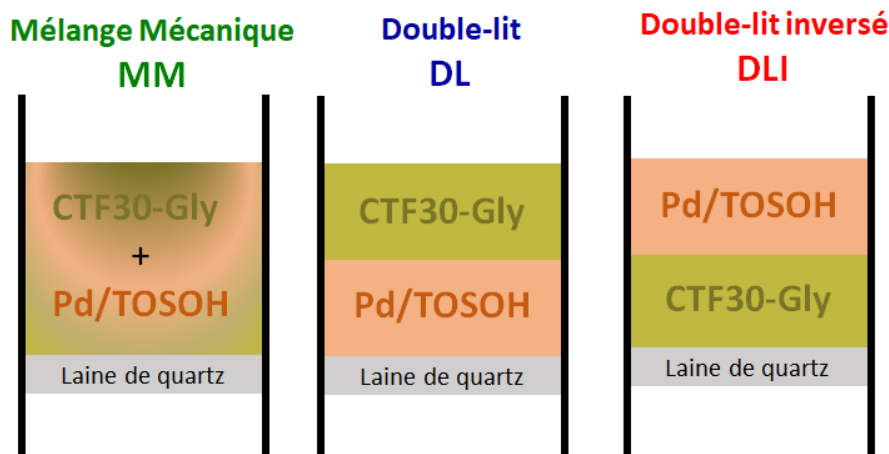


Figure V-10: Schéma des différentes dispositions des catalyseurs dans la configuration « double-lit ».

Les tests catalytiques ont été effectués avec le dispositif expérimental de l'IC2MP détaillé dans la partie II-3-2. Comme pour les simples-lits catalytiques, trois tests successifs ont été effectués en complexifiant le mélange réactionnel après chaque light-off (Figure V-1, p.3). Les conditions de réactions sont : 1500 ppm CH₄, 10% O₂, 10% CO₂ et 8% H₂O. La concentration de méthane a été enregistrée sans interruption durant l'ensemble du protocole (montée en température jusqu'à 600°C, palier de 30 min à 600°C, redescente en température pour chaque mélange réactionnel considéré).

V-2-1) Influence de la configuration du double-lit CTF30-Gly + Pd/TOSOH

L'association des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH en double-lit est étudié dans cette section dans le but de définir l'impact de la disposition des catalyseurs en échange isotopique de l'oxygène, et en oxydation totale du méthane.

V-2-1-a) Influence de la configuration des doubles-lits sur les performances en échange de l'oxygène

Pour rappel, le matériau est prétraité sous ¹⁶O₂ à 600°C pendant 1 h, puis, après une purge sous vide à 150°C, ¹⁸O₂ est introduit dans le système recirculant.

Les profils de fraction atomique en ¹⁸O₂ enregistrés avec les trois configurations de double-lit en fonction de la température sont présentés Figure V-11. La diminution de cette fraction indique un échange entre la phase solide (¹⁶O) et la phase gazeuse (¹⁸O). On constate des profils assez similaires pour les trois configurations DL, MM et DLI.

Toutefois, une très légère différence est observée en mélange mécanique, avec un profil légèrement décalé vers les plus basses températures. Il n'est donc pas observé d'effet important du changement de disposition des doubles-lits sur les propriétés d'échange isotopique, contrairement à ce que Méliandre Richard avait observé avec un système LaMnO₃+Pd/YSZ. Il faut noter que les

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

expériences d'échange isotopique de l'oxygène ont été effectuées dans un banc d'échange différent de celui de Méliandre Richard, bien que le principe soit le même.

L'explication la plus probable de la différence observée dans nos expériences serait le système recirculant du montage expérimental d'échange isotopique. En effet, le flux de gaz de $^{18}\text{O}_2$ passant au travers du double-lit catalytique est ensuite reconduit sur le double-lit à l'aide de la pompe à recirculation. Ainsi il peut être difficile de différencier efficacement les configurations puisque l'espèce oxygène active générée par la pérovskite peut être reconduite à la surface du système grâce au système recirculant.

La légère différence observée avec le mélange mécanique a conduit à le comparer avec les deux simples-lits CTF30-Gly et Pd/TOSOH est discutée dans la section suivante.

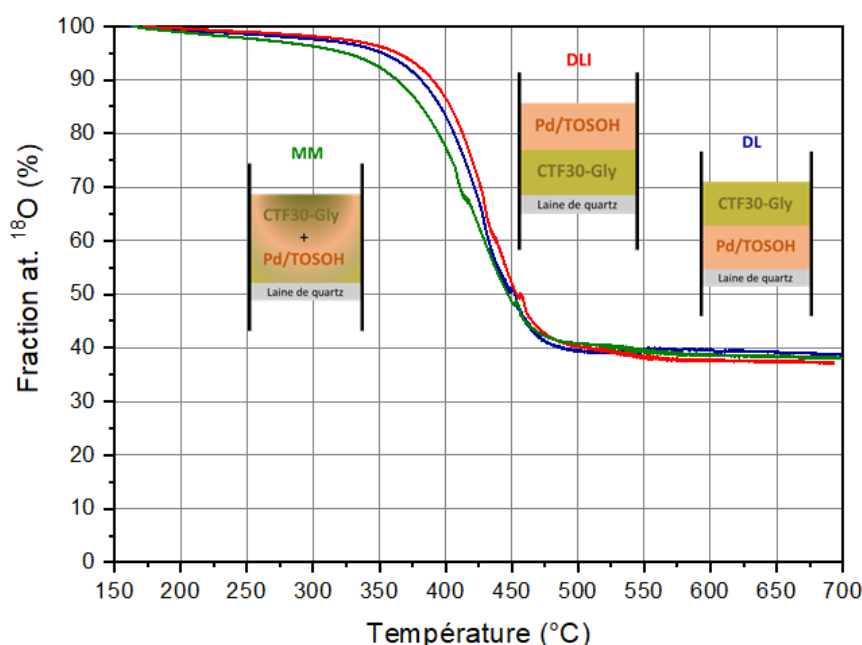


Figure V-11: Évolution de la fraction atomique en ^{18}O issus des mesures d'échange isotopique de l'oxygène en température programmée selon les configurations de double-lit : DL ; MM et DLI

V-2-1-b) Échange isotopique de l'oxygène : Comparaison des propriétés du mélange mécanique avec les simples-lits

Les mesures d'échange isotopique de l'oxygène ^{18}O effectuées avec le mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH, sont comparées dans cette partie avec les propriétés mesurées avec les deux simples-lits correspondants.

Les masses d'échantillons ont été pesées afin d'obtenir le même nombre d'atomes d'oxygène que dans les simples-lits soit $1,91 \cdot 10^{20}$ at.O. Ainsi, on retrouve dans le mélange mécanique $0,96 \cdot 10^{20}$ at.O de CTF30-Gly (soit 7,3 mg) et $0,96 \cdot 10^{20}$ at.O de Pd/TOSOH (soit 10,0 mg). L'équilibre gaz/solide, indiquant que l'échange est terminé dans ces conditions, est visualisé par le

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

plateau de fin d'expérience à environ 39% d'atomes de ^{18}O échangés. Il est le même pour les deux simples-lits et pour le mélange mécanique.

Les profils d'échange en fonction de la température de CTF30-Gly et Pd/TOSOH ont déjà été discutés respectivement dans les parties III-2-5-b et IV-3-2. Ils sont retracés Figure V-12-a afin de mieux illustrer les changements de propriétés engendrées par le mélange mécanique.

L'ajout du Pd/TOSOH à la pérovskite entraîne un décalage du profil d'environ 40°C (courbe verte) vers les plus hautes températures par rapport au simple-lit CTF30-Gly. En revanche, ce décalage est d'environ 200°C vers les plus basses températures par rapport au simple-lit Pd/TOSOH, indiquant que l'échange isotopique sur Pd/TOSOH est nettement amélioré. La courbe en pointillé noir représente l'évolution théorique de la fraction en ^{18}O de la phase gaz du MM si CTF30-Gly et Pd/TOSOH échangeaient leurs oxygènes (soit $0,96 \cdot 10^{20}$ at.O/g chacun) de la même manière que dans le cas des deux simples-lits. On observerait alors deux phases distinctes : la première qui correspondrait à l'activation et l'échange des oxygènes de CTF30-Gly (théoriquement de 272°C à 375°C), suivi d'un plateau jusqu'à l'activation et l'échange des oxygènes de Pd/TOSOH (théoriquement de 595°C à 675°C) suivi de l'équilibre gaz/solide ($\sim 650^\circ\text{C}$). Or ici, un seul et unique profil est observé pour le mélange mécanique, indiquant que CTF30-Gly est bénéfique à l'activation de l'oxygène sur Pd/TOSOH. En effet dès lors que l'oxygène est activé, la réaction d'échange isotopique est effectuée en une seule étape avec le mélange mécanique.

Les pentes quasi équivalentes des profils EITP des trois systèmes indiquent qu'après l'étape d'activation de l'oxygène, la diffusion de l'oxygène à travers le réseau de CTF30-Gly, Pd/TOSOH ou MM est équivalente. Seules les températures de début d'échange sont impactées, confortant l'idée d'une interaction bénéfique et d'une amélioration de l'activation de l'oxygène sur Pd/TOSOH par l'intermédiaire de CTF30-Gly.

Pour comparaison, les profils d'EITP des simples-lits LaMnO_3 , Pd/YSZ et du DL LaMnO_3 +Pd/YSZ issus des travaux de Méliandre Richard [19] sont présentés Figure V-12-b. Il avait également été montré que la combinaison de LaMnO_3 et Pd/YSZ (40/60% massique) permettait de favoriser l'échange de l'oxygène sur YSZ, avec un échange à beaucoup plus basse température qu'avec les deux simples-lits, visualisé par la courbe grise. À la différence de notre système, ici la pérovskite LaMnO_3 est placée au-dessus de Pd/YSZ dans le réacteur, et la quantité de palladium supportée sur YSZ est de 0,2% massique contre 1% massique dans notre étude. Des études complémentaires ont montré que la séparation des deux lits LaMnO_3 et Pd/YSZ par de la laine de quartz entraînait une perte de cette synergie, attestant alors de la non-disponibilité de l'oxygène actif pour le second lit catalytique Pd/YSZ.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits
en oxydation catalytique du méthane

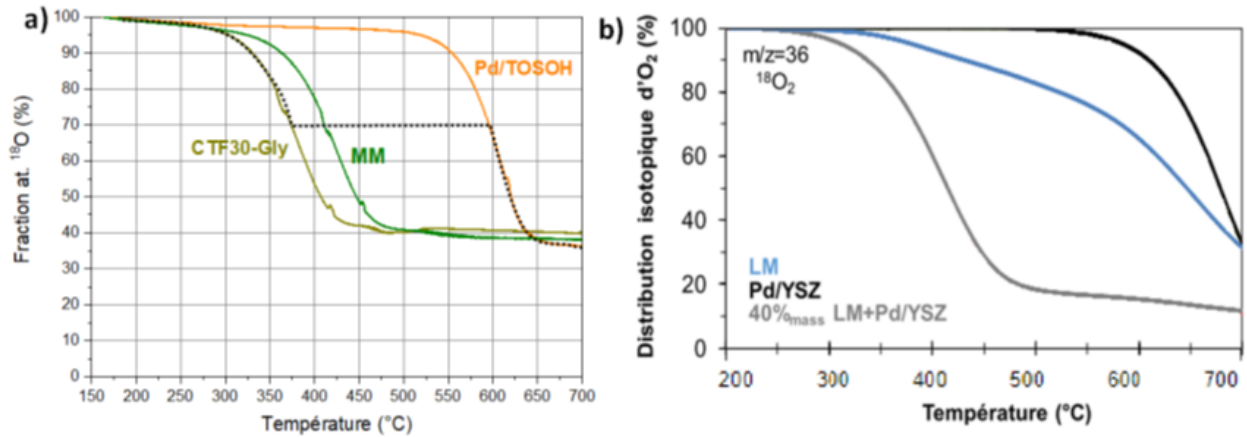


Figure V-12: a) Fraction atomique de ^{18}O de la phase gaz en fonction de la température sur les simples-lits CTF30-Gly et Pd/TOSOH et le MM CTF30-Gly+Pd/TOSOH. La courbe en pointillée représente le profil théorique du mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH si les échanges d'oxygène des deux catalyseurs s'effectuaient indépendamment sur chaque lit. b) Fraction atomique de ^{18}O de la phase gaz en fonction de la température sur les simples-lits LaMnO₃ (LM) et Pd/YSZ et le DL LM+Pd/YSZ (40/60% massique) courbes issues des études de Mélissandre Richard [19].

V-2-1-c) Influence de la configuration des doubles-lits sur les performances catalytiques en oxydation totale du méthane.

Les trois configurations (MM, DL et DLI) ont été testées en oxydation totale du méthane avec le mélange réactionnel simplifié $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Les conversions calculées à 400°C sont présentées en Figure V-13. L'intégralité des profils de conversions est disponible en annexe V-S3.

Les conversions calculées à 400°C lors de la montée en température pour le double-lit et le double-lit inversé présentent des valeurs proches, avec respectivement 36% et 31%. La configuration DL apparaît alors légèrement plus active que Pd/TOSOH et CTF30-Gly (31% de conversion cumulée pour les simples-lits lors de la montée en température). CTF30-Gly n'étant que très peu actif à 400°C (2% de conversion), on en déduit que l'ajout de la CTF30-Gly au catalyseur Pd/TOSOH en configuration DL améliore assez peu l'activité générale du système étudié. En revanche, l'association des deux catalyseurs en mélange mécanique engendre une augmentation conséquente de l'activité catalytique avec 63% de conversion contre 29% pour Pd/TOSOH. Ce résultat indique une interaction favorable entre CTF30-Gly et Pd/TOSOH dans cette configuration.

De même, à 400°C lors de la redescente en température, la configuration MM apparaît toujours plus active que les autres systèmes, avec 87% de conversion contre environ 70% pour les autres configurations (DL, DLI ou Pd/TOSOH seul).

L'amélioration de la conversion du méthane observé avec le mélange mécanique a conduit à étudier plus en détail le profil de conversion afin de le comparer aux deux simples-lits CTF30-Gly et Pd/TOSOH.

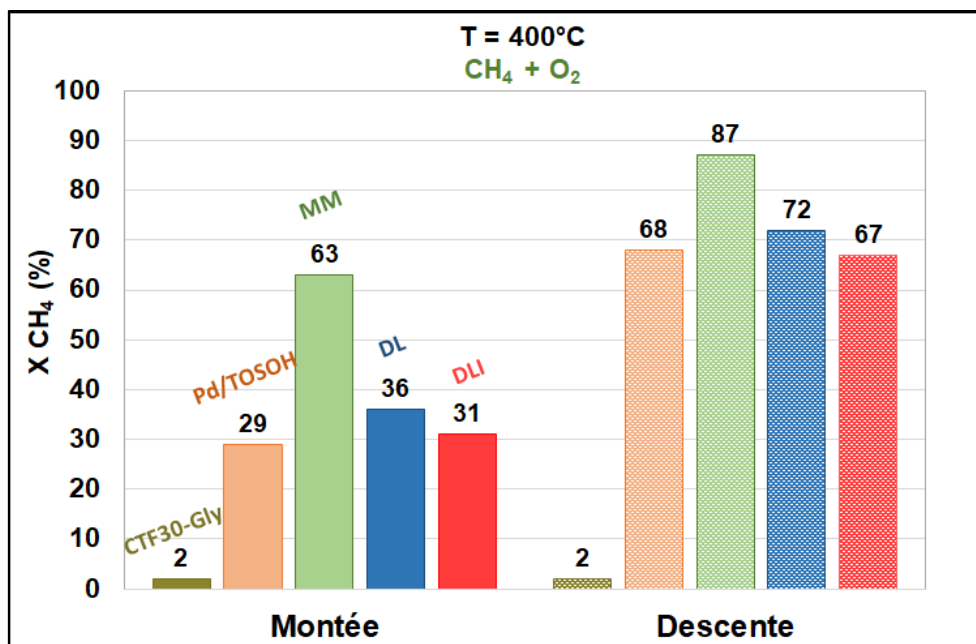


Figure V-13: Taux de conversion à 400°C en montée et en descente de température des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH en simple-lit et en double-lit dans les configurations MM, DL et DLI (CTF30-Gly+Pd/TOSOH).

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, rampe 3°C/min, 20 L/h. 100 mg de CTF30-Gly + 100 mg de Pd/TOSOH.

Profils de conversion du mélange mécanique en mélange CH₄+O₂

Les profils de conversion obtenus avec le système CTF30-Gly+Pd/TOSOH en mélange mécanique sont comparés Figure V-14 avec ceux des simples-lits Pd/TOSOH (courbe orange) et CTF30-Gly (courbe jaune) (section V-1-1 et V-1-2-a).

La conversion du méthane avec le mélange mécanique (Figure V-14) est initiée à 375°C, soit à la même température qu'avec le catalyseur Pd/TOSOH seul. Cependant, on observe une augmentation conséquente de la conversion du méthane en mélange mécanique sur toute la gamme de température, dépassant largement celle des simples-lits, comme vu en Figure V-13 avec une conversion à 400°C de 63%, contre respectivement 29% et 2% pour Pd/TOSOH et CTF30-Gly.

Avec le mélange mécanique, la conversion totale est atteinte à 600°C, et maintenue pendant toute la durée du palier de 30 min. La redescente en température s'accompagne d'une conversion nettement supérieure à la montée (87% contre 63% à 400°C, Figure V-13), de même qu'à celles des deux simples-lits Pd/TOSOH et CTF30-Gly (qui s'établissent à respectivement 68% et 2% à 400°C, Figure V-13). La conversion catalytique redevient nulle à la même température que Pd/TOSOH soit, 225°C.

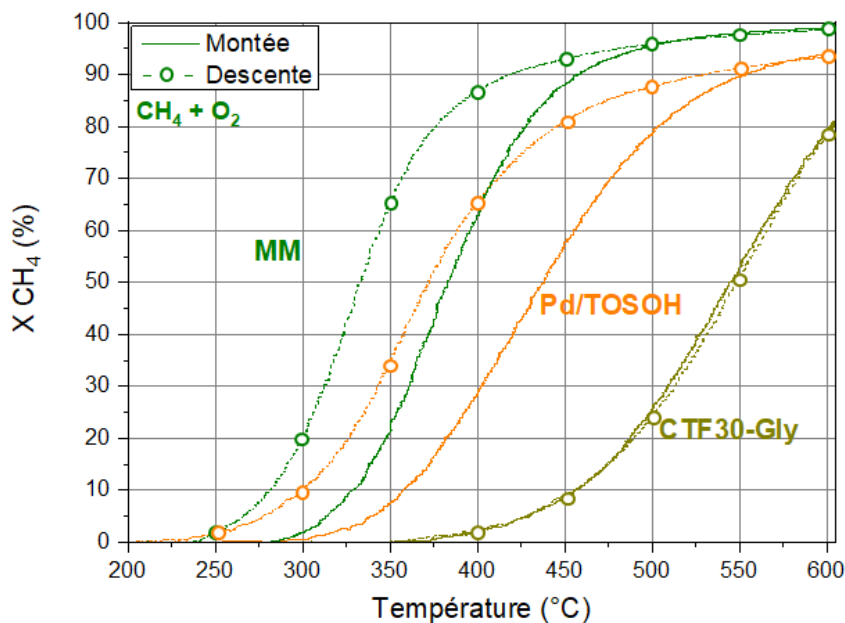


Figure V-14: Courbes d'oxydation du CH_4 en montée et en descente de température des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH (simple-lit) et mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH. Conditions: CH_4 : 1 500 ppm, O_2 : 10%, rampe $3^\circ C/min$ (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de CTF30-Gly + 100 mg de Pd/TOSOH ou 100 mg de SiC.

Ces résultats permettent de confirmer qu'une synergie existe bien entre la pérovskite CTF30-Gly et le catalyseur Pd/TOSOH. En effet, même si la pérovskite n'est que peu active (2% de conversion à $400^\circ C$), le mélange mécanique apparaît plus actif que le cumul des conversions des deux simples-lits à $400^\circ C$ avec, par rapport à Pd/TOSOH seul, une augmentation de 67% de la conversion catalytique lors de la montée et de 20% lors de la redescente.

Ces observations nous confortent dans l'idée de la génération d'une espèce active par le biais de la pérovskite CTF30-Gly, bénéfique au lit catalytique Pd/TOSOH. En accord avec la proposition de M. Richard *et al.* [1], une hypothèse possible est la génération d'oxygène singulet par la pérovskite, qui permettrait alors une meilleure activation de la molécule d'oxygène à la surface du support YSZ8%. Associée à une diffusion rapide des oxygènes dans le réseau de YSZ, la formation de cette espèce permettrait de favoriser l'oxydation du méthane sur le palladium.

La Figure V-15 illustre la différence de conversion entre les profils enregistrés en montée et en descente de température les trois systèmes : Pd/TOSOH, CTF30-Gly et le mélange mécanique (mélange $CH_4 + O_2$). La différence entre la redescente et la montée en température apparaît plus importante avec le mélange mécanique, avec une différence maximale de 44 points de conversion à $353^\circ C$ contre 37 à $394^\circ C$ avec le Pd/TOSOH. Ainsi, l'ajout de la pérovskite CTF30-Gly au catalyseur Pd/TOSOH permet une activation de la réaction à plus basse température après le palier à $600^\circ C$. Une hypothèse possible est une génération plus favorable de l'espèce active de palladium avec le mélange mécanique, en accord avec une meilleure activité. En effet, les tests précédents en simple-lit ont montré que la formation de la phase active n'était pas terminée sur Pd/TOSOH après un premier test en montée/descente de température (cf V-1-2-a, Figure V-4-a).

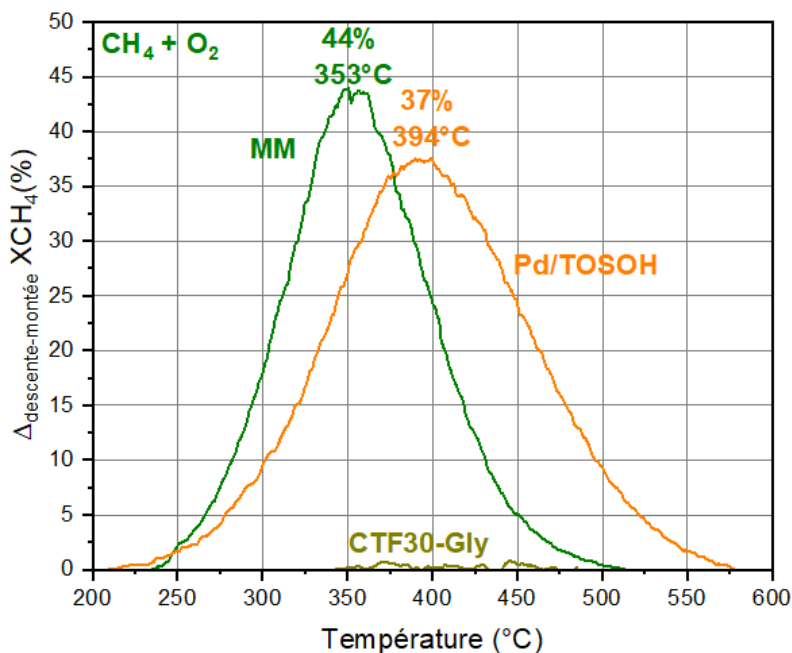


Figure V-15: Différences de conversion entre les tests en montée et en descente de température avec les catalyseurs Pd/TOSOH et CTF30-Gly en simple-lit et CTF30-Gly+Pd/TOSOH en mélange mécanique (MM).

Discussion de la synergie observée

Dans le cas du mélange mécanique, les deux poudres de catalyseurs (de même granulométrie) sont mélangées de manière homogène. De fait, le mélange permet d'augmenter les multiples points de contact entre les grains de chaque catalyseur. Les deux catalyseurs étant en contact direct, l'oxygène actif supposé généré par la CTF30-Gly, est transférable rapidement à la surface du support YSZ. La Figure V-16 représente cette interaction supposée lors de la réaction d'oxydation du méthane à la jonction des grains de catalyseurs CTF30-Gly/Pd/TOSOH.

En configuration DL, la légère augmentation de la conversion (Figures V-13 et V-S3) pourrait s'expliquer par une zone de contact bien plus réduite, limitée à l'interface entre les deux lits de catalyseurs.

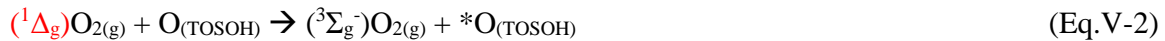
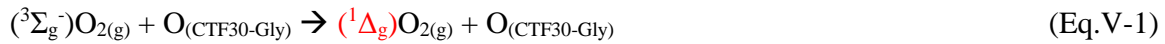
L'inversion des deux catalyseurs en DLI (Pd/TOSOH au-dessus de CTF30-Gly) ne permet théoriquement pas de bénéficier des propriétés de l'oxygène actif, puisque la pérovskite se situe en dessous du catalyseur Pd/TOSOH. Il est donc logique que cette configuration n'engendre pas d'amélioration de l'activité (Figures V-13 et V-S3).

Dans les études de Richard *et al.* [1], [20] un double-lit constitué d'une pérovskite LaMnO₃ et d'un catalyseur 0,2%Pd/YSZ a été évalué en oxydation du méthane (dans le banc servant aux expériences d'échange isotopique). Une amélioration conséquente de la conversion catalytique avait été observée lorsque les deux catalyseurs étaient associés, avec des résultats légèrement meilleurs en configuration DL qu'en mélange mécanique. La raison avancée par les auteurs serait la génération de l'oxygène actif par la pérovskite sous la forme d'un oxygène singulet (¹Δ_g). Or dans notre cas, la configuration MM présente clairement les meilleurs résultats en oxydation du méthane. Rappelons que pour chaque étude, les systèmes catalytiques étudiés sont assez différents.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits
en oxydation catalytique du méthane

En particulier, la CTF30-Gly est nettement plus active en échange de l'oxygène que la LaMnO₃ issue de l'étude de Méliandre Richard. De fait, la configuration DL avec la CTF30-Gly située au-dessus de Pd/TOSOH ne permettrait pas à l'oxygène singulet généré par la pérovskite de parvenir jusqu'au support YSZ. Parmi les différences entre CTF30-Gly et LaMnO₃, on peut citer la plus faible réactivité de LaMnO₃ en échange isotopique (Figure V-12-b) et probablement une basicité plus faible, et donc une moindre sensibilité aux carbonates de surface. En revanche, la génération de carbonates après synthèse sur CTF30-Gly a été observée (~ 2% massique, voir partie III-1-3). De plus, les carbonates sont connus pour facilement interagir avec l'oxygène de la phase gaz et il faut les éliminer avant les mesures d'échange isotopique. Il est alors possible que l'oxygène actif généré par la CTF30-Gly interagisse avec les carbonates et limite sa durée de vie. Ainsi, le contact intime entre CTF30-Gly et Pd/TOSOH permettrait un transfert entre les deux catalyseurs en limitant l'interaction avec les carbonates.

Finalement, bien que cette synergie n'ait pas été observée en configuration double-lit dans les mêmes proportions que dans les travaux de Méliandre Richard, il est à noter que ce bénéfice significatif a tout de même été observé en mélange mécanique, dans des conditions de pression, de température et de débit nettement plus proches de la réalité, et ce avec une tout autre pérovskite (CTF30-Gly). Ainsi, dans le cas de la configuration MM CTF30-Gly + Pd/TOSOH, les mêmes équations de réactions que celles proposées par Richard [20] (section I-5-1, Eq.I-9 et I-10) peuvent être supposées:



Où l'intermédiaire réactionnel $({}^1\Delta_g)O_{2(g)}$ excité peut être considéré comme l'espèce la plus réactive pour l'activation rapide de l'oxygène à la surface du support YSZ.

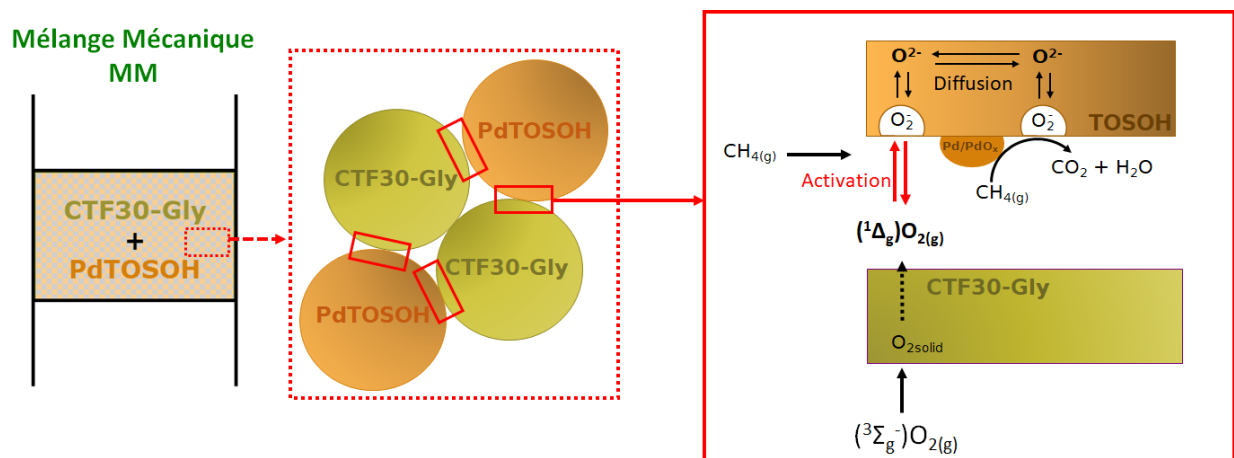


Figure V-16: Proposition de mécanisme pour l'oxydation totale du méthane avec CTF30-Gly+Pd/TOSOH en mélange mécanique.

V-2-1-d) Conclusion

Un effet de synergie remarquable a été observé entre CTF30-Gly et Pd/TOSOH pour l'oxydation catalytique du méthane, dans des conditions bien plus réalistes que celles utilisées précédemment par Mélissandre Richard avec LaMnO₃ et Pd/YSZ.

La configuration des doubles-lits est un paramètre déterminant dans les propriétés catalytiques des matériaux. La superposition ou le mélange des catalyseurs n'entraîne pas les mêmes comportements en oxydation catalytique du méthane. Avec les systèmes étudiés, le mélange mécanique apparaît alors plus intéressant que les autres configurations. Les résultats catalytiques des différentes dispositions ont conduit à proposer un mécanisme de réaction faisant intervenir l'espèce oxygène singulet supposée, à l'initiative du projet.

V-2-2) Mélange mécanique CTF30-Gly + 1%Pd/YSZ8%TOSOH : Influence du mélange réactionnel

L'influence de la composition du mélange réactionnel sur les performances du système CTF30-Gly + Pd/TOSOH en configuration MM est étudiée dans cette section, en comparaison des résultats déjà discutés obtenus avec le mélange simplifié CH₄+O₂.

V-2-2-a) Influence du mélange réactionnel sur les performances catalytiques du mélange mécanique

Mélange réactionnel CH₄ + O₂ + CO₂ :

Pour rappel, il a été observé avec le mélange CH₄+O₂ une amélioration conséquente de la conversion catalytique par l'association de CTF30-Gly et de Pd/TOSOH. Elle a été attribuée à une interaction bénéfique entre les deux catalyseurs *via* le transfert d'une espèce active, vraisemblablement d'un oxygène singulet, de la pérovskite vers Pd/TOSOH. Pour rappel, il a été observé précédemment avec la CTF30-Gly et le Pd/TOSOH un effet inhibiteur du CO₂ sur les propriétés catalytiques, notamment à basse température (respectivement cf V-1-1 et V-1-2).

Les profils de conversion du méthane obtenus en présence de CO₂ avec le mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH sont présentés Figure V-17-a. On observe à nouveau l'influence négative de CO₂ avec le mélange mécanique. La température de début de conversion est observée à 250°C, contre 225°C en absence de CO₂ (Figure V-14) (lors du retour à 0% de conversion après la redescente sous CH₄ + O₂). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus avec le simple-lit Pd/TOSOH (V-1-2-a), pour lequel il a été proposé que le CO₂ serait réversiblement adsorbé à basse température (<350°C).

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

Par rapport aux simples-lits, la Figure V-17-a montre que l'activité obtenue à basse température en présence de CO₂ reste supérieure au cumul de l'activité des deux matériaux pris individuellement.

Cependant, l'exaltation observée est plus faible qu'en absence de CO₂. À 400°C (Figure V-17-b), les conversions du méthane obtenues avec le mélange mécanique ne sont supérieures que de 5 à 7 points de conversion à celles du catalyseur Pd/TOSOH (CTF30-Gly étant inactif) (contre 17 à 30 points de conversion en absence de CO₂). Ainsi, il apparaît que l'effet de synergie n'est que partiellement conservé en présence de CO₂.

Comme discuté dans la partie V-2-1-b, les carbonates pourraient jouer un rôle inhibiteur pour la diffusion de l'oxygène actif généré par la pérovskite. La présence d'une grande quantité de CO₂ (10% du débit total) pourrait favoriser la formation de carbonates de surface supplémentaires, ayant pour conséquence de limiter la disponibilité de l'oxygène actif par interaction avec ces carbonates de surface.

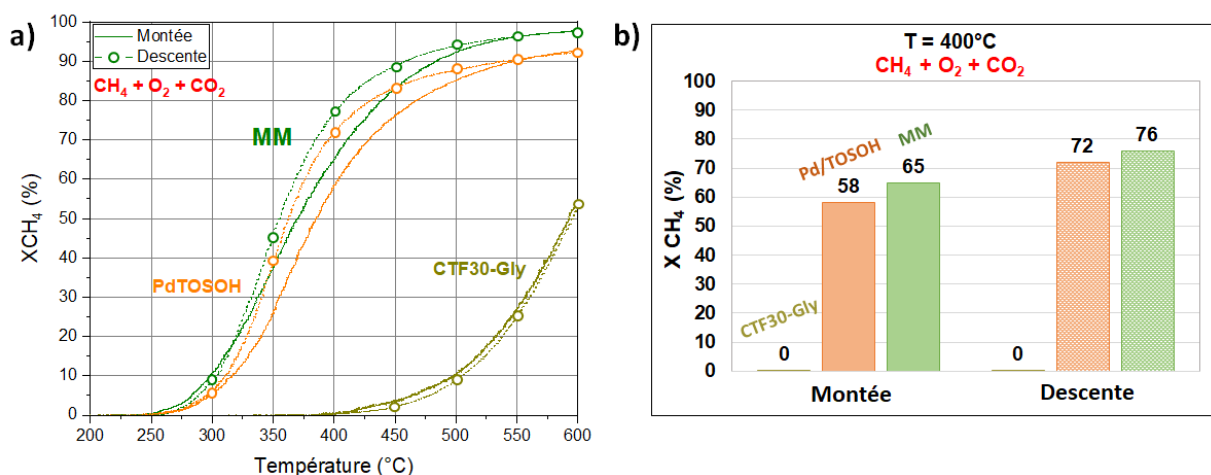


Figure V-17: a) Courbes d'oxydation du CH₄ en montée et en descente de température et b) conversion à 400°C des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH (simple-lit) et mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH.

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, CO₂: 10% rampe 3°C/min (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de CTF30-Gly + 100 mg de Pd/TOSOH ou 100 mg de SiC.

Mélange réactionnel CH₄ + O₂ + CO₂ + H₂O :

En présence simultanée de CO₂ et H₂O, le profil de conversion obtenu avec le mélange mécanique (Figure V-18-a) apparaît très similaire au profil de conversion du simple-lit Pd/TOSOH jusqu'à 450°C, aussi bien lors de la montée que lors de la redescente en température.

L'amélioration de la conversion avec le mélange mécanique observée après 450°C n'est en fait que l'addition des deux activités des simples-lits CTF30-Gly et Pd/TOSOH, et la conversion atteint un maximum de 95% à 600°C. Comme observé précédemment, la redescente en température s'accompagne à nouveau d'une légère amélioration de la conversion catalytique. À 400°C, les conversions sont de 15-17% en montée de température, et de 23-27% en descente (Figure V-18-b), sans apport significatif de CTF30-Gly dans l'activité du double-lit MM.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

Ces résultats montrent qu'en présence de H₂O, la synergie entre les deux catalyseurs observée dans le mélange CH₄ + O₂ est globalement perdue puisque quasiment aucune activité supplémentaire n'est observée lorsque la pérovskite n'est pas active. Pour rappel, l'eau joue un rôle fortement inhibiteur sur les deux catalyseurs, qui a été associé à un effet de recouvrement du catalyseur par la formation de groupement hydroxyle car il affecte les deux catalyseurs. Cet effet de recouvrement est probablement la raison de la perte de synergie du mélange mécanique. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer cette perte de synergie : 1 - L'oxygène actif de type singulet issu de la pérovskite interagit avec les hydroxyles engendrés par l'eau, ou directement avec l'eau du mélange réactionnel ; 2 - L'ajout d'eau inhibe la génération de cette espèce active d'oxygène.

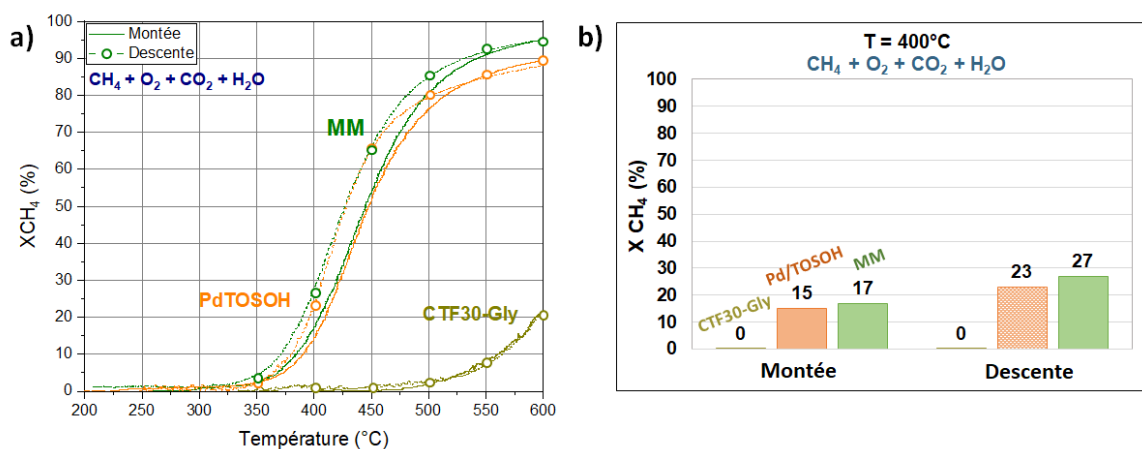


Figure V-18: a) Courbes d'oxydation du CH₄ en montée et en descente de température et b) conversion à 400°C des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH (simple-lit) et mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH.

Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, CO₂: 10%, H₂O : 8%, rampe 3°C/min (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de CTF30-Gly + 100 mg de Pd/TOSOH ou 100 mg de SiC.

Un test catalytique en isotherme à 350°C a été effectué après un palier de 30 min à 600°C, en changeant le mélange réactionnel toutes les 40 min environ. Le profil présenté en annexe V-S4 montre que la présence de H₂O dans le mélange CH₄ + O₂ (sans CO₂) induit une perte d'activité équivalente à celle en présence de CO₂ + H₂O. Ce test a permis de montrer que l'effet inhibiteur de H₂O était prédominant sur celui de CO₂ concernant la perte de l'effet de synergie.

V-2-2-b) Conclusion sur les propriétés du mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH

L'association des deux catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH conduit à la fois à une amélioration des performances en échange isotopique et à des performances catalytiques en oxydation totale du méthane. La diminution de la température d'échange du mélange mécanique indique que la pérovskite facilite l'activation de l'oxygène sur le catalyseur Pd/TOSOH. D'autre part, la pérovskite CTF30-Gly joue un rôle déterminant dans le mélange mécanique puisqu'elle influence directement la conversion du méthane lorsqu'elle y est associée au catalyseur Pd/TOSOH.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

Par conséquent, les meilleures propriétés catalytiques observées dans le mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ peuvent être reliées à une meilleure activation de l'oxygène.

La présence de CO_2 dans le mélange réactionnel entraîne, comme pour le simple-lit Pd/TOSOH, une diminution de la conversion à basse température, lié l'adsorption réversible du CO_2 à basse température. La synergie observée en présence de CO_2 reste néanmoins présente, mais moins importante que sans CO_2 . Les raisons avancées seraient une interaction entre l'oxygène actif et le CO_2 , ou les carbonates formés à la surface des catalyseurs, inhibant l'activité de cette espèce particulière. L'ajout de H_2O au mélange réactionnel entraîne la perte de la synergie entre les deux catalyseurs. Le recouvrement des sites actifs par des groupements hydroxyles est avancé pour expliquer cette perte d'activité. Les oxygènes actifs générés par la CTF30-Gly interagiraient alors avec ces groupements, les rendant alors inactifs pour initier l'oxydation du méthane sur Pd/TOSOH.

V-2-3) Propriétés catalytiques des systèmes CTF30-Gly+Pd/ γ - Al_2O_3 et LaMnO_3 +Pd/TOSOH en mélange mécanique

Deux autres mélanges mécaniques ont été testés en oxydation totale du méthane. L'objectif de cette étude est de voir si l'interaction observée précédemment est propre au système CTF30-Gly+Pd/TOSOH, ou bien s'il est possible de l'obtenir par l'utilisation d'autres catalyseurs en mélange mécanique.

Le premier système étudié est un mélange mécanique constitué de la CTF30-Gly ainsi que du catalyseur de référence Pd/ γ - Al_2O_3 . Ce système doit permettre de confirmer ou non le mécanisme de type MvK discuté dans la section précédente (V-2-1-c). En effet, la pérovskite a pour but principal l'activation de l'oxygène à la surface du support YSZ pour initier la réaction d'oxydation selon un mécanisme MvK. Ce test permettra de savoir si le support γ - Al_2O_3 , dépourvu de lacunes en oxygène et à mobilité de l'oxygène limitée, peut bénéficier de l'activation de l'oxygène, comme observé avec YSZ.

Le second mélange mécanique est composé d'une pérovskite de type LaMnO_3 provenant du laboratoire UCCS de Lille, partenaire du projet SmartCat, et du catalyseur Pd/TOSOH. Cette formulation LaMnO_3 +Pd/TOSOH se rapproche de celle étudiée par Méliandre Richard, qui a permis de mettre en évidence pour la première fois l'effet bénéfique de l'association pérovskite+Pd/YSZ. Les pérovskites LaMnO_3 présentent une mobilité de l'oxygène à plus haute température que $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Les profils de conversions présentés dans cette section sont issus des tests d'oxydation du méthane sous mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2$.

V-2-3-a) Mélange mécanique CTF30-Gly + Pd/ γ - Al_2O_3

Les profils de conversion obtenus avec le mélange mécanique CTF30-Gly+ Pd/ γ - Al_2O_3 sous mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, ainsi que les conversions calculées à 400°C sont présentés Figure V-19-a et

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

Figure V-19-b. Pour comparaison, les données relatives aux simples-lits CTF30-Gly et Pd/TOSOH, et au mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH sont également rappelées en Figure V-19-c.

Un début de conversion du méthane est observé à 225°C pour le mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/ γ -Al₂O₃, soit à la même température que pour le simple-lit Pd/ γ -Al₂O₃ (Figure V-19-a). Néanmoins, le mélange mécanique est globalement plus actif que Pd/ γ -Al₂O₃ seul sur toute la gamme de température. À 400°C (Figure V-19-b), l'association des deux catalyseurs en mélange mécanique permet une conversion de 91% contre 80% pour Pd/ γ -Al₂O₃ (l'activité de la pérovskite seule est alors négligeable). On constate également que la conversion totale est atteinte à plus basse température avec le mélange mécanique (500°C) qu'avec le simple-lit (570°C).

Le profil de conversion correspondant à la redescente apparaît très similaire à celui de la montée, ainsi qu'à celui de la redescente du Pd/ γ -Al₂O₃.

Lorsque la pérovskite est peu active (400°C par exemple), le mélange mécanique apparaît donc tout de même plus actif, indiquant qu'une interaction existe entre les deux catalyseurs. La génération supposée de l'oxygène singulet par la pérovskite semble également être bénéfique pour le lit Pd/ γ -Al₂O₃. Plusieurs hypothèses sont alors proposées pour expliquer cet effet de synergie entre CTF30-Gly et Pd/ γ -Al₂O₃ :

- Comme dans le cas de CTF30-Gly+Pd/TOSOH, la CTF30-Gly permettrait d'activer la molécule d'oxygène pour la rendre disponible à la surface du support γ -Al₂O₃. L'effet bénéfique de la CTF30-Gly est cependant moins marqué avec Pd/ γ -Al₂O₃ qu'avec Pd/TOSOH puisque le support γ -Al₂O₃ présente une mobilité de l'oxygène plus faible que les supports YSZ, associée uniquement à un échange des oxygènes de surface puisque l'alumine ne présente pas de sites lacunaires (cf IV-1-2). Ainsi, la réaction d'oxydation selon un mécanisme MvK *via* cette synergie est limitée.
- La seconde hypothèse concernerait l'activation de la phase active de palladium Pd⁰/PdO. Le mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/ γ -Al₂O₃ présente la même activité en montée et en descente de température, contrairement au simple-lit Pd/ γ -Al₂O₃ qui nécessite d'abord d'atteindre le palier de 600°C pour obtenir la phase active optimale (Figure V-19-a). Ceci pourrait indiquer que l'ajout de la CTF30-Gly au catalyseur Pd/ γ -Al₂O₃ permettrait l'obtention de la phase Pd⁰/PdO plus rapidement que dans le cas du simple-lit.

Ainsi, l'oxygène actif de type « singulet » supposé généré par la CTF30-Gly depuis le début de cette étude pourrait être bénéfique au catalyseur Pd/ γ -Al₂O₃ dans les deux cas suivants (i) l'activation de O₂ utilisable sur le second catalyseur pour effectuer la réaction selon un mécanisme MvK, et (ii) l'obtention rapide de la phase active Pd⁰/PdO entraînant une activité accrue au cours de la première montée de température.

De plus, l'activité de Pd/ γ -Al₂O₃ étant déjà beaucoup plus importante que Pd/TOSOH (respectivement 78% de conversion et 29% en montée de température à 400°C), l'ajout de CTF30-Gly ne permet pas un gain d'activité plus important que dans le cas du mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

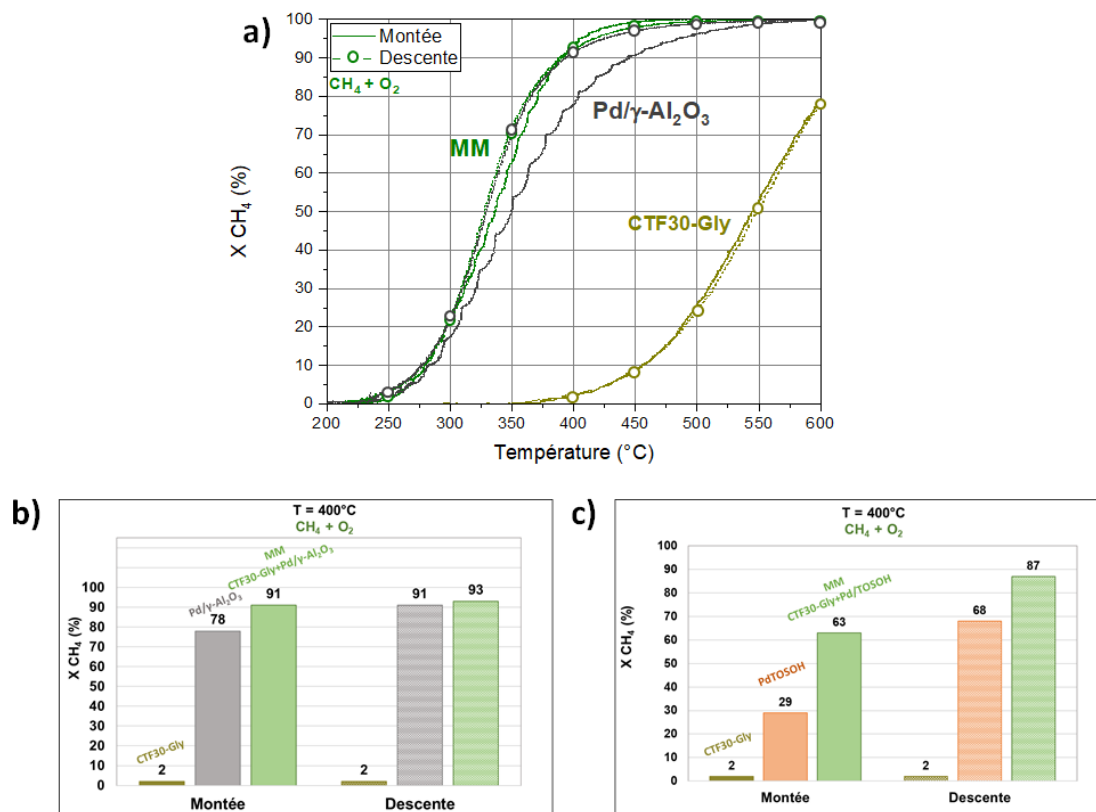


Figure V-19: a) Courbes d'oxydation du CH_4 en montée et en descente de température, et b) conversion à 400°C des catalyseurs CTF30-Gly et $Pd/\gamma-Al_2O_3$ (simple-lit) et mélange mécanique CTF30-Gly+ $Pd/\gamma-Al_2O_3$ et c) conversion à 400°C des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH (simple-lit) et mélange mécanique CTF30-Gly+ Pd/TOSOH
Conditions: CH_4 : 1 500 ppm, O_2 : 10%, rampe 3°C/min, 20 L/h. 100 mg de CTF30-Gly + 100 mg de $Pd/\gamma-Al_2O_3$ ou 100 mg de SiC.

V-2-3-b) Mélange mécanique $LaMnO_3 + Pd/TOSOH$

Pour comparaison avec l'étude antérieure de Mélissandre Richard, le second système étudié est constitué du catalyseur Pd/TOSOH ainsi que d'une pérovskite de formulation $LaMnO_3$ dont les méthodes de préparations sont similaires à celles de la CTF30-Gly. Le but ici est d'évaluer le rôle de la pérovskite $LaMnO_3$ sur l'activité de Pd/TOSOH au travers du test catalytique en mélange mécanique.

La Figure V-20-a regroupe les profils de conversions des simples-lits $LaMnO_3$ et Pd/TOSOH ainsi que celui du mélange mécanique. Les conversions calculées à 400°C sont présentées Figure V-20-b.

La pérovskite $LaMnO_3$ apparaît peu active en oxydation totale du méthane par rapport à CTF30-Gly (cf V-1-1). La conversion catalytique est observée à partir 375°C et elle atteint 40% à 600°C (Figure V-20-a). Le palier de 30 min est accompagné d'une chute de la conversion jusqu'à 30%, ce qui témoigne d'une instabilité de l'échantillon. Logiquement, l'activité mesurée durant la redescende de température est plus faible que lors de la montée.

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

La désactivation à 600°C de la pérovskite peut s'expliquer par une cristallisation incomplète de la pérovskite lors de sa préparation. Le diffractogramme en annexe V-S5 montre que seuls deux pics de diffractions sont observés (à $2\theta=30^\circ$ et $2\theta=46^\circ$), confirmant un degré de cristallisation faible pour LaMnO_3 .

Lors de la montée de température, le mélange mécanique est nettement plus actif que les deux simples-lits sur toute la gamme de température. À 400°C, il a été enregistré 51% de conversion pour le mélange mécanique, contre 29% pour Pd/TOSOH et 1% pour LaMnO_3 , indiquant une interaction favorable entre les deux catalyseurs. Le mélange mécanique atteint ensuite 98% de conversion aux alentours de 525°C. Lors du palier de 30 min à 600°C, la conversion catalytique chute drastiquement jusqu'à 82%. Cette désactivation est ensuite répercutée sur la redescente en température. La conversion retourne à 0% à 400°C.

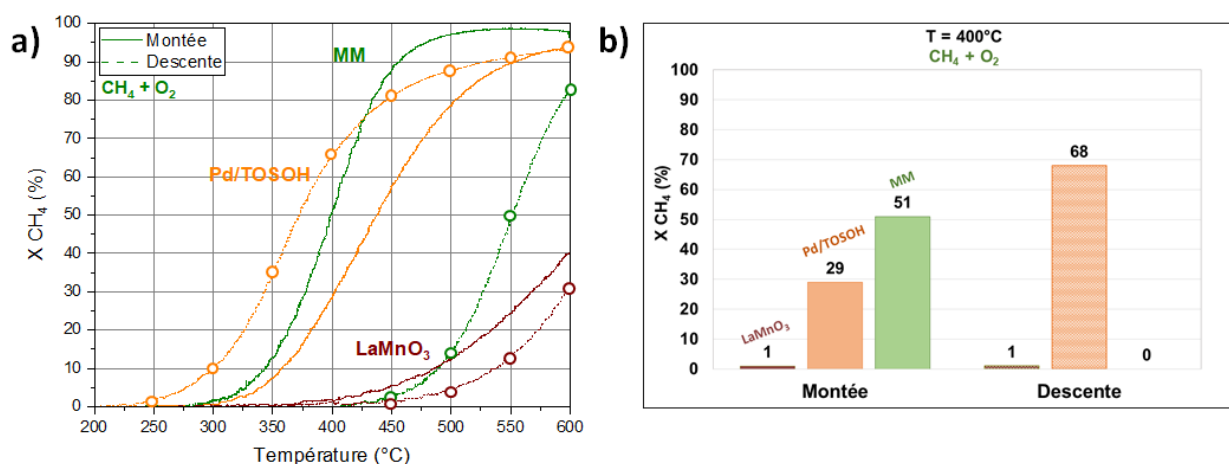


Figure V-20: a) Courbes d'oxydation du CH_4 en montée et en descente de température et b) conversion à 400°C des catalyseurs Pd/TOSOH et LaMnO_3 en simple-lit et LaMnO_3 +Pd/TOSOH en mélange mécanique (MM)
Conditions: CH_4 : 1 500 ppm, O_2 : 10%, rampe 3°C/min, 20 L/h. 100 mg de LaMnO_3 + 100 mg de Pd/TOSOH ou 100 mg de SiC.

Ainsi, la pérovskite semble jouer son rôle de générateur d'oxygène actif lors de la montée de température puisque la conversion catalytique est globalement plus importante lorsque les deux catalyseurs sont combinés que lorsqu'ils sont évalués indépendamment. Cependant cet effet est largement perdu lors de la désactivation de la pérovskite à 600°C. De plus, l'activité observée devient même très inférieure à celle du catalyseur Pd/TOSOH seul. Ainsi, l'évolution du catalyseur LaMnO_3 lors de la réaction d'oxydation aurait aussi une incidence sur la disponibilité des sites actifs de palladium entraînant une perte d'activité.

Les diffractogrammes des simples-lits LaMnO_3 et Pd/TOSOH avant et après test sous CH_4+O_2 (présentés en annexes V-S5-a et V-S5-b), montrent une évolution de LaMnO_3 après test catalytique. Au contraire Pd/TOSOH apparaît stable, et les tailles de cristallites calculées avant et après test sur Pd/TOSOH apparaissent équivalentes (~17 nm). Les tailles de cristallites de LaMnO_3 sont plus difficiles à déterminer puisque la phase pérovskite n'est pas totalement obtenue. Le diffractogramme du mélange mécanique LaMnO_3 +Pd/TOSOH après test présenté en annexe V-S6

montre une augmentation de la taille des cristallites de LaMnO_3 , atteignant 22 nm (contre environ 2 nm avant test). Ceci indique que la LaMnO_3 est responsable de la chute drastique de la conversion du méthane après le palier à 600°C avec de plus une altération du catalyseur Pd/TOSOH.

V-3) Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord été consacré à l'évaluation des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH, en simple-lit, en examinant l'influence de la complexification du mélange réactionnel par ajout successif de CO_2 et de H_2O .

Le simple-lit CTF30-Gly a présenté une activité catalytique intéressante avec une conversion maximale 78% à 600°C ainsi qu'une grande stabilité puisque la montée et la redescente en température ont donné des résultats identiques. Les ajouts de CO_2 et H_2O ont entraîné une diminution générale de la conversion, indiquant un effet compétiteur sur les sites actifs de CTF30-Gly. Néanmoins, la stabilité observée précédemment s'avère être maintenue malgré la complexification du mélange réactionnel.

Concernant le catalyseur Pd/TOSOH, la redescente en température, plus active que la montée, est liée à l'obtention d'une phase plus active sous mélange réactionnel de type Pd^0/PdO . Cette activation a été également observée avec les ajouts de CO_2 et H_2O . Un effet compétiteur du CO_2 sur la conversion catalytique à basse température a entraîné une légère diminution des performances catalytiques. En revanche l'ajout de H_2O a engendré une baisse globale importante de la conversion catalytique, attribué à un recouvrement des sites actifs du catalyseur *via* la formation de groupements hydroxyles ($\text{Pd}(\text{OH})_x$). Les tests en isothermes ont permis de confirmer la génération de la phase active du catalyseur Pd/TOSOH. Cette activation apparaît assez lente : à 350°C la conversion est passée de 10% à 50% en 5 h de réaction, sous mélange simplifié $\text{CH}_4 + \text{O}_2$.

L'association des deux catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH montre un abaissement significatif (200°C) de la température d'échange de l'oxygène sur Pd/TOSOH, quelle que soit la configuration étudiée (double-lit, double-lit inversé et mélange mécanique). Cependant la configuration de l'association des deux catalyseurs a un impact considérable sur les performances catalytiques en oxydation du méthane. Le mélange mécanique apparaît comme le système le plus performant, avec une conversion catalytique à 400°C deux fois supérieure à celle du cumul des deux simples-lits CTF30-Gly et Pd/TOSOH. Cette amélioration des performances catalytiques en mélange mécanique a permis de confirmer la présence d'une synergie entre les deux catalyseurs, appuyant l'hypothèse de la génération d'une espèce d'oxygène active, probablement de type singulet ($^1\Delta_g\text{O}_{2(g)}$) transférable à la surface du support YSZ. Le mécanisme proposé suggère une réaction selon un point triple, où la réaction d'oxydation du méthane prendrait place au niveau du point de contact entre les grains des catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH. Il apparaît que cet effet de synergie est malheureusement affecté par la présence de CO_2 , et plus encore en présence de H_2O .

L'étude des mélanges mécaniques CTF30-Gly+Pd/ γ - Al_2O_3 et LaMnO_3 +Pd/TOSOH ont permis de comprendre plus en détail le rôle de chacun des deux catalyseurs CTF30-Gly et Pd/TOSOH. Le système CTF30-Gly+Pd/ γ - Al_2O_3 ne présente pas la même synergie qu'avec le

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits en oxydation catalytique du méthane

système CTF30-Gly+Pd/TOSOH. La légère augmentation de la conversion observée pour ce mélange mécanique apparaît associée à une meilleure activation de la phase active palladium Pd⁰/PdO sur Pd/ γ -Al₂O₃, probablement favorisée par l'oxygène actif supposé généré par CTF30-Gly, puisque les profils de conversion en redescente de température sont équivalents pour Pd/ γ -Al₂O₃ et le système CTF30-Gly+Pd/ γ -Al₂O₃.

Le second système composé de LaMnO₃+Pd/TOSOH a également permis de montrer une synergie entre les deux catalyseurs, avec des conversions supérieures comparées aux deux simples-lits. Cependant cette interaction n'entraîne pas les mêmes gains de conversions puisque le profil de conversion du mélange mécanique avec LaMnO₃ reste différent de celui observé avec CTF30-Gly. De plus, la pérovskite LaMnO₃ utilisée n'était pas suffisamment stabilisée et une interaction forte a été constatée au cours du test catalytique avec Pd/TOSOH, conduisant à la désactivation du système.

V-4) Références

- [1] M. Richard *et al.* “Study of Lanthanum Manganate and Yttrium-Stabilized Zirconia-Supported Palladium Dual-Bed Catalyst System for the Total Oxidation of Methane: A Study by $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ Isotopic Exchange,” *ChemCatChem*, vol. 8, no. 11, pp. 1921–1928, 2016, doi: 10.1002/cctc.201501398.
- [2] J. S. Yoon *et al.* “Catalytic activity of Y and Fe co-doped SrTiO_3 perovskites for methane oxidation,” *Electron. Mater. Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 209–213, 2011, doi: 10.1007/s13391-011-0906-0.
- [3] A. K. Datye and M. Votsmeier, “Opportunities and challenges in the development of advanced materials for emission control catalysts,” *Nat. Mater.*, vol. 20, no. August, pp. 1049–1059, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-00805-3.
- [4] L. Sun *et al.* “Methane Activation and Utilization: Current Status and Future Challenges,” *Energy Technol.*, vol. 8, no. 8, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1002/ente.201900826.
- [5] E. Campagnoli *et al.*, “Effect of preparation method on activity and stability of LaMnO and LaCoO_3 catalysts for the flameless combustion of methane,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 55, no. 2, pp. 133–139, 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.07.010.
- [6] U. G. Singh *et al.* “A Pd-doped perovskite catalyst, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-\delta}$, for CO oxidation,” *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 349–358, 2007, doi: 10.1016/j.jcat.2007.04.023.
- [7] J. Ma *et al.*, “The relationship between the chemical state of Pd species and the catalytic activity for methane combustion on Pd/CeO_2 ,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 10, pp. 2567–2577, 2018, doi: 10.1039/c8cy00208h.
- [8] P. Velin *et al.*, “Water Inhibition in Methane Oxidation over Alumina Supported Palladium Catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 42, pp. 25724–25737, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07606.
- [9] R. Burch *et al.* “Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 123, no. 1, pp. 173–184, 1995, doi: 10.1016/0926-860X(94)00251-7.
- [10] W. R. Schwartz *et al.* “Combustion of methane over palladium-based catalysts: Catalytic deactivation and role of the support,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 15, pp. 8587–8593, 2012, doi: 10.1021/jp212236e.
- [11] J. J. Willis *et al.*, “Systematic Structure-Property Relationship Studies in Palladium-Catalyzed Methane Complete Combustion,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 11, pp. 7810–7821, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02414.
- [12] R. J. Farrauto *et al.* “Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects,” *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 6, no. 3, pp. 263–270, 1995, doi: 10.1016/0926-3373(95)00015-1.
- [13] S. Yang *et al.* “Methane combustion over supported palladium catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 223–233, 2000, doi: 10.1016/S0926-3373(00)00178-8.
- [14] L. S. Escandón *et al.* “Oxidation of methane over palladium catalysts: Effect of the support,” *Chemosphere*, vol. 58, no. 1, pp. 9–17, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.012.
- [15] R. Burch and P. K. Loader, “Investigation of $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the combustion of methane at low concentrations,” *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 5, no. 1–2, pp. 149–164, 1994, doi: 10.1016/0926-3373(94)00037-9.
- [16] O. Mihai *et al.* “The effect of water on methane oxidation over $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ under lean, stoichiometric and rich conditions,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 14, pp. 3084–3096, 2017, doi: 10.1039/c6cy02329k.
- [17] J. Nilsson *et al.*, “Methane oxidation over $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ under rich/lean cycling followed by operando XAFS and modulation excitation spectroscopy,” *J. Catal.*, vol. 356, pp. 237–245, 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.10.018.
- [18] Z. L. Zhang *et al.* “Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over

Chapitre V : Activité catalytique des simples-lits et des doubles-lits
en oxydation catalytique du méthane

supported rhodium catalysts: I. Effects of support and metal crystallite size on reaction activity and deactivation characteristics,” *J. Catal.*, vol. 158, no. 1, pp. 51–63, 1996, doi: 10.1006/jcat.1996.0005.

- [19] M. Richard, “Application de la technique d’échange isotopique a l’étude de systèmes catalytiques innovants,” 2015.
- [20] M. Richard *et al.* “Remarkable enhancement of O₂ activation on yttrium-stabilized zirconia surface in a dual catalyst bed,” *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 53, no. 42, pp. 11342–11345, 2014, doi: 10.1002/anie.201403921.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Ces travaux de recherche menés dans le cadre du projet SmartCat étaient basés sur l'association de deux matériaux pour l'amélioration de l'activité catalytique des systèmes de double-lit en oxydation totale du méthane. La littérature faisant état d'une synergie existant entre une pérovskite (LaMnO_3) et d'un catalyseur Pd/YSZ. Dans ce travail de thèse, deux familles de matériaux ont d'abord été étudiées séparément : les pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ et les YSZ8% à base de métaux nobles (Rh ou Pd). Un catalyseur de chaque famille a été sélectionné pour constituer chacune des deux parties du double-lit.

L'optimisation de la synthèse par voie sol-gel Pechini des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ a permis de synthétiser pour la première fois ces matériaux à basse température (600°C), tout en obtenant la phase orthorhombique voulue (Pnma/Pbnm) et ce, sans présence de phase secondaire cristallisée. Cette faible température de calcination a également permis de préserver les surfaces spécifiques, devenant alors plus importantes que celles répertoriées dans la littérature (jusqu'à $49 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $4\text{-}7 \text{ m}^2/\text{g}$ dans la littérature). L'utilisation de polyols différents de l'éthylène glycol comme le glycérol ou le 1,6-hexanediol pour la synthèse des CTFx a entraîné une augmentation conséquente des surfaces spécifiques, en lien d'une part aux propriétés chélatantes du glycérol grâce à ces trois groupements hydroxyles, et d'autre part à la plus longue chaîne carbonée du 1,6-hexanediol qui permet de préserver un large volume poreux lors de la calcination. Il a été montré que l'augmentation du taux de fer substitué au titane entraînait également une augmentation des surfaces spécifiques pour les CTFx-Gly et CTFx-HD, ainsi qu'une diminution des volumes de maille (affinements Rietveld). L'étude des CTF10-polyol en H_2 -RTP a permis de mettre en évidence une influence du polyol sur la réductibilité des matériaux et sur la mobilité de l'oxygène. L'échange isotopique de l'oxygène 18 a mis en évidence une vitesse d'échange plus rapide des atomes d'oxygène de CTF10-Gly comparé à CTF10-EG ou CTF10-HD, attribuée à des sites d'adsorption/dissociation différents des deux autres matériaux. Les tests préliminaires d'oxydation du méthane ont montré non seulement une grande stabilité des pérovskites ainsi qu'une grande répétabilité des synthèses, mais également une activité légèrement améliorée pour le matériau préparé à partir de glycérol. Les recherches se sont donc poursuivies avec la série des CTFx-Gly. L'analyse par spectroscopie Mössbauer des CTFx-Gly ($x = 10$ à 40) a mis en évidence de multiples espèces de fer, de valences et de coordinations différentes, variant en fonction du taux de fer substitué. Une prévalence des espèces Fe^{3+} sous-coordinées (5CN et 4CN) et une diminution conséquente des espèces Fe^{3+} -6CN ont été observées lorsque la quantité en fer substitué augmentait, avec également l'apparition d'espèces Fe^{4+} orthorhombique en quantité significative. Les expériences d'échange isotopique en température programmée ont montré une diminution conséquente de la température de début d'échange de l'oxygène avec l'augmentation du taux de fer substitué. Ces observations ont été corrélées aux surfaces spécifiques de plus en plus grandes, créant un effet de « porte d'entrée » pour l'oxygène, et à la présence d'espèces de fer sous-coordinées. Les tests préliminaires d'oxydation totale du méthane ont montré un lien entre les espèces Fe^{3+} -6CN et l'activité catalytique, avec un maximum d'activité enregistré pour la CTF30-Gly. En revanche pour des taux de substitution de titane par le fer supérieurs à 30%, l'activité catalytique chute drastiquement, en lien avec une diminution conséquente des espèces Fe^{3+} -6CN. Il semble donc que

Conclusion Générale

pour ces matériaux, un compromis entre espèces Fe^{3+} -6CN pour l'activation de la liaison C-H du méthane, et espèces Fe^{3+} sous-coordinées pour l'activation de l'oxygène soit nécessaire pour obtenir des performances optimales. La CTF30-Gly ayant montré les résultats les plus satisfaisants, ce matériau a été choisi pour constituer la première partie du double-lit catalytique.

L'étude des deux supports industriels YSZ8% synthétisés selon deux procédés différents a permis de mettre en évidence une surface spécifique nettement supérieure pour le support SGRP, avec $65 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $15 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le support TOSOH, associée à une taille de cristallite deux fois plus petite. Les expériences d'échange de l'oxygène ont montré une activation de l'oxygène à plus basse température lorsque la surface augmentait, ce qui a été associé à un nombre de sites de dissociation plus important à la surface de SGRP que sur TOSOH.

L'ajout de 1% massique de rhodium à la surface des matériaux a permis de montrer une influence directe du métal sur l'activation de l'oxygène en échange isotopique de l'oxygène. Une diminution générale de 200°C des températures de début d'échange des catalyseurs Rh/SGRP et Rh/TOSOH a été observée. Elle a été attribuée à une activation accrue de l'oxygène à l'interface rhodium/YSZ qui favorisait les étapes d'hétéroéchanges simples menant à une désorption de $^{16}\text{O}_2$ plus importante que sur les supports YSZ seuls.

Contrairement au rhodium, le dépôt de 1% massique palladium à la surface des supports YSZ n'a pas montré une diminution de la température d'échange. En revanche, une augmentation des vitesses maximales d'échange a été observée. Ceci a été attribué à la présence de probable de palladium métallique favorisant légèrement la dissociation de l'oxygène, et à l'étape d'adsorption/désorption de l'oxygène plus rapide en présence de palladium.

Les tests d'oxydation totale du méthane des catalyseurs à base de rhodium et de palladium ont montré des activités différentes selon le métal et le support YSZ utilisé. Le catalyseur Rh/TOSOH a montré une très grande stabilité entre la montée et la redescente en température contrairement à Rh/SGRP pour qui une désactivation a été observée après le palier de 30 min à 600°C , associé à une instabilité du support SGRP. Les catalyseurs à base de palladium ont montré des activités plus intéressantes qu'avec le rhodium, notamment lors de la redescente en température où les conversions étaient nettement supérieures à celles de la montée en température. En accord avec la littérature, cette activation des catalyseurs à base de palladium a été associée à la génération d'une phase Pd^0/PdO_x , plus active que PdO ou Pd^0 seuls, engendrée par la montée en température sous mélange $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Le catalyseur Pd/TOSOH s'est alors imposé comme étant le plus intéressant à conserver pour constituer la seconde partie du double-lit.

Les tests d'oxydation totale du méthane des simples-lit CTF30-Gly et Pd/TOSOH effectués en présence de CO_2 et de H_2O ont montré une influence néfaste sur les performances, associées à une compétition avec CH_4 sur les sites actifs. Néanmoins pour la pérovskite, une grande stabilité entre les cycles catalytiques a été observée, et ce peu importe le mélange réactionnel. Avec Pd/TOSOH, il a été observé que CO_2 entraînait une baisse de l'activité du catalyseur uniquement à basse température ($<350^\circ\text{C}$), en lien avec une adsorption réversible de CO_2 . Il a également été montré que l'ajout de H_2O abaissé drastiquement l'activité générale du catalyseur dû à un effet de

Conclusion Générale

recouvrement (probablement des hydroxyles). Néanmoins, il a été observé que la présence de CO_2 et/ou de H_2O n'empêchait pas l'activation de la phase Pd^0/PdO_x du catalyseur.

Les différentes configurations de double-lits catalytiques n'ont pas montré de différences particulières en échange isotopique de l'oxygène. Cependant, l'ajout de CTF30-Gly au catalyseur Pd/TOSOH entraîne une amélioration de l'activation de l'oxygène, indiquant qu'une interaction bénéfique entre les deux catalyseurs existe. Les tests catalytiques avec un mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH en condition CH_4+O_2 ont confirmé cette hypothèse, avec une activité nettement améliorée par rapport au cumul des conversions des deux simples-lits. Cette synergie observée en mélange mécanique n'a été que peu observée en configuration double-lit (CTF30-Gly placé au-dessus de Pd/TOSOH), et non observée en configuration de double-lit inversé (Pd/TOSOH placé au-dessus de CTF30-Gly), appuyant l'idée d'un mécanisme au niveau des joints de grains des catalyseurs. L'hypothèse de la formation par la pérovskite d'un oxygène actif de type singulet bénéfique à l'activation de l'oxygène sur le second lit catalytique, proposée dans la littérature, a été retenue pour expliquer cette synergie entre les deux catalyseurs. Enfin, le mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a montré une légère amélioration de l'activité catalytique. Dépourvu de lacune de réseau, il a été proposé que l'oxygène actif puisse à la fois améliorer l'activation de l'oxygène, et également participer à la formation rapide de la phase active Pd/PdO_x engendrant des performances catalytiques plus importantes en oxydation totale du méthane.

Ces travaux de thèses auront permis d'optimiser les paramètres de la synthèse Pechini pour la préparation des pérovskites $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ à hautes surfaces spécifiques par rapport à l'état de l'art discuté au début de ce manuscrit. L'effet bénéfique de l'association pérovskite+Pd/YSZ a pu être observé et étudié dans des conditions de test plus usuelles que rapportées précédemment, et a permis de confirmer l'hypothèse de la génération d'une espèce active favorisant l'activation du méthane, même si cet effet reste limité en présence de CO_2 et/ou de H_2O .

Enfin, il serait intéressant de pousser l'étude du double-lit catalytique encore plus loin. En effet, le principal problème rencontré lors de ces travaux sur l'association des deux catalyseurs est la perte de la synergie due à la complexification du mélange réactionnel. Ainsi, l'élaboration de systèmes catalytiques autres permettrait peut-être de limiter la désactivation des catalyseurs en présence de CO_2 et/ou H_2O . Une étude approfondie sur des pérovskites moins basiques, en substituant partiellement l'atome A par un autre atome moins basique que le calcium pourrait limiter la génération de carbonate, et préserverait peut-être les performances lors de l'ajout de CO_2 . Des pérovskites ayant des propriétés hydrophobes seraient également intéressantes à étudier afin de préserver l'oxygène actif lors de la réaction d'oxydation sous H_2O .

Le support accueillant la phase métallique pourrait également être optimisé. La confection d'un support unique pérovskite-YSZ où serait ensuite déposé le métal noble, pourrait également limiter la perte de synergie grâce à la proximité des sites. Certaines études rapportent même une stabilité accrue des catalyseurs lorsque ceux-ci sont directement incorporés dans la structure

Conclusion Générale

monolithique d'un pot catalytique plutôt que déposés à sa surface, prévenant ainsi la désactivation par le mélange réactionnel.

L'étude plus approfondie du double-lit catalytique et des rapports massiques entre chacun des deux catalyseurs permettrait d'étayer encore plus les mécanismes proposés dans ces travaux de thèse. Néanmoins, la confection, la caractérisation et l'évaluation de chacun des deux matériaux séparément, ont permis de montrer qu'une synergie entre les deux matériaux était bien présente, et ce, dans les conditions se rapprochant de celles rencontrées pour la conversion catalytique du méthane issu d'un véhicule fonctionnant au gaz naturel.

Annexes

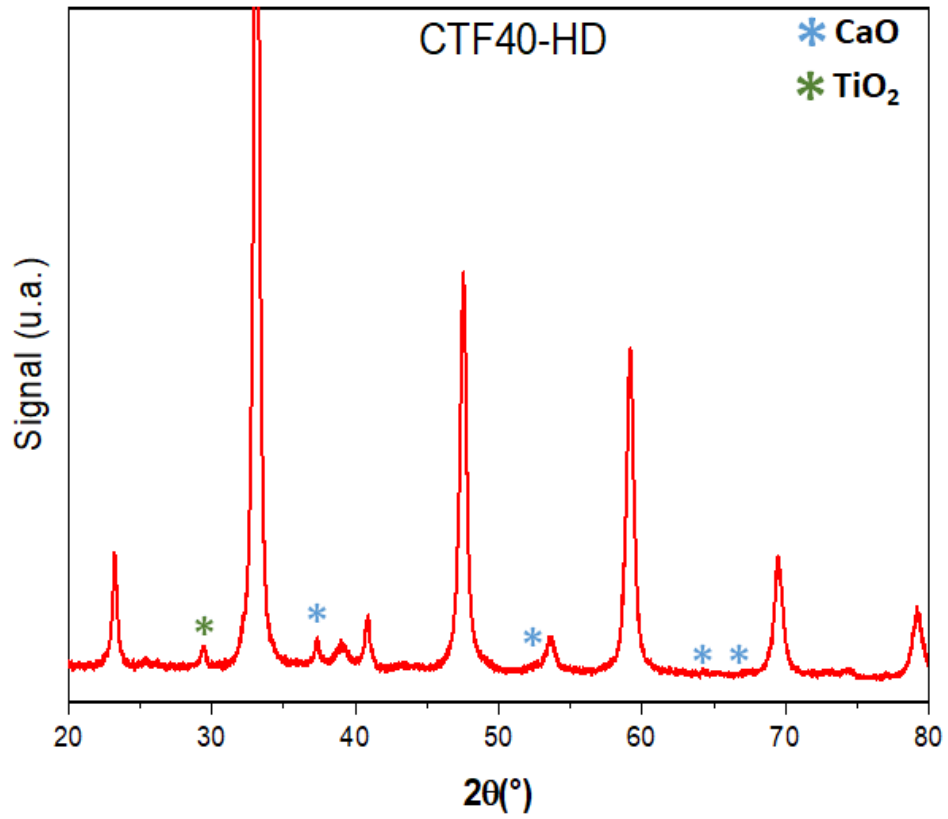
Chapitre III : Les systèmes $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ - Annexes

Figure III-S1: Diffractogramme de CTF40-HD synthétisé à partir d'un ratio molaire polyol/acide citrique/cation 30/7,5/1.

Annexes

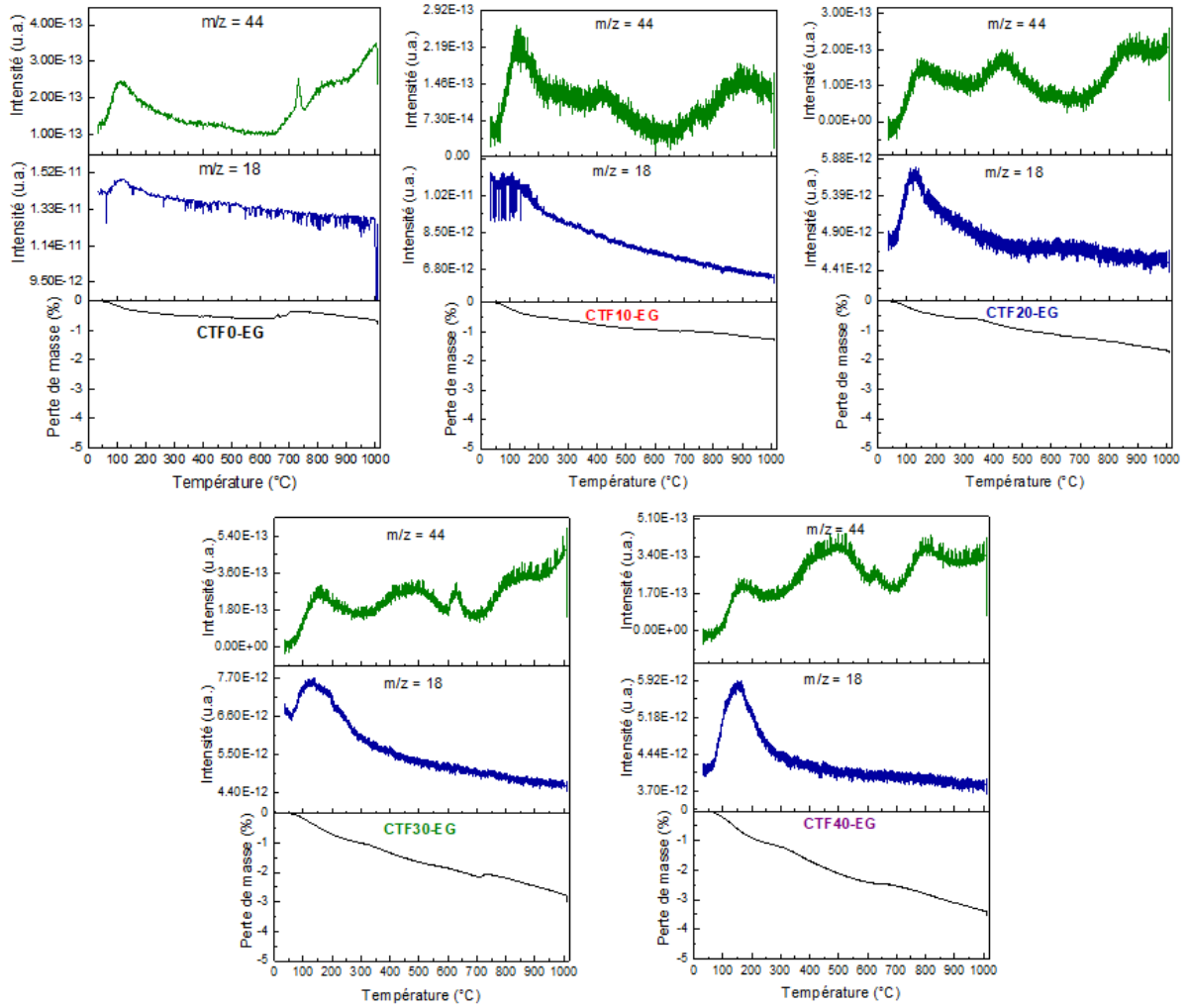


Figure III-S2: Profils ATG-MS de la série CTF_x-EG (x=0 à 40). Perte de masse et signaux m/z 44 et 18 en fonction de la température.

Annexes

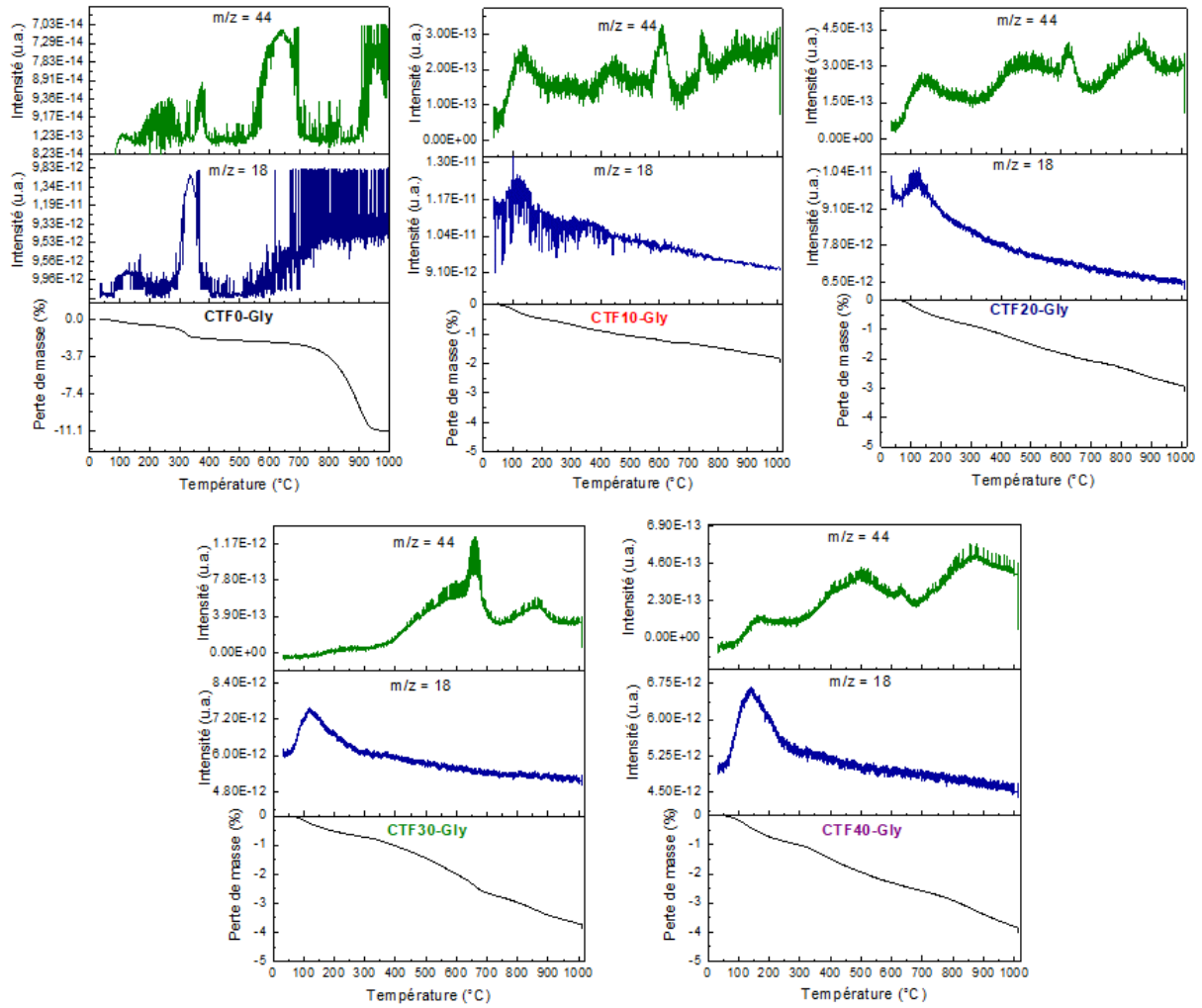


Figure III-S3 : Profils ATG-MS de la série CTF_x-Gly (x=0 à 40). Perte de masse et signaux m/z 44 et 18 en fonction de la température.

Annexes

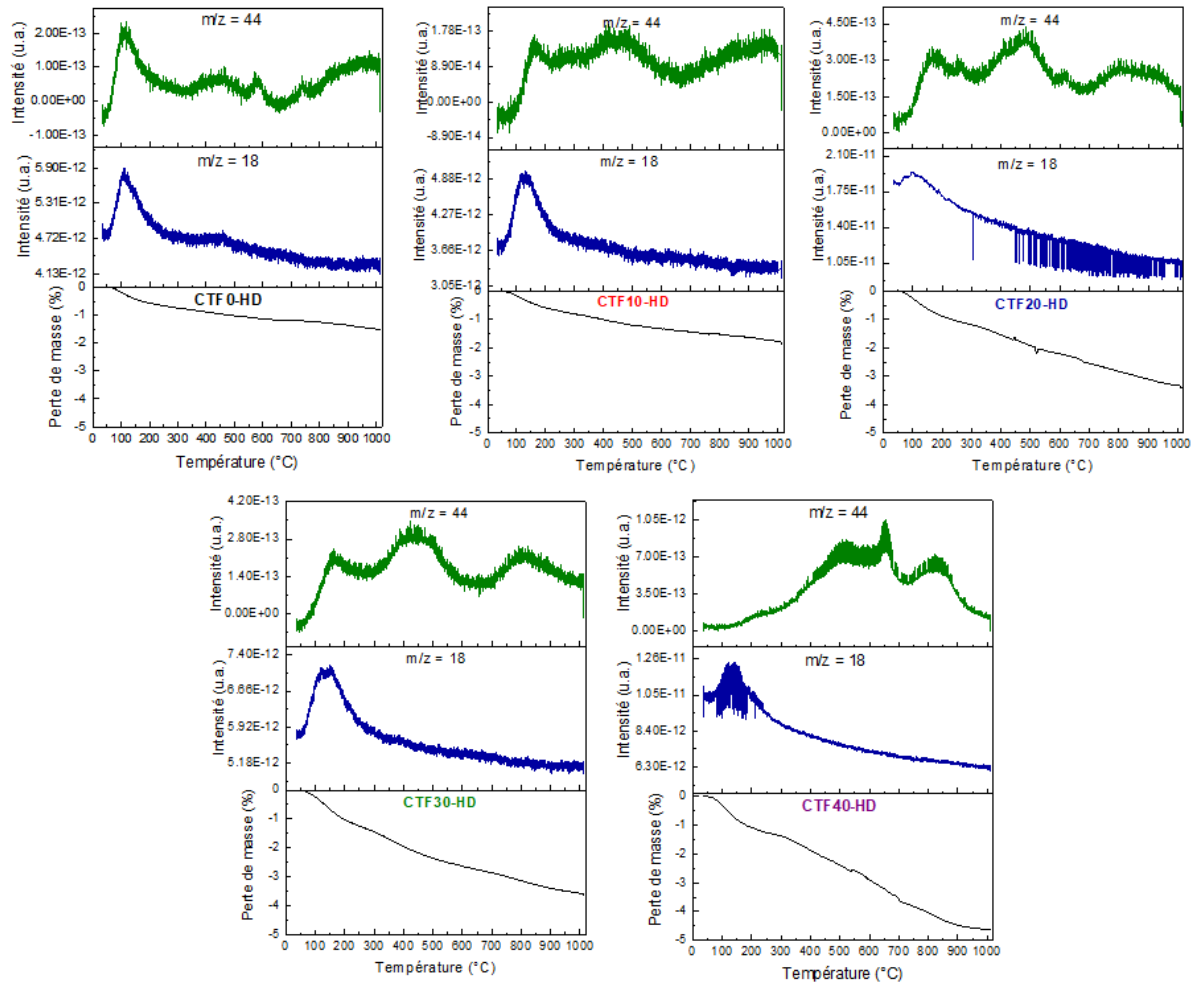


Figure III-S4: Profils ATG-MS de la série CTF_x-HD (x=0 à 40). Perte de masse et signaux m/z 44 et 18 en fonction de la température.

Tableau III-S1: Analyses élémentaires (ICP-OES) des pérovskites CTFx-EG, CTFx-Gly et CTFx-HD en pourcentage massique.

Échantillon	Ca (% massique)	Ti (% massique)	Fe (% massique)
CTF0-EG	28,7	34,5	< 0,01
CTF10-EG	28,6	31,3	4,0
CTF20-EG	27,8	27,1	7,8
CTF30-EG	28,0	23,7	11,9
CTF40-EG	27,6	20,1	15,6
CTF0-Gly	28,4	34,5	3,9
CTF10-Gly	27,7	30,4	7,8
CTF20-Gly	27,9	26,9	11,7
CTF30-Gly	27,0	23,3	15,3
CTF40-Gly	27,1	19,7	0,0
CTF0-HD	28,6	34,6	< 0,01
CTF10-HD	29,0	31,4	3,70
CTF20-HD	28,2	27,2	7,80
CTF30-HD	27,8	24,0	11,60
CTF40-HD	26,8	19,6	15,30

Les résultats d'analyses ICP ont été donnés ici en pourcentage massique et ont été recalculés en pourcentage molaire pour chaque élément selon les équations III-S1 et III-S2 ci-dessous :

$$n_{\text{Ca}} = \frac{m_{\text{Ca}}}{M_{\text{Ca}}} \quad \text{Eq.III-S1}$$

et

$$\% \text{mol} = \frac{n_{\text{Ca}}}{n_{\text{CTFx}}} \times 100 \quad \text{Eq.III-S2}$$

Annexes

Tableau III-S2: Paramètres de mailles et position atomique de Ca²⁺ des échantillons CTF déterminés par affinement Rietveld.

Pérovskites (CTF)	Fer substitué (%at.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume de maille (Å ³)	Position atomique Ca ²⁺ (Å)			χ^2
						x	y	z	
EG	0	5,3849(2)	5,4370(2)	7,6384(2)	223,64(1)	-0,0022(9)	0,0259(4)	0,25000	2,86
	10	5,3912(2)	5,4371(2)	7,6436(3)	224,05(2)	-0,0084(16)	0,0225(5)	0,25000	3,67
	20	5,3942(2)	5,4262(2)	7,6367(2)	223,52(2)	0,0019(8)	0,0137(7)	0,25000	3,22
	30	5,3910(4)	5,4122(3)	7,6612(4)	223,53(2)	0,00000	0,0035 (19)	0,25000	3,34
	40	5,3936(10)	5,4004(9)	7,6595(4)	223,10(6)	0,00000	-0,0002(17)	0,25000	1,89
Gly	0	5,3842(1)	5,4377(1)	7,6369(2)	223,59(1)	-0,0040(8)	0,0290(3)	0,25000	2,42
	10	5,3893(2)	5,4325(2)	7,6389(2)	223,64(1)	-0,0045(9)	0,0257(4)	0,25000	2,36
	20	5,3941(2)	5,4217(2)	7,6380(4)	223,37(2)	0,0047(14)	0,0053(4)	0,25000	2,45
	30	5,3928(5)	5,4084(4)	7,6550(5)	223,26(3)	0,00000	0,0065(13)	0,25000	3,72
	40	5,3982(19)	5,3970(19)	7,6612(3)	223,20(11)	0,00000	-0,0065(12)	0,25000	2,98
HD	0	5,3778(1)	5,4337(1)	7,6320(2)	223,02(1)	-0,0034(8)	0,0290(3)	0,25000	3,4
	10	5,3837(1)	5,4336(1)	7,6360(2)	223,37(1)	-0,0051(7)	0,0296(3)	0,25000	1,92
	20	5,3906(2)	5,4266(2)	7,6352(2)	223,35(1)	-0,0016(13)	0,0231(4)	0,25000	1,9
	30	5,3873(4)	5,4087(3)	7,6539(4)	223,02(3)	0,00000	0,0056(16)	0,25000	4,42
	40	5,3842(3)	5,4036(3)	7,6617(3)	222,91(2)	0,00000	-0,0001(38)	0,25000	2,5

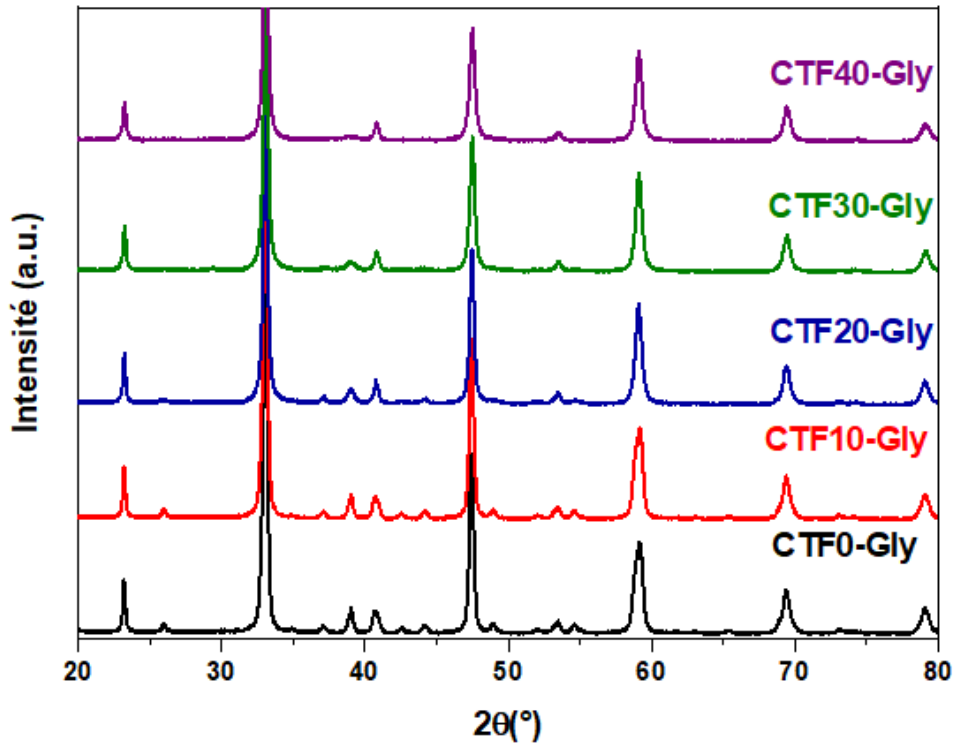


Figure III-S5: Diffractogrammes de la série des CTFx-Gly (x=0 à 40).

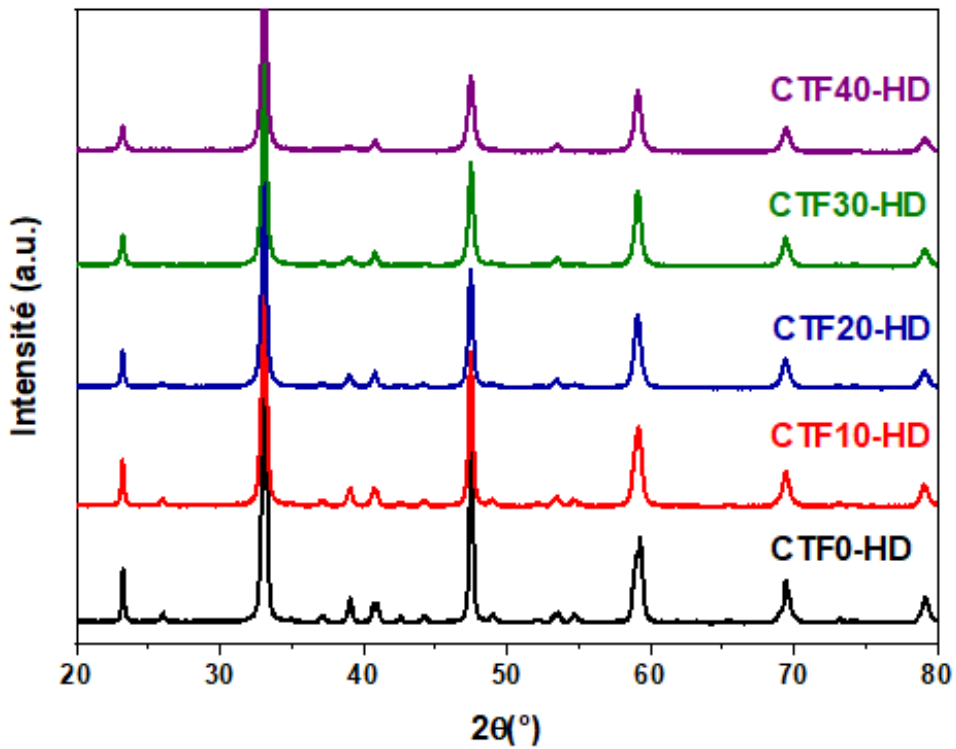


Figure III-S6: Diffractogrammes de la série des CTFx-HD (x=0 à 40).

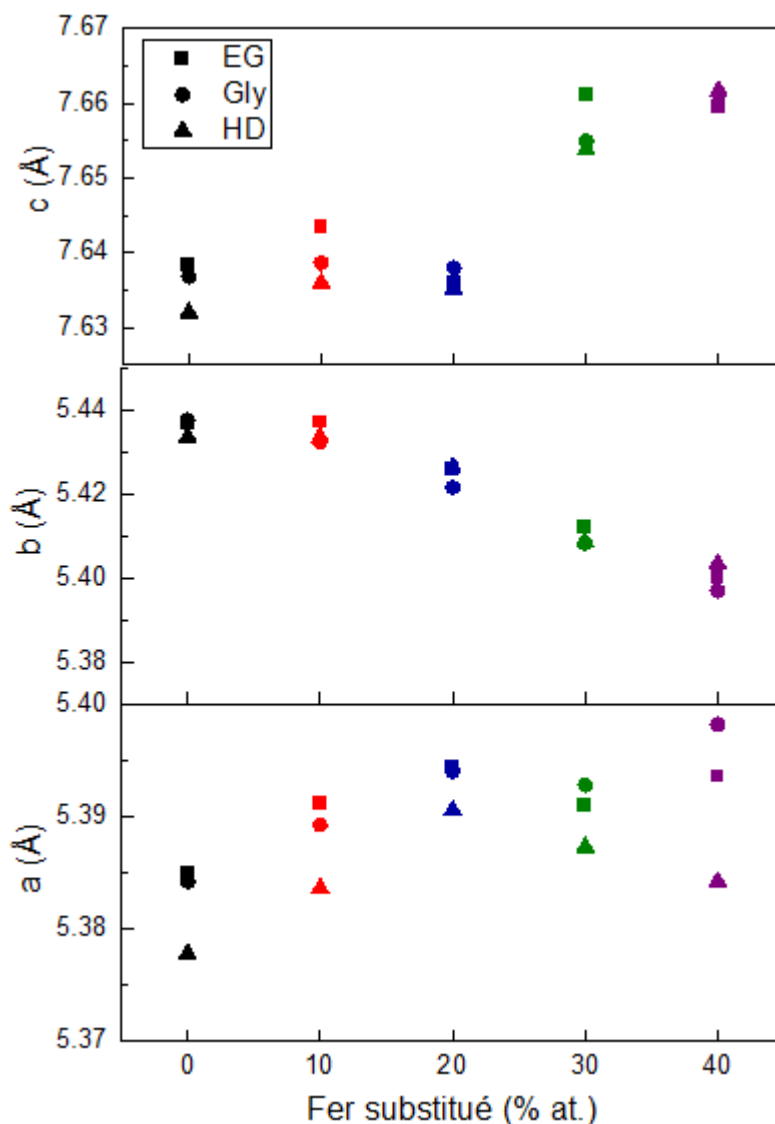


Figure III-S7: Paramètres de maille de la structure orthorhombique Pnma/Pbnm, déterminés par affinement Rietveld pour les séries CTFx-EG, CTFx-Gly et CTFx-HD (x=0 à 40).

Tableau III-S3: Compositions élémentaires issues des analyses EDXS-MEB sur CTF30-EG, CTF30-Gly et CTF30-HD.

Pérovskites	Ca (% at.)	Ti (% at.)	Fe (% at.)	O (% at.)	C (% at.)
CTF30-EG	21,1	13,9	6,3	52,9	5,8
CTF30-Gly	16,6	11,2	5,0	58,4	8,8
CTF30-HD	22,1	15,0	7,0	51,5	4,4

On constate à partir des analyses EDXS-MEB (Tableau III-S3) que chacune des formulations de CTF30 correspond bien à une composition type $\text{CaTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. En effet, le pourcentage atomique du calcium est égal à la somme des pourcentages atomiques de titane et de fer selon la formule générale $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3-\delta}$.

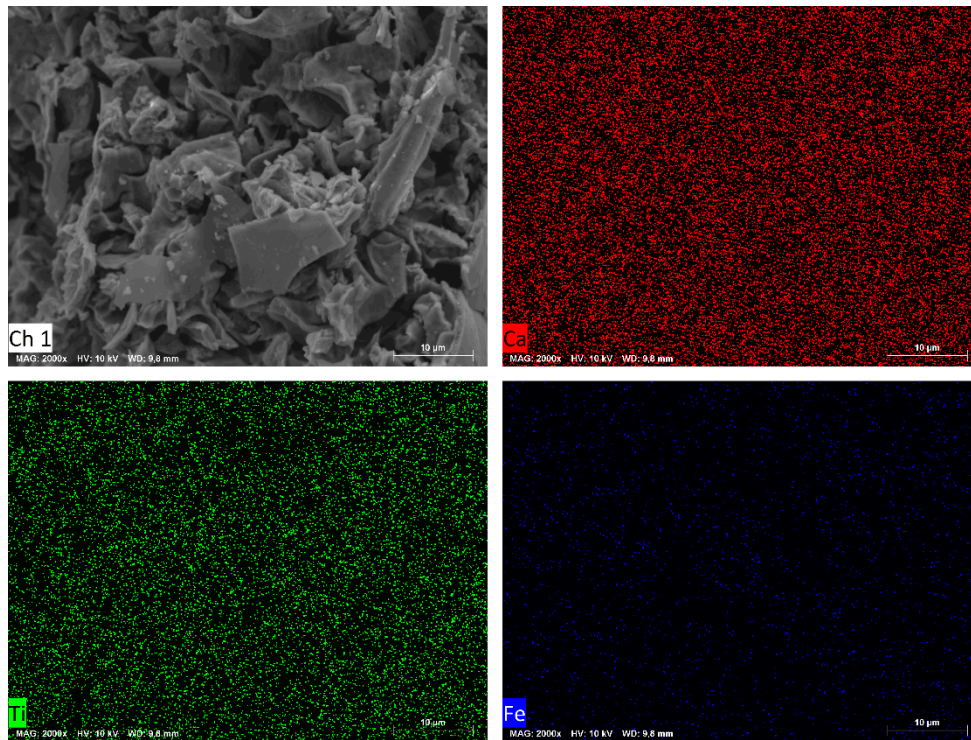


Figure III-S8: Analyses élémentaires cartographiques EDXS-MEB de CTF30-EG.

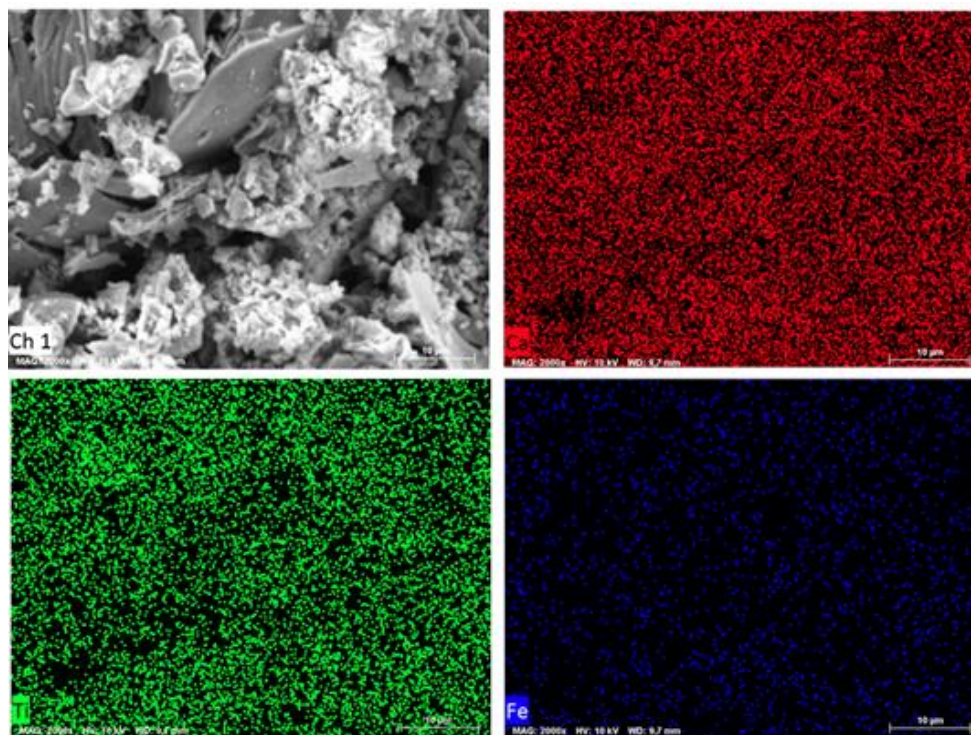


Figure III-S9: Analyses élémentaires cartographiques EDXS-MEB de CTF30-Gly.

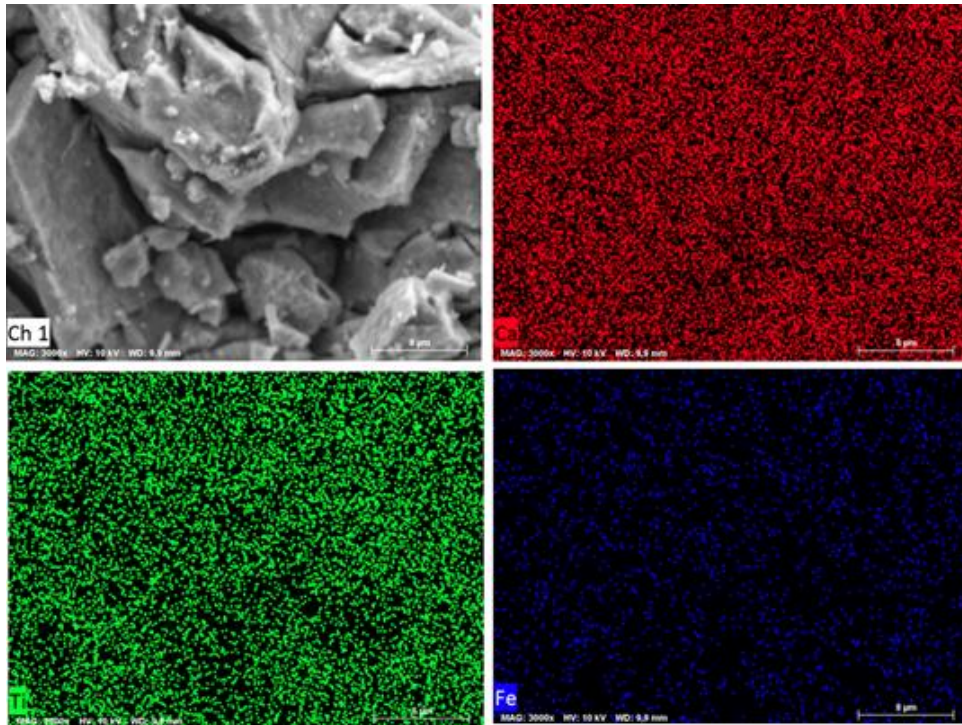


Figure III-S10: Analyses élémentaires cartographiques EDXS-MEB de CTF30-HD.

On constate à partir des analyses des surfaces des trois clichés que la répartition des atomes de calcium, de titane et de fer est homogène pour chacun des échantillons.

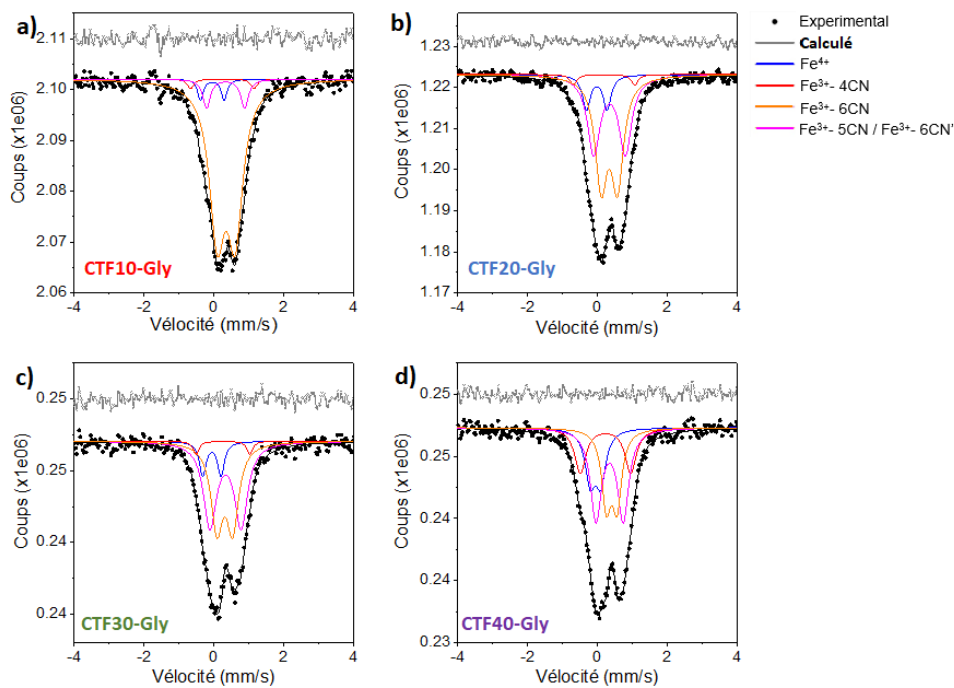


Figure III-S11: Spectres Mössbauer à température ambiante. a) CTF10-Gly, b) CTF20-Gly, c) CTF30-Gly et d) CTF40-Gly. La ligne bleue représente le doublet du Fe^{4+} orthorhombique, la ligne rouge l'espèce Fe^{3+} -4CN, la ligne orange Fe^{3+} -6CN, la ligne magenta le Fe^{3+} -5CN/surface à l'exception de d) où la ligne magenta représente les seconds sites Fe^{3+} -6CN notés Fe^{3+} -6CN'.

Les mesures et décompositions des spectres Mössbauer effectuées ont été effectuées par Luca Nodari de l'université de Padova en Italie sont présentées en Figure III-S11.

Tableau III-S4: Masses pesées pour être à iso-nombre d'oxygènes $N_o=1,91 \cdot 10^{20}$ at. oxygènes dans les CTFx-Gly ($x= 10$ à 40).

CTFx-Gly	Masses (mg)
$\text{CaTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ (CTF10)	14,5
$\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,90}$ (CTF20)	14,6
$\text{CaTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{2,85}$ (CTF30)	14,7
$\text{CaTi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{2,80}$ (CTF40)	14,8

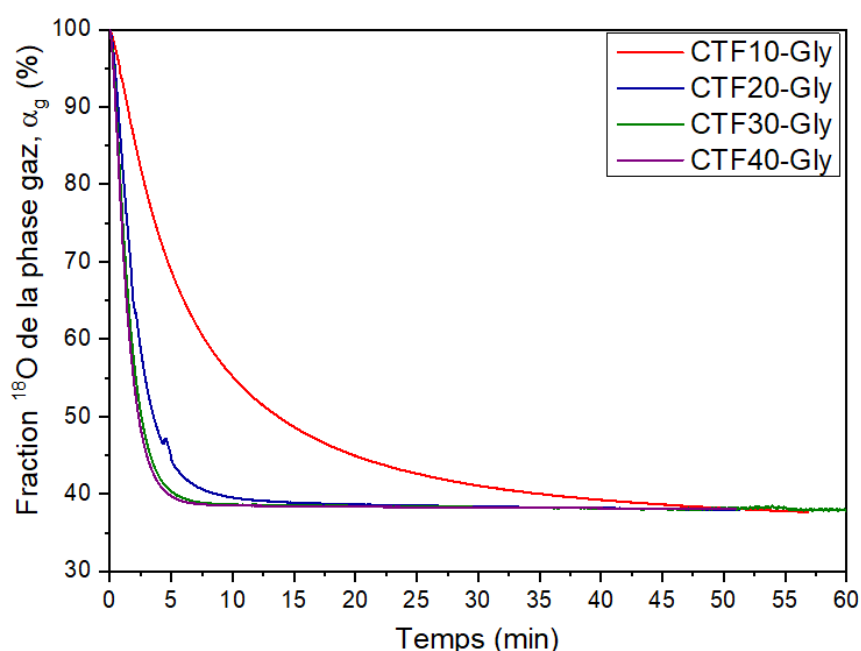


Figure III-S12: Profils d'échange isotopique en isotherme à 435°C des pérovskites CTFx-Gly. Évolution de la fraction de ¹⁸O dans la phase gaz en fonction du temps.

La Figure III-S12 montre que l'augmentation du taux de fer substitué entraîne une augmentation de la vitesse d'échange, avec un maximum pour CTF30-Gly et CTF40-Gly.

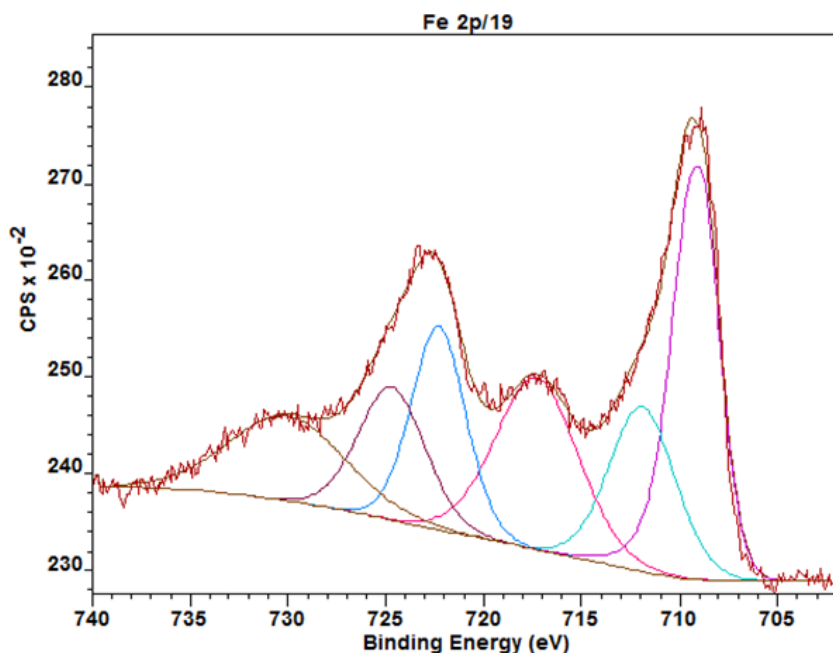


Figure III-S13: Spectre Fe 2p/19 issu de l'analyse XPS de CTF10-HD.

Les analyses XPS de l'échantillon CTF10-HD ne permettent pas une identification précise de la présence d'espèces Fe^{2+} . Les bandes d'énergie de Fe^{3+} et Fe^{2+} étant très proches l'une de l'autre, la décomposition des spectres est difficile. Néanmoins, la présence de Fe^{2+} à la surface du matériau n'est pas exclue.

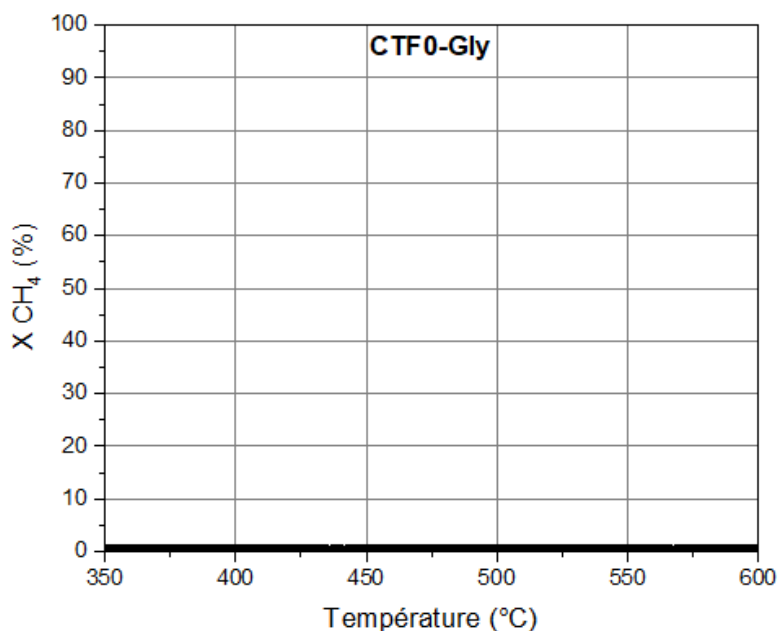


Figure III-S14: Courbes d'oxydation du CH_4 sur CTF0-Gly en fonction de la température.
Conditions: CH_4 : 5 000 ppm, O_2 : 10 000 ppm, rampe $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 10 L/h.

Chapitre IV : Étude des catalyseurs conducteurs ioniques à base de métaux nobles (Pd/Rh) – Annexes

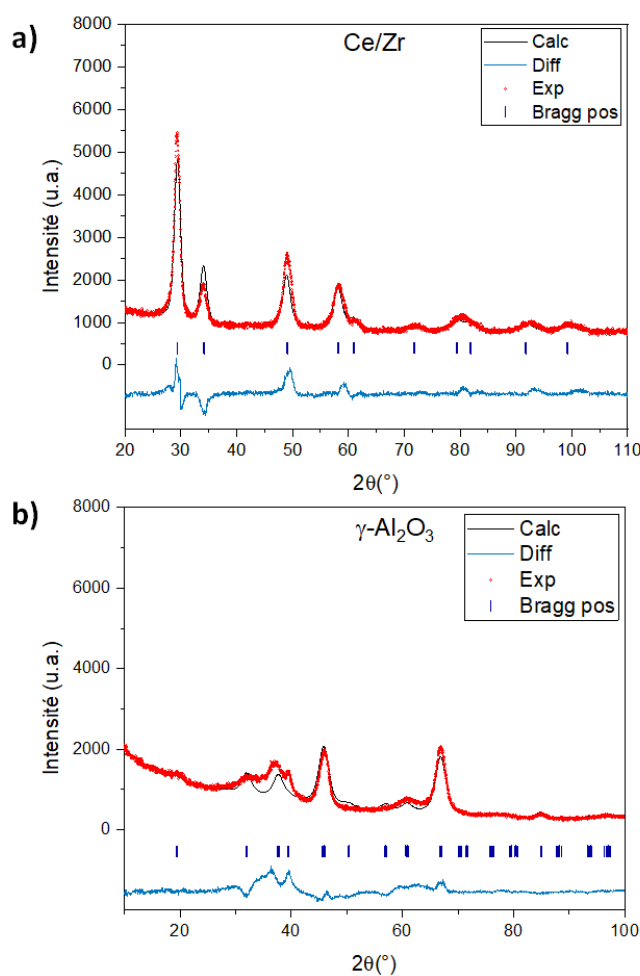


Figure IV-S1: Diffractogrammes affinés par méthode Rietveld des échantillons a) Ce/Zr (ICSD 161650) et b) γ -Al₂O₃ (ICSD 68771).

Les diffractogrammes des supports de référence ont montré que les échantillons sont cristallisés selon le système attendu. Dans le cas du support γ -Al₂O₃, on observe une légère différence dans la zone $\theta = 27^\circ$ - 42° , difficile à décomposer à cause des nombreuses réflexions situées dans ce domaine.

Tableau IV-S1: Masses pesées pour être à iso-nombre d'oxygènes $N_o=1,91 \cdot 10^{20}$ at. oxygène dans les différents supports.

Supports	Masses (mg)
YSZ8% TOSOH	20,0
YSZ8% SGRP	20,0
CeO ₂ /ZrO ₂ (50/50)	23,4
γ -Al ₂ O ₃	10,8

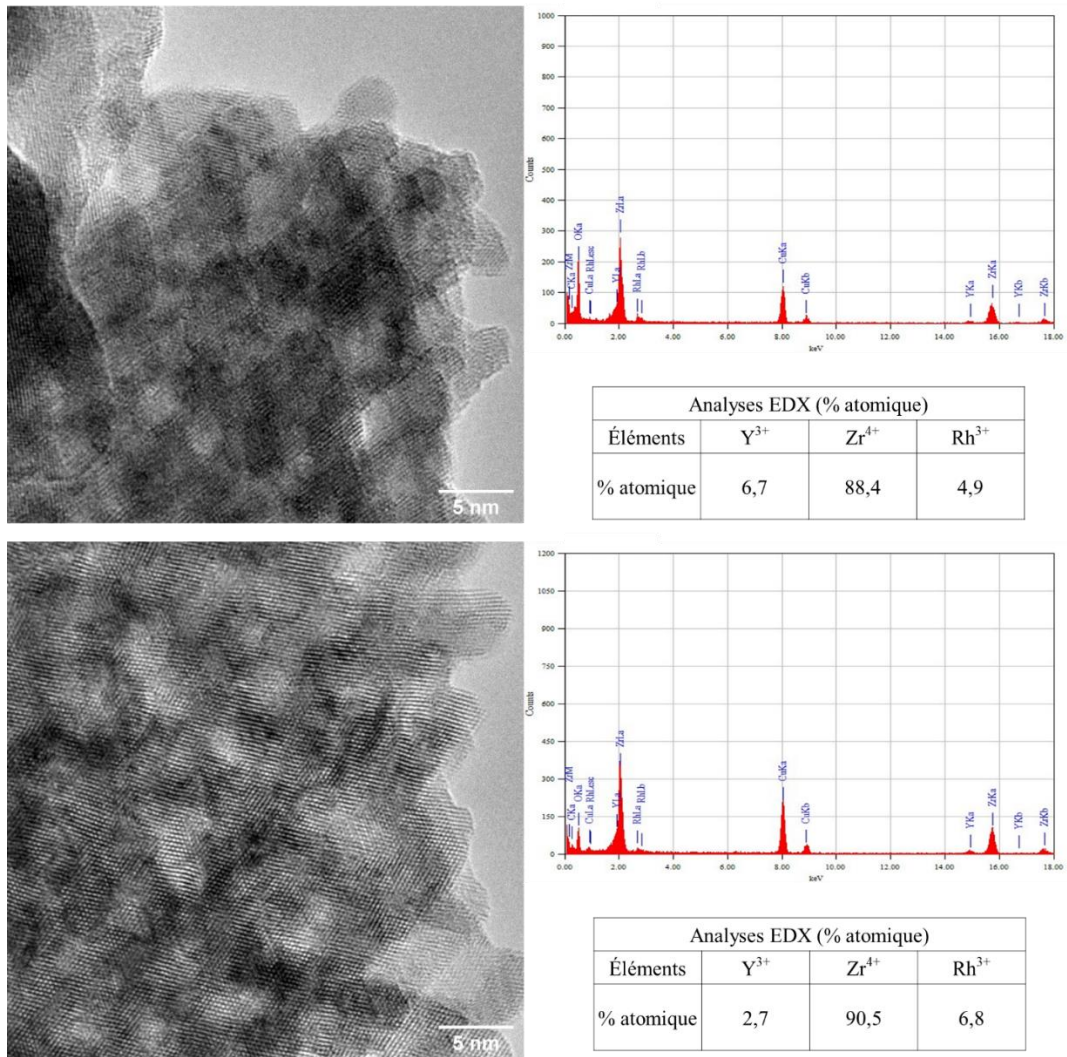


Figure IV-S2: Clichés MET, analyses EDXS et tableau regroupant les éléments analysés en pourcentage atomique.

Les analyses EDX associées aux clichés MET en Figure IV-S2 montrent une différence entre les pourcentages atomiques mesurés et attendus en yttrium et en zirconium. En effet, le rapport atomique entre les deux atomes devrait être de 5,25 (84% atomique de Zr et 16% atomique de Y). Or, les rapports calculés à partir des analyses EDX sont largement supérieurs à ceux attendus (>13). Ceci indique que l'incorporation de Y₂O₃ dans le réseau de ZrO₂ est incomplète.

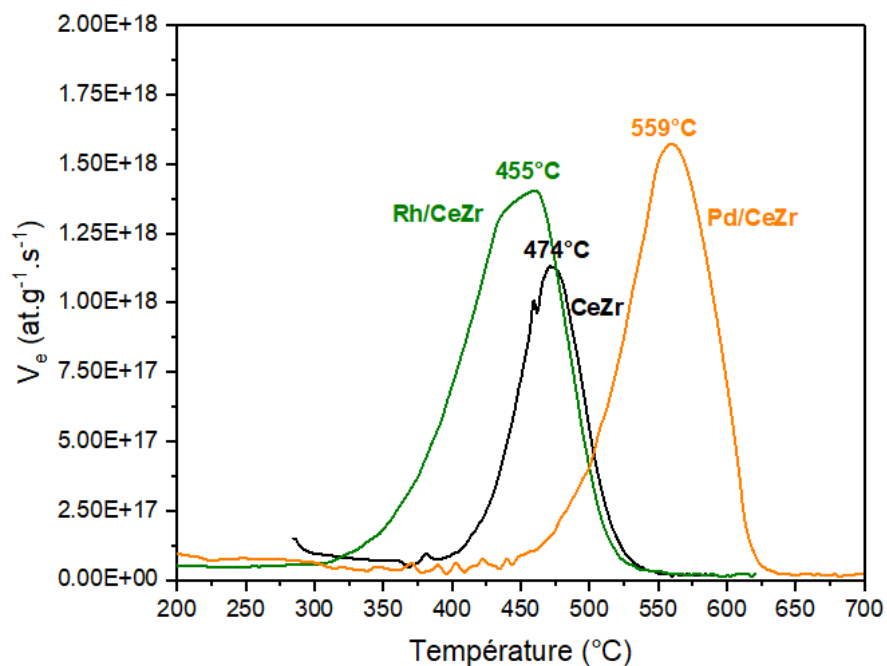


Figure IV-S3: Vitesse d'échange en fonction de la température issue des mesures en échange isotopique en température programmée pour les matériaux CeZr, Rh/CeZr et Pd/CeZr.

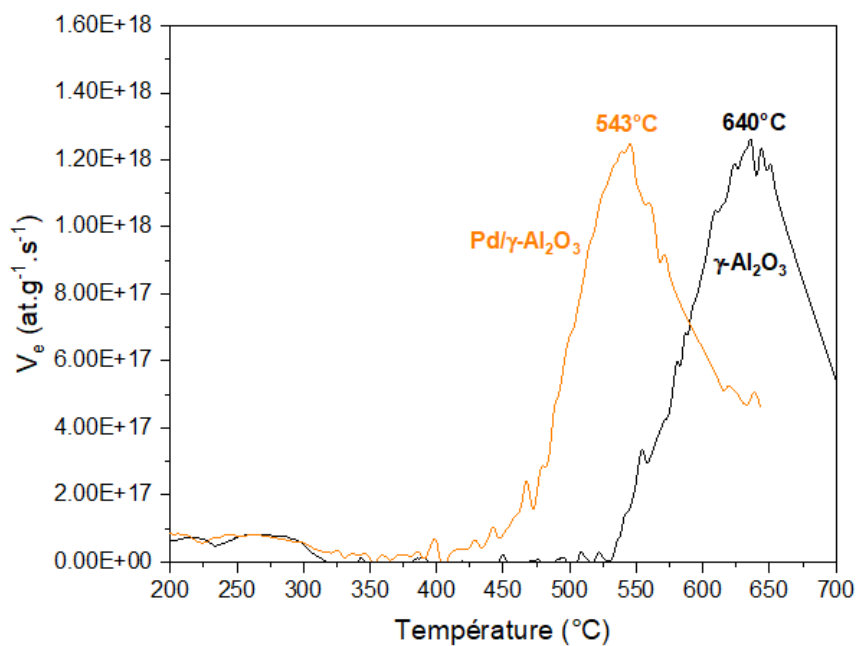


Figure IV-S4: Vitesse d'échange en fonction de la température issue des mesures en échange isotopique en température programmée pour les matériaux $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Chapitre V : Activité catalytique simple-lit / double-lit en oxydation totale du méthane – Annexes

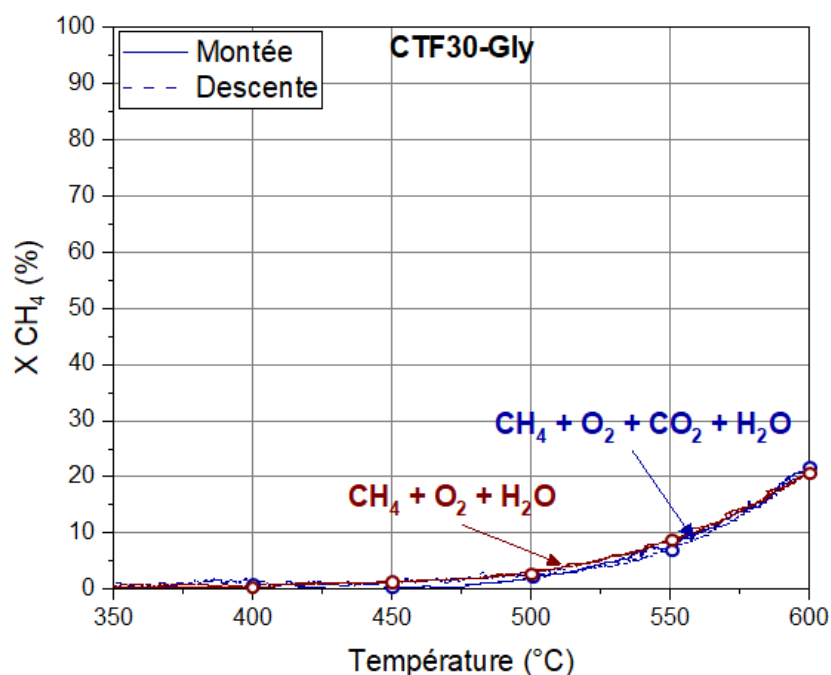


Figure V-S1: Courbes d'oxydation de CH₄ en montée et descente de température du catalyseur CTF30-Gly simple-lit. Influence du mélange réactionnel CH₄+O₂+H₂O avec et sans CO₂.

En présence de H₂O, le même impact est observé avec ou sans CO₂ dans le mélange réactionnel, indiquant que l'eau est le principal compétiteur.

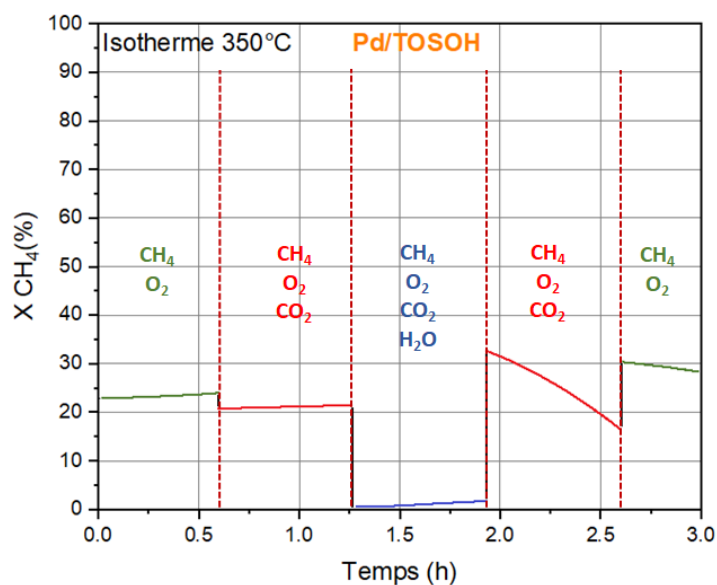


Figure V-S2: Conversion du méthane en isotherme à 350°C sur Pd/TOSOH en fonction de la composition du mélange réactionnel. Mesures effectuées après le palier de 30 min à 600°C. Conditions: CH₄: 1 500 ppm, O₂: 10%, 20 L/h.

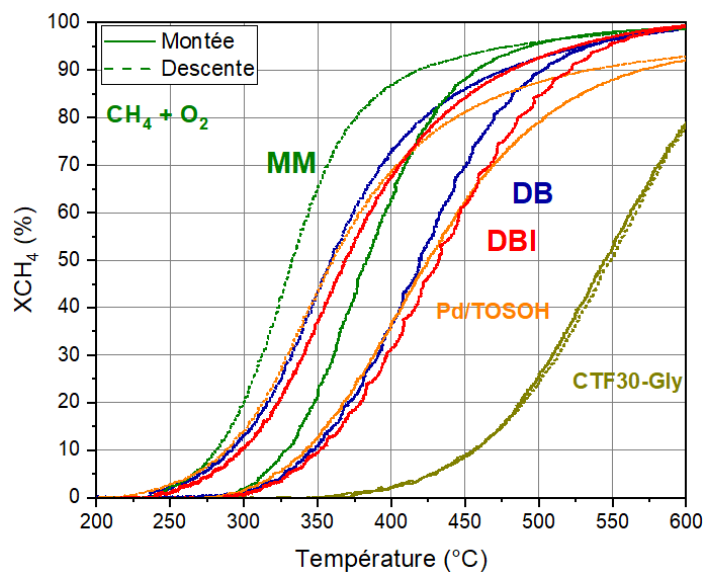


Figure V-S3: Courbes d'oxydation de CH_4 en montée et en descente de température obtenues avec les catalyseurs Pd/TOSOH et CTF30-Gly en simple-lit, et associés en configuration de double-lit, double-lit inversé et mélange mécanique.

Conditions: CH_4 : 1 500 ppm, O_2 : 10%, rampe $3^\circ\text{C}/\text{min}$ (montée/descente), 20 L/h. 100 mg de Pd/TOSOH + 100 mg de CTF30-Gly.

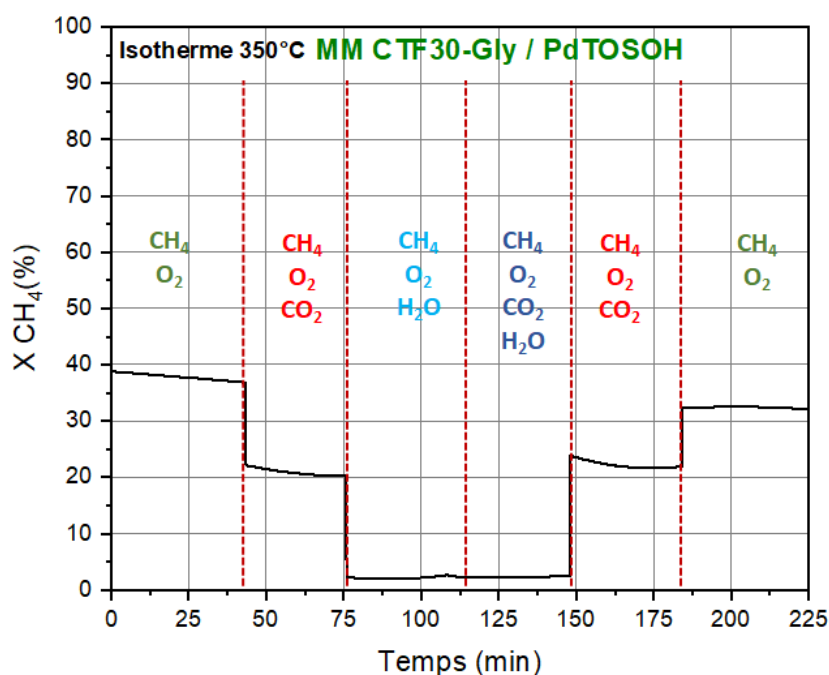


Figure V-S4: Conversion du méthane en isotherme à 350°C avec l'association CTF30-Gly+Pd/TOSOH en mélange mécanique en présence des différents mélanges réactionnels. Mesures effectuées après le palier de 30 min à 600°C .

Conditions: CH_4 : 1 500 ppm, O_2 : 10%, CO_2 : 10%, H_2O : 8%, 20 L/h.

On constate sur la Figure V-S4 qu'en présence ou non de CO_2 au sein du mélange $\text{CH}_4+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$, la conversion du méthane ne varie pas, indiquant que l'eau est le principal inhibiteur de la réaction.

Cette inhibition est cependant réversible puisque lorsque l'eau est retirée du mélange, la conversion augmente jusqu'à environ 23%.

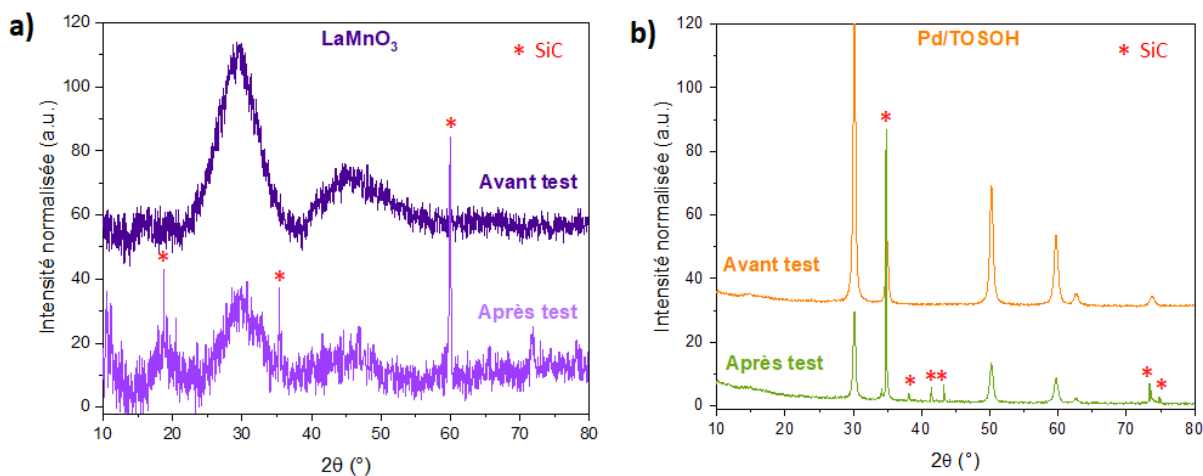


Figure V-S5: Diffractogrammes des catalyseurs a) LaMnO₃ avant et après test et b) Pd/TOSOH avant et après test sous mélange CH₄+O₂.

Les échantillons analysés par DRX après test (Figure V-S5-a et V-S5-b), sont constitués de 100 mg de catalyseur et de 100 mg de SiC mélangés mécaniquement. On observe donc sur les diffractogrammes les pics de diffractions correspondant à SiC. Les intensités de pics différentes observées entre les catalyseurs sont liées à la quantité de poudre utilisée pour l'analyse, bien plus faible pour les diffractogrammes après test qu'avant test.

La phase pérovskite LaMnO₃ n'est pas bien cristallisée, et semble évoluer après test catalytique puisque l'on voit apparaître un nouveau pic de diffraction à 2θ=18°. Pd/TOSOH en revanche ne montre pas de variation entre avant et après test.

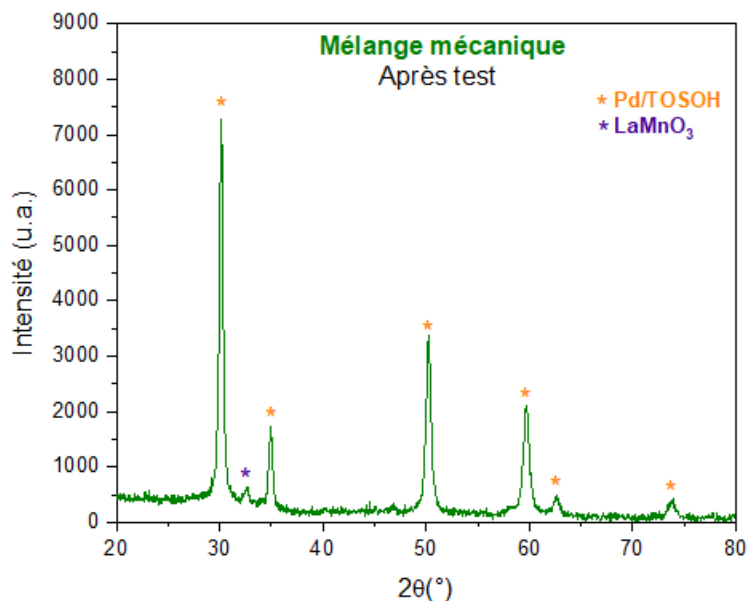


Figure V-S6: Diffractogramme du mélange mécanique CTF30-Gly+Pd/TOSOH après test sous CH_4+O_2

Le mélange mécanique après test catalytique sous CH_4+O_2 a été analysé par DRX (Figure V-S6). On observe ici la présence des deux phases correspondant aux catalyseurs LaMnO_3 et Pd/TOSOH. Un seul pic de diffraction est observé pour LaMnO_3 , et semble évoluer par rapport aux diffractogrammes de la Figure V-S5-a, indiquant une évolution de la cristallisation de la pérovskite. Ainsi, le catalyseur Pd/TOSOH subit probablement des changements engendrés par la cristallisation de LaMnO_3 au cours du test catalytique.