

THESE de DOCTORAT

présentée à

L'Université de Lille1

pour l'obtention du diplôme de

Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

“Molécules et Matière Condensée”

par

Pierre MIQUEL

ayant pour titre

Réduction catalytique de NOx par les hydrocarbures
sur des catalyseurs à base de perovskite:
application à la dépollution de moteurs Diesel

Soutenu le 26 Novembre 2009 devant la commission d'examen composée de:

M. Daniel BIANCHI, professeur (IRCELYON, Lyon) **Rapporteur**

M. Marco DATURI, professeur (ENSICAEN, Caen) **Rapporteur**

Mme Karine LOMBAERT, ingénieur (RENAULT, Lardy) **Examinatrice**

M. Edmond PAYEN, professeur (UCCS, Lille) **Examineur**

M. Pascal GRANGER, professeur (UCCS, Lille) **Examineur (directeur de thèse)**

M. Christophe DUJARDIN, maître de conférences (UCCS, Lille) **Examineur**

Remerciements

Je tiens à remercier Renault SAS pour le financement de cette thèse qui m'a permis de réaliser ce travail.

Je souhaite également remercier le Professeur Edmond PAYEN, directeur de l'UCCS et président de ce jury, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire ainsi que le Professeur Pascal GRANGER et le Docteur Christophe DUJARDIN qui m'ont accueilli au sein de l'équipe déNOX et qui m'ont suivi au cours de cette thèse. Je tiens à leur exprimer ma profonde considération pour la confiance dont ils ont fait preuve à mon égard, ainsi que pour les discussions que nous avons pu avoir et l'aide qu'ils ont pu me prodiguer au cours de ce travail.

Je tiens également à remercier M^{me} Karine LOMBAERT, ingénieur Renault, pour le suivi de ma thèse et la patience dont elle a fait preuve, ainsi que pour ses conseils, son point de vue pratique et son soutien durant ces années.

Je remercie MM. Daniel BIANCHI et Marco D'ATURJ qui ont bien voulu accepter de rapporter ce travail.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire pour leur aide et leur écoute au cours de ces années. Plus particulièrement, je souhaite remercier M. Fabien DHAINAUT, pour son aide lors du début de ma thèse, M. Olivier GARDOLL pour sa contribution technique en ATG/T_{PR} et sa gentillesse, M^{me} Martine TRENTESAUX et M. Léon GENGEMBRE pour leur contribution à la partie XPS de cette thèse et les explications patientes qu'ils m'ont fournies, MM. Daniel CLAEYS, Michel CLEMENT, David KHO et Arnaud TROUPIN pour leur aide sur toute la partie technique, électronique et mécanique où leur expertise a été précieuse. Enfin, je remercie également toute l'équipe du secrétariat pour son aide chaleureuse dans toutes les formalités administratives, ainsi que tous ceux que je suis sûr d'avoir oublié.

Une dédicace spéciale pour les membres passés ou présent de notre bureau et les thésards du laboratoire : Xav, Jerem, Héliane, JP, Yvan, Michael, Karim, Stéphane... Merci pour l'ambiance chaleureuse qui règne dans cette équipe.

Pour finir, je dédie ce travail à ma famille et à celle qui partage ma vie sans qui ce travail n'aurait pas été le même, afin qu'ils puissent avec fierté tourner les pages de ce mémoire sans rien y comprendre.

Sommaire

INTRODUCTION.....	5
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
A. QUALITE DE L’AIR ET POLLUANTS ATMOSPHERIQUES	12
1. <i>Les différents polluants automobiles</i>	12
i. Les oxydes d’azote (NOx)	12
ii. Les oxydes de carbone (CO et CO ₂)	15
iii. Les particules.....	15
iv. Les Hydrocarbures imbrulés.....	16
2. <i>Réglementation</i>	16
B. LES DIFFERENTES TECHNIQUES D’ELIMINATION DES NOX.....	18
1. <i>Motorisation</i>	18
2. <i>Post-traitement</i>	19
i. NOx-trap ou piège à NOx	19
ii. NH ₃ -SCR	20
C. LA SCR PAR LES HC EN MILIEU OXYDANT	20
1. <i>Catalyseurs métal/zéolithes</i>	21
2. <i>Catalyseurs Ag/Al₂O₃</i>	23
3. <i>Autres formulations</i>	26
i. Métaux nobles et or supporté.....	26
ii. Métaux de transition.....	32
D. LES PEROVSKITES.....	34
1. <i>Généralités</i>	34
2. <i>Préparation</i>	36
i. Voie solide.....	36
ii. Hydrolyse de flamme	37
iii. Coprécipitation.....	37
iv. Complexation	39
v. Microémulsion	42
vi. Synthèse par combustion.....	43
vii. Résumé.....	44
3. <i>Propriétés catalytiques</i>	45
i. Réduction de NO par CO	45
ii. Réduction de NO par H ₂	48
iii. Réduction de NO par les hydrocarbures	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	54
II. TECHNIQUES DE PREPARATION, DE CARACTERISATION ET D’EVALUATION CATALYTIQUE.....	65
A. PREPARATION DES CATALYSEURS	65
1. <i>Synthèse du support</i>	65

i.	Perovskite ABO ₃	65
a.	Synthèse sol-gel citrate.....	65
b.	Synthèse sol-gel Pechini	66
c.	Synthèse hydrothermale de LaFeO ₃	66
d.	Synthèse par coprécipitation de LaFeO ₃	66
ii.	Alumine sol-gel.....	67
2.	Imprégnation métallique : Pd, Pt, Ag, Au.....	67
i.	Imprégnation en solution aqueuse : Pd, Pt, Ag	67
ii.	Imprégnation de Pd par voie organique.....	67
iii.	Imprégnation d' Au par précipitation-déposition	67
B.	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS.....	68
1.	Diffraction des rayons X (DRX)	68
i.	Ex-situ.....	68
ii.	In-situ	69
2.	Réduction en température programmée (RTP).....	69
3.	Analyse thermogravimétrique-Analyse calorimétrique différentielle (ATG-DSC)	69
4.	Spectroscopie vibrationnelle : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	70
5.	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	71
6.	Chimisorptions	74
i.	CO.....	74
ii.	H ₂	75
7.	Porosité et surface	76
i.	Surface spécifique BET (S _{BET}).....	76
ii.	Volume microporeux et surface externe	77
iii.	Distribution poreuse et isothermes d'adsorption	78
8.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	79
C.	MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE	80
1.	Conditions de test et composition du mélange réactionnel.....	80
2.	Système de test.....	81
3.	Analyse des effluents	82
4.	Procédure de test.....	86
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	87
III.	PEROVSKITES: SYNTHÈSE ET CARACTERISATION	93
A.	CARACTERISATION DE LA PEROVSKITE & METHODES DE PREPARATION.....	94
1.	Influence de la méthode de préparation sur des perovskites LaFeO ₃ (Citrates, Hydrothermale, coprécipitation, Pechini)	94
i.	Etude de la structure par diffraction des rayons X.....	94
ii.	Etude de la formation de la structure par ATG.....	97
iii.	Etude de la porosité du solide par adsorption-désorption de N ₂	99
iv.	Etude de l'état de surface du solide par XPS.....	103
v.	Récapitulatif/Conclusion.....	105

2. Impact de la température et de la pression de O ₂ sur la formation et les propriétés de la structure LaFeO ₃	106
3. Impact de la substitution sur la structure et la formation de la perovskite	112
i. Substitution de LaFeO ₃ par le Sr et le Ca.....	112
ii. Substitution de LaMnO ₃ par le Sr.....	119
B. IMPREGNATION DU PD	122
1. Nature du précurseur d'imprégnation	122
2. Influence de la teneur	126
C. REDUCTIBILITE DES DIFFERENTES PEROVSKITES ET INFLUENCE DE L'IMPREGNATION	132
1. Perovskites LaFeO ₃ modifiées au Sr, Ca et Pd.....	132
2. Perovskites LaMnO ₃ modifiées au Sr	138
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	142
IV. CATALYSEURS DE REFERENCE SUR SUPPORT ALUMINE.....	149
A. METAUX NOBLES (PT, Pd) SUR AL ₂ O ₃	150
B. ARGENT SUR AL ₂ O ₃	152
C. OR SUR AL ₂ O ₃ ET TiO ₂	155
1. Tests catalytiques	155
2. Etude infrarouge in-situ	157
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	164
V. ACTIVITE DE PEROVSKITES SEULES ET DE METAUX DEPOSES SUR PEROVSKITES	169
A. ACTIVITE DES SUPPORTS ABO ₃ NON MODIFIES	170
1. Influence de la substitution du site B (Mn, Fe).....	170
2. Evaluation de la perte NOx et de la reproductibilité.....	172
3. Influence de la substitution du site A (Sr, Ca).....	174
4. Influence d'une calcination in-situ sous air.....	176
B. AU ET AG SUR PEROVSKITE	178
1. Or sur perovskite.....	178
2. Argent sur perovskite.....	179
C. ACTIVITE DES CATALYSEURS PT SUPPORTES.....	181
1. Evaluation de l'activité : substitution du site B (Mn, Fe).....	181
2. Evaluation de l'activité : substitution du site A (Sr, Ce).....	182
3. Impact du réducteur et de la stabilisation	184
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	187
VI. PEROVSKITES A BASE LAFeO₃ IMPREGNEES AU PALLADIUM	193
A. ADDITION DU PALLADIUM	194
1. Optimisation de la quantité de Pd introduite	194
2. Influence du précurseur d'imprégnation du Pd.....	196
3. Influence de la température de réduction et introduction du Pd dans la structure de la perovskite....	201
4. Influence du mode d'introduction du palladium.....	204
B. SYNTHÈSE DU SUPPORT	206
1. Influence de la méthode de synthèse.....	206

2. <i>Impact de la calcination</i>	208
C. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION.....	210
1. <i>Substitution du La : $La_{1-x}A_xFeO_3$</i>	210
2. <i>Substitution du Fe : $LaFe_{1-x}B_xO_3$</i>	212
D. INFLUENCE DU SO_2	213
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	220
CONCLUSION	221

Introduction

Le post-traitement catalytique des gaz de combustion présente toujours à l'heure actuelle des enjeux économiques et environnementaux importants en raison d'une réglementation de plus en plus sévère sur les émissions de polluants atmosphériques. Cette problématique s'adresse plus particulièrement aux véhicules légers fonctionnant en mélange pauvre (moteur Diesel). En effet, le contrôle moteur couplé aux systèmes actuels de post-traitement ne sera pas suffisamment efficace pour satisfaire les normes d'émission d'oxydes d'azote fixées par la Communauté Européenne à partir de 2014 (Euro 6). Dans ce contexte normatif, les constructeurs automobiles sont donc contraints de revoir les stratégies appliquées au dispositif de post-traitement, en particulier les caractéristiques du catalyseur qui doit présenter une efficacité de conversion suffisante sur l'ensemble du cycle, être résistant à la vapeur d'eau et à l'empoisonnement par le soufre et finalement avoir une résistance thermique suffisante selon la position du catalyseur sur la ligne d'échappement.

A l'heure actuelle, les choix industriels sont limités au piège à NO_x et à la réduction sélective par l'ammoniac. Ces procédés présentent tous deux des contraintes importantes (contrôle moteur exigeant, métaux nobles, stockage de l'urée). A priori l'utilisation d'hydrocarbures comme réducteurs pouvait être une voie alternative. En effet, des solutions attrayantes ont vu le jour avec l'émergence de catalyseurs dépourvus de métaux nobles à base de Cu/Zéolithe et d'Ag/ Al_2O_3 . Ces systèmes ont été proposés dans le cadre de la réduction sélective par les hydrocarbures et/ou l'hydrogène. Toutefois, leur sensibilité à l'eau et à l'empoisonnement au soufre limitent considérablement leur développement. De plus, la diminution continue des températures de combustion dans le cadre des moteurs à combustion homogène implique également des catalyseurs fonctionnant à basse température ce qui conforte l'attrait des métaux nobles compte tenu de leur activité intrinsèque très supérieure à tout autre métal de transition. Ce travail vise donc à obtenir des formulations catalytiques présentant une activité en réduction des NO_x par les hydrocarbures et/ou l'hydrogène, avec une fenêtre d'activité optimale comprise entre 200 et 400°C pour convertir sélectivement NO en N_2 . Ces réactions de réduction ont lieu dans des mélanges complexes contenant de l'oxygène, de l'eau, du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre dans des conditions voisines de celles observées dans un échappement réel. En régime de fonctionnement normal, la présence d'un large excès d'oxygène affecte également la sélectivité du catalyseur en raison

d'une réaction préférentielle des réducteurs avec l'oxygène au détriment des NO_x. Ainsi, les faibles niveaux de conversion des NO_x sont propices à une formation accrue de N₂O.

Au regard de ces observations, l'objectif fixé initialement était la mise au point de catalyseurs en rupture avec les systèmes actuels présentant des teneurs résiduelles en métaux nobles les plus faibles possibles tout en maintenant une bonne résistance à l'empoisonnement aux faibles températures et une bonne résistance thermique limitant l'agglomération des particules métalliques aux températures élevées. Notre choix s'est orienté vers le développement de structures perovskite sur la base de différents travaux parus dans la littérature montrant leur capacité à stabiliser l'état de dispersion des métaux nobles à haute température en milieu oxydant. Cette étude s'est concentrée sur des catalyseurs à base de perovskites éventuellement imprégnées par des métaux nobles

Le manuscrit est structuré en 6 chapitres. Le premier chapitre résume l'état de l'art présentant brièvement la réglementation, les polluants et les procédés de traitement des NO_x existants avant de reprendre les études menées tant sur le procédé de réduction par les hydrocarbures et l'hydrogène que les différentes techniques permettant d'obtenir des perovskites aux propriétés intéressantes du point de vue de la catalyse. Cette synthèse permet de sélectionner les méthodes et les formulations les plus intéressantes de perovskites pour notre étude. Le second chapitre présente les protocoles utilisés lors de la préparation, les techniques d'analyse mises en œuvre pour la caractérisation des solides et l'évaluation des performances des catalyseurs. Le chapitre 3 est consacré à la caractérisation physicochimique des solides et des catalyseurs préparés à base de perovskites, avec une double approche concernant à la fois le support et le métal dispersé sur celui-ci. Des catalyseurs de références à base de métaux (Pt, Pd, Ag, Au) sur alumine ont ensuite été étudiés dans le chapitre 4 afin d'obtenir des références d'activité par rapport à des catalyseurs modèles dans un mélange complexe où le propène, le décane et l'hydrogène sont les principaux réducteurs.

Les performances des catalyseurs Perovskite et M/Perovskite (M=Pt, Au, Ag) ont été évaluées en réduction de NO dans le chapitre 5. Le chapitre 6 traite spécifiquement des propriétés du catalyseur Pd/LaFeO₃ où l'influence de la méthode de préparation du support et de l'imprégnation sont rapportées ainsi que l'influence de la composition du mélange gazeux sur les propriétés catalytiques.

Chapitre I :
Etude
bibliographique

Sommaire

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
A. QUALITE DE L'AIR ET POLLUANTS ATMOSPHERIQUES	12
1. <i>Les différents polluants automobiles</i>	12
i. Les oxydes d'azote (NOx)	12
ii. Les oxydes de carbone (CO et CO ₂)	15
iii. Les particules.....	15
iv. Les Hydrocarbures imbrulés.....	16
2. <i>Réglementation</i>	16
B. LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ELIMINATION DES NOX	18
1. <i>Motorisation</i>	18
2. <i>Post-traitement</i>	19
i. NOx-trap ou piège à NOx	19
ii. NH ₃ -SCR.....	20
C. LA SCR PAR LES HC EN MILIEU OXYDANT	20
1. <i>Catalyseurs métal/zéolithes</i>	21
2. <i>Catalyseurs Ag/Al₂O₃</i>	23
3. <i>Autres formulations</i>	26
i. Métaux nobles et or supporté.....	26
ii. Métaux de transition.....	32
D. LES PEROVSKITES.....	34
1. <i>Généralités</i>	34
2. <i>Préparation</i>	36
i. Voie solide.....	36
ii. Hydrolyse de flamme	37
iii. Coprécipitation.....	37
iv. Complexation	39
v. Microémulsion	42
vi. Synthèse par combustion.....	43
vii. Résumé.....	44
3. <i>Propriétés catalytiques</i>	45
i. Réduction de NO par CO	45
ii. Réduction de NO par H ₂	48
iii. Réduction de NO par les hydrocarbures	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	54

La pollution du milieu naturel est un problème inhérent aux sociétés industrialisées actuelles et aux modes de vie qui en découlent. Le trafic automobile notamment est une source bien connue de polluants atmosphériques. Les populations sont aujourd'hui informées de l'impact de la pollution sur les écosystèmes et la santé grâce à une mobilisation et une médiatisation importante sur les conséquences à court et long terme des émissions de polluants atmosphériques. Celles-ci ont provoqué la mise en place de politiques de prévention et l'adoption de normes d'émission très restrictives. La réduction des concentrations de ces polluants dans l'atmosphère est donc devenue un enjeu majeur pour les industriels avec le durcissement continu des normes dans le cadre des conventions européennes et internationales.

Cette étude bibliographique aborde le problème du post-traitement des rejets de gaz de combustion des véhicules automobiles. Elle a pour but de passer en revue ces rejets, ainsi que les diverses réglementations, applicables ou en préparation, en se concentrant principalement sur les oxydes d'azote (NO_x). Les différentes techniques d'élimination des NO_x pouvant être mises en œuvre dans le cadre des véhicules automobiles seront ensuite abordées, avec un accent tout particulier sur la réduction catalytique sélective (SCR) par les hydrocarbures (HC), avant d'étudier une variété de catalyseurs potentiellement intéressante pour la réduction des NO_x : les perovskites.

A. Qualité de l'air et polluants atmosphériques

Une définition de la pollution de l'air est précisée dans le code de l'environnement [1]. Celle-ci est associée à *l'introduction dans des espaces confinés ou l'atmosphère de substances présentant des risques pour la santé humaine, les écosystèmes, le climat, les biens matériels et susceptibles de provoquer tout type de nuisances*. Ces substances peuvent tout aussi bien être des composés nouveaux que des substances déjà présentes dans les émissions naturelles.

Cette pollution peut se décliner selon trois échelles:

- i. locale, à proximité immédiate de la source de pollution (O_3 , CO, NO_x , SO_x , odeurs, COV). Ce type de pollution est principalement dû aux véhicules automobiles. Les concentrations et la dispersion des polluants incriminés dépendent des conditions météorologiques
- ii. continentale ou régionale (pluies acides, pollution photochimique)
- iii. mondiale (effet de serre, couche d'ozone).

C'est pourquoi la législation française définit le droit de chacun à respirer un air qui ne puisse pas nuire à sa santé en vertu de la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996. Celle-ci a entraîné la mise en place d'indicateurs et de seuils d'émission, tout en accentuant la pression sur la réduction des émissions.

1. Les différents polluants automobiles

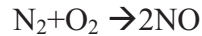
Les différents polluants atmosphériques ne sont mesurés et répertoriés de manière vraiment précise en France que depuis les années 1950, date à laquelle l'Etat commence à s'y intéresser [1]. Ces polluants sont maintenant régulièrement contrôlés par diverses associations agréées pour la surveillance de la qualité de l'air (AASQA), mais les mesures de niveau de pollution doivent être considérées avec prudence, les conditions météorologiques variables pouvant avoir une grande influence sur le résultat de ces mesures.

i. Les oxydes d'azote (NO_x)

Les oxydes d'azotes, plus communément appelés NO_x , réunissent seulement au sens de la terminologie environnementale NO (95%) et NO_2 (5%). Le N_2O (protoxyde d'azote ou gaz hilarant) est maintenant considéré comme un polluant atmosphérique en raison de son impact sur l'effet de serre avec un pouvoir de réchauffement global environ 300 fois supérieur à celui du CO_2 . Les autres oxydes d'azotes existants sont : le trioxyde (N_2O_3) et le pentoxyde

(N₂O₅) d'azote. NO₂ se rencontre aussi sous forme de dimère N₂O₄, principalement à basse température bien qu'il représente encore 10% du NO₂ à 100°C. NO est un gaz incolore à température ambiante alors que le NO₂ présente une couleur rouge-brun.

Les NO_x sont principalement issus de la combustion de combustibles fossiles et formés à haute température (> 1400°C) par réaction entre l'azote et l'oxygène de l'air suivant la réaction endothermique :



D'autres mécanismes existent à plus basse température, impliquant l'azote résiduel contenu dans les combustibles fossiles (charbon, produits pétroliers ...), qui aboutissent aussi à la formation de NO. NO est ensuite oxydé en NO₂ en présence d'oxygène dans le foyer de combustion (0.5-10% de NO₂) et lentement dans l'atmosphère selon la réaction suivante :



NO ou NO₂ formé à haute température est dissocié lorsque la température diminue sauf en cas de chute brutale de température. Il peut alors subsister en quantité importante dans les produits de combustion, ce qui est le cas dans les cylindres automobiles [2]. Les émissions anthropiques de NO_x sont présentées sur la Figure 1[3]. Celle-ci montre l'évolution de la quantité de NO_x rejetés dans l'air depuis 1960 avec la répartition des émissions suivant les secteurs. Les principaux émetteurs anthropiques sont les grandes installations de combustion et le transport routier qui représentent 53% des émissions totales. La quantité émise est néanmoins en nette diminution dans ce secteur comme dans les autres avec l'équipement progressif des véhicules en pots catalytiques. La diminution des émissions globales est de 48% depuis 1980 avec une baisse de 54% pour les transports routiers entre 1990 et 2006. Les usines d'incinération, les centrales thermiques, et certains procédés industriels forment les principaux émetteurs stationnaires.

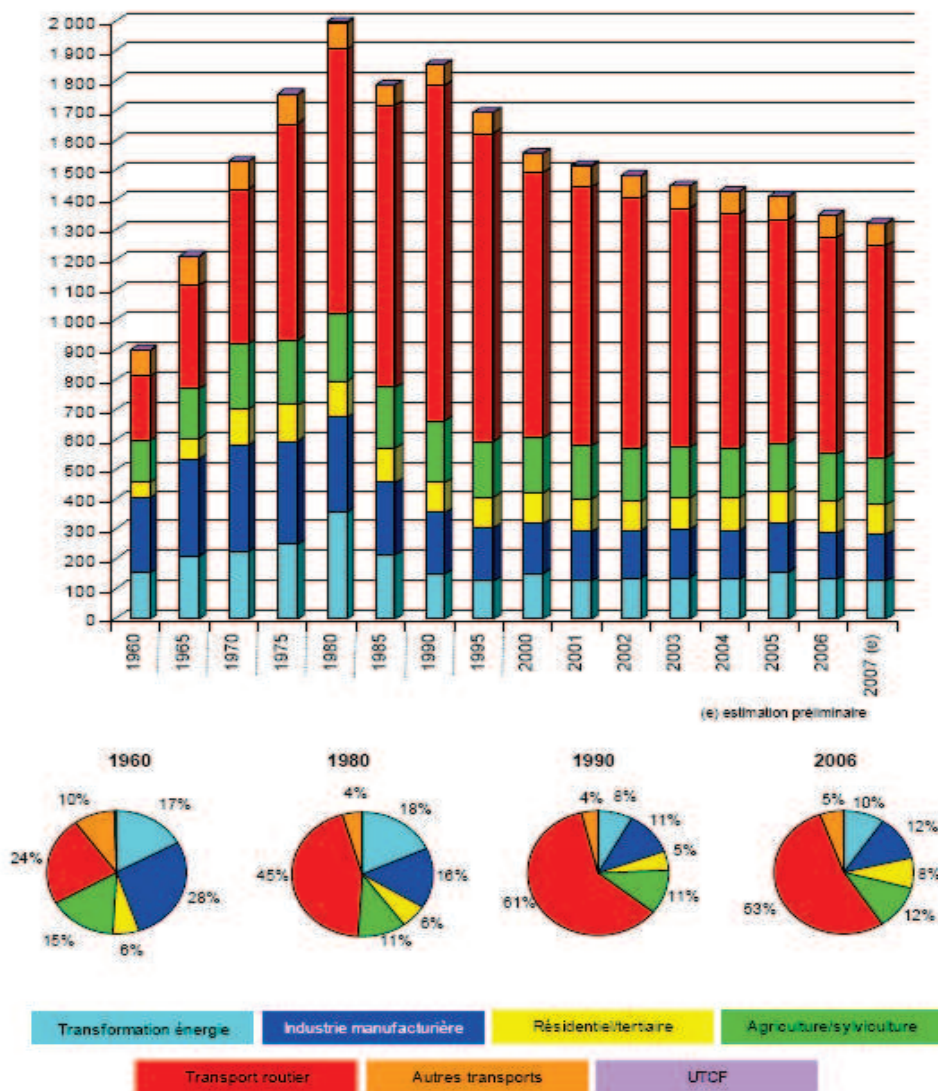


Figure 1: Répartition des émissions sectorielles de NOx en France métropolitaine de 1960 à 2007 en kilotonnes

Des réductions supplémentaires devraient être observées dans les années à venir avec l'introduction des normes Euro 5 (1^{er} septembre 2009), Euro 6 (prévue pour 1^{er} septembre 2014 [4]) et Euro VI (1er avril 2013 [5]) pour les véhicules particuliers et les poids lourds. La transposition de la directive européenne sur les grandes installations de combustion, dont l'objectif est de réduire de 34% les émissions en 2010 par rapport au niveau de 2005 pour appliquer les directives européennes des plafonds nationaux d'émission du 23 octobre 2001, devrait également œuvrer dans le sens d'une réduction importante des niveaux d'émission.

NO et NO₂ ont un impact sur la qualité de l'air. Leur toxicité intrinsèque et leur niveau de concentration sont directement préjudiciables pour la santé humaine. NO est toxique (10 fois plus que le CO), irritant pour les bronches et comme CO réduit le pouvoir oxygénateur du sang par fixation sur l'hème de l'hémoglobine. Celle-ci est alors sous forme

réduite (méthémoglobine), entraînant une diminution de la capacité d'oxygénation du sang et des risques d'hypoxie.

NO₂ est nocif (4 fois plus que NO), surtout à de fortes concentrations (continues ou pulsées). Il provoque une modification de la structure du tissu pulmonaire qui, bien que réversible, peut entraîner à long terme des risques d'emphysème.

ii. Les oxydes de carbone (CO et CO₂)

Les émissions de CO résultent d'une combustion en régime riche (en présence d'un défaut d'oxygène) et constitue l'un des principaux polluants dans les villes. Le CO₂ est lui un des produits ultimes de la combustion de combustibles fossiles dans une atmosphère suffisamment riche en oxygène. Sa concentration dans les villes est environ doublée par rapport aux zones non urbaines mais le principal problème environnemental provient de l'augmentation de l'effet de serre qu'il induit.

CO₂ présent dans l'air à trop forte concentration entraîne des difficultés respiratoires voire l'asphyxie, mais CO est bien plus dangereux car, comme le NO, il réduit la capacité de transport de l'oxygène du sang.

iii. Les particules

Les particules en suspension sont émises par de nombreuses sources directes (transport routier, industrie, combustion du bois...) comme indirectes (réactions entre gaz de l'atmosphère). Cette appellation regroupe des composés hétéroclites comme les suies et les fumées. Elles se divisent en 3 catégories en fonction de leurs effets sur la santé:

- Les grosses particules (>10 µm) retenues par les voies respiratoires supérieures et rapidement rejetées.
- Les particules moyennes et fines (0.01µm<diamètre<3µm) pénétrant plus profondément dans les alvéoles et éliminées 100 fois plus lentement que les grosses particules.
- Les particules ultrafines (<1nm) assimilables à un gaz et donc ressortant lors de l'expiration.

Les moyens de mesure sont d'ailleurs en pleine évolution afin de mieux rendre compte des risques réels avec le passage de la méthode dite des « fumées noires » (degré de

noircissement d'un filtre) à la mesure des particules fines (PM10 et PM2.5, particules de taille inférieure à 10 et 2.5 μm respectivement).

Le niveau de ces particules est relativement stable, même si une légère augmentation est observée depuis l'année 2000. Les véhicules automobiles à essence mais surtout Diesel représentent une source importante de particules fines (0.1-0.3 μm) dont plus de la moitié se déposent dans le poumon profond au niveau des alvéoles pulmonaires. Les filtres à particules (FAP) permettent cependant d'éliminer plus de 99% des émissions dans le cas d'un véhicule Diesel [6].

L'impact sur la santé de ces particules se traduit par une hausse des maladies pulmonaires dans le cas des PM10 et un développement de la mortalité due aux maladies cardiovasculaires et respiratoires pour les PM2.5. Elles favorisent ou aggravent les maladies pulmonaires chez les enfants en bas-âge de moins de 12 mois [7].

iv. Les Hydrocarbures imbrulés

Les HC imbrulés font partie de la classe plus globale des composés organiques volatils (COV) dans lesquels ils sont fréquemment inclus. Les émissions de COV anthropiques proviennent 22% des sources mobiles (année 2006), mais cette quantité diminue régulièrement (-51%, période 1988-2006), avec une diminution importante dans le cas du transport routier qui passe de 44% en 1988 à 16% à 2006.

Les HC imbrulés et les composés oxygénés issus des réactions radicalaires entre les radicaux oxygénés et carbonés à l'échappement (cétones, aldéhydes, alcools, acides organique) sont cependant éliminés en grande partie par le catalyseur d'oxydation.

Ces composés présentent souvent des propriétés cancérigènes ou cancérogènes comme dans le cas des hydrocarbures aromatiques cycliques comme le benzène ou le toluène.

2. Réglementation

La réglementation française concernant la pollution de l'air découle principalement des directives européennes (normes Euro pour les véhicules) et des accords internationaux signés par la France. Dans le cadre des véhicules légers, les polluants réglementés sont les oxydes d'azotes (NOx), les particules (PM), le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures imbrulés (HC). La Figure 2 présente l'évolution des réglementations sur les seuils d'émission de ces quatre polluants au Japon, aux Etats-Unis et en Europe, alors que le Tableau 1 présente l'évolution des normes Euro depuis leur mise en place. Dans le cadre des

véhicules particuliers Diesel, l'évolution des normes a ciblé dans un premier temps la suppression du CO et des HC. Aujourd'hui l'accent est mis sur la suppression des NOx et des particules amorcée depuis la norme Euro 3. Ainsi la norme Euro 5 qui va entrer en application impose une réduction de 80% des PM et de 28% des NOx et la norme Euro 6 impliquerait une diminution supplémentaire de 20% des NOx sans modification des teneurs en CO et PM. L'examen de ces informations montre un durcissement important des normes d'émission, en particulier celles concernant les oxydes d'azote dans le cadre de la mise en place d'Euro 6 à partir de 2014. Ces niveaux d'émission ne pourront être atteints sans la combinaison d'un contrôle moteur et d'un post-traitement catalytique adaptés.

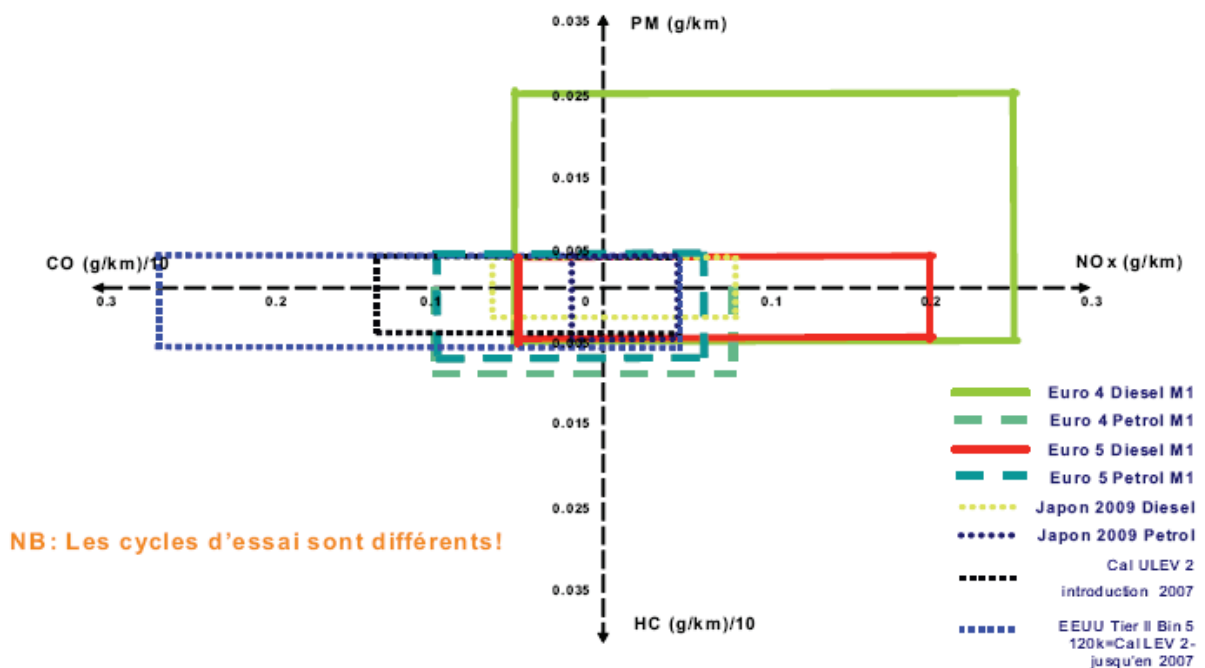


Figure 2: Evolution des émissions de polluants de véhicules particuliers aux USA, en Europe et au Japon [8]

Le respect du protocole de Kyoto concernant les rejets de gaz à effet de serre et particulièrement du CO₂ a conduit à une proposition de norme d'émission de CO₂ de la commission européenne avec une valeur seuil de 130g/km à l'horizon 2012 [9]. Bien que le N₂O, pouvant être issu de la réduction incomplète des NOx, ne soit pas un polluant, son fort pouvoir à effet de serre impose une sélectivité N₂ totale dans le cadre des techniques de dépollution permettant de satisfaire Euro 5 et Euro 6.

Tableau 1: Seuil d'émission en g/km des normes Euro pour les véhicules particuliers Diesel
 (*): proposition

Norme	Date	CO	HC	NOx	HC+NOx	PM
Euro 1	Juillet 1992	2.72	-	-	0.97	0.14
Euro 2	Janvier 1996	1	-	-	0.7	0.08
Euro 3	Janvier 2000	0.64	-	0.5	0.56	0.05
Euro 4	Janvier 2005	0.5	-	0.25	0.3	0.025
Euro 5	Septembre 2009	0.5	-	0.18	0.23	0.005
Euro 6 (*)	Septembre 2014	0.5	-	0.08	0.17	0.005

B. Les différentes techniques d'élimination des NOx

Deux approches sont possibles pour réduire les émissions de NOx. La première consiste à limiter la production lors de la combustion par une adaptation de la motorisation Diesel. La seconde, qui peut-être couplée à la première, implique l'utilisation d'un dispositif de traitement catalytique des NOx comme le piège à NOx ou la SCR par l'ammoniac.

1. Motorisation

Les moteurs Diesel fonctionnent en mélange pauvre (fort excès d'oxygène) dans des conditions qui favorisent la formation des NOx en raison de la forte présence d'oxygène et des températures de combustion élevées. Les technologies actuelles de l'EGR (Exhaust Gaz Recirculation) permettent un ralentissement de la combustion (température de combustion plus faible) et une diminution de la quantité d'oxygène présente lors de la combustion par dilution de l'air d'entrée par réinjection des gaz d'échappement, ce qui permet une réduction des NOx mais augmente la quantité de particules émises.

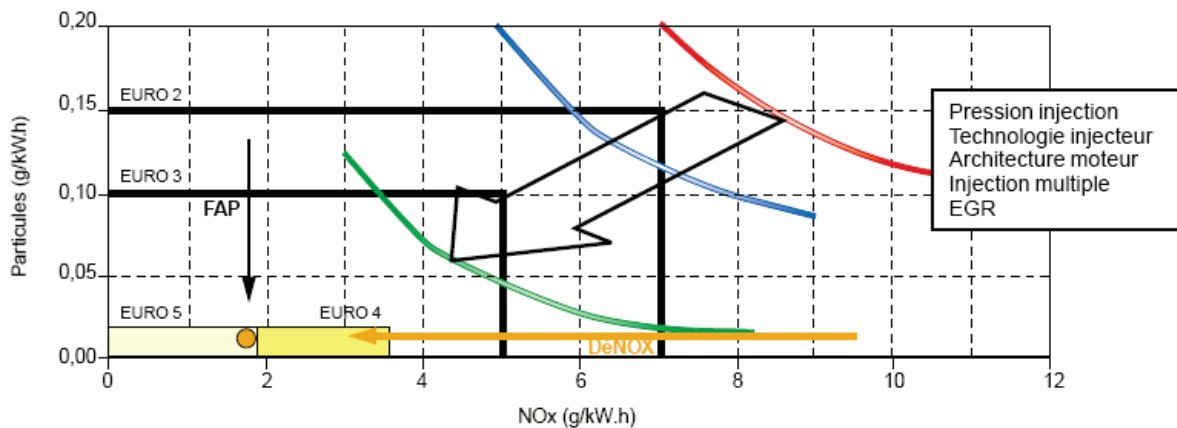


Figure 3 : Compromis NOx/Particules en fonction des différentes avancées des technologies moteurs pour poids lourds et normes correspondantes [10]

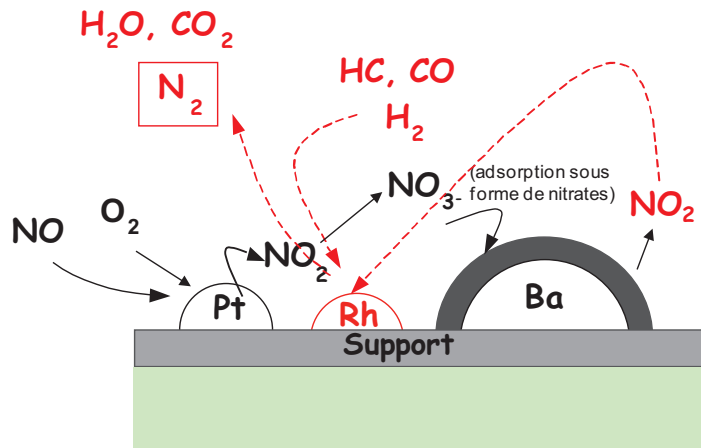
A plus long terme, de nouveaux modes de combustion homogène type HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) ou LTC (Low Temperature Combustion) peuvent permettre une réduction globale des NOx et des particules en abaissant fortement la température de combustion. Dans le cas d'une motorisation de type HCCI, une réduction d'un facteur 100 de la quantité de NOx émise est attendue. Cependant ces modes de combustion conduisent à une augmentation des HC et du CO, de même qu'à une augmentation du bruit. Des stratégies d'injections multiples, adaptées pour minimiser les nuisances sonores, et un catalyseur d'oxydation ou une modulation de la distribution peuvent être envisagées. Une reformulation des carburants utilisés sera probablement nécessaire pour mettre à profit ces avancées technologiques.

2. Post-traitement

i. NOx-trap ou piège à NOx

Le concept du piège à NOx repose sur un mécanisme en deux temps proche de la catalyse 3-voies qui a été développé initialement par Toyota [11]. Dans une première phase en mélange pauvre (« lean-burn »), les NOx sont oxydés sous forme de NO₂ à la surface du catalyseur par un métal précieux (Pt, Pd) et stockés sous forme de nitrates par un adsorbant à base d'oxydes de métaux alcalin ou alcalino-terreux comme les oxydes de baryum largement utilisés et d'oxydes de terres rares (Ce, La). Les nitrates sont ensuite éliminés lors d'une phase riche par réduction catalytique par CO et les HC sur des particules métalliques de rhodium (purge stœchiométrique). La Figure 4 présente le principe de fonctionnement d'un tel dispositif. Les premiers dispositifs de ce genre utilisaient Pt imprégné sur alumine comme oxydant avec une phase d'oxydes alcalins/alcalino-terreux (Na, Ba, K) et de terres rares (La).

Cette technique impose de gérer la thermicité des processus réactionnels mis en jeu et les déclenchements des purges à l'aide de systèmes d'asservissement élaborés. La nécessité de fonctionner à la stœchiométrie lors des purges est également une contrainte forte qui impose un contrôle moteur adapté et une pénalité sur la consommation de carburant. Une autre contrainte est associée à la présence de soufre dans les carburants. La formation simultanée de SOx au cours de la phase de stockage conduit à la formation de sulfate de baryum stable qui n'est pas réduit lors de la phase de purge ce qui diminue l'efficacité globale du système. Une purge à haute température est alors nécessaire pour régénérer le catalyseur. La nécessité d'utiliser des métaux précieux, comme le Pt et le Rh, à forte teneur a également un effet pénalisant au niveau des coûts.



Phase 1 : Stockage des NOx (en milieu oxydant)
Phase 2 : Régénération du piège en conditions riches

Figure 4: Principe de fonctionnement du NOx-Trap

ii. NH₃-SCR

La SCR par l'ammoniac est un procédé largement utilisé sur les sources fixes. En raison des difficultés de stockage et de la toxicité de l'ammoniac, cette technologie n'est pas directement transposable pour le post-traitement des sources mobiles. Une adaptation consiste à générer l'ammoniac in situ en partant de l'urée comme réducteur. Cette technologie a été adaptée pour les véhicules de transport [12] et plus récemment pour les véhicules particuliers par Daimler [13]. La Figure 6 présente une vue schématique du système avec les réactions ayant lieu dans chaque partie du système catalytique. Celui-ci est composé d'un catalyseur d'hydrolyse de l'urée pour générer l'ammoniac in-situ, du catalyseur de SCR proprement dit et d'un catalyseur d'oxydation pour éviter toute fuite d'ammoniac hors du système.

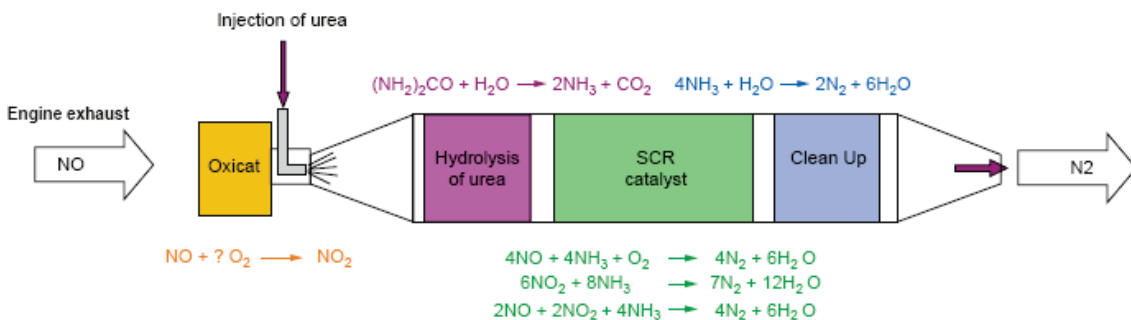


Figure 5: Représentation schématique d'un dispositif de SCR par l'urée [10]

C. La SCR par les HC en milieu oxydant

De nombreux catalyseurs ont été testés dans le cadre de la réduction sélective par les HC, l'hydrogène ou le CO. Cependant, deux types de formulations ont plus particulièrement

montré leur efficacité : les catalyseurs supportés Cu/Zéolithe et Ag/Alumine. Des catalyseurs à base de métaux nobles, métaux de transition ou plus récemment d'or déposés ont également été testés. L'impact des composés inhibiteurs comme O₂, CO₂ et H₂O a également été étudié, avec une attention particulière portée sur SO₂ dont le comportement n'est pas aujourd'hui bien cerné. Selon la formulation catalytique, un effet bénéfique ou inhibiteur du SO₂ sur la conversion des NOx en azote peut être observé.

1. Catalyseurs métal/zéolithes

Les travaux de Held et Iwatomo [14,15,16] dans les années 1990 ont montré pour la première fois l'intérêt des zéolithes Cu/ZSM5 pour la réduction des NOx par les HC en présence d'oxygène, Toyota déposant un brevet dans le même temps.

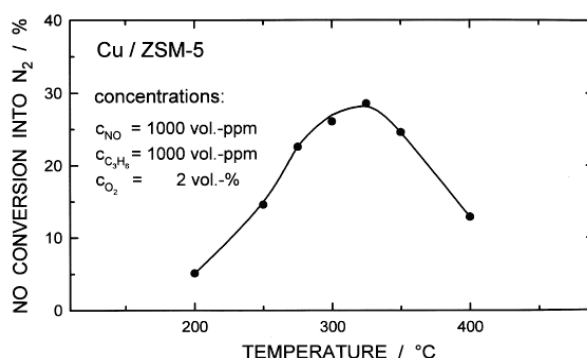


Figure 6: Conversion de NO en N₂ sur Cu/ZSM5 (nCu/nAl=0.8) [14]

Une distinction a ainsi pu être faite sur ce support entre les HC saturés et insaturés sur la sélectivité de la réduction. En effet, les HC saturés et l'hydrogène favorisent la réaction d'oxydation alors que les HC insaturés comme le propène et l'éthylène sont plus sélectifs pour la réduction des NOx. La structure MFI-ZSM5 présente une meilleure activité que la faujasite (FAU) ou la mordénite (MOR). La teneur en Cu est optimale entre 80 et 100% d'échange sur Cu-ZSM5. Une meilleure activité est également observée lors de l'utilisation d'un échappement Diesel réel, ce qui est attribué à une plus forte concentration en radicaux HC [17]. Cependant, ces catalyseurs présentent des problèmes bien connus de stabilité en présence d'eau, de SO₂ et de tenue en température.

Trois types de mécanismes ont été proposés pour décrire la transformation des NOx en N₂ sur les catalyseurs type zéolithe [18,19,20] :

- Une adsorption dissociative du NO donnant N₂ avec un HC en phase gaz qui réagit avec l'oxygène adsorbé pour nettoyer la surface et régénérer le site actif.

- Une oxydation de surface du NO en N_xO_y qui ensuite réagirait avec l'HC
- Une oxydation partielle de l'HC par NO ou O_2 conduisant à un composé organique intermédiaire de type $C_xH_yN_zO_n$ qui réagirait avec NO pour former N_2 .

La plupart des mécanismes proposés sont basés sur une association des deux dernières propositions. Ces mécanismes sont dépendants des conditions réactionnelles, notamment du type d'HC utilisé, du taux d'échange et de la nature du métal échangé.

L'ajout d'un co-cation, tel qu'un alcalino-terreux (Sr, Ca) ou d'un métal de transition (Fe, Co, Ni), sur Cu/ZSM5 a un effet bénéfique au niveau de l'activité en réduction de NO par l'éthylène en présence d'oxygène [21]. L'ajout de Ce, La, Cr ou P permet également une stabilisation de l'activité en présence d'eau (50h, 650°C), le P donnant les meilleurs résultats avec cependant une augmentation de la température du maximum d'activité [18]. L'ajout de Ca permet d'améliorer la stabilité de cette formulation.

D'autres métaux présentent des activités intéressantes en réduction des NOx, principalement Co, Fe et Pt bien que des études aient également été effectuées sur des zéolithes échangées au Pd, Rh, Ga, In, Ce, Ag, Ni, Mn ou utilisées sous leur forme acide [22]. La Co/ZSM5 possède ainsi une bonne résistance à la désactivation en présence d'eau, alors que les catalyseurs de type Fe-Na/MOR sont actifs à haute température ($T > 450-500^\circ\text{C}$) avec production de CO. Un ajout de Pt permet de s'affranchir en parti de ces inconvénients en abaissant la température d'activation et en permettant l'oxydation du CO. Pt seul permet une activation basse température et une bonne résistance à la désactivation par l'eau et le SO_2 , mais présente le désavantage de favoriser l'oxydation du HC par l'oxygène tout en ayant une sélectivité N_2O forte. L'addition d'alcalins ou de terres rares permet d'améliorer la sélectivité en faveur de la production de N_2 mais la formation de N_2O reste trop élevée.

L'ajout de plusieurs métaux sur une zéolithe est également rapporté dans nombre de brevets avec des combinaisons recouvrant toute la classification périodique. Une application de ces catalyseurs fut utilisée par Mazda au Japon afin de satisfaire aux normes japonaises à l'aide de zéolithes H-ZSM5 supportant un mélange de Pt, Rh et Ir avec un ajout de CeO_2 . Ce type de catalyseurs est cependant sensible au vieillissement thermique avec une bonne tolérance au SO_2 et à l'eau [23]. Plus récemment, un catalyseur à base de Cu/ZSM5, dopé à l'oxyde de cérium pour l'élimination simultanée des NOx et des PM, a été développé par Marshall et coll. [24]. Ce catalyseur est en cours d'adaptation pour les véhicules Diesel avec une commercialisation programmée à l'horizon 2010 [25].

2. Catalyseurs Ag/Al₂O₃

Ces catalyseurs ont été largement étudiés depuis le début des années 1990 [26], mais c'est la découverte de l'impact de l'hydrogène par Satokawa [27] qui a accru leur intérêt pour la réduction des NO_x en milieu pauvre. Des études menées avec des hydrocarbures légers de type propène et propane [28] mais aussi avec des alcanes plus lourds (octane) [29] et des composés oxygénés [30] mettent en évidence l'effet promoteur de l'hydrogène sur la conversion simultanée des NO_x et des HC. En effet, en l'absence d'H₂, la fenêtre de réduction des NO_x est centrée à trop haute température (T>400°C) pour les applications visées en conditions pauvres.

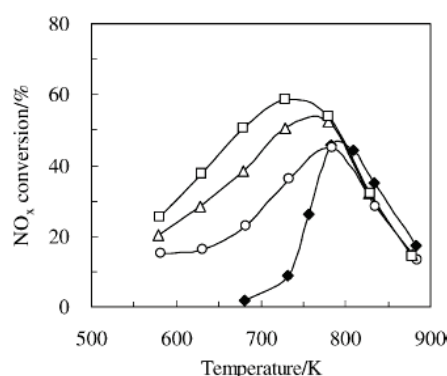


Figure 7: Effet de H₂ sur la conversion des NO_x à différentes températures sur 2%Ag/Al₂O₃ en présence de 91 ppm NO, 91 ppm C₃H₈, 9.1% O₂, 9.1% H₂O, 0 ppm (◆), 227 ppm (○), 455 ppm (Δ), ou 909 ppm (◻) H₂, et He complément. VVH: 44000 h⁻¹ [28]

La teneur en Ag est aussi déterminante dans l'orientation de la réaction, une teneur élevée en Ag favorisant l'oxydation du réducteur et la formation du N₂O [31,32,33]. Une teneur comprise entre 1 et 3% en masse est usuellement choisie, la sélectivité N₂ étant alors souvent totale. Hoost et coll. [33] ont obtenu leurs meilleurs résultats avec une teneur de 2%. La formation de quantités importantes de CO est également un problème qui peut être rencontré sur ce catalyseur, autant en présence d'HC lourds que d'HC légers [34,35].

Dans le cadre de la réduction par divers HC, Houel et al [36,37] ont récemment montré que dans le cas de l'ajout de H₂ les alcanes à chaîne moyenne (octane) ont une activité plus importantes que celle obtenue sur des fuels (US06) alors que sans ajout d'H₂ l'effet inverse est observé. Cependant, ces fuels ont tendance à provoquer un cokage du catalyseur.

Tableau 2 : Conversion de NO et HC sur 2%Ag/Al₂O₃ en présence de différents réducteurs.

Composition : 1000ppm NO, 6000ppmC HC, H₂ 0 ou 5000ppm, 50ppm SO₂, 10% O₂, 3% CO₂, He complément, VVH 19000h⁻¹ [30]

Reductant	250 °C				300 °C			
	HC-SCR		H ₂ HC-SCR		HC-SCR		H ₂ HC-SCR	
	NO conv. (%)	HC conv. (%)	NO conv. (%)	HC conv. (%)	NO conv. (%)	HC conv. (%)	NO conv. (%)	HC conv. (%)
Et ₂ O	28	12	100	47	91	49	100	80
ETBE	20	14	73	34	72	46	77	59
EtOH	7	14	47	48	52	75	60	74
2-Propanol	34	22	56	48	58	53	58	62
1-Propanol	17	29	34	48	44	68	50	77
<i>n</i> -Butanol	22	2	43	17	38	9	90	48
Ethyl acetate	5	0	41	63	27	44	73	89
Acetone	0	1	13	9	9	8	76	44
1-Propanal	9	10	6	14	45	54	45	81
C ₃ H ₈	0	0	51	15	0	3	69	25

Des études complémentaires sur l'utilisation de réducteurs oxygénés ont permis de mettre en évidence des améliorations substantielles en utilisant des éthers comparativement aux résultats obtenus avec le propane [30]. Cette amélioration est plus importante en l'absence d'H₂, celui-ci étant plus efficace dans le cas de l'utilisation du propane comme réducteur.

Un des problèmes majeurs de cette technologie, outre la nécessité d'utiliser de l'hydrogène et la pénalité de consommation due à l'ajout d'HC, reste la tolérance au SO₂ et au vieillissement. Les travaux menés par Breen et coll. [38] mettent en évidence un effet néfaste du vieillissement sous flux à partir de 700°C. L'ajout de faibles teneurs en soufre (1 ppm de SO₂) entraîne une désactivation entre 300 et 400°C associée, d'après ces auteurs, à l'oxydation du SO₂ en SO₃ entraînant la formation de sulfates. Une régénération quasi complète et rapide du catalyseur peut être obtenue par passage en mélange riche. En présence de réducteurs oxygénés, les meilleurs résultats sont obtenus en présence d'éther ou d'éthanol, avec un effet bénéfique de H₂, cet effet étant attribué à une meilleure efficacité dans la réduction des sulfates. Une faible désactivation est observée dans le cas de l'éther avec H₂ (~10% après 20h sous flux, 350°C) à forte teneur en SO₂ (50ppm) et à moyenne température. A 250°C, une désactivation sévère est observée dans ces conditions alors qu'elle est faible pour une teneur de 5 ppm de SO₂. De manière intéressante, aucun cokage n'est observé dans ce cas. L'utilisation de carburants réels met cependant en évidence le problème de cokage dû aux composés aromatiques et linéaires, principalement en dessous de 300°C. Houel et coll. [36,37] proposent cependant une adaptation dynamique du rapport molaire HC/NO_x en fonction de la plage de température, combiné à un ajout de Ce et d'H₂, comme solution viable aux problèmes de désactivation par cokage.

Le schéma de principe de la réduction des NO_x sur Ag/Al₂O₃ a été discuté par Burch [31]. Il montre l'intervention d'étapes réactionnelles parallèles et successives avec l'intervention de différents intermédiaires réactionnels qui n'ont pas tous été formellement identifiés. Notons que ce schéma réactionnel ne rend pas compte du rôle de l'hydrogène.

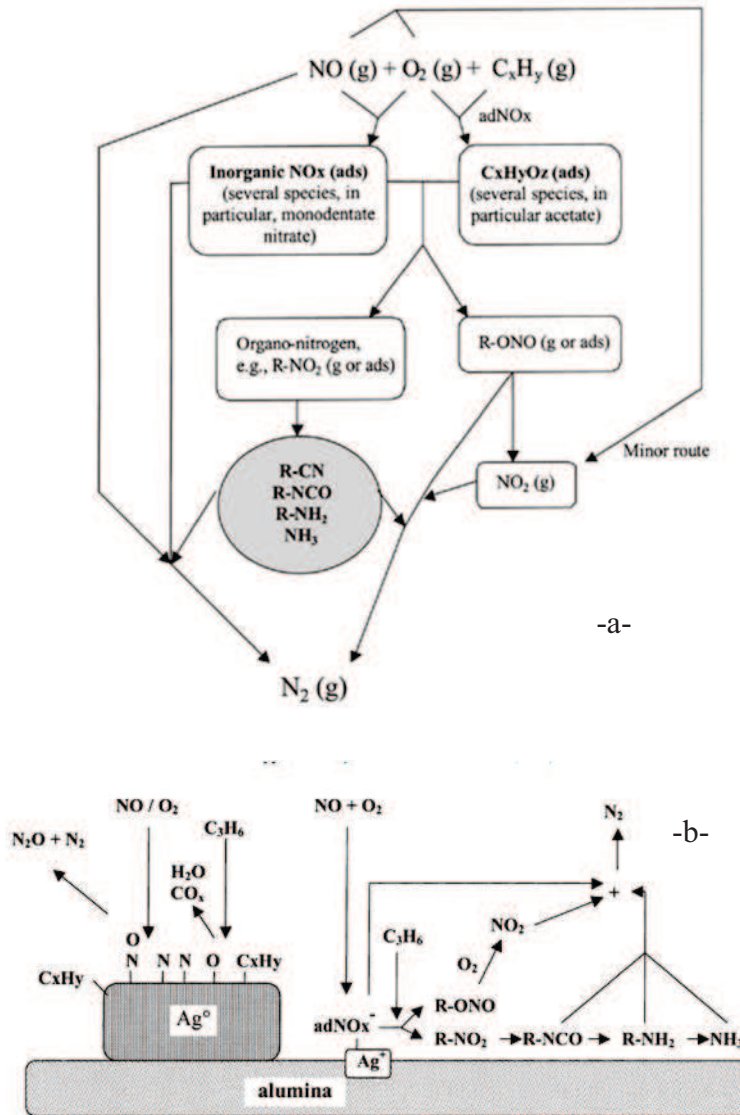


Figure 8: Intermédiaires et chemins réactionnels proposés pour la réduction du NO par le propène sur catalyseurs oxydes (-a-) et Ag/Al₂O₃ (-b-) [31]

Les espèces isocyanates, cyanides, R-NO_x et l'ammoniaque sont des espèces qui ont été largement étudiés comme intermédiaires de cette réaction, de même que les nitrates adsorbés et les acétates. Récemment, F. Thibault-Starzyk et coll. [39] ont mis en évidence l'importance des groupements -CN et -NCO en tant qu'intermédiaires réactionnels dans le cadre de la réduction de NO par CO. La présence d'H₂ permettrait d'activer les espèces nitrates non réactives fortement liés à l'Ag en favorisant leur réduction en NO₂ ce qui

entraînerait l'augmentation de la formation de NO_2 (libération des sites Ag) capable de nettoyer la surface des espèces carbonées formées et qui empêcherait donc la formation de coke et le blocage des sites réactifs. Aujourd'hui les explications proposées pour rendre compte de l'effet de l'hydrogène sont très controversées. Son implication dans la définition de la nature du site actif et des intermédiaires réactionnels n'est pas clarifiée.

3. Autres formulations

i. Métaux nobles et or supporté

La réduction du NO par les métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ir) a été largement étudiée [31,40,41]. Burch et coll. [41] ont effectué une comparaison de catalyseurs à base de Pt, Pd, Rh, Ir sur SiO_2 et Al_2O_3 qui montre une activité importante des catalyseurs Pt à basse et moyenne température. Cependant, la propension du Pt à former N_2O en présence d'oxygène est problématique dans le cadre de la limitation des émissions de gaz à effet de serre.

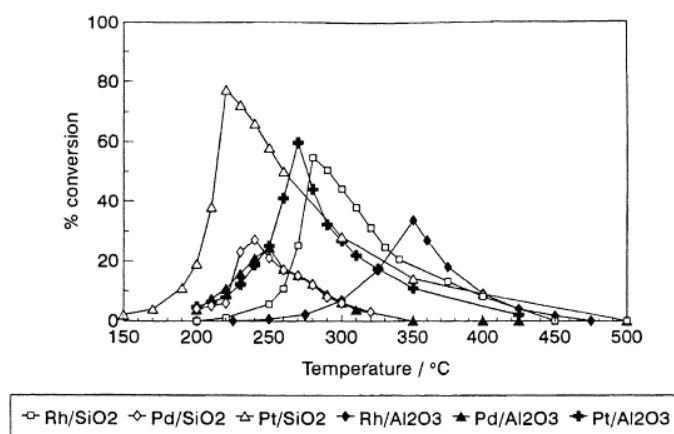


Figure 9: Conversion de NO par le propène en fonction de la température pour Pt, Rh, Pd supportés sur $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en milieu oxydant (500ppm NO, 1000ppm C_3H_6 , 5% O_2 , VVH=60000h⁻¹) [41]

Dans le cas de l'Ir, des résultats intéressants sont obtenus au dessus de 350°C pour la réduction par le propène avec une faible formation de N_2O sur un catalyseur massique [42]. Egalement, dans le cadre de la réduction par le CO, Ir/ WO_3 - SiO_2 [43] permet d'obtenir des conversions supérieures à 80% avec une sélectivité N_2 de l'ordre de 90% à 260°C.

Des résultats récents sur cériine-zircone ont montré une activité supérieure de Pd par rapport à Pt et Rh mais ces résultats restent modestes avec une conversion maximale de NO par le propène de 29% [44].

Sur Pt supporté sur monolithe [45], l'activité en SCR des NO_x par les alcanes linéaires augmente avec la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure. Au delà du n-heptane, Engler et coll. n'observent plus de gain d'activité. Par contre, les composés insaturés présentent une activité ne dépendant pas de la longueur de la chaîne, le propène présentant une activité comparable à celle de l'oct-1-ène. L'utilisation de composés oxygénés est également efficace avec une activité importante pour le propan-1-ol et le butan-1-ol, ainsi que le butane-1,3-diol et l'acide propanoïque [46]. Les composés aromatiques présentent des activités comparables, principalement avec les xylènes. Les oléfines et les alcools présentent la meilleure efficacité à nombre de carbone équivalent. Le choix du support et de la taille des particules, dépendant de la teneur en métal, influent également sur l'activité. Les supports à base d'alumine ou de silice sont parmi les plus efficaces notamment lorsque Pt est fortement dispersé [41].

Cependant, la comparaison de supports ZrO₂, CeO₂ et Al₂O₃ [47] en conditions oxydantes (0.1% NO, 0.1% C₃H₆, 5% O₂) à différentes teneur en Pt montre l'ordre d'efficacité suivant : ZrO₂>Al₂O₃>CeO₂. L'augmentation de la teneur en Pt augmente l'efficacité NO_x mais diminue également la température du maximum de conversion (225°C, 5%Pt/Al₂O₃). Aucune information relative à la sélectivité en N₂O n'est fournie. Des résultats plus intéressants ont été obtenus sur des supports ZrO₂ et La₂O₃-ZrO₂ préparés par méthode sol-gel [48]. Un déplacement du maximum de conversion NO_x vers les basses températures est observé, accompagné d'une meilleure sélectivité N₂.

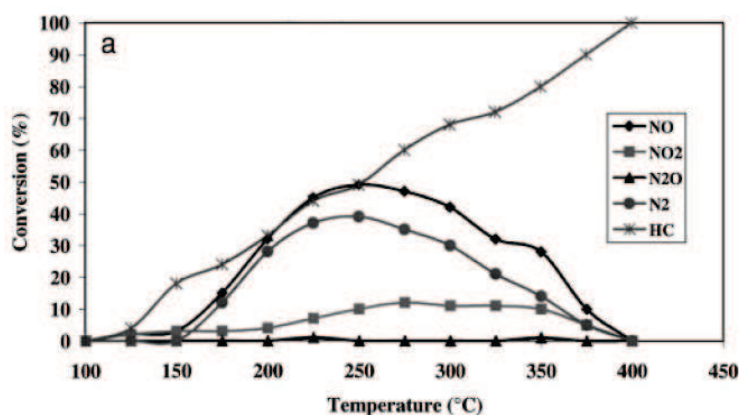


Figure 10: Activité en conversion du NO de 1%Pt/ZrO₂ (Stabilisation : 450°C, 6% O₂, 12% H₂O, 30min Réaction : 500ppm NO, 110ppm C₃H₆, 350ppm CO, 6% O₂, 10% CO₂, 12% H₂O, 60000h⁻¹)[48]

De même, sur Pt/TiO₂ (monolithe/banc moteur), les conversions obtenues sont similaires à celles observées sur alumine avec 30% de conversion NO_x à 250°C et une sélectivité N₂O légèrement meilleure autour de 40% [49]. Récemment, la comparaison de l'activité de

différents supports (CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , YSZ, ZrO_2 et TiO_2 dopé au W^{6+}) a montré l'efficacité supérieure du Pt sur le Rh en milieu pauvre avec cependant une sélectivité moindre envers N_2 [50]. Dans le cas du Pt, les meilleurs résultats ont été obtenus sur ZrO_2 .

L'ajout de différents types d'additifs sur un catalyseur Pt/ Al_2O_3 [51] avec une composition en mélange pauvre simplifiée (1000ppm NO, 1000ppm C_3H_6 , 5% O_2) montre l'effet bénéfique du Ti et du Mo sur l'efficacité totale du catalyseur. L'ajout de Ba par contre ne conduit à aucune amélioration. La sélectivité N_2 observée sur ce type de catalyseur reste faible, de l'ordre de 33% quel que soit le promoteur. L'ajout de Na a également été étudié [52], [53]. Une amélioration de la sélectivité N_2 est observée de même qu'un élargissement de la fenêtre de conversion ($\sim 50^\circ\text{C}$) et un déplacement vers les basses températures (250°C vs. 300°C) pour un ajout modéré de Na (1.6% wt/wt) sur 0.5%Pt/ Al_2O_3 . L'ajout de Zr (20% wt) et Sn (2% wt) sur 1%Pt/ Al_2O_3 dans des conditions plus réalistes (1000 ppm NO, 1000 ppm C_3H_6 ou C_3H_8 , 5% O_2 , 5% CO_2 , 5% H_2O , 0-700 ppm SO_2 , 10000h^{-1}) a été étudiée par I. Salem et coll. [54]. En absence de SO_2 , Sn augmente la conversion des NO_x avec le propène mais la sélectivité N_2O reste mauvaise (58%). Les résultats les plus intéressants sont obtenus en présence de fortes teneurs en SO_2 ($>100\text{ppm}$) où la formation de N_2O diminue quel que soit le dopant (25-45%) et où la conversion NO_x est comprise entre 40 et 60%.

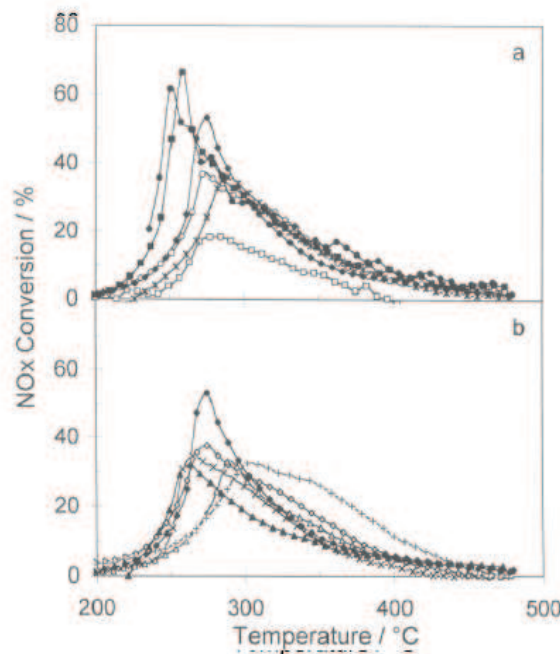


Fig. 1. The effect of metal oxide promoters on NO_x conversion over Pt/ Al_2O_3 based catalysts. (a): \blacklozenge No promoter, \circ Ce, \bullet Co, \square Cs, \bullet Mo, \blacksquare Ti; (b): \blacklozenge No promoter, \diamond Ba, \blacktriangle Cu, \times K, $+$ La, \triangle Mg.

Figure 11: Effet de promoteurs sur 1%Pt/ Al_2O_3 avec un ratio Pt/Métal de 1/10 (1000ppm NO, 1000ppm C_3H_6 , 5% O_2 , 87000h^{-1}) [51]

Sur des systèmes NO_x-Trap 1.67%Pt/30.4%Ba/Al₂O₃, une activité de SCR est observée sur catalyseur frais et après vieillissement (5h 600°C, 0.15% NO, 0.1% C₃H₆, 0.5% CO, 0.08% SO₂, 7% O₂, 10% CO₂, 3% H₂O, 30L/min) [55]. L'ajout de Co, Ni, Ba ou Fe ne produit aucune différence notable au niveau de la SCR, les résultats étant les mêmes que ceux observés sur Pt/Al₂O₃. Ba présente cependant un effet bénéfique dans des conditions moins sévères [56].

L'utilisation d'une méthode sol-gel pour la préparation de Pt/Al₂O₃ comparée à une méthode classique d'imprégnation a également montrée une meilleure efficacité [57].

Les mécanismes proposés pour la HC-SCR des NO_x sur Pt sont au nombre de 3 et présentés ici d'après Burch et coll. [31] :

- Intermédiaires Cyanides (-CN) ou isocyanates (-NCO)
- Intermédiaires organonitrés (R-NO₂, R-ONO)
- Décomposition du NO et nettoyage de l'oxygène de surface par l'hydrocarbure

Ces mécanismes sont présentés séparément même si dans certaines conditions ceux-ci peuvent coexister.

Mécanisme impliquant les espèces cyanides et isocyanates

Les études menées par infrarouge sur des catalyseurs à base de PGM supportés ont mis en évidence la présence en surface d'espèces de type cyanides et isocyanates, de même que les intermédiaires conduisant du propène à de telles espèces. Toutefois, les corrélations entre la consommation de ces espèces et la formation simultanée des produits de réduction des NO_x ne sont pas clairement établies dans le cas des métaux précieux comme le Pt ou le Pd. D'une façon générale, l'identification d'intermédiaires réactionnels à partir d'études de spectroscopie infrarouge sur des échelles de temps qui ne correspondent pas à la durée de vie de ces intermédiaires réactionnels soulève des questions concernant l'identité réelle des intermédiaires réactionnels et la nature des étapes élémentaires les impliquant.

La nature des intermédiaires impliqués dépendrait de la nature du support avec un passage par -CN sur Pt/SiO₂ alors que dans le cas de Pt/Al₂O₃ il s'agirait de -NCO (Captain et Amiridis. [58]). Cette différence proviendrait des supports, l'alumine adsorbant le -NCO. Cependant, l'hydrolyse rapide de -NCO en présence d'eau avec formation d'espèces -NH_x et la rapide combustion de NH₃ sur Pt semblent indiquer que cette voie n'est pas favorisée.

Cependant, Acke et coll. [59] ont montré la formation de $-NCO$ sur Al_2O_3 même sans Pt en présence de $HNCO+NO$, mais la réduction de NO n'intervient qu'en présence de Pt. Les espèces $-NH_x$ adsorbées pourraient alors jouer un rôle dans la réduction. La cinétique de réduction, peu différente en fonction du support, semble minimiser le rôle joué par cette voie en présence de PGM, alors qu'elle est plus probable sur les catalyseurs oxydes.

La présence de $-NCO$ en conditions sèches est claire. Cependant, en conditions humides, l'hydrolyse de cette espèce ferait plutôt penser à l'intervention d'espèces $-NH_3$ adsorbées même si le problème de l'oxydation de telles espèces sur le Pt se pose.

Mécanisme impliquant les espèces organonitrés et apparentées

Cette voie suppose la présence d'espèces partiellement oxydées de type $C_xH_yO_z$ ou alternativement des espèces plus spécifiques de type nitrosyles ou nitrites. Ces espèces seraient formées par réaction avec de l'oxygène moléculaire ou NO_2 . Une réaction consécutive avec des NO_x conduirait à la formation des produits de réduction (N_2+N_2O). Une voie alternative où les espèces partiellement oxydées conduiraient à des intermédiaires de type cyanides et isocyanates (voir paragraphe précédent) peut également être considérée.

Des expériences menées en présence de NO et d'organonitrés (nitrométhane, n-butylnitrite) sur Pt montrent la réduction de ces espèces en N_2+N_2O avec des taux équivalents à ceux observés en présence de $NO/NO_2/O_2/C_3H_6$. De plus, des études infrarouge montrent la présence de composés nitrés avec du Pt exposé à $NO/O_2/C_3H_6$. La présence de NO_2 pourrait être significativement bénéfique pour l'observation de ces espèces [31 et références incluses].

La présence d'espèces organonitrés a été montrée en conditions pauvres, de même que la conversion des organonitrés en N_2+N_2O . Cependant, en conditions réelles, le rôle central de ces intermédiaires n'est pas démontré [31 et références incluses].

Dissociation du NO/Réduction de l'oxygène par l'HC

Le dernier mécanisme évoqué pour la transformation est semblable à celui établi sur des catalyseurs 3-voies classiques avec l'HC remplaçant le CO comme réducteur principal. Une étape de dissociation du NO et de désorption du N_2 est accompagnée d'un nettoyage de l'oxygène de surface par le propène avec un Pt à l'état réduit (cf. Schéma 1).

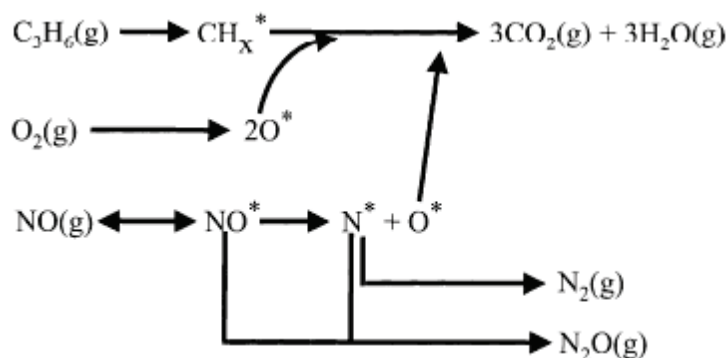


Schéma 1: Mécanisme proposé pour la réaction NO/C₃H₆/O₂ (* : site de surface) d'après [31]

Dans le cas du propène, la surface du Pt est maintenue dans un état réduit par les CH_x adsorbés alors que dans le cas du propane un oxyde de Pt est présent, ce qui expliquerait les meilleurs résultats du propène en réduction. Cette différence est attribuée à une activation plus difficile en tant que réducteur du propane qui forme du Pt à une température où la combustion est favorisée [41]. Des études en réacteurs TAP (Rottlander et coll. [60], Lacombe et coll. [61]) et par XPS (Pitchon et coll. [48]) mettent ce mécanisme en doute sur la base de l'état de surface du Pt observé (PtO_x) et d'expérience d'adsorption NO/réducteurs alors qu'il est confirmé par d'autres expériences de TAP et SITKA (Burch et coll. [62,63], Cho et coll. [64]) en tant que voie de formation majoritaire des produits de réduction.

Formation du N₂O

La formation de N₂O est favorisée en milieu pauvre en dessous de 300°C. N₂O peut être considéré comme un intermédiaire dans la formation de N₂ par décomposition sur Pt, soit par décomposition directe bien que des mesures montrent que la formation de N₂ est faible surtout en présence de H₂O, soit par l'intermédiaire d'une forme pseudo absorbée du N₂O formée d'une combinaison de N_{ads} et NO_{ads} basée sur les expériences SITKA de Burch. Jayat et coll. [65] attribuent la formation de N₂O à l'hydrolyse d'espèces organo-nitrées.

L'or supporté a été également étudié dans le cadre de la réduction des NOx par les HC en milieu pauvre. L'or est décrit comme un catalyseur actif en réduction du NO sur des supports alumine ou zircone-titane-cérine promus au cobalt ([66],[67],[68]), ainsi que dans le cadre d'un couplage de MnO₂ et d'Au/Al₂O₃ [69]. Seker et coll. [68] ont ainsi obtenu des conversions élevées en utilisant un catalyseur composé d'une alumine sol-gel incorporant un précurseur acétate d'or en présence d'H₂O et d'O₂. Cette conversion est globalement maintenue après ajout de SO₂.

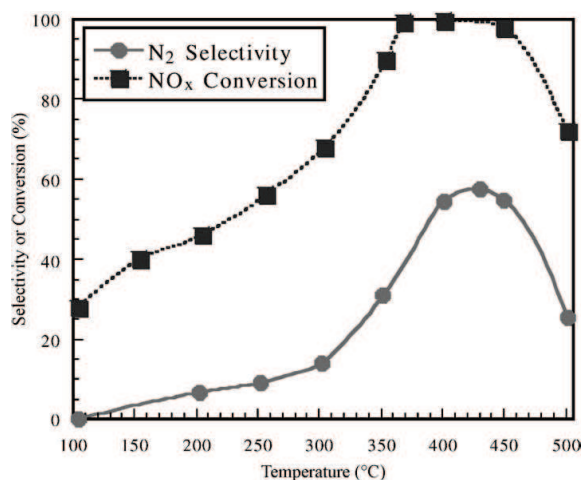


Figure 12: Conversion des NO_x et sélectivité N₂ sur 0.8%Au/Al₂O₃ Composition : 1000ppm NO, 1000ppm C₃H₆, 2% H₂O, 14% O₂ dans l'He [68]

Son domaine d'activité est large avec un maximum de conversion relativement élevé ($T > 350^{\circ}\text{C}$) et il présente comme Ag/Al₂O₃ une excellente sélectivité N₂ à haute température. Ni N₂O ni NO₂ ne sont détectés et le problème de la nature exacte des composés formés au-delà du N₂ n'est pas résolu. J.R. Mellor et coll. [67] soulèvent un problème d'adsorption et de désorption des NO_x en dehors de la fenêtre de conversion des NO_x comprise entre 220 et 350°C sur un monolithe imprégné avec une formulation à base d'or et de cobalt en conditions pauvres.

Cependant, l'or est connu pour présenter des problèmes de stabilité à haute température ($>600^{\circ}\text{C}$), bien que de récentes études montrent sa stabilisation possible sous une forme active à l'état ionique ou en interaction forte avec un oxyde de métal de transition [70,71].

ii. Métaux de transition

Les métaux de transition supportés comme Co, le Cu, In, Ni, Ga, Sn, Bi, Fe et Mn ont été étudiés pour la réduction des NO_x par les HC ([72],[73],[74],[75],[76],[77],[78]).

Bi/Al₂O₃ est ainsi actif en réduction par le propène en présence d'oxygène et d'eau mais son domaine d'activité est situé à haute température (60% de conversion de NO, 550°C). De plus, une désactivation marquée en présence de SO₂ (25 ppm) est observée et attribuée à la sulfatation de l'alumine. L'emploi de FeO/Al₂O₃ conduit à une activité plus faible mais à plus basse température (40% de conversion NO, 350°C) en l'absence d'eau et de SO₂. Une comparaison de l'activité de Co, Cu et Ni imprégnés sur Al₂O₃ a montré que ces catalyseurs sont actifs pour la réduction de NO par le propène en présence d'O₂ et d'eau, avec cependant

une activation au-delà de 400°C pour le Co et le Ni. De manière intéressante, Cu initialement moins actif s'active à plus basse température avec un maximum de conversion autour de 350°C.

Des catalyseurs à base de In, Ga et Sn supportés sur Al₂O₃, TiO₂ et SiO₂ ont été étudiés par Maunula et coll. [79]. Une activité en réduction par le propène est observée en présence d'oxygène pour tous les catalyseurs. Cependant, In présente la meilleure activité en présence d'eau. L'utilisation d'une alumine sol-gel imprégnée par 1.7% en masse d'indium produit de meilleurs résultats avec une conversion de 78% de NO en N₂ à 450°C. L'ajout d'un oxyde de manganèse à un catalyseur In/Al₂O₃ permet de diminuer la température d'amorçage avec une conversion maximale à 400°C tout en augmentant l'oxydation du propène. Maranellos et coll. [75] ont étudié l'influence de SO₂ et de l'eau sur un catalyseur 2% In/Al₂O₃ pre-oxydé. La présence d'eau a un effet promoteur alors que le SO₂ conduit à une désactivation du catalyseur. La co-alimentation de SO₂ et de vapeur d'eau provoque une diminution de l'activité et un déplacement important du maximum d'activité qui passe de 440°C à 510°C (Figure 13). Cependant, après la désactivation initiale, l'activité en présence de SO₂ et d'eau se stabilise à 48% de conversion des NO_x. Dans le cas de Sn, une conversion de 58% en présence d'O₂ et d'eau en réduction par le propène est obtenue par Kung et coll. entre 475 et 500°C. L'ajout de SO₂ entraîne une désactivation continue du catalyseur.

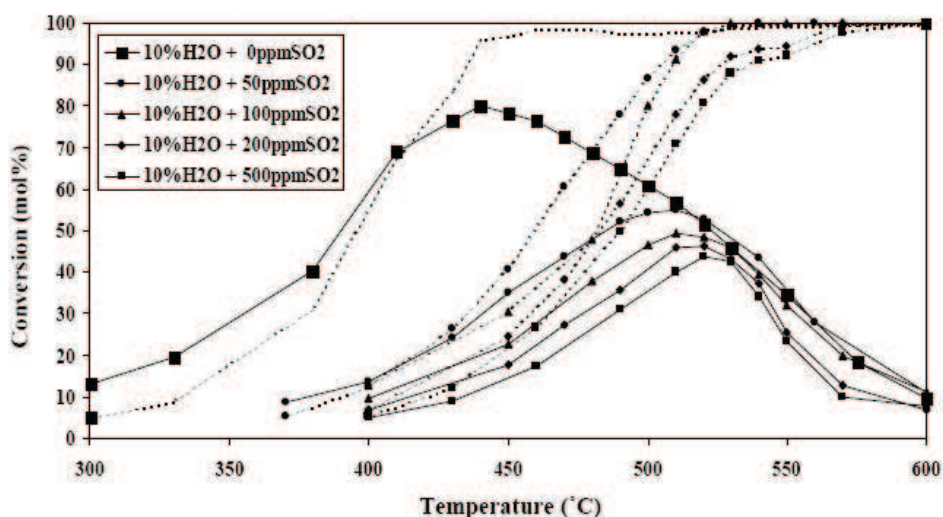


Figure 13: Effet de la concentration en SO₂ sur la conversion des NO_x [75] (2% In/Al₂O₃, 1000 ppm NO_x, 1000 ppm C₃H₆, 5% O₂, 0–500 ppm SO₂, 10% H₂O, complément He; 500 cm³/min; 1 g de catalyseur)

Le Co/Al₂O₃ a également été étudié ([80],[81],[82]) et présente une activité importante pour la réaction NO/C₃H₆/O₂ (91% de conversion NO à 400°C) qui diminue en présence d'eau avec un déplacement du maximum d'activité à 500°C. Les composés

oxygénés (méthanol, éthanol) sont moins efficaces que les HC légers (propane, propène) en réduction des NOx. Aucune désactivation n'a été observée sur la conversion de NO par Yan et coll. [80] lors de la réaction NO/C₃H₆/O₂/H₂O avec 30 ppm de SO₂ à 550°C après 6.5h. Zhang et coll. [82] ont décrit une promotion du Co par le Zn, ainsi qu'une amélioration due à une déposition du Co par coprécipitation et à une température de calcination élevée (800°C). Ces paramètres semblent favorables à la formation de Co²⁺ en sites octaédriques et tétraédriques qui seraient les espèces actives. Ces essais ont cependant été menés en l'absence d'eau (NO/C₃H₆/O₂).

D. Les perovskites

1. Généralités

La structure perovskite est un système commun à de très nombreux composés de type ABX₃. On la retrouve pour les oxydes, mais c'est également la structure type utilisée pour décrire certains composés halogénés, soufrés, nitrures, carbures, ou dans des mélanges de ceux-ci comme les oxynitrures [83]. Les composés étudiés ici comprennent uniquement les oxydes de structure ABO_{3±δ}. A est un cation, qui peut être une terre rare, un alcalin, un alcalino-terreux ou un cation de rayon ionique important comme Pb³⁺ et Bi³⁺, satisfaisant aux conditions de stabilité de la structure. Les cations B sont principalement des métaux de transition possédant des électrons d comme le Co, le Ni, le Fe ou même des métaux précieux comme le Pd, le Rh ou le Pt.

La structure ABO₃ idéale appartient au système cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) et la maille élémentaire peut être représentée de 2 façons différentes : A de coordinnence 12 ou B de coordinnence 6 octaédrique (Figure 14) au centre de la maille.

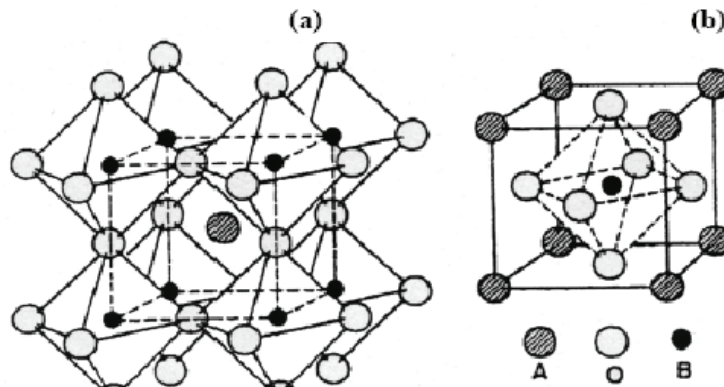


Figure 14: Structure cubique idéale de la perovskite ABO₃ [102]:

(a) A au centre de la maille (b) B au centre de la maille

Ceci implique une structure de type ReO_6 où les octaèdres BO_6 sont en contact par tous leurs sommets, avec un atome de A au milieu des motifs formés. Un facteur de tolérance (t) défini par Goldsmith [84] permet de décrire les modifications et la structure probable de la perovskite. Ce facteur est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_O}{r_B + r_O}$$

La structure perovskite ne peut exister que si ce facteur est compris entre 0,86 et 1,06 en utilisant les rayons ioniques de Shannon avec des structures s'écartant de la structure cubique idéale si $t \neq 1$. Cette valeur de 1 pour la structure idéale correspond au contact entre les ions A, B et O. Des valeurs du paramètre de maille de l'ordre de 4Å sont alors généralement observées. Cependant, la structure cubique est assez rare (SrTiO_3 , BaSnO_3).

Cette description est intéressante dans le cadre de déformations de la structure liées à un déplacement de B ou à une rotation coopérative d'octaèdres. Les formes rhomboédrique et orthorhombique sont les plus courantes, bien que d'autres structures soient observées comme des formes monocliniques, tricliniques ou quadratiques.

La condition d'électroneutralité s'ajoute à ces conditions géométriques pour donner un motif de type $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ ou $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$. Des perovskites lacunaires en oxygène ont également été identifiées comme $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. Une substitution partielle des ions A et B est aussi possible tant qu'elle respecte la condition d'électroneutralité et qu'elle ne déstabilise pas trop la structure (rayons ioniques voisins).

Les perovskites sont étudiées depuis plus de 40 ans dans le domaine de l'électronique pour leurs propriétés magnéto-, pyro-, di-, ferro- et piézo-électrique [85], récemment dans le cadre des mémoires vives non volatiles. Elles présentent aussi des propriétés intéressantes dans le cadre des piles à combustibles solides comme matériau de cathode ou électrolyte solide, dans les systèmes de capteurs de gaz mais aussi la fabrication de membranes [86] et la catalyse hétérogène, notamment dans l'oxydation catalytique du méthane [87].

Cette structure est à rapprocher d'autres structures oxydes comme les spinelles AB_2O_4 [88], les doubles perovskites $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ [89] ou des composés de basse dimensionnalité [90], dont les propriétés physico-chimiques peuvent être mises à profit pour les applications citées précédemment.

Dans le cadre de la catalyse hétérogène, leur intérêt réside dans la stabilisation de métaux à des degrés d'oxydation normalement instables [91], permettant une mobilité plus ou

moins importante des oxygènes du réseau. Cette stabilisation est due à leur capacité à supporter des stœchiométries déficitaires ou excédentaires en oxygène et des défauts de structure. Ces propriétés sont fortement liées à la nature du métal, un défaut d'oxygène étant observé dans les perovskites contenant Co en position B, alors que le comportement inverse est observé dans le cas de Mn [92].

2. Préparation

Traditionnellement, les méthodes de synthèse par réactions à l'état solide reposant sur la calcination et le broyage ont été utilisées pour produire les perovskites. Cependant, ces techniques conduisent à des surfaces spécifiques faibles ($<1\text{m}^2/\text{g}$) dues aux températures élevées nécessaires ($>1000^\circ\text{C}$) et à une faible activité catalytique. De nouvelles méthodes ont donc été mises au point comme les voies sol-gel, l'hydrolyse de flamme, des méthodes de mécano synthèse, etc.

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuses du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue.

i. Voie solide

Cette voie se différencie de la synthèse solide traditionnelle par la méthode de transfert de l'énergie et l'utilisation d'additifs chimiques permettant d'obtenir des solides de plus grande activité catalytique. Utilisée dans l'électronique pour obtenir les PZT (Pb-Zr-Ti) et PMN (Pb-Mg-Nb) [93], cette méthode est également efficace pour produire LaMnO_3 et LaCoO_3 qui sont potentiellement intéressantes en catalyse.

Tableau 3: Comparaison des caractéristiques des différentes perovskites préparées par mécano-chimie

Auteur	Référence	Pérovskites	Calcination	Conditions	Phase	Surface BET (m^2/g)
Campagnoli	[87]	LaCoO_3		Oxydes-24h au broyeur planétaire-Pas d'additifs	amorphe	3
Kaliaguine	[95]	LaCoO_3 , LaFeO_3	200°C	Broyeur à boulet en tungstène-oxygène 15h puis ZnO (additif) air 12h	crystalline	105.1
Ito	[94]	LaCoO_3	600°C -1h	Broyeur à boulet en tungstène-3h sous air+NaCl-Lavage à l'eau	crystalline	10

Campagnoli et coll. [87], dans le cadre de la combustion sans flamme du méthane, obtiennent leurs meilleurs résultats avec le broyeur planétaire, cette perovskite restant inférieure à celles préparées par d'autres méthodes (méthode sol-gel citrate, EDTA, hydrolyse

de flamme). Ito et coll. [94], partant de chlorures, aboutissent à des surfaces spécifiques plus importantes ($\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$) avec une phase pure dans un broyeur à boulet en présence de soude.

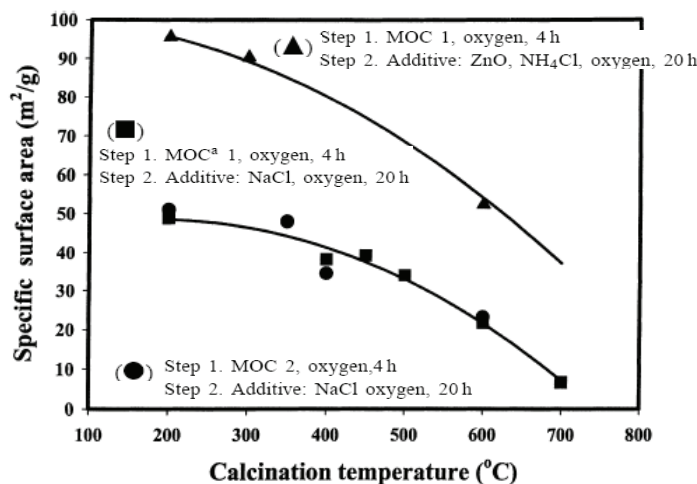


Figure 15: Effets de la température de calcination sur la surface spécifique de LaCoO_3 [95] (MOC=Milling Operating Conditions)

Cependant, les meilleurs résultats sont obtenus par Kaliaguine et coll. [95] avec des solides qui conservent une bonne surface spécifique à température de calcination modérée (Figure 15). L'utilisation d'un additif (ZnO , H_2O), d'une étape d'oxydation (O_2) et de boulets adaptés (acier, carbure de tungstène) est cependant nécessaire pour obtenir ces résultats. Des problèmes de contamination sont cependant fréquemment observés (Fe , Zn) [96]. Ces solides ont été testés pour la réduction de NO par le propène ([97], cf. iii-Réduction de NO par les hydrocarbures).

ii. Hydrolyse de flamme

Les perovskites obtenues par hydrolyse de flamme [87,98,99] présentent des caractéristiques intéressantes avec une aire spécifique moyenne d'environ $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et des phases cristallines pures. Ces composés sont préparés à partir de complexes citrates aqueux (ou autre complexant [100,101]) qui sont vaporisés dans une flamme hydrogène/oxygène ($T=1600-1800^\circ\text{C}$ au centre de la flamme, temps de résidence : $\sim 3 \text{ ms}$). La poudre obtenue est ensuite collectée par précipitation électrostatique. Ces catalyseurs, testés dans le cadre de la combustion du méthane, présentent une activité plus faible que celle des catalyseurs sol-gel correspondants mais une stabilité thermique plus grande.

iii. Coprécipitation

Dans cette approche, les sels de métaux sont mis en contact directement en solution pour précipiter ensuite après évaporation du solvant ou ajout d'un agent précipitant.

Dans le cas de l'évaporation [102], les sels précurseurs, nitrates ou acétates, sont dissous dans l'eau et la recristallisation est effectuée par évaporation complète du solvant sous vide.

Dans le cas de l'utilisation d'un agent précipitant, celui-ci est ajouté aux précurseurs nitrés dissous en solution aqueuse. Une solution d'ammoniaque diluée (pH=9, LaAlO_3 [103]) ou une solution de $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ (Liu et al [104], Wu et coll. [105], perovskite type LaMnO_3) peuvent être utilisées, le précipité formé étant ensuite lavé à l'eau puis à l'éthanol avant séchage et calcination. Ces solides conservent une bonne surface spécifique à des températures de calcination élevées (Tableau 4).

Tableau 4: Caractéristiques de perovskites préparées par coprécipitation à l'aide d'un agent de précipitation

Auteur	Référence	Perovskites	Calcination	Taille de grain (nm)	Surface BET (m^2/g)
Li	[103]	LaAlO_3	700-800°C	50	
Liu	[104]	$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Sr, Ca, Ba)	700-1200°C	18-200	0,1-47
Wu	[105]	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	900°C		23

La triméthylamine, utilisée comme agent précipitant avec le méthanol comme alcool de lavage [106], permet de diminuer les impuretés carbonées. Une corrélation entre la température d'apparition de la perovskite et la taille des ions de substitution apparaît (Liu et coll. [104]), celle-ci augmentant avec la taille de l'ion A ($\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$) ce qui se traduit par une augmentation de la taille des cristallites et une diminution de la surface spécifique. L'introduction de Ba permet d'obtenir la meilleure stabilité thermique ($20\text{m}^2/\text{g}$ à 1000°C). Une nouvelle méthode de préparation (Valdés-Solis et coll. [107]) s'appuyant sur un support xérogel et des métaux dissous dans l'éthanol pour la synthèse permet d'atteindre des surfaces spécifiques extrêmement importantes. Après séchage et calcination le xérogel est éliminé par lavage NaOH/eau pour obtenir la perovskite. Cependant, l'amélioration de surface n'est pas valable pour tous les types de perovskites/spinelles.

Tableau 5: Caractérisation des perovskites et des spinelles préparées par méthode citrate et par xérogel [107]

formulation	T_s , °C	citrate method			template method		
		particle size, nm		S_{BET} , m ² /g	particle size, nm		S_{BET} , m ² /g
		XRD	BET		XRD	BET	
LaMnO ₃ ^a	850	18	33	40	14	32	41
LaFeO ₃ ^b	700	18	129	7	11	8	110
CuCr ₂ O ₄ ^c	800	24	39	14	14	6	90
CuMn ₂ O ₄ ^d	550	17	29	38	16	11	100
Co ₃ O ₄	400	18	33	30	9	9	112
NiMn ₂ O ₄	800	43	244	6.5	14	18	87

iv. Complexation

a. Voie sol-gel « classique »

Cette voie de synthèse repose sur l'utilisation de complexants et notamment d'acide citrique pour la préparation. Les complexants utilisés sont variés : acide citrique, EDTA, acide malique, saccharose, DEA, TEA, acide propionique.... La méthode de préparation est schématiquement représentée Figure 16. Elle permet d'obtenir des solides de surface spécifique moyenne (~20-40m²/g) tout en ayant une grande flexibilité quant à la formulation de la perovskite.

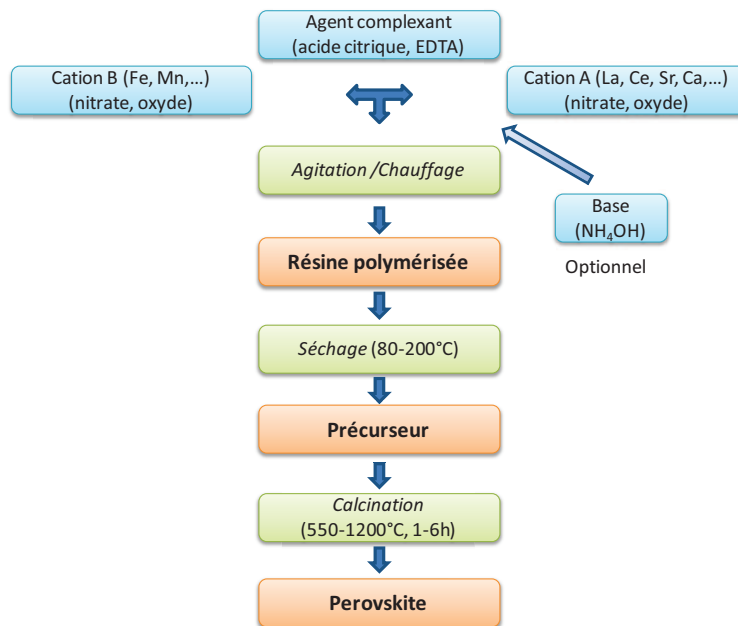


Figure 16: Diagramme général d'une synthèse par voie sol-gel

Das et Prasmanik [85] ont exploré dans le cadre de la synthèse des PZT un grand nombre de complexants usuels : les amines DEA et TEA, les oxalates, les tartrates et les citrates pour Zr et Ti. Les complexes Pb-EDTA, DEA ou la forme nitrate sont utilisés pour introduire le Pb. La DEA permet d'obtenir directement une phase cristalline après évaporation à 200°C. Celle-ci apparaît à 400-450°C dans le cas de l'utilisation du TEA ou des tartrates, à 600°C pour les

oxalates et seulement à 850°C avec les citrates. La taille des particules observées augmente globalement avec la température de calcination, allant de 20 nm pour la TEA jusqu'à 50-150nm pour les citrates. Beck et coll. [108] utilisent des alcoolates, des acétates, et des hydroxydes pour l'introduction du baryum pour la préparation de BaTiO₃ et de l'isopropylate pour le Ti, la perovskite étant obtenue par hydrolyse, séchage et calcination à T>600°C pour toutes les préparations. L'apparition d'une phase pure nécessite une température pouvant aller jusqu'à 1200°C et la taille des grains varie avec la méthode (minimum : 183nm (1200°C, alcoolates), maximum : 525nm (1200°C, hydroxydes)). Cependant, des phases carbonées sont visibles à basse température, particulièrement avec la méthode aux acétates qui permet pourtant de résoudre certains problèmes de solubilité (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ [109]) et reste la moins coûteuse. Le Tableau 6 résume les résultats obtenus pour des perovskites actives en catalyse.

Tableau 6: Caractéristiques des perovskites actives obtenues par diverses voies sol-gel

Auteur	Référence	Perovskite	Complexant	Calcination	Phase	Taille de grain (nm)	Surface BET (m ² /g)
Campagnoli	[87]	LaCoO ₃ LaMnO ₃	EDTA	700°C	Cristalline (Co) Amorphe (Mn)		11,6 (Co)
			Acide citrique	700°C	Cristalline		25,5 (Mn) 12,2 (Co)
Xu	[110]	LaAlO ₃	EDTA	800°C	Cristalline		
Koponen	[113]	ABB'O ₃ avec A=La,Pr,Nd, B=Fe,Mn B'=Pd,Pt	Acide malique	750°C	Cristalline		10,5-18,4
Sinquin	[111]	LaCoO ₃	Acide propionique	700°C	Cristalline	67	9.2
		LaMnO ₃		750°C		20	17.1
Engelmann-Pirez	[102]	LaCoO ₃	Acide citrique	600°C	Cristalline	33	21

Une méthode analogue, la décomposition thermique de complexes hétéronucléaires [112] utilisant des ions cyanates, permet la formation de perovskite LaFeO₃ dès 400°C. Koponen et coll. [113] montrent l'impact de la méthode de séchage sur la surface spécifique avec une différence de 20% et sur la charge en Pd dans le cas de LaFe_{1-x}Pd_xO₃.

b. La méthode Pechini

Cette méthode est dérivée de la méthode sol-gel aux citrates et fut brevetée en 1967 pour la fabrication de PZT et PMN pour condensateur [114]. Elle permet la création par polymérisation entre les citrates et un agent polymérisant, classiquement l'éthylène glycol, d'une résine polyester. Cet intermédiaire offrant une meilleure dispersion des métaux permet d'obtenir une plus grande homogénéité de la perovskite après calcination. Cette voie de synthèse a été appliquée pour de nombreuses perovskites différentes : LaAlO₃ [115], LaCoO₃ [116], LaFeO₃ [117], LaMnO₃ [118], LaNiO₃ [119], SrFeO₃ [120], La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ [121] et La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Cu_{0.3}O₃ [122].

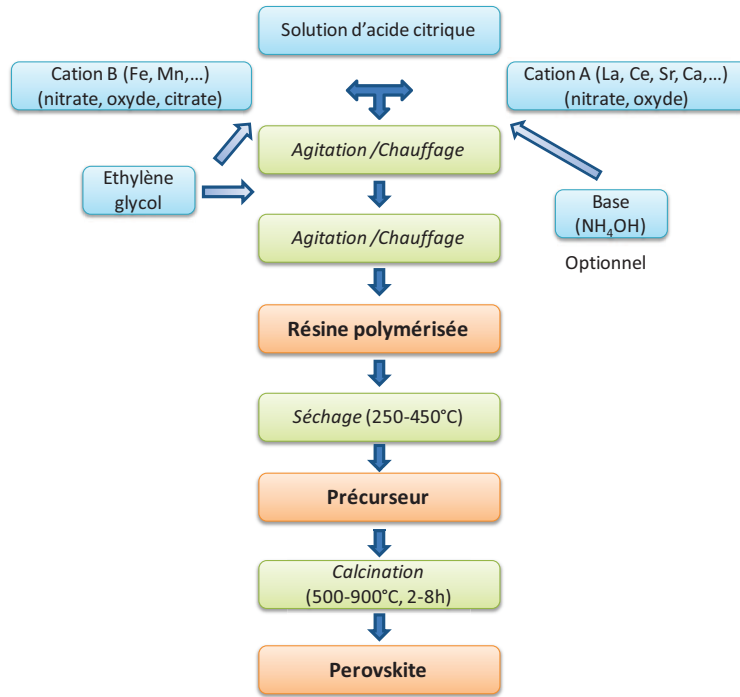


Figure 17: Diagramme général d'une synthèse par la méthode Pechini

La méthode générale de ce type de synthèse est représentée Figure 17. Les étapes d'agitation et de chauffage sont différentes selon les types de perovskites, de même que l'étape d'ajout de l'éthylène glycol. Le Tableau 7 donne les principales caractéristiques des poudres calcinées.

Tableau 7: Caractéristiques de différentes perovskites obtenues par la méthode de Pechini

Perovskite	Référence	Structure DRX	Taille des grains (nm, DRX)	Surface BET (m ² /g)
LaFeO ₃	[117]	Orthorhombique (550°C-6h)	30	-
LaMnO ₃	[118]	Rhomboédrique (700°C-6h)	30-50	-
LaCoO ₃	[116]	Rhomboédrique (600°C-6h)	30-50	18-20
LaNiO ₃	[119]	Rhomboédrique (750°C-2h)	14.5	-
LaAlO ₃	[115]	Rhomboédrique (700°C-8h)	-	16
SrFeO ₃	[120]	Phase unique (600°C-5h)	30	23.6
La _{0,7} Sr _{0,3} Mn _{0,7} Cu _{0,3} O ₃	[122]	Orthorhombique (700°C-3h)	-	23.92
La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃	[121]	Rhomboédrique (700°C-4h)	52	13.76

Les températures de calcination nécessaires à l'obtention d'une phase unique varient de 550°C à 800°C, le minimum étant obtenu pour la perovskite LaFeO₃, avec une taille de particules (DRX) globalement homogène. La perovskite LaNiO₃ constitue l'exception avec une taille de grain de l'ordre de 15nm qui est sans doute due à la faible durée de calcination, la taille des particules augmentant avec la durée et la température de calcination. Une étude effectuée sur les PMN et PZT [85] avec l'alcool polyvinylique en remplacement de l'éthylène glycol ne montre pas de différences majeures au niveau des températures de calcination

nécessaires (400-900°C). D'autres agents de polymérisation comme l'urée formaldéhyde, l'EDTA (LaAlO₃ [123]) et l'acide polyacrylique sont également utilisés.

L'influence du pH et du ratio acide citrique/métal (AC/Me) sont critiques, un pH élevé se traduisant par des temps de calcination plus longs à température constante dans le cas de SrFeO₃, lorsque l'influence du ratio AC/Me est plus difficile à élucider. Dans le cas de SrFeO₃, le ratio optimum permettant le temps de calcination le plus court est de 1 (intervalle : 0.5-1.5). Cependant, dans le cas de La_{0,67}Sr_{0,33}MnO₃, le rapport optimal AC/Me, fondé sur l'efficacité catalytique, est de 4 et permet d'éviter la précipitation au cours de l'évaporation du solvant (AC/Me trop faible). La surface spécifique est pourtant 2,5 fois plus importante pour un AC/Me de 5, ce résultat étant à comparer avec un rapport optimal de 1,5 dans le cas de La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,7}Cu_{0,3}O₃.

v. Microémulsion

Cette technique a été mise en œuvre par Giannakas et coll. [124] pour la préparation des perovskites LaFeO₃ et LaMnO₃. Le nitrate métallique est introduit dans une microémulsion de bromure d'hexadécyltriméthylammonium/butan-1-ol/n-octane, à laquelle est ajoutée une autre microémulsion contenant de l'ammoniaque comme agent de précipitation. Cette microémulsion est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase organique étendue. La concentration en phase aqueuse peut être faible (microémulsion inverse : Er) ou plus élevée (microémulsion bicontinue : Eb). Le précurseur est récupéré après lavage, filtration et séchage.

Tableau 8: Caractéristiques et activité des perovskites préparées par la méthode de microémulsion [124]

Précurseur/Méthode		Calcination 650°C-4h	Calcination 800°C-4h	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des particules (nm)	T55 NO (°C)
Er	LaMnO ₃	Résidus de La ₂ O ₃	Phase cristalline pure	24	83	260
	LaFeO ₃	Phase cristalline pure		30	67	260
Eb	LaMnO ₃	Résidus de La ₂ O ₃		12	166	315
	LaFeO ₃	Phase cristalline pure		14	143	270

Une meilleure activité catalytique pour la conversion de NO (Tableau 8) est observée, ainsi qu'une surface spécifique plus élevée, dans le cas des microémulsions inverse (Er).

vi. Synthèse par combustion

Cette méthode repose sur la combustion du précurseur pour former la phase perovskite [125]. Une solution acide contenant les ions métalliques (La, Sr, Mn, Fe,...) et le combustible (saccharose, urée, glycine, acide citrique) est chauffée afin d'obtenir une résine, puis séchée. La mousse solide ainsi obtenue est ensuite enflammée dans un réacteur et les cendres produites broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut-être une phase perovskite pure [125] ou nécessiter une calcination supplémentaire [126].

Dans le cas de la synthèse $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ /saccharose, une phase perovskite pure, avec une taille de particules comprise entre 10 et 20nm, est obtenue si une quantité suffisante de combustible est ajoutée (saccharose: perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: 4:1 rapport molaire). La combustion est relativement courte (1h) et les températures atteintes comparables à celles utilisées en méthode sol-gel avec un maximum de 710°C (T moyenne >600°C).

Tableau 9 : Caractéristiques et activité des perovskites préparées par combustion

Auteur	Référence	Perovskites	Combustible	Calcination	Taille de grain (nm)	Phase	Surface BET (m ² /g)
Prabhakaran	[125]	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	saccharose	600-700°C	10-20	Phase cristalline	
Bansal	[126]	$\text{A}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (A=Sm, La)	glycine	1000-1200°C	12-50	Phase cristalline	
Wang	[127]	LaFeO_3	glycine	530°C	59	Phase cristalline	7.9
Guo	[128]	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	acide citrique	600°C	50-60	Phase cristalline	
Civera	[129]	LaMnO_3	urée	750°C		Phase cristalline	13.4

Le Tableau 9 regroupe les caractéristiques de diverses perovskites obtenues par cette méthode. Guo et coll. [128] ainsi que Civera et coll. [129] ont montré l'importance de 2 paramètres dans ces synthèses : le pH qui fixe le type d'espèce en solution (ion, complexe) ou la formation d'un précipité, et le ratio ϕ combustible/oxydants (nitrates associés aux métaux). Ce ratio ϕ influe sur le mode de combustion et la température de flamme au cours de la combustion. Guo et coll. [128] observent avec l'acide citrique une formation de MnCO_3 quand ϕ augmente qui est attribuée à l'augmentation des résidus carbonés de combustion. L'obtention de la phase cristalline est conditionnée par des valeurs optimales pour les paramètres opératoires ϕ et T. Civera et coll. [129] ont montré l'intérêt de l'ajout de nitrate d'ammonium qui permet d'augmenter la surface spécifique. Cependant, ce gain est fortement atténué par une calcination, même à température modérée (600°C). L'ajout de MgO ne permet pas de compenser cette tendance contrairement à LaMnO_3 préparée par la méthode citrate. Cette méthode permet cependant dans certains cas de générer la structure perovskite sans calcination avec des effets bénéfiques sur la surface BET et permet également une fabrication in-situ sur le support dans le cadre du dépôt sur monolithe.

vii. Résumé

Les méthodes présentées permettent d’obtenir des poudres de perovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le Tableau 10 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode.

Tableau 10: Etude comparée des différentes méthodes de synthèse

Méthode	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Surfaces élevées, structure à basse T	Contamination, stabilité thermique
Hydrolyse de flamme	Stabilité thermique	Activité plus faible
Coprécipitation	Fortes surfaces, faible contamination C, stabilité thermique	Solvants, méthode dépendant de la perovskite
Complexation	Flexible, dispersion homogène, technologie mature	Solvants, résidus carbonés
Microémulsion	Resistance thermique, propriétés catalytiques	Solvants, difficulté de réalisation, coût
Synthèse par combustion	Structure basse température, moins d’étapes de synthèse, fabrication in-situ sur monolithe	Résidus C, émission de gaz polluants

Cependant, l’activité catalytique est difficile à établir à partir des caractéristiques de la perovskite comme l’ont montré Ran et coll. [122], ce qui rend la comparaison parfois difficile en l’absence de tests catalytiques. Toutefois, toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la perovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants.

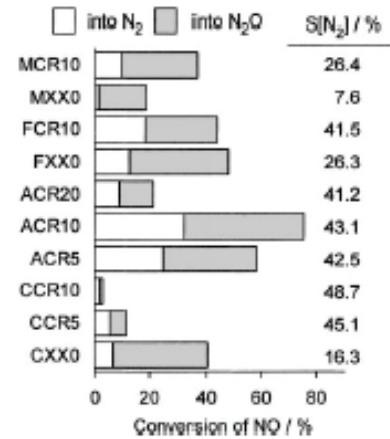
3. Propriétés catalytiques

i. Réduction de NO par CO

La réduction des oxydes d'azote par CO sur perovskite a été étudiée, principalement en milieu réducteur, sur diverses formulations : perovskite à base Cu, LSM (perovskite La-Sr-Mn) et lanthane-manganèse substituée par Ce...

Group	Perovskite	Abbreviation	S_3 ($m^2 g^{-1}$)	
I	$La_{0.8}Sr_{0.2}AlO_3$	AXX0	6.7	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.9}Cu_{0.05}Ru_{0.05}O_3$	ACR5	8.1	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.8}Cu_{0.1}Ru_{0.1}O_3$	ACR10	9.8	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.6}Cu_{0.2}Ru_{0.2}O_3$	ACR20	4.7	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	CXX0	9.5	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Cu_{0.05}Ru_{0.05}O_3$	CCR5	7.4	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Cu_{0.1}Ru_{0.1}O_3$	CCR10	3.5	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	MXX0	6.9	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.8}Cu_{0.1}Ru_{0.1}O_3$	MCR10	3.5	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$	FXX0	4.8	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Cu_{0.1}Ru_{0.1}O_3$	FCR10	6.3	
	II	$LaAl_{0.8}Cu_{0.1}Ru_{0.1}O_3$	-	6.3
		$La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.8}Cu_{0.1}Ru_{0.1}O_3$	-	11.8
$La_{0.7}Sr_{0.3}Al_{0.8}Cu_{0.1}Ru_{0.1}O_3$		-	4.6	
III	$La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.2}Cu_{0.1}Ti_{0.1}O_3$	ACT10	5.9	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.2}Ni_{0.1}Ru_{0.1}O_3$	ANR10	13.0	
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.2}Ni_{0.1}Ti_{0.1}O_3$	ANT10	8.3	

-a-



-b-

Figure 18: Nomenclature des perovskites utilisées (a) et réduction de NO et sélectivité N₂ dans la réaction CO-NO à 300°C (b) : 0.5% NO, 0.5% CO, 99% He, temps de contact 0.4g.s.ml⁻¹ [130]

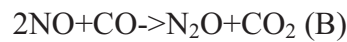
Teraoka et coll. [130] rapportent ainsi la possibilité d'activer des perovskites inactives ($LaAlO_3$) pour l'oxydation de CO et la réduction de NO par CO par des substitutions Cu/Ru en position B. Sur des éléments plus actifs (Mn, Fe, Co), une perte d'activité est observée avec Co contrairement à Mn.

L'activité observée sur $La_{0.8}Sr_{0.2}Al_{0.8}Cu_{0.1}Ru_{0.1}O_3$ se rapproche de celle observée sur Pt/Al_2O_3 , le cuivre étant supposé promouvoir la réduction du catalyseur par CO alors que Ru améliorerait l'étape de réoxydation par NO.

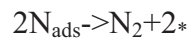
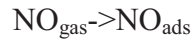
Zhu et coll. [131] observent aussi sur $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ une activité catalytique dès 400°C avec une augmentation de l'activité liée à la teneur en strontium et donc en lacunes d'oxygène. Cette augmentation favoriserait l'adsorption de NO en surface. Une structure proche, $La_2Fe_xCu_{1-x}O_4$, présente elle aussi un effet de synergie sur l'activité globale en conversion de NO résultant de l'interaction entre Fe et Cu (multiplication de l'activité par un facteur 3 pour la réaction NO-CO). Peter et coll. [132] attribuent cet effet à l'augmentation du nombre de sites de Cu^0 (sites présumés actifs) en surface dans les conditions de réaction.

Aucun effet de synergie sur Fe-Cu n'est par contre rapporté après une tentative de dépôt sur le spinelle $MgAl_2O_4$ pour augmenter la dispersion des sites de Cu métallique.

Des essais effectués sur des perovskites à base Mn ou Fe par Giannakas et coll. [124] montrent que la meilleure conversion est obtenue sur $LaMnO_3$ dans le domaine 250-500°C. La conversion de NO est supérieure à celle de CO avec un rapport $CO_2/(N_2+N_2O)$ de 1 à basse température et de 2 à haute température. Le comportement catalytique de ces solides peut être décrit par deux mécanismes différents correspondant à la réduction catalytique de NO par CO en N_2 (A) et en N_2O (B) :



Les étapes élémentaires suivantes ont été proposées ([133] et références incluses) :



permettant d'expliquer la formation de N_2 et N_2O à partir des réactions parallèles et compétitives suivantes. A basse température (<250°C), la réaction B prédomine avec un changement de route entre 250°C et 350°C, qui mène à la route A au dessus de 350°C. L'état d'oxydation de Mn semble aussi jouer un rôle certain sur l'activité catalytique, celle-ci augmentant avec le nombre de paires $Mn^{III}-O-Mn^{IV}$. Pourtant, sur des perovskites de type LSM, un comportement inverse est observé [133] avec une diminution linéaire de l'activité catalytique avec la substitution par le Sr et donc la formation de Mn^{4+} .

Des résultats identiques sont observés sur des perovskites de type $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ [134] avec une conversion qui démarre à plus haute température. Le suivi de Fe^{4+} par spectroscopie Mössbauer montre une relation semblable à celle observée avec Mn par cette équipe : l'activité catalytique décroît avec l'oxydation des atomes de Fe i.e. la quantité de Fe^{4+} . L'étude de la sélectivité montre une sélectivité N_2O à basse température et une sélectivité N_2 à haute température. L'introduction d'autres dopants comme le cérium dans un oxyde à base La-Fe montre une amélioration de l'activité catalytique (Figure 19) par synergie entre Ce et la phase Sr-Fe ([135],[136]).

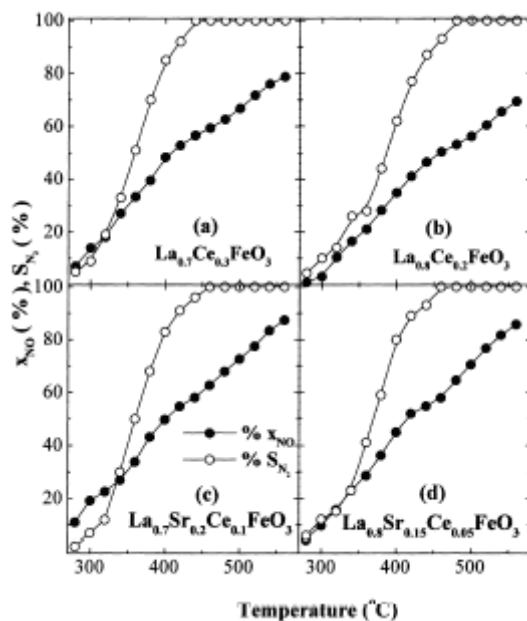


Figure 19: Profil de température de la conversion de NO et de la sélectivité N₂ dans la réaction NO+CO sur La_{1-x}Sr_xCe_yFeO₃ : 2%NO, 2% CO, 96% He, GHSV=54000h⁻¹ [136]

La phase étudiée se compose de plusieurs structures oxydes : perovskites de lanthane et de strontium, α -Fe₂O₃ et CeO₂, avec des degrés d'oxydation du fer dans SrFeO₃ qui varient de +3 à +5. Le rapport atomique Sr/Ce serait responsable des variations d'activité catalytique, celles-ci semblant être accentuées sur la perovskite Sr-Fe, ainsi que de la résistance à l'empoisonnement par CO₂. D'après ces auteurs, ceci serait dû à un mécanisme d'oxydoréduction couplé de (Ce^{III}/Ce^{IV})O_x et Sr(Fe^{III}/Fe^V)O_{3- δ} qui agiraient de manière coordonnée dans les étapes d'adsorption, désorption, et de réaction de surface. Une augmentation de la sélectivité N₂ est aussi observée lors de l'ajout de Ce et Sr.

Enfin, Dai et coll. [137] ont mené une étude sur les propriétés de nombreux oxydes comprenant La, Bi, Co, Ba, Sr, Th, Cu, Y, Nd et/ou Pd. Les résultats obtenus montrent l'intérêt de Bi dans l'oxydation de CO, ainsi que de Sr pour l'activité catalytique en général. De même, pour les fonctions déNOx, le dopage au Ce ou Ba permet une augmentation de l'activité qui serait reliée à la non stœchiométrie en l'oxygène et aux propriétés oxydo-réductrice de l'ion B. Une bonne corrélation a été trouvée entre l'activité catalytique et les défauts de structure (substitutions en site A), ainsi qu'avec les propriétés oxydo-réductrice du cation B.

Le Tableau 11 récapitule les différents résultats présentés, ainsi que les conditions opératoires.

Tableau 11: Comparaison de différentes formulations pour la réaction NO-CO

Formulation	Références	Conditions expérimentales	Activité (conversion de NO)
LaMnO ₃	[124]	2%NO 2% CO 96%He 100ml/min	40% (260°C) 80% (360°C)
LaFeO ₃	[124]	2%NO 2% CO 96%He 100ml/min	40% (260°C) 80% (360°C)
La _{1-x} Sr _x FeO ₃	[134]	2%NO 2% CO 96%He 100ml/min	60% (350°C) 80% (460°C)
La _{0,8} Sr _{0,2} Al _{0,8} Cu _{0,1} Ru _{0,1} O ₃	[130]	0,5%NO 0,5% CO 96%He 30ml/min	20% (250°C)
La _{1-x} Sr _x Co _{0,77} Bi _{0,2} Pd _{0,03} O ₃	[137]	1,4% O ₂ 1,6%CO 500ppm C ₃ H ₆ 0,1%NO GHSV=60000h ⁻¹	Maximum 45% (270°C)
LaSrMnO ₃	[133]	2%NO 2% CO 96%He	30% (270°C) 60% (450°C)
La FeO ₃ substitué au Ce ou Sr	[136]	2%NO 2% CO 96%He GHSV=54000h ⁻¹	20% (325°C) 60% (460°C)

ii. Réduction de NO par H₂

Costa et coll. [138,139,140,141] et Chiarello et coll. ([142],[143]) ont obtenu des résultats intéressants pour la réduction de NO par l'hydrogène sur des oxydes mixtes, de même que Engelmann-Pirez et coll. [144,102]. En effet, la plupart des études menées sur la réduction NO/H₂ ont été réalisées sans oxygène [145]. L'hydrogène est un réducteur particulièrement intéressant car actif à basse température et permettant donc de déplacer la fenêtre de réduction vers les basses températures. Des catalyseurs à base d'or supporté sur des oxydes Li₂O/CeO_x/Al₂O₃ présentent aussi une activité intéressante à basse température (<100°C) dans la réduction de NO par H₂ sans O₂ [146].

Les catalyseurs (Pt/La_{0,5}Ce_{0,5}MnO₃ et Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}MnO₃) ont été testés à l'aide du mélange suivant : 0.25% NO, 1% H₂, 5% O₂, 5% H₂O, GHSV=80000h⁻¹, la concentration en platine des catalyseurs étant de 0.1% en masse. La Figure 20 montre les résultats obtenus pour chacun des catalyseurs en présence d'eau.

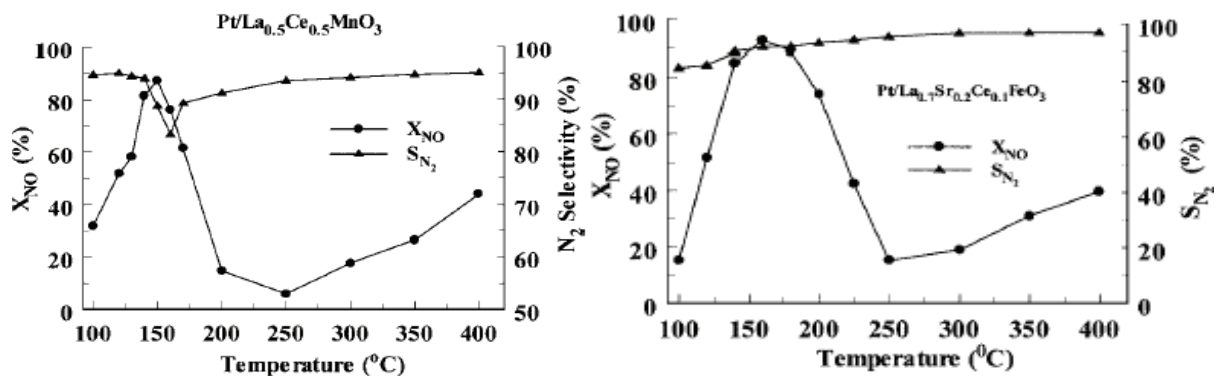


Figure 20: Conversion de NO et sélectivité N₂ sur Pt/La_{0,5}Ce_{0,5}MnO₃ et Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}MnO₃ (0.25% NO, 1% H₂, 5% O₂, 5% H₂O, GHSV=80000h⁻¹) [138,139]

Pour Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}MnO₃, un vieillissement à 140°C sous flux réactionnel montre une diminution de 10% du rendement en N₂ au bout de 5h avant de connaître une remontée avec une amélioration de 15% du rendement au bout de 20h alors qu'aucune amélioration n'est visible sur Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃. Le changement d'activité catalytique est expliqué par un mécanisme d'interaction Pt-support décrit sur la Figure 24.

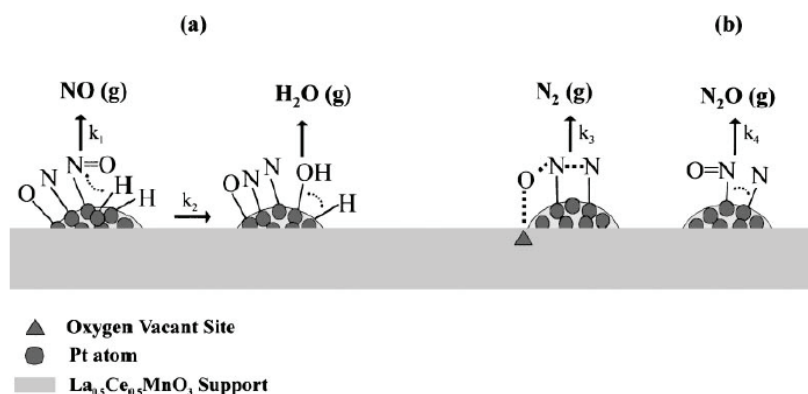


Figure 21: (a) Mécanisme de dissociation et de désorption de NO assisté par H_{ads} et (b) mécanisme de réduction de NO vers N₂ et N₂O assisté par N_{ads} sur 0.1% Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ [138]

Le mécanisme proposé montre une coopération de Pt et du support dans l'acte catalytique. Les meilleurs résultats obtenus sur Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}MnO₃ seraient dus à une meilleure capacité de régulation du taux de recouvrement en H sur Pt, à une formation facilitée de NO_x adsorbés (nitrates et nitrites), à la formation d'espèces NO adsorbées sur les lacunes d'oxygène et à une promotion du transfert électronique entre le métal et le support.

De meilleurs résultats ont été obtenus ultérieurement sur 0.1%Pt/MgO-CeO₂ avec un domaine de conversion centré autour de 150°C et une conversion du NO de 100% avec une sélectivité N₂ supérieure à 80%. Là encore la mobilité des oxygènes de surface du support interviendrait pour expliquer le gain d'activité observé par rapport à un catalyseur Pt dispersé sur un support conventionnel tel que l'alumine. De plus, ce catalyseur ne présente pas de désactivation par SO₂ à 200°C sur catalyseur présulfaté après 24h sous flux. Une conversion supérieure à 40% est également obtenue sur une fenêtre 100-400°C.

Chiarello et coll. ont testé des catalyseurs 0.5%Pd/LaCoO₃ préparés par synthèse de flamme pour la réduction du NO par H₂ en présence d'O₂. Des résultats comparables à ceux de Costa sur 0.1%Pt/MgO-CeO₂ sont obtenus sur ce catalyseur mais avec une sélectivité N₂ inférieure. Le prétraitement oxydo-réducteur joue un rôle important dans d'activation de ce catalyseur en permettant la ségrégation de Pd hors de la structure par oxydation, puis la

formation de particules de Pd et Co qui seraient les sites actifs de la réaction par réduction consécutive.

Engelmann et coll. ont également travaillé sur des catalyseurs de type Pd/LaCoO₃ préparés par méthode sol-gel et Pd/Al₂O₃. Une activité catalytique supérieure à 60% en conversion du NO est observée au-delà de 150°C en présence d'O₂, d'H₂O et de SO₂. Cette conversion est moins importante avec Pd/Al₂O₃ mais la sélectivité N₂ est totale alors que dans le cas de Pd/LaCoO₃ une conversion proche de 100% est atteinte avec par contre une sélectivité N₂ de 50%. Ces catalyseurs sont également activés par un traitement oxydo-réducteur avec une réduction sous H₂ et une activation sous flux réactionnel. L'ajout de SO₂ est un élément clé permettant l'activation de ces catalyseurs sous flux réactionnel.

iii. Réduction de NO par les hydrocarbures

La réduction par les hydrocarbures légers et notamment le propène est l'une des plus étudiée dans la littérature. Les perovskites montrent des résultats intéressants sur des formulations à base de fer, de cobalt et de manganèse en site B avec l'adjonction de métaux (métaux nobles, Ag) ou en coopération avec d'autres supports (Al₂O₃, ZrO₂)

Kammer Hansen et coll. [147] ont ainsi montré une relation entre les propriétés oxydo-réductrices des perovskites et donc les lacunes d'oxygène, et l'activité sur des perovskites La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Mn_yO₃. Les lacunes d'oxygène seraient les sites actifs, alors que l'activité serait reliée à l'activité oxydante des perovskites. Ran et coll. [148] ont étudié des perovskites PrMnO₃ substituées avec Sr et Ce dans des conditions légèrement pauvres en utilisant le propane comme réducteur et ainsi montré l'effet bénéfique d'un dopage au strontium (40% des atomes de site A), alors que l'effet de Ce n'apparaît qu'à des températures élevées (T>500°C).

L'influence bénéfique du strontium a aussi été montrée par Xu et coll. [105,149] qui obtiennent une conversion maximale de 60% à 380°C en mélange pauvre sur une perovskite La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (Figure 22-a). L'activité à haute température est classiquement diminuée par l'oxydation du réducteur. Ces même auteurs ont montré une activité de cette perovskite légèrement chargée en métaux précieux, mais avec une composition proche de la stœchiométrie (Figure 22-b).

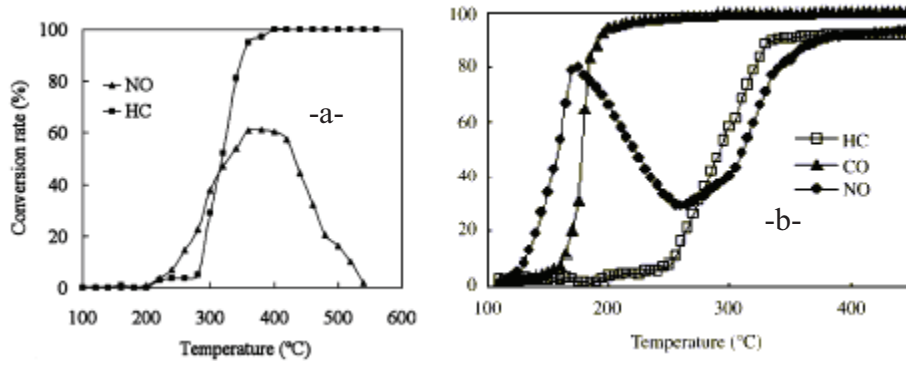


Figure 22: (-a-) Conversion de NO et C₃H₈ sur La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, 500ppm NO 200ppm C₃H₈ 50ppm SO₂ 8%CO₂ 10%O₂ 6%H₂O VVH 35000h⁻¹ (-b-) Conversion de NO, CO et C₃H₈ sur 0.1%PGM/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, 500ppm NO 1000ppm C₃H₈ 1000ppm H₂ 12%CO₂ 1.5%O₂ 1.5%CO VVH 35000h⁻¹

L'ajout d'alumine support provoque une augmentation de l'activité à travers la présence de sites basiques ou acides, ce qui s'expliquerait par la présence d'espèces NO_x stockées [150]. La conversion de NO augmente de 5% à 20% sur La_{0.59}Sr_{0.39}MnO₃ en présence d'alumine avec une augmentation de la température de light-off de 350 à 450°C.

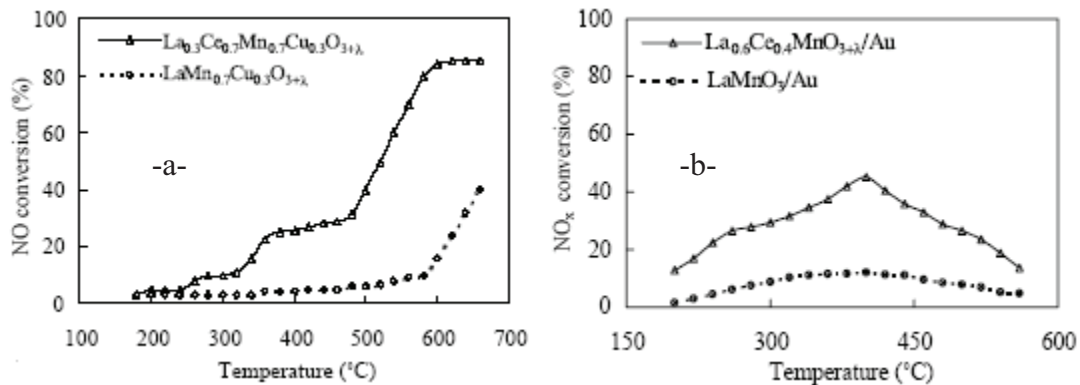


Figure 23: Influence de Ce sur la réduction de NO par LaMn_{0.7}Cu_{0.3}O₃ (a), 500ppm NO 1000ppm C₃H₈ 5000ppm H₂ 10%CO₂ 1.5%O₂ 10%H₂O 100ppmSO₂ 1.5%CO VVH 35000h⁻¹ et par LaMnO₃/Au (b), 500ppm NO 200ppm C₃H₈ 50ppm SO₂ 8%CO₂ 10%O₂ 6%H₂O VVH 35000h⁻¹

L'ajout de cuivre dans la structure de perovskites au Mn, Co ou Fe a été étudié dans différentes conditions. Ainsi, La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Cu_{0.3}O₃ testée en mélange stœchiométrique présente une faible activité catalytique (<10%) en dessous de 500°C [122]. Une augmentation de la quantité de cuivre (catalyseur La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.5}Cu_{0.5}O₃) n'apporte pas d'amélioration et tendrait même à diminuer les performances du catalyseur en réduction par le propène et la suie [151]. L'ajout de Ce dans des perovskites de type La-Mn-Cu [152] amène une nette amélioration de la capacité de réduction des NO_x à basse température (Figure 23-a), ainsi que du CO au détriment de la réduction des hydrocarbures. Le support de LaMnO₃ dans des

conditions pauvres montre l'effet extrêmement bénéfique du cérium sur la conversion (Figure 23-b).

Zhang et coll. [153,154,155,156] ont étudié en détail la réduction par le propène et le CO sur $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et $\text{LaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$. La présence d'oxygène inhibe fortement la réduction par CO et C_3H_6 dès 0.5% d' O_2 et celle-ci disparaît complètement en dessus de 2% d' O_2 à $T < 450^\circ\text{C}$ pour les catalyseurs comprenant du Cu. La présence de composés organiques nitrés, principalement le nitropropane, est détectée, ces composés disparaissant avec l'augmentation de la teneur en O_2 . La décomposition de ces composés serait responsable de la production finale d'azote, ce qui explique l'effet bénéfique d'une faible quantité d' O_2 permettant la formation de ces espèces.

Tanaka et coll. [157,158,159,160,161,162,163] ont étudié et mis au point des catalyseurs La-Fe-Pd et La-Co-Fe-Pd. Ces catalyseurs présentent une intégration du Pd dans la structure de la perovskite en atmosphère oxydante alors que le palladium est ségrégé en surface sous forme d'alliage Fe-Pd ou Co-Pd. Ces fines particules (1-3nm) ne présentent pas de croissance car les cycles réduction-oxydation (conditions de catalyse 3-voies) entraînent une migration réversible du Pd (Figure 24).

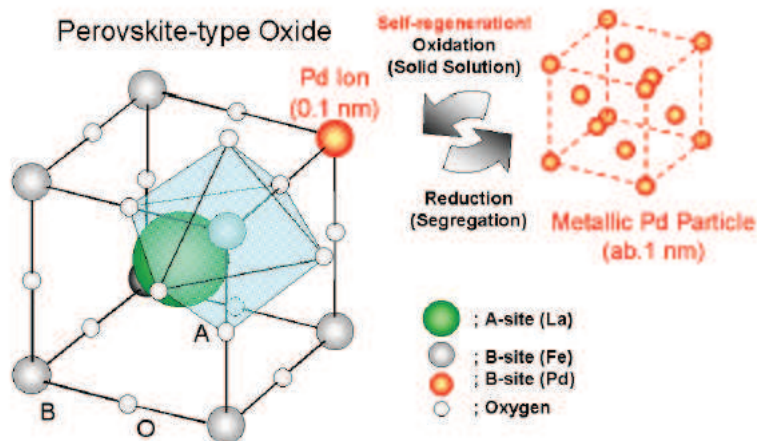


Figure 24: Migration de Pd en fonction de l'atmosphère dans $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ [162]

Cette migration peut avoir lieu dès 100°C , ce qui expliquerait l'activation rapide lors des tests de light-off (Figure 25-a). Les tests d'activité catalytique montrent une conservation de l'activité catalytique après vieillissement (Figure 25-b).

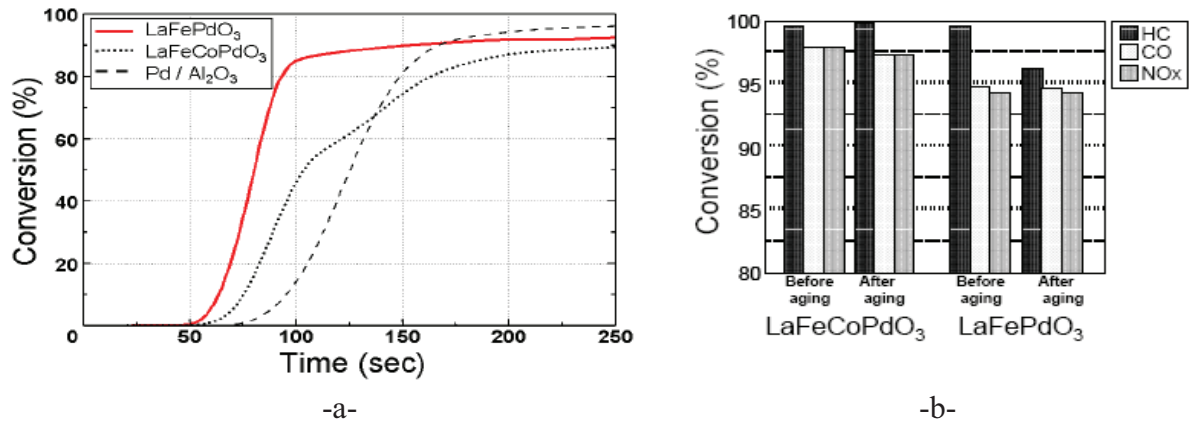


Figure 25: (-a-) Courbe de light-off et (-b-) activité catalytique de LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃ pour λ=1, 400°C après vieillissement 100h, 900°C [162]

Ces propriétés de ségrégation réversible sont aussi observées pour Rh et Pt, mais sur une perovskite de type CaTiO₃ [164]. Labhsetwar et coll. [165] ont mené une étude sur banc moteur avec des perovskites de type LSM enrichies en platine. La perovskite utilisée est La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.95}Pt_{0.05}O₃ déposée sur un revêtement d'alumine stabilisé (La₂O₃-CeO₂) avec un support cordiérite. Une masse de 3% de perovskite (synthèse in-situ) est supportée sur la cordiérite chargée (20%) avec de l'alumine stabilisée. L'ajout de Pt se révèle particulièrement actif pour la combustion à basse température (CO, HC) et la réduction de NO (Figure 26). L'efficacité de conversion des HC, CO et NO sur un cycle indien de démarrage à froid pour catalyseurs 3-voies atteint ainsi 70 à 85%, montrant l'intérêt de tels catalyseurs.

Engine dynamometer test results for catalytic converter prototype

Serial no.	Engine (rpm)	Engine torque (Nm)	ΔP (mm of water)	Exhaust temperature (°C)		CO (%)		Conversion efficiency (η (%))	HC (ppm)		Conversion efficiency (η (%))
				Before CC ^a	After CC	Before CC	After CC		Before CC	After CC	
1	1020	0	15	278	322	2.2	0.4	80.0	1840	304	83.5
2	3000	12.37	40	365	482	1.8	0.5	74.4	720	199	72.4
3	3000	11.4	38	363	456	1.5	0.61	58.8	970	341	64.8
4	2900	9.8	36	347	448	0.9	0.3	65.5	640	103	83.9
5	2400	13.2	22	368	458	1.7	0.6	63.5	580	212	75.0
6	2400	10.7	24	325	408	1.2	0.4	66.6	1010	306	69.7
7	2400	8.9	24	335	382	1.4	0.5	66.7	960	271	71.8
8	1500	11.6	17	371	445	0.8	0.1	87.5	790	105	86.7
9	1500	8.5	18	300	365	1.9	0.3	84.2	510	95	81.4
10	Idle	0	16	252	295	1.5	0	100	1400	196	86.0

^aCC: catalytic converter.

Figure 26: Test moteur du prototype de monolithe [165]

Les informations rassemblées permettent de mettre en évidence plusieurs points tant sur la synthèse de perovskite que sur les systèmes actifs en HC-SCR. Tout d’abord, la HC-SCR est une alternative intéressante dans le cadre de la réduction des NOx en ce qui concerne le piège à NOx et la NH₃-SCR. Les systèmes d’HC-SCR les plus avancés sont à base de platine sur alumine, Cu-zéolithe ou d’Ag/Al₂O₃.

Catalyseur	Points forts	Points faibles
Pt/Al ₂ O ₃	Activité basse température	Coût, formation de N ₂ O
Cu/Zéolithe	Activité moyenne température, sélectivité N ₂	Stabilité en présence d’eau, SO ₂
Ag/Al ₂ O ₃	Large plage d’activité, sélectivité N ₂	H ₂ nécessaire, formation de coke

Néanmoins, les perovskites présentent dans ce cadre des avantages potentiels en terme de résistance thermique et de stabilité avec des formulations à base de Fe, Mn, Co en site B et La, Sr, Ce, alcalin et alcalino-terreux en site A avec un ajout possible de métaux précieux. Ceci est confirmé par les brevets déposés qui n’ont pas été retenus ici en raison de l’abondance d’éléments décrits dans la formulation des catalyseurs. Un effet synergique en présence de SO₂ et d’eau sur l’activité de Pd/LaCoO₃ dans le cas de la réduction par H₂ représente une opportunité supplémentaire. L’étude de la littérature concernant la HC-SCR montre également un effet promoteur des alcalins sur les métaux précieux ainsi qu’une activité de Au et Ag en réduction. Le propène, les alcanes lourds et l’hydrogène sont présents majoritairement en tant que réducteurs potentiels, de même que les composés oxygénés qui présentent un intérêt particulier avec la diffusion des biocarburants.

L’étude des différentes méthodes de synthèse permet de mettre en évidence des méthodes qui permettent de jouer sur les propriétés les plus importantes en catalyse, à savoir la surface spécifique, l’état de la surface et le degré de cristallinité de celle-ci. La difficulté de mise en œuvre et l’impact environnemental du procédé sont également à considérer. Les techniques de synthèse sol-gel et par coprécipitation semblent donc les plus adaptés dans ce cadre, même si certains matériaux à forte surface spécifique, mais de synthèse complexe, pourraient présenter un fort intérêt pour la catalyse.

Bibliographie

- [1] www.citepa.org, 01/2009
- [2] Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels, M. Popescu, J-M. Blanchard, J. Carré, 2d. Lavoisier Tech&Doc, 1998
- [3] Rapport d'inventaire national: Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France-Séries sectorielles et analyses étendues, source CITEPA / CORALIE / format SECTEN – mise à jour février 2008
- [4] Règlement (CE) n o 692/2008 de la Commission du 18 juillet 2008 portant application et modification du règlement (CE) n o 715/2007 du Parlement européen et du Conseil du 20 juin 2007 relatif à la réception des véhicules à moteur au regard des émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (Euro 5 et Euro 6) et aux informations sur la réparation et l'entretien des véhicules Texte représentant de l'intérêt pour l'EEE, Journal officiel n° L 199 du 28/07/2008, 0001
- [5] Avis du Comité économique et social européen sur la Proposition de règlement du Parlement européen et du Conseil relative à la réception des véhicules à moteur et des moteurs au regard des émissions des véhicules utilitaires lourds (Euro VI) et à l'accès aux informations sur la réparation et l'entretien des véhicules COM(2007) 851 final — 2007/0295 (COD), Journal officiel n° C 211 du 19/08/2008, 0012
- [6] <http://www.aecc.eu/fr/Technology/Filters.html>, 01/2009
- [7] OMS, Aide-mémoire EURO/04/05, 14 avril 2005
- [8] Définition et implications du concept de voiture propre, Rapport de MM. Christian CABAL, député et Claude GATIGNOL, député, fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, n° 125 (2005-2006)
- [9] Proposition de règlement du Parlement européen et du Conseil établissant des normes de performance en matière d'émissions pour les voitures particulières neuves dans le cadre de l'approche intégrée de la Communauté visant à réduire les émissions de CO2 des véhicules légers, COM/2007/0856 final - COD 2007/0297
- [10] B. Martin, Emissions Control Techniques Applied to Industrial Vehicles, Panorama 2005, IFP, 17 décembre 2004
- [11] Kato, K.; Nohira, H.; Nakanishi, K.; Igushi, S.; Kihara, T.; Muraki, H. *Europ. Patent.*; 0573672 A1 (1993)
- [12] J. Gieshoff, A. Schäfer-Sindlinger, P.C. Spurk and J.A.A. van den Tillaart, G. Garr, *SAE Paper*, 2000-01-0189 (2000)
- [13] C. Enderle, G. Vent and M. Paule, *SAE Paper*, 2008-01-1182 (2008)
- [14] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo and N. Mizuno. *Shokubai*, 32 (1990) 430
- [15] W. Held, A. Konig, T. Richter, L. Puppe, *SAE Paper*, Section 4, No. 900469 (1990) 209.
- [16] S. Sato, Y. Yu, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal*, 70 (1991) L1
- [17] M. Konno, T. Chikahisa, T. Murayama, M. Iwamoto, *SAE Paper*, No 920091, Vol. 1 (1992)
- [18] H. Yahiran, M. Iwamoto, *Appl. Catal., A*, 222 (2001) 163
- [19] L. Lia and Naijia Guan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 117 (2009) 450
- [20] H. Chen, T. Voskoboinikov, a. Wolfgang M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 186 (1999) 91
- [21] Y. Teraoka, H. Ogawa, H. Furakawa, S. Kagawa, *Catal. Lett.*, 12 (1992) 361.
- [22] Y. Traa, B. Burger and Jens Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.*, 30 (1999) 3
- [23] A. Takami, T. Takemoto, H. Iwakuni, K. Yamada, M. Shigetsu, K. Komatsu, *Catal. Today*, 35 (1997) 75
- [24] C.L. Marshall, M. K. Neylon, *World Patent*, WO03031781 (A1)

- [25] http://www.iftnw.com/Products_NOx_Only.html, 02/2009
- [26] T. Miyadera, *Appl. Catal., B*, 2 (1993) 199
- [27] S. Satokawa, *Chem. Lett.* 29 (2000) 294
- [28] S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal., B*, 42 (2003) 179
- [29] R. Burch, J.P. Breen, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Konrad, E. Jobson, L. Ciderc, K. Eranen, F. Klingstedt, L.-E. Lindfors, *Top. Catal.*, 30/31 (2004) 19
- [30] K. Shimizu, M. Tsuzuki, A. Satsuma, *Appl. Catal., B*, 71 (2007) 80
- [31] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Catal., B*, 39 (2002) 283
- [32] E.F. Iliopoulou, A.P. Evdou, A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos, *Appl. Catal., A*, 274 (2004) 179
- [33] T.E. Hoost, R.J. Kudla, K.M. Collins, M.S. Chattha, *Appl. Catal., B*, 13 (1997) 59
- [34] K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal., B*, 25 (2000) 239
- [35] A. Iglesias-Juez, A. B. Hungría, A. Martínez-Arias, A. Fuerte, M. Fernández-García, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.*, 217 (2003) 310
- [36] V. Houel, P. Millington, R. Rajaram, A. Tsolakis, *Appl. Catal., B*, 77 (2007) 29
- [37] V. Houel, P. Millington, R. Rajaram, A. Tsolakis, *Appl. Catal., B*, 73 (2007) 203
- [38] J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Bandl-Konrad, E. Jobson, L. Cider, P.G. Blakeman, L.J. Peace, M.V. Twigg, M. Preis, M. Gottschling, *Appl. Catal., B*, 70 (2007) 36
- [39] F. Thibault-Starzyk; E. Seguin; S. Thomas; M. Daturi; H. Arnolds; D.A. King, *Science*, 324 (2009) 1048
- [40] V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today*, 46 (1998) 233
- [41] R. Burch, P. J. Millington, *Catal. Today*, 26 (1995) 185
- [42] C. Wögerbauer, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Catal., B*, 34 (2001) 11
- [43] T. Nanba, S. Shinohara, S. Masukawa, J. Uchisawa, A. Ohi, A. Obuchi, *Appl. Catal., B*, 84 (2008) 420
- [44] C. Thomas, O. Gorce, F. Villain, G. Djega-Mariadassou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 249 (2006) 71
- [45] B.H. Engler, J. Leyrer, E.S. Lox and K. Ostgathe, in A. Frennet and J.-M. Bastin (Editors), *Third International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Brussels*, April 1994, Preprints, Vol. 1, p. 253
- [46] E. Joubert, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, *Appl. Catal., B*, 64 (2006) 103
- [47] A. Kotsifa, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal., B*, 72 (2007) 136
- [48] V. Pitchon, A. Fritz, *J. Catal.*, 186 (1999) 64
- [49] C. U. Ingemar Odenbrand, J. Blanco, P. Avila, C. Knapp, *Appl. Catal., B*, 23 (1999) 37
- [50] A. Kotsifa, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal., B*, 80 (2008) 260
- [51] R. Burch, T.C. Watling, *Appl. Catal., B*, 11 (1997) 207
- [52] P. Vernoux, A. -Y. Leinekugel-Le-Cocq, F. Gaillard, *J. Catal.*, 219 (2003) 247
- [53] I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki, I.A. Rapakousios, *Appl. Catal., B*, 56 (2005) 229
- [54] I. Salem, X. Courtois, E.C. Corbos, P. Marecot, D. Duprez, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 664
- [55] K. Yamazaki, T. Suzuki, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, *Appl. Catal., B*, 30 (2001) 459
- [56] H. Shinjoh, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, *Appl. Catal., B*, 15 (1998) 189
- [57] E. Seker, E. Gulari, *J. Catal.*, 194 (2000) 4
- [58] D. K. Captain, M. D. Amiridis, *J. Catal.*, 184 (1999) 377

- [59] F. Acke, B. Westerberg, M. Skoglundh, *J. Catal.*, 179 (1998) 528
- [60] C. Rottländer, R. Andorf, C. Plog, B. Krutzsch, M. Baerns, *Appl. Catal., B*, 11 (1996) 49
- [61] S. Lacombe, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin, *Appl. Catal., B*, 12 (1997) 207
- [62] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker, *Appl. Catal., B*, 4 (1994) 65
- [63] R. Burch, J.A. Sullivan, *J. Catal.*, 182 (1999) 489
- [64] B.K. Cho, *J. Catal.*, 178 (1998) 395
- [65] F. Jayat, C. Lembacher, U. Schubert, J.A. Martens, *Appl. Catal. B*, 21 (1999) 221
- [66] A. C. Gluhoi, S. D. Lin, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 90 (2004) 175
- [67] J.R. Mellor, A.N. Palazov, B.S. Grigorova, J.F. Greyling, K. Reddy, M.P. Letsoalo, J.H. Marsh, *Catal. Today*, 72 (2002) 145
- [68] E. Seker, E. Gulari, *Appl. Catal., A*, 232 (2002) 203
- [69] C. Louis, *Actual. Chim.*, 262 (2005) 48
- [70] C.W. Corti, R.J. Holliday, D.T. Thompson, *Appl. Catal., A*, 291 (2005) 253
- [71] G. Patricka, E. van der Lingena, C.W. Cortib, R.J. Holliday and D.T. Thompson, *Top. Catal.*, 30 (2004) 273
- [72] D. E. Sparks, P. M. Patterson, G. Jacobs, N. Dogimont, A. Tackett, M. Crocker, *Appl. Catal., B*, 65 (2006) 44
- [73] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Tabata, T. Yoshinari, H. Tsuchida, *Catal. Today*, 29 (1996) 53
- [74] K. Shimizu, H. Maeshima, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal., B*, 18 (1998) 163
- [75] G.E. Marnellos, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos, *Appl. Catal., B*, 48 (2004) 1
- [76] P. W. Park, H. H. Kung, D.-W. Kim and M. C. Kung, *J. Catal.*, 184 (1999) 440
- [77] M. C. Kung, P. W. Park, D.-W. Kim and H. H. Kung, *J. Catal.*, 181 (1999) 1
- [78] R. Burch, P.J. Millington, *Catal. Today*, 29 (1996) 37
- [79] T. Maunula, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Haneda, K. Sato, H. Hamada, *Appl. Catal., B*, 15 (1998) 291
- [80] J. Yan, M. C. Kung, W. M. H. Sachtler, H. H. Kung, *J. Catal.*, 172 (1997) 178
- [81] T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada, *Appl. Catal., B*, 26 (2000) 173
- [82] F. Zhang, S. Zhang, N. Guan, E. Schreier, M. Richter, R. Eckelt, R. Fricke, *Appl. Catal., B*, 73 (2007) 209
- [83] A. Rachel, S.G. Ebbinghaus, M. Gungerich, P.J. Klar, J. Hanss, A. Weidenkaff, A. Reller, *Thermochim. Acta*, 438 (2005) 134
- [84] V.M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Viedenk. -Akad.*, K1. I: Mater. Naturvidensk. K1., 1926
- [85] F. Zheng, J. Chen, X. Wan Li and M. Shen, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 3498
- [86] S. Liu, X. Tan, K. Li and R. Hughes, *J. Membr. Sci.*, 193 (2001) 249
- [87] E. Campagnoli, A. Tavares, L. Fabbrini, I. Rossetti, Y. Dubitsky, A. Zaopo, L. Forni, *Appl. Catal., B*, 55 (2005) 133
- [88] X. Yang, L. Luo and H. Zhong, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 13
- [89] M. Valldor, S. Esmailzadeh, M. Andersson, A. Morawski, *J. Magn. Magn. Mater.*, 299 (2006) 161
- [90] F. Grasset, « Propriétés structurales, magnétiques et catalytiques de nouveaux oxydes à base de ruthénium ou de platine à empilements mixtes dérivés de la structure perovskite »
Thèse de doctorat, 1998, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Université Bordeaux 1
- [91] H. Tanaka, M. Misono, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5 (2001) 381
- [92] D. Ferri, L. Forni, M. A.P. Dekkers, B. E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal., B*, 16 (1998) 339
- [93] B. D. Stojanovic, *J. Mater. Process. Technol.*, 143-144 (2003) 78
- [94] T. Ito, Q. Zhang and F. Saito, *Adv. Powder Technol.*, 143-144 (2004) 170

- [95] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuka, *Appl. Catal., A*, 209 (2001) 345
- [96] J.-P. Dacquin, « Réduction simultanée des émissions d'oxydes d'azote (NO et N₂O) d'installations industrielles: application d'un procédé catalytique basse température », Thèse de doctorat, 2008, UCCS, Université Lille 1
- [97] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, 237 (2006) 368
- [98] L. Forni, I. Rossetti, *Appl. Catal., B*, 38 (2002) 29
- [99] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva and L. Forni, *Appl. Catal., B*, 28 (2000) 55
- [100] G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni, P. Lopinto, G. Migliavacca, *Appl. Catal., B*, 72 (2007) 218
- [101] G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni, P. Lopinto, G. Migliavacca, *Appl. Catal., B*, 72 (2007) 227
- [102] Marion Engelmann-Pirez, « Réduction catalytique sélective des oxydes d'azote (NO_x) provenant d'effluents gazeux industriels par l'hydrogène ou le méthane », Thèse de doctorat, 2004, LCL, Université Lille 1
- [103] W. Li, M. W. Zhuo and J. L. Shi, *Mater. Lett.*, 58 (2004) 365
- [104] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 89 (2002) 213
- [105] X. Wu, L. Xu, D. Weng, *Catal. Today*, 90 (2004) 199
- [106] C. Lamonier, A. Ponchel, A. D'Huysser, L. Jalowiecki-Duhamel, *Catal. Today*, 50 (1999) 247
- [107] T. Valdes-Solis, G. Marban, A.B. Fuertes, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 8
- [108] H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 687
- [109] H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 2319
- [110] Y. Xu, G. Huang and H. Long, *Ceram. Int.*, 29 (2003) 837
- [111] G. Sinquin, C. Petit, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, *Catal. Today*, 70 (2001) 183
- [112] N. Kondo, H. Itoh, M. Kurihara, M. Sakamoto, H. Aono, Y. Sadaoka, *J. Alloys Compd.*, 0 (2006) 1026
- [113] M. J. Koponen, M. Suvanto, T. A. Pakkanen, K. Kallinen, T. Kinnunen and Matti Härkönen, *Solid State Sci.*, 7 (2005) 7
- [114] M.P. Pechini, no. 3330697 (1967)
- [115] M. Kakihana, T. Okubo, *J. Alloys Compd.*, 266 (1998) 129
- [116] M. Popa, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 251
- [117] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 437
- [118] M. Popa, J. Franchetti, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 135
- [119] N. Thi Hong Le, J. M. Calderon-Moreno, M. Popa, D. Crespo, L. Van Hong, N. Xuan Phuc, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 403
- [120] A. Majid, J. Tunney, S. Argue, D. Wang, M. Post, J. Margeson, *J. Alloys Compd.*, 398 (2005) 48
- [121] W. Yang, Y. Hwei Chang, S. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 3611
- [122] R. Ran, X. Wu, D. Weng, *J. Alloys Compd.*, 414 (2006) 169
- [123] M. Kakihana, T. Okubo, *J. Alloys Compd.*, 266 (1998) 129
- [124] A.E. Giannakas, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal., B*, 49 (2004) 147
- [125] K. Prabhakaran, Jorly Joseph, N.M. Gokhale, S.C. Sharma and R. Lal, *Ceram. Int.*, 31 (2005) 327
- [126] N. P. Bansal, Z. Zhong, *J. Power Sources*, 158 (2006) 148
- [127] Y. Wang, J. Zhu, L. Zhang, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 1767
- [128] R.S. Guo, Q.T. Wei, H.L. Li, F.H. Wang, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 261
- [129] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today*, 83 (2003) 199

- [130] Y. Teraoka, H. Nii, S. Kagawaa, K. Jansson, M. Nygren, *Appl. Catal., A*, 194-195 (2000) 35
- [131] J. Zhu, Z. Zhao, D. Xiao, J. Li, X. Yang, Y. Wua, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 238 (2005) 35
- [132] S.D. Peter, E. Garbowski, V. Perrichon, B. Pommier, M. Primet, *Appl. Catal., A*, 205 (2001) 147
- [133] A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, G.S. Armatas, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, *Appl. Catal., A*, 263 (2004) 227
- [134] A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal., A*, 241 (2003) 133
- [135] V.C. Belessi, C.N. Costa, T.V. Bakas, T. Anastasiadou, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, *Catal. Today*, 59 (2000) 347
- [136] V.C. Belessi, T.V. Bakas, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, P.J. Pomonis, *Appl. Catal., B*, 28 (2000) 13
- [137] H. Dai, H. Hea, P. Li, L. Gao, C. Au, *Catal. Today*, 90 (2004) 231
- [138] C. N. Costa, V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi, A. M. Efstathiou, *J. Catal.*, 197 (2001) 350
- [139] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis and A. M. Efstathiou, *J. Catal.*, 209 (2002) 456
- [140] C. N. Costa, P. G. Savva, J. Luis G. Fierro, A. M. Efstathiou, *Appl. Catal., B*, 75 (2007) 147
- [141] C. N. Costa, A. M. Efstathiou, *Appl. Catal., B*, 72 (2007) 240
- [142] G.L. Chiarello, D. Ferri, J. Grunwaldt, L. Forni, A. Baiker, *J. Catal.*, 252 (2007) 137
- [143] G.L. Chiarello, J. Grunwaldt, D. Ferri, F. Krumeich, C. Oliva, L. Forni, A. Baiker, *J. Catal.*, 252 (2007) 127
- [144] M. Engelmann-Pirez, P. Granger, G. Leclercq, *Catal. Today*, 107 (2005) 315
- [145] D. Ferri, L. Forni, M. A.P. Dekkers, B. E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal., B*, 16 (1998) 339
- [146] A. C. Gluhoi, S. D. Lin, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 90 (2004) 175
- [147] K. Kammer Hansen, E. M. Skou, H. Christensen and T. Turekz, *J. Catal.*, 199 (2001) 132
- [148] R. Ran, X. Wu, C. Quan, D. Weng, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 965
- [149] X. Wu, L. Xu, B. Yang, D. Weng, *Surf. Coat. Technol.*, 184 (2004) 40
- [150] J.C. Menezes, S. Inkari, T. Bertin, J. Barbier, N. Davias-Bainier, R. Noirot, T. Seguelong, *Appl. Catal., B*, 15 (1998) L1
- [151] S. Wisniewski, J. Belkouch, L. Monceaux, *Chemistry*, 3 (2000) 443
- [152] D. Weng, H. Zhao, X. Wu, L. Xu, M. Shen, *Mater. Sci. Eng., A*, 361 (2003) 173
- [153] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *J. Catal.*, 237 (2006) 368
- [154] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Appl. Catal., B*, 64 (2006) 220
- [155] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 258 (2006) 22
- [156] R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Appl. Catal., A*, 307 (2006) 85
- [157] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Taniguchi, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, *J. Alloys Compd.*, 408-412 (2006) 1071
- [158] M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Sakamoto, S. Matsunaga, K. Yokota, T. Kobayashi, *Appl. Catal., A*, 296 (2005) 114
- [159] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, *Appl. Catal., B*, 57 (2004) 265
- [160] Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, *J. Phys. Chem. Solids*, 66 (2005) 274

- [161] H. Tanaka, N. Mizuno, M. Misono, *Appl. Catal., A*, 244 (2003) 371
- [162] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, Y. Nishihata, J. Mizuki, *SAE Paper*, 2003-01-0812 (2003)
- [163] H. Tanaka, I. Tan, N. Sato, K. Narita, M. Kimura, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, *SAE Paper*, 2003-01-0813 (2003)
- [164] H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Y. Nishihata, J. Mizuki, *Catal. Today*, 117 (2006) 321
- [165] N. K. Labhsetwar, A. Watanabe, R.B. Biniwale, R. Kumara, T. Mitsuhashi, *Appl. Catal., B*, 33 (2001) 165

Chapitre II :
Techniques de
préparation, de
caractérisation
et d'évaluation
catalytique

Sommaire

II. TECHNIQUES DE PREPARATION, DE CARACTERISATION ET D'EVALUATION CATALYTIQUE	65
A. PREPARATION DES CATALYSEURS	65
1. <i>Synthèse du support</i>	65
i. Perovskite ABO_3	65
a. Synthèse sol-gel citrate	65
b. Synthèse sol-gel Pechini	66
c. Synthèse hydrothermale de $LaFeO_3$	66
d. Synthèse par coprécipitation de $LaFeO_3$	66
ii. Alumine sol-gel.....	67
2. <i>Imprégnation métallique : Pd, Pt, Ag, Au</i>	67
i. Imprégnation en solution aqueuse : Pd, Pt, Ag	67
ii. Imprégnation de Pd par voie organique.....	67
iii. Imprégnation d'Au par précipitation-déposition	67
B. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS.....	68
1. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	68
i. Ex-situ.....	68
ii. In-situ	69
2. <i>Réduction en température programmée (RTP)</i>	69
3. <i>Analyse thermogravimétrique-Analyse calorimétrique différentielle (ATG-DSC)</i>	69
4. <i>Spectroscopie vibrationnelle : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)</i>	70
5. <i>Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)</i>	71
6. <i>Chimisorptions</i>	74
i. CO.....	74
ii. H_2	75
7. <i>Porosité et surface</i>	76
i. Surface spécifique BET (S_{BET}).....	76
ii. Volume microporeux et surface externe.....	77
iii. Distribution poreuse et isothermes d'adsorption	78
8. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	79
C. MESURE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE	80
1. <i>Conditions de test et composition du mélange réactionnel</i>	80
2. <i>Système de test</i>	81
3. <i>Analyse des effluents</i>	82
4. <i>Procédure de test</i>	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	87

A. Préparation des catalyseurs

1. Synthèse du support

i. Perovskite ABO_3

a. Synthèse sol-gel citrate

Ces oxydes ont été préparés à partir de la méthode sol-gel dite « aux citrates ». Les précurseurs nitrates de chaque métal (La, Fe, Mn) sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique tel que $n_{\text{acide citrique}} = n_{La^{3+}} + n_B$ (B=Co, Fe, Mn). Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif dans un bain dont la température est comprise entre 50 et 70°C et à une vitesse de 30 tr/min. Le gel obtenu après évaporation sous vide du solvant est séché à l'étuve pendant plusieurs heures à une température supérieure à 60°C. Avant d'être calcinée, les nitrates présents dans la poudre obtenue sont décomposés dans un four à moufle (température inférieure à 250°C), cette réaction étant très exothermique. La poudre est ensuite calcinée sous air au cours d'une montée de température jusqu'à 600°C (700°C pour les perovskites $La_{1-x}A_xMnO_3$) (cf. Schéma 1 ci-dessous).

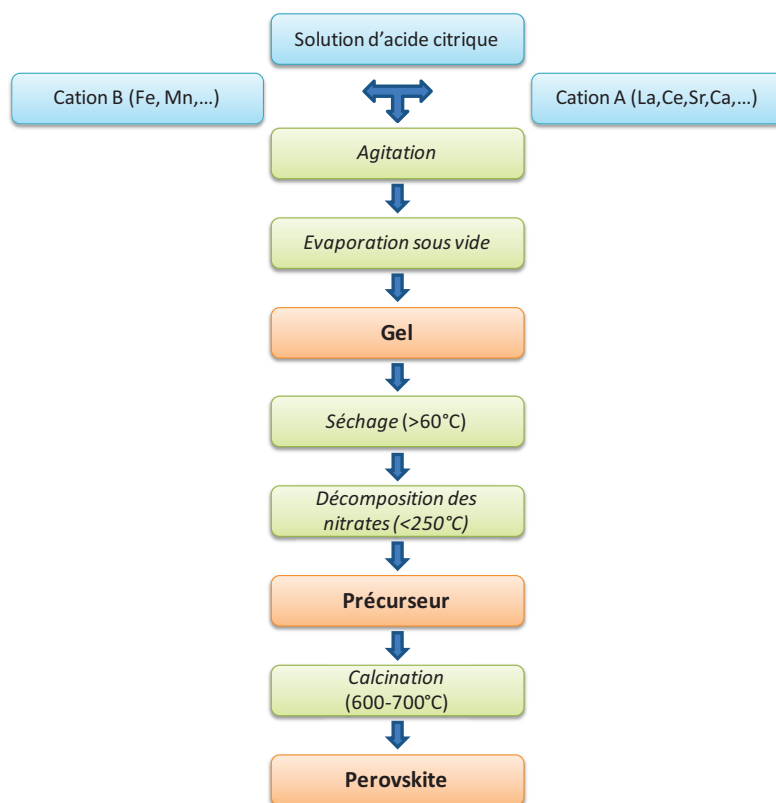


Schéma 1: Synthèse de perovskites par la méthode aux citrates

Cette méthode est également utilisée lors de l'insertion du Ca et du Ce en site A.

b. Synthèse sol-gel Pechini

Divers oxydes ont été préparés à partir de la méthode sol-gel dite de Pechini. Cette méthode permet une meilleure homogénéisation des métaux, mais surtout une inclusion plus aisée de métaux générateurs de défauts. Elle est utilisée pour l'insertion du manganèse et du zinc en site B, ainsi que pour celle du strontium en site A.

Les précurseurs nitrates de chaque métal sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique avec $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{Métaux}}$. Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif afin d'obtenir une solution homogène. Un volume d'éthylène glycol (EG) correspondant à $n_{\text{EG}} = 2 * n_{\text{Acide citrique}}$ est ensuite ajouté et la solution est évaporée sous vide. Le gel obtenu est séché à l'étuve. Avant de calciner la poudre obtenue, les nitrates présents sont décomposés dans un four à moufle à une température inférieure à 250°C, cette réaction étant très exothermique. La poudre est ensuite calcinée sous air au cours d'une montée de température jusqu'à 600°C (700°C pour les perovskites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$).

c. Synthèse hydrothermale de LaFeO_3

Les précurseurs sont dissous dans un récipient en téflon (bombe hydrothermale) dans un minimum d'eau sous agitation. Une solution de NH_4OH est alors ajoutée pour ajuster le pH avant de placer la bombe hydrothermale dans le bain de sable chauffé. Après refroidissement, la solution finale est évaporée sous vide jusqu'à obtention d'un gel. Le gel récupéré est séché à l'étuve. Le solide résultant est broyé et calciné sous flux d'air à 400°C, puis à 600°C.

d. Synthèse par coprécipitation de LaFeO_3

La coprécipitation est réalisée dans une solution de triéthylamine et de méthanol à partir de sels de nitrates. Des solutions de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.5 mol/L et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 0.5 mol/L sont préparées, de même qu'une solution de triéthylamine (TEA) dans le méthanol d'une concentration de 1.5 mol/L. Les solutions de sel de nitrates sont ajoutées à la solution de TEA, puis la solution est filtrée. Le solide obtenu est ensuite rincé à l'eau et au méthanol avant d'être séché à l'étuve et calciné sous air à 600°C.

ii. Alumine sol-gel

Ce support est synthétisé à partir d'aluminium-tri-sec-butylate (ASB : $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Un volume de 50 ml d'ASB est dilué sous agitation dans 110mL de son alcool parent, le 2-butanol. La solution est ensuite agitée pendant 2h à 70°C puis hydrolysée avec 10mL d'eau + 3 gouttes d' HNO_3 pur. Le gel obtenu est séché sous vide à l'évaporateur rotatif à 50°C et 30 tr/min. La poudre récupérée est séchée à l'étuve à 100°C pendant 12 à 24h (précurseur) puis calcinée sous air à 500°C.

2. Imprégnation métallique : Pd, Pt, Ag, Au

i. Imprégnation en solution aqueuse : Pd, Pt, Ag

Les supports sont imprégnés par 0,2% à 2% de métal en masse de catalyseur à partir des solutions de nitrate de palladium (II), tetramine de palladium (II) dinitrate, d'hexachloroplatinate (II) d'hydrogène et de nitrate d'argent (I). Le support est imprégné en excès d'eau. La suspension est agitée pendant 1h, puis l'eau est retirée à l'évaporateur rotatif (50-60°C) sous vide. La poudre obtenue est séchée 12 à 24h à l'étuve à 80°C avant d'être calcinée sous air au cours d'une montée de température de 2°C/min jusqu'à 400°C.

Dans le cas de l'alumine imprégnée à l'argent, la solution est imprégnée directement sur le précurseur. La calcination a ensuite lieu à 500°C.

ii. Imprégnation de Pd par voie organique

Le support est mis en suspension dans un faible volume de toluène. Le précurseur organique du Pd (bis-acétylacétonate de palladium (II)) est dissous dans le toluène et ajouté à la suspension sous agitation. La suspension est agitée, puis le toluène est évacué sous vide. La poudre obtenue est séchée à l'étuve avant d'être calcinée sous air à 400°C.

iii. Imprégnation d'Au par précipitation-déposition

Une solution d'imprégnation d'or est préparée par mélange d'une solution aqueuse d'urée à 1mol/L et d'une solution contenant la quantité d'or (HAuCl_4 dissous) à imprégner. Le solide est ajouté à la solution et l'eau est ensuite évaporée sous agitation. Le solide obtenu est broyé et calciné sous air à 400°C.

B. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre permet d'identifier les différentes phases cristallines d'un échantillon. La source de rayonnement X utilisée comporte un filament de tungstène (émetteur d'électrons), un étage d'accélération électrostatique, et une anticathode de cuivre. Le rayonnement est produit par la collision des électrons sur le cuivre avec une longueur d'onde $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ correspondant à la raie K_{α} . L'échantillon mobile (géométrie Bragg-Bretano) produit un rayonnement réfléchi vérifiant la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ avec λ la longueur d'onde de la source, θ l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction et d_{hkl} la distance entre les plans réticulaires diffractant. Ce rayonnement diffracté est récupéré par un compteur à scintillation et des raies sont observées pour les angles 2θ correspondant à des interférences constructives, l'angle θ étant égal à la moitié de l'angle de déplacement du détecteur par rapport à la source.

Les diffractogrammes sont ensuite comparés à ceux de la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data ex-JCPDS) correspondant à des matériaux de référence.

Dans le cas de particules de taille faible ($<1\mu\text{m}$), les conditions de diffraction se relâchent (diminution du nombre de plans (hkl) cohérents participant à la diffraction) provoquant un élargissement des raies de diffraction. La taille des cristallites, pour une orientation statistique, est alors estimée à partir de la formule de Scherrer approchée:

$$d = \frac{k * \lambda}{FWHM * \cos \theta}$$

avec : **k** : facteur de correction d'élargissement instrumental (ici 0.9)

λ : longueur d'onde du rayonnement X (ici $\text{Cu } K_{\alpha}$)

FWHM : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à θ (radians)

θ : angle de diffraction (radians)

i. Ex-situ

Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre de type HUBER-GUINIER G670. L'enregistrement est effectué à température ambiante avec un angle 2θ compris entre 4 et 100° avec un pas de 0.005° .

ii. In-situ

Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre de type BRUKER D8. L'analyse est effectuée lors d'une montée en température sous flux réducteur (3% H₂ dans l'He, 2°C/min). La montée s'effectue par paliers de 100°C de la température ambiante à 800°C. Sur chaque palier et après retour à température ambiante, un diffractogramme est enregistré pour un angle 2θ compris entre 10° et 80°, avec un pas de mesure de 0.004°.

2. Réduction en température programmée (RTP)

La réduction en température programmée permet d'étudier la réductibilité d'une phase oxyde ou métal supporté en suivant la consommation d'H₂ en fonction de la température. L'analyse des pics de réduction couplée à la quantité d'H₂ consommée permet de déterminer les températures de réduction et la stabilité des différentes phases.

Cette analyse est effectuée sur un appareil Micromeritics Autochem II de série 2920. L'échantillon (50mg) est dégazé sous argon à 300°C (30°C.min⁻¹, D=3L.h⁻¹) et ramené à température ambiante. La réduction est effectuée sous 5%H₂ (vol)/Ar avec un débit de 3L.h⁻¹ et une rampe de 10°C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 1000°C. La concentration d'H₂, et donc la consommation par intégration, est suivie à l'aide d'un catharomètre.

3. Analyse thermogravimétrique-Analyse calorimétrique différentielle (ATG-DSC)

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon soumis à un chauffage sous un mélange gazeux déterminé. Elle est couplée à une analyse calorimétrique différentielle permettant de suivre les flux de chaleur échangés entre l'échantillon et la cellule de mesure (suivi des réactions endo- et exothermiques). Un spectromètre de masse peut également être ajouté en sortie de réacteur afin de suivre les produits issus de la décomposition de l'échantillon.

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un analyseur SDT 2960 T.A. Instrument. L'échantillon subit une montée en température de la température ambiante à 1000°C avec une rampe de 5°C/min. Le flux gazeux est composé d'un mélange O₂/He avec une concentration en O₂ variant entre 20 et 50% en volume, le débit total étant de 6L.h⁻¹.

4. Spectroscopie vibrationnelle : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Cette technique permet d'accéder aux spectres rotationnels et vibrationnels des molécules. Le rayonnement infrarouge provoque des transitions entre les niveaux énergétiques d'une molécule, principalement vibrationnels dans le cas des catalyseurs auxquels nous nous limiterons.

Ces transitions sont fondamentales (différence de nombre quantique vibrationnels $v=1$) ou harmoniques ($v>1$), celles-ci étant plus faible et ayant des énergies plus élevées donc plus difficilement observables. Ces transitions ne sont possible que si il y a correspondance entre une vibration, rendant compte des mouvements de certains groupes d'atomes, et une variation du moment dipolaire électrique de la molécule interagissant avec le rayonnement IR, ce qui constitue les règles de sélection de la spectroscopie IR. Deux types de déformations sont observés pour les vibrations : les élongations de liaisons appelés vibration de valence ou *stretching* et les vibrations de déformation ou *bending* correspondant à des changements d'angles de liaison.

Les spectromètres FTIR génèrent un interférogramme sur le spectre lumineux de la source. Cet interférogramme permet par transformée de Fourier de remonter au spectre des fréquences de la source et donc par comparaison au spectre d'adsorption ou de diffusion de l'échantillon analysé.

Deux types d'analyses quantitatives ont été effectués suivant 2 modes différents :

- **En transmission**, où l'intensité de la bande IR est reliée à la concentration du composé par la loi de Beer-Lambert

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_v}\right) = \frac{\epsilon_0 n}{S}$$

avec : I_0 l'intensité de la radiation incidente, I_v l'intensité de la radiation transmise, A l'absorbance, ϵ_0 le coefficient d'extinction molaire, n nombre de vibreurs par gramme et S la surface de la pastille.

- **En réflexion diffuse (DRIFT)**, la lumière diffusée est récupérée par des miroirs paraboliques avant d'être renvoyée sur le détecteur. La fonction de réémission de Kubelka-Munk $f(r)$ est alors déterminée à partir de la mesure de la réflectance r (échantillon d'épaisseur infinie~2-3mm).

$$f(r) = \frac{(1-r)^2}{2r} = \frac{a_v}{s} c$$

avec r le rapport de la réflectance de l'échantillon sur celle d'une référence très peu absorbante (KBr), a_v le coefficient d'adsorption à la fréquence ν , c la concentration de l'échantillon adsorbant et s le coefficient de diffusion (dépendant de la matrice utilisée comme diluant).

Les expériences IR ont été effectuées sur un NICOLET 380 et un NICOLET 460 Protégé équipés de détecteurs MCT pour les expériences in-situ. Les acquisitions sont effectuées en mode rapidscan avec une accumulation de 32-64 balayages/spectre et une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Les expériences sont réalisées dans une cellule à réflectance diffuse HARRICK (DRS), le catalyseur sous forme de poudre étant traversé par le flux réactionnel ascendant afin d'améliorer le chauffage. La température est mesurée par un thermocouple situé dans le lit catalytique avec une plage d'utilisation de 20°C à 400°C . Cette cellule permet de travailler à pression atmosphérique avec de faibles quantités de catalyseur (20-30mg) et de faibles débits (15ml/min), soit un temps de contact de 0.1 g.s.cm^{-3} .

5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX ou XPS pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse reposant sur l'excitation des électrons des atomes de la surface de l'échantillon analysé par un rayonnement X. Les électrons éjectés par l'échantillon sont ensuite récupérés pour former un spectre énergétique par mesure de leur énergie cinétique. Celui-ci permet d'accéder *aux énergies de liaison des atomes des couches superficielles* (profondeur de 0,5 à 10nm) et à *une composition chimique relative du matériau analysé*.

Le spectre général obtenu présente des pics de différente nature :

- **Pics d'ionisation** dus à l'éjection des électrons sous l'effet de la photo ionisation. Ces pics sont dépendants de l'énergie d'excitation de la source de rayonnement X. Ces pics se présentent sous la forme de singulets ou de doublets, ceux-ci provenant d'une levée de dégénérescence due à un couplage spin-orbite. L'énergie relativement importante des sources utilisées ($\text{Mg}\alpha$ ou $\text{Al K}\alpha$ principalement) permet d'arracher des électrons appartenant à une couche intérieure de l'atome.
- **Pics Auger** qui proviennent de l'émission d'un électron des couches supérieures de l'atome ionisé. Cette émission est provoquée par la désexcitation de l'atome ionisé et est indépendante de l'énergie des rayons X incidents. Elle est en concurrence avec la fluorescence et s'observe surtout sur les éléments légers.

- **Pics satellites** dus à la non monochromaticité de la source.

Un fond continu d'électrons perdant de l'énergie cinétique par collision inélastique constitue le background de l'analyse. Celui-ci devient gênant pour les fortes énergies de liaison avec des valeurs d' E_l fortes (typiquement supérieures à 1200eV). La profondeur de l'analyse est ainsi limitée par le libre parcours moyen des électrons à l'intérieur du solide qui est un facteur dépendant principalement de l'énergie des électrons.

L'énergie cinétique des électrons récupérés est égale à :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi_a$$

- avec :
- $h\nu$** : énergie du rayonnement exciteur
 - E_c** : énergie cinétique mesurée de l'électron extrait
 - E_l** : énergie de liaison de l'électron extrait
 - Φ_a** : fonction de travail du spectromètre

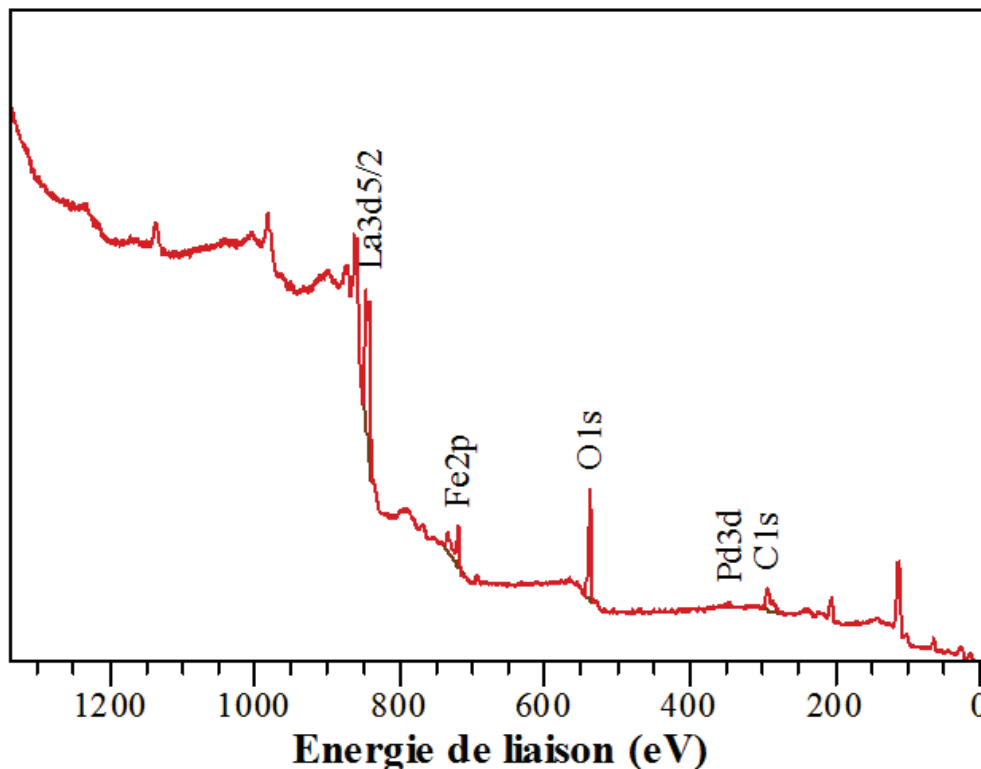


Figure 1: Spectre XPS général de Pd/LaFeO₃

Dans le cas des oxydes ou des matériaux isolants en général, le bombardement de rayons X fait apparaître une charge de surface qui n'est pas compensée par des électrons issus du corps du matériau. Un décalage apparaît donc sur le spectre en raison du potentiel ainsi créé. Le calcul des énergies de liaison nécessite donc de connaître l'énergie de liaison d'un élément de référence présent dans l'échantillon qui sera utilisé comme référence. Dans notre cas, l'énergie du niveau 1s du carbone (C 1s) de contamination à 285 eV sert de référence.

Une analyse semi-quantitative de la surface est possible, l'intensité des pics étant proportionnelle à la concentration de l'élément et à sa section efficace de photoionisation. Cependant, seule une partie des électrons est transmise au détecteur, le facteur de transmission dépendant de l'énergie cinétique et variant en fonction du spectromètre. L'incertitude sur les valeurs de σ et λ , ainsi que les différences de facteurs de transmission selon les spectromètres rendent l'analyse quantitative difficile. La réponse de l'élément, qui varie pour les surfaces hétérogènes en fonction de la profondeur, rajoute un autre facteur d'incertitude. Cependant, une détermination des rapports de concentration entre 2 éléments est effectuée selon le modèle :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{T(E_B)R_B}{T(E_A)R_A} \left(\frac{E_B}{E_A} \right)^n$$

avec : **N** : concentration en élément

I : intensité du pic de l'élément

E : énergie cinétique de l'élément

T(E) : fonction de transmission à l'énergie E de l'élément (correction en fonction de la procédure du NPL, fournis par l'appareil)

R : facteur de sensibilité relative de l'élément (ici approchés par les sections de capture de Scofield [1])

n : variable dépendant du spectromètre, utilisée pour la modélisation du libre parcours moyen à l'intérieur de l'échantillon (ici -0.75)

Les mesures XPS ont été réalisées avec un spectromètre Vacuum Generators Escalab 220XL, équipé d'une source standard d'aluminium (Al K_{α} , $h\nu=1486,6$ eV). L'analyseur a été utilisé en mode d'énergie passante (40 eV) et la lentille en mode électromagnétique. La pression de la chambre d'analyse est proche de 10^{-8} mbar au cours des analyses et cette chambre est directement couplée à la chambre de préparation (10^{-6} mbar). Cette particularité technique permet de transférer les échantillons du réacteur vers la chambre d'analyse sans exposition à l'air ambiant, l'échantillon étant introduit après incrustation sur une pastille d'indium. Une décomposition spectrale des photopics expérimentaux a été menée en utilisant le programme CasaXPS avec des composantes mixtes Gaussiennes/Lorentziennes. Enfin des données quantitatives ont pu être calculées en opérant au préalable une soustraction de ligne de base non linéaire de type Shirley [2] et en corrigeant les pics respectifs par les facteurs de sensibilité de Scofield.

Une évaluation de la taille (d) des particules de promoteur/métal déposé à partir des données XPS a également été effectuée à partir du modèle de Plyuto et Shpak [3] pour les solides présentant une faible surface spécifique. Ce modèle suppose un dépôt de promoteur sur un plan infini de sphères avec un diamètre égal à celui de grains calculé à partir de la surface BET. L'équation suivante est alors utilisée :

$$\frac{I_p}{I_s} = \left(\frac{I_p}{I_s} \right)_{mono} \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \xi(\alpha_1)}{\alpha_1} \right)$$

avec : $\frac{I_p}{I_s}$: rapport des intensités des photopics du promoteur sur le support

$$\left(\frac{I_p}{I_s} \right)_{mono} = \frac{T(E_{k,p})}{T(E_{k,s})} \left(\frac{N_p}{N_s} \right) \frac{\sigma_p}{\sigma_s} \left(\frac{2\alpha_2}{3[1 - \xi(\alpha_2)]} \right) : \text{rapport des intensités du promoteur sur}$$

le support dans le cas de la monocouche avec T le facteur de transmission, N la concentration atomique théorique en éléments, σ la section de capture de Scofield

$\xi(x) = \frac{1}{2x^2} [1 - (2x + 1)e^{-2x}]$: fonction d'atténuation issue de l'intégration du flux

d'électrons provenant du support $x = \frac{R_s}{\lambda_{ss}} = \alpha_2$ ou du promoteur $x = \frac{R_p}{\lambda_{pp}} = \alpha_1$

α_1 : rapport de la dimension caractéristique de la particule (rayon : R_p) sur le libre parcours moyen des électrons du promoteur passant à travers le promoteur (λ_{pp})

α_2 : rapport de la dimension caractéristique du support (rayon : R_s) sur le libre parcours moyen des électrons du support passant à travers le support (λ_{pp})

6. Chimisorptions

i. CO

La chimisorption de CO est réalisée sur le montage expérimental utilisé pour les études infrarouges in-situ. Le CO résiduel est suivi par FTIR en phase gaz à l'aide d'une cellule en transmission chauffée à 70°C, développée dans le laboratoire, possédant une longueur de trajet optique de 8 cm. Les spectres gaz sont enregistrés à l'aide d'un NICOLET 380 équipé d'un détecteur MCT. L'enregistrement a été effectué avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ et une accumulation de 32 balayages/spectre. Les espèces formées par le CO sur la surface du catalyseur sont analysées à l'aide de la cellule DRS décrite précédemment et les

spectres sont enregistrés à l'aide d'un NICOLET 460 Protégé. L'enregistrement a été effectué avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et une accumulation de 64 balayages/spectre.

Le catalyseur est prétraité sous He (15ml/min) à 300-350°C avant de subir une réduction sous H_2 pur (11ml/min) suivie d'une purge sous He avant d'être ramené à température ambiante. Une série de 10 pulses de 5% CO/He est envoyé sur le solide pour déterminer la dispersion métallique, puis le solide est saturé sous 1% CO/He pour obtenir la structure stable du CO chimisorbé (Figure 2).

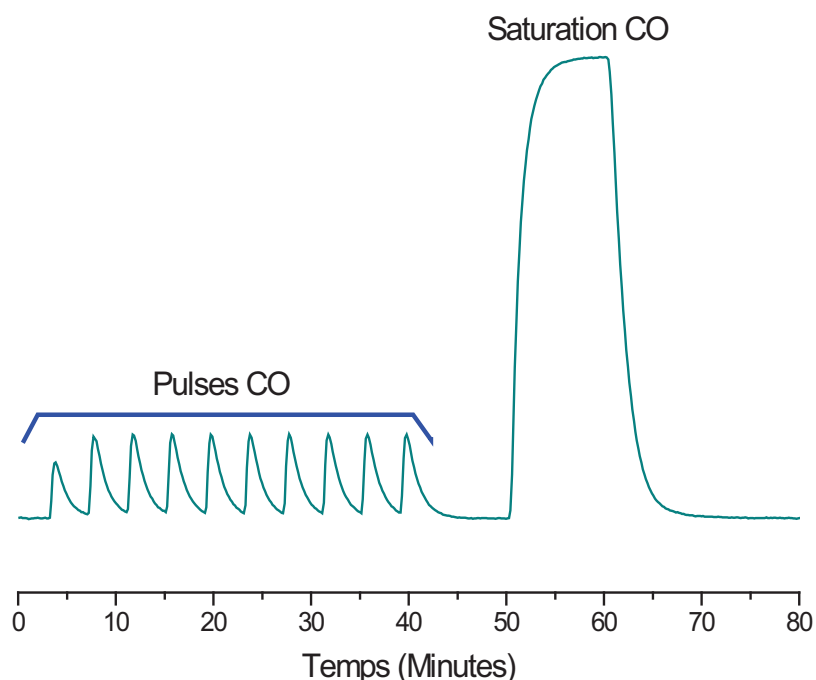


Figure 2: Séquence de pulses CO et saturation suivie par IR (Aire des pics CO)

La dispersion métallique est calculé à l'aide la formule suivante :

$$D = \frac{vnM}{V_M}$$

avec : **v** : volume adsorbé par g de métal (cm^3/g)
n : nombre d'atome de métal sur lesquels se chimisorbe une molécule de gaz
M : masse molaire du métal (g/mol)
V_M : volume molaire (cm^3/mol)

ii. H_2

Les études de chimisorption ont été effectuée sur un Micromeritics Autochem II de série 2920. Les analyses de chimisorption permettent de déterminer la dispersion de la phase métallique par le calcul de la quantité d'hydrogène adsorbé au cours des pulses de H_2 ou O_2 de la même manière que dans le cas du CO. L'échantillon (100 mg) est réduit par RTP à

500°C sous H₂ 5%/Ar (10°C/mn, D_{H2}=50ml/min), puis dégazé sous Hélium à 400°C pendant une heure. Alternativement, une réduction sous H₂ pur pendant 12h à 250°C puis un dégazage sous He pendant 2h à température de réduction peuvent être effectués. Les pulses d'hydrogène (5% d'H₂/Ar) sont injectés à 100°C sur les catalyseurs au palladium supporté pour éviter la formation d'hydrures avec un choix de stœchiométrie n=2 et un dosage H₂-O₂ est ensuite effectué avec n=2/3 pour H₂ et n=4/3 pour O₂ [4,5].

7. Porosité et surface

i. Surface spécifique BET (S_{BET})

La surface S_{BET} , exprimée en m².g⁻¹, correspond à la surface totale externe des grains et à la surface interne des pores. Cette surface est usuellement mesurée à l'aide des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K. Elle s'appuie sur le modèle de l'isotherme d'adsorption BET [6] décrivant l'adsorption physique que suit N₂ :

$$V = \frac{V_m C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}\right)}$$

avec : **V** : volume chimisorbé (cm³.g⁻¹) **V_m** : volume de la monocouche (cm³.g⁻¹)
P : pression d'équilibre **P₀** : pression de vapeur saturante
C : constante BET caractéristique de la chaleur d'absorption du couple adsorbat-adsorbant, avec $C = e^{\frac{(E_a - E_l)}{RT}}$ avec E_a énergie d'adsorption et E_l de liquéfaction

Ce modèle n'est strictement applicable que dans le cas des solides méso- et macroporeux, mais il est également étendu par défaut aux solides microporeux faute de modèle satisfaisant. L'équation usuelle est la forme linéarisée de l'équation d'adsorption précédente dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$) :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \frac{P}{P_0}$$

le tracé de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ permettant d'accéder aux constantes C et V_m.

Un calcul de la surface est ensuite effectué à l'aide de la formule suivante, de même qu'une estimation du diamètre de particule dans l'hypothèse de particules sphériques :

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_a V_m 10^{-20}}{m V_M} \quad d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho}$$

avec : **m** : masse de solide analysé (g)

N_a : nombre d'Avogadro (mol.g⁻¹)

V_M : volume molaire de l'adsorbant (cm³.mol⁻¹)

V_m : volume de la monocouche (cm³.g⁻¹)

σ : aire occupé par une molécule d'adsorbat (Å², 0.162Å² pour N₂)

ρ : masse volumique réelle (g.m⁻³)

Les surfaces BET ont été obtenues par adsorption-désorption de N₂ (BET 1point) sur un appareil QUANTASORB Junior (Ankersmidt) à 77K (100-200mg d'échantillon). Un ASAP 2020 (Micromeritics) a également été utilisé (BET 5 points) pour des BET couplées à des tracés d'isothermes d'adsorption-désorption.

ii. Volume microporeux et surface externe

La méthode t de De Boer permet une évaluation rapide dans le cas des solides microporeux de la surface externe attribuée aux éventuels meso et macropores suffisamment large pour permettre la formation d'une couche multimoléculaire en plus de la surface des grains et de celle due aux micropores.

Une évaluation de l'épaisseur de la couche liquide présente à la surface du solide (t) est évaluée sur un solide de référence non poreux (isotherme de type II) et sur l'échantillon.

Cette épaisseur est reliée, pour le N₂ à 77K, au rapport $\frac{n^a}{n_m^a}$ avec n^a quantité adsorbée mesurée

à chaque pression relative sur l'isotherme d'adsorption et n_m^a quantité composant une couche

monomoléculaire calculée par la méthode BET par la relation $t(nm) = 0.354 \frac{n^a}{n_m^a}$. L'équation de

Harkins et Jura permet d'obtenir une expression analytique approchée de la courbe t=f(p/p₀)

sur un adsorbant non poreux. La courbe $\frac{n^a}{m^s}$, avec m^s masse de l'adsorbant, tracée en

fonction de t obtenu pour un solide non poreux permet de remonter à la surface externe.

Dans le cas d'un solide microporeux dont les micropores se remplissent avant la surface externe, il est possible d'estimer ce volume et la surface correspondante en effectuant la différence entre la surface BET et la surface calculée par la méthode t dans un domaine où les hypothèses sont valables (usuellement p/p₀ compris entre 0.15 et 0.5).

Les mesures d'isothermes sont effectuées sur un ASAP 2020 (Micromeritics) pour des pressions relatives comprises entre 0.15 et 1.

iii. Distribution poreuse et isothermes d'adsorption

Dans le cas des isothermes d'adsorption de N_2 , la présence de mésopores se traduit par des isothermes de type IV (caractérisés par un palier de saturation). Il est alors fréquent d'observer une boucle d'hystérésis entre la courbe d'adsorption et de désorption. Différents types de boucles sont observables (cf. Figure 3) pour des isothermes de type II et IV. Ces profils correspondent aux situations suivantes :

- H1 : adsorbants à distribution de mésopores étroite avec une isotherme de type IV
- H2 : solides avec des pores en intercommunication avec une isotherme de type IV
- H3 : adsorbant formant des agrégats avec une isotherme de type II
- H4 : adsorbants microporeux présentant une condensation capillaire avec une isotherme de type II

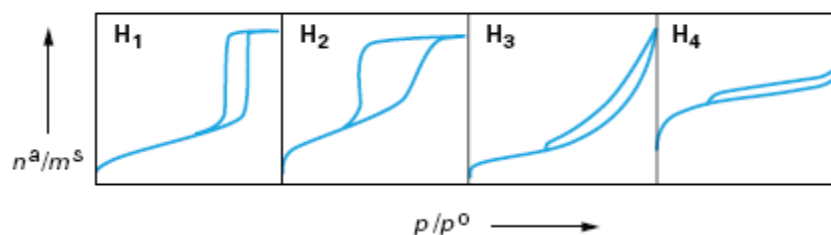


Figure 3: Classification IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées [7]

La méthode d'évaluation de la taille des mésopores dans le cas des courbes H1 et H2 la plus utilisée est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH). Celle-ci repose sur les hypothèses suivantes :

- l'équation de Kelvin (relation liant la pression de vapeur P en équilibre avec une surface liquide au rayon du pore) est applicable
- le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement
- les pores sont rigides et de forme cylindriques
- les mésopores sont le seul type de pores présent
- le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation
- l'adsorption dans le pore est modélisée par une adsorption de surface ouverte

La mesure du volume désorbé en fonction de la pression est alors composée de la désorption continue de la couche remplissant les pores présentant un rayon supérieur à r_p et d'une désorption du cœur des pores présentant un rayon de r_p . Après évaluation de l'épaisseur

de la couche adsorbée en utilisant un modèle adéquat (Harkins et Jura), il est possible de remonter au rayon du mésopore r_p correspondant à un rapport $\frac{P}{P_0}$ donné.

Les mesures d'isothermes sont effectuées sur un ASAP 2020 (Micromeritics) en utilisant la branche de désorption et le modèle de Harkins et Jura pour l'évaluation de l'épaisseur de la couche adsorbée.

8. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet d'obtenir une image de la texture, de la répartition des phases ainsi que de la composition des phases de l'échantillon. Dans le cas de supports comportant plusieurs types d'éléments, cette technique permet d'évaluer les inhomogénéités de structure et les différentes phases présentes à l'échelle du micron. De plus, sur les métaux supportés, elle permet également de déterminer s'il y a formation d'hétérogénéités (dépôts importants) même si il n'est pas possible de visualiser les particules déposées.

La surface de l'échantillon est sondée à l'aide d'un faisceau d'électrons produits par une cathode au tungstène accélérés par une tension d'environ 30keV. Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques et balaye la surface (déflexion du faisceau par des bobines électromagnétiques). Les électrons pénètrent dans le matériau et y sont diffusés selon des trajectoires en zig-zig avec une pénétration plus ou moins importante en fonction de la masse des éléments présents (profondeur de pénétration plus importante pour les éléments légers). Les électrons «secondaires» issus de la diffusion inélastique des électrons incidents possèdent une énergie faible (<50eV) et représentent une information sur l'extrême surface (~10nm) ce qui permet de remonter à la topographie du matériau, ces électrons étant ensuite déviés par un champ collecteur puis accélérés jusqu'à un scintillateur avant d'être amplifiés par un photomultiplicateur. De même, l'analyse EDS permet d'observer la composition locale de l'échantillon par analyse des rayons X produits par la désexcitation radiative d'atomes excités par les électrons du faisceau incident (ceux-ci doivent alors avoir une énergie suffisante pour exciter un niveau profond de l'atome afin d'obtenir des photons X lors de la désexcitation).

Les analyses par MEB ont été effectuées sur un MEB environnemental FEI Quanta 200. L'analyse EDS est effectuée à l'aide d'un système Quantax de chez BRUKER. Les poudres à analyser sont déposées sur un scotch de carbone sans métallisation préalable et la pression dans la chambre est inférieure à 50 torrs.

C. Mesure de l'activité catalytique

Les conditions d'un échappement Diesel sont complexes avec des constituants présents dans des teneurs très différentes allant de la centaine de ppm pour les polluants et les réducteurs à une dizaine de % pour les inhibiteurs à pression atmosphérique. A ceci s'ajoutent les variations de vitesse volumique horaire (VVH) relativement importantes (10^4 - 10^5 h⁻¹) ainsi que des changements importants de température.

La faible quantité de polluants et de réducteurs permet de s'affranchir des problèmes de thermique, la température du réacteur étant imposée par le système de chauffage. Un système de test en laboratoire sur poudres a ainsi été développé pour répondre à ces problématiques.

1. Conditions de test et composition du mélange réactionnel

La composition des gaz introduits dans le réacteur a été choisie en fonction des émissions obtenues sur un moteur Diesel et des compositions synthétiques utilisée par Renault pour les reproduire en laboratoire.

Ces compositions sont données dans le Tableau 1 avec un mélange à forte teneur en NO (300ppm) et un mélange à faible teneur (100ppm).

Tableau 1: Compositions des mélanges réactionnels à forte et à faible teneur en NO en milieu pauvre

Composé		NO	H ₂	CO	C ₃ H ₆	C ₁₀ H ₂₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	He
Teneur (%mol)	Forte teneur	0.03	0-0.2	0.03	0.03	0.01	10	10	5-10	Complément
	Faible teneur	0.01	0.1	0.1	0.033	0.01	10	10	5	Complément

Ponctuellement, des études seront menées avec des concentrations de réducteurs différentes afin d'évaluer l'impact du ratio HC sur NOx. Un remplacement du décane par des composés oxygènes ou par le toluène, ainsi que l'impact de faibles (10ppm) ou de fortes (700ppm) teneurs en SO₂, ont été effectués dans le cadre de travaux complémentaires.

Le gaz vecteur retenu est l'hélium afin de pouvoir mesurer l'azote formé au cours de la réaction.

2. Système de test

Le montage de test catalytique est présenté sur la Figure 3

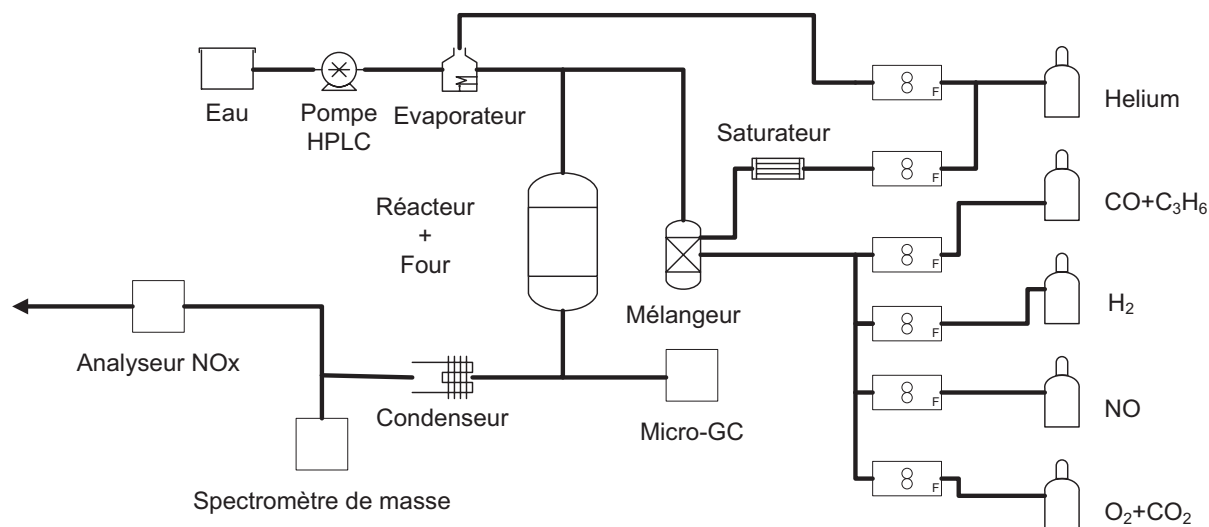


Figure 4: Montage de test catalytique

Le flux gazeux entrant dans le réacteur est contrôlé au moyen de régulateurs de débit massique thermique Brooks 5850S et 5850TR. Les gaz sont préalablement détendus à une pression de 3 Bar avant régulation du flux. Les différents flux gazeux sont homogénéisés dans un mélangeur avant introduction en tête de réacteur. Les différents composés volatils (HC lourds, composés oxygénés) sont introduits par le saturateur et entraînés par l'He avant d'arriver dans le mélangeur. L'eau est introduite par évaporation d'eau liquide amenée par une pompe Gilson 307 à l'évaporateur et entraînée par un flux d'He. Ce flux rejoint celui sortant du mélangeur en tête de réacteur.

Les débits des composés introduits dans le saturateur sont calculés à partir de leur pression de vapeur saturante. Les composés sont d'abord évaporés à température ambiante (20-25°C) et entraînés par l'He avant d'être recondensés pour atteindre une meilleure stabilité de la concentration du flux gazeux. La température de recondensation, fixée à 10°C, est mesurée à l'aide d'une sonde Pt100 située en tête du condenseur dans le flux gazeux. Les concentrations sont calculées à partir de l'équation d'Antoine en utilisant les données du NIST.

Le réacteur utilisé est un réacteur dynamique à lit fixe en pyrex à pression atmosphérique. Les réactions sont effectuées avec un temps de contact constant de $W/F_0 = 0,072 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ correspondant à une $VVH \sim 17500 \text{ h}^{-1}$ pour une perovskite. La température est suivie à l'aide d'un thermocouple plongé dans le lit catalytique et le réacteur chauffé à l'aide d'un four électrique. Une quantité de 300mg de catalyseur tamisé entre 50 et

150µm est mélangée à 300mg de SiC 210µm afin d'améliorer la diffusion thermique dans le lit catalytique. Le débit gazeux total est fixé à 15L/h à 20°C.

Les effluents obtenus en sortie de réacteur sont maintenus à une température légèrement supérieures à 100°C et analysés par chromatographie avant condensation de l'eau dans un sécheur à effet Peltier à une température de 5°C. Les gaz séchés sont ensuite analysés à l'aide d'un analyseur NOx et d'un appareil de spectrométrie de masse.

3. Analyse des effluents

L'analyse par microchromatographie est réalisée sur les effluents non-séchés directement en sortie de réacteur avec une µ-GC CP4900 de Varian équipée d'un dispositif de type Genie Filter empêchant le passage de liquide et à l'aide du logiciel « CP-Maître Elite ». Les lignes de prélèvement de la µ-GC sont ensuite chauffées à 80°C de même que les injecteurs. La µ-GC est équipée de 2 colonnes indépendantes équipées chacune d'un détecteur à conductibilité thermique (micro TCD) avec l'He comme gaz vecteur. Un tamis moléculaire 5Å (MS5A) à 100°C et 150kPa est utilisé pour suivre le N₂, l'O₂, l'H₂, le CO, le NO alors qu'une colonne Porapak Q à 30°C et 200kPa sépare l'H₂, le CO₂, le N₂O, l'H₂O et le propène. Ces 2 colonnes sont équipées d'une précolonne Porapak Q (PPQ) avec un système de backflush permettant d'éviter l'injection de CO₂ dans la MS5A et de composés lourds dans la PPQ. En raison de l'aspect trainant de son pic, le NO n'est pas évalué par cette technique. La quantification est effectuée par un étalonnage des aires des pics et une régression linéaire est utilisée pour chaque composé afin de déterminer un coefficient de réponse. Le taux de conversion d'un composé i (CO, H₂, propène) est calculé, à partir des concentrations déterminées, de la manière suivante :

$$i (\%) = \frac{C_{initiale} - C}{C_{initiale}} * 100$$

La proportion de N₂ formé par rapport à la quantité totale N₂+N₂O est appelée sélectivité N₂ et la conversion de NO en fonction des produits formés (N₂, N₂O) sont déterminées de la manière suivante :

$$N_2 + N_2O (\%) = \frac{2 * (Concentration N_2 + Concentration N_2O)}{Concentration NO initiale} * 100$$

$$S N_2 (\%) = \frac{Concentration N_2}{Concentration N_2 + Concentration N_2O} * 100$$

Ce calcul est possible car N_2 et N_2O ne peuvent provenir que d'une réaction de réduction de NO.

Le CO_2 , l' O_2 et l' H_2O ne sont pas suivis lors du test après vérification des concentrations initiales.

Le NO et plus particulièrement les NO_x sont suivis par chimiluminescence à l'aide d'un analyseur monocanal Beckman 951A en mode NO_x situé après le dispositif de séchage. Un calcul de la conversion des NO_x est effectué de la manière suivante :

$$NO_x (\%) = \frac{NO_{x_{initial}} - NO_x}{NO_{x_{initial}}} * 100$$

Enfin, une analyse par spectrométrie de masse est également effectuée après séchage du flux en raison de la forte sensibilité de cette technique à la présence d'eau. L'appareil utilisé est un Omnistar 301GSD de la société Pfeiffer Vacuum. Le pilotage et l'acquisition ont été réalisés à l'aide du logiciel « Quadstar ». Le Tableau 2 donne les valeurs m/z et les abondances relatives des principaux ions fragments caractéristiques des différentes molécules.

Tableau 2: Fragmentation des molécules et abondance relative de leurs différents fragments

m/z	He	Ar	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₁₀ H ₂₂	C ₇ H ₈	O ₂	NO	NO ₂	N ₂ O	NH ₃	N ₂	SO ₂
2			100													
4	100															
12					4.8	6.7										
13						0.1										
14					0.5		5.5				8	9.6	12.9	2.2	7.2	
15							9				1.6		0.1	7.5		
16				1.1	2.6	17.4				12.7	5.5	22.3	5	80		5.2
17				23										100		
18		0.1		100										0.4		
19				0.1												
20		20		0.3												
22						1.2										
26							15	3.5								
27							48.7	27.8	6						100	
28					100	10.2	7.5	19.8					10.8		0.8	
29					1	0.1	2.8	40.5					0.1			
30					0.3			1.4			100	100	31.1			
31											0.4	0.4	0.1			
32								3.5		100	7.8					10.4
33										0.1						
34										0.3						0.4

36		0.3													
37						13.1									
38		0.1				20.1	0.5	5.7							
39						76	11.7	20.6							
40		100				26.3	2.5								
41						100	46.3								
42						63.3	15.1								
43							100								
44					100		5.4					100			
45					1.1		0.1					0.7			
46					0.4						37	0.2			
48															49.3
50								71							
51								10.7							
55								11.6							
56								14							
57								66.4							
64															100
91									100						

L'intensité I_α totale du signal d'une molécule est égale à la somme des contributions

i_α de ses n différents fragments ce qui donne $I_\alpha = \sum_{j=1}^n i_{\alpha,j}$ ou en considérant $i_{\alpha,M}$ l'intensité du

fragment majoritaire $I_\alpha = \left(\sum_{j=1}^n \frac{i_{\alpha,j}}{i_{\alpha,M}}\right) i_{\alpha,M} = K_\alpha * i_{\alpha,M}$, avec K_α , somme des intensités relatives

des ions fragments détectés, une constante ne dépendant que des paramètres du SM et principalement de l'énergie d'ionisation.

La pression partielle P_α de la molécule α est liée à l'intensité I_α dans la chambre d'analyse par un coefficient C_α obtenu par étalonnage. Cependant, I_α pouvant être perturbé par une variation de la pression en chambre d'analyse, il est préférable d'utiliser un étalon interne inerte ne présentant pas de fragmentation commune avec les autres composés pour la mesure des coefficients de réponse de chaque gaz. Ceci nous donne la relation $\frac{P_\alpha}{P_{Ar}} = \frac{C_{Ar}}{C_\alpha} \frac{I_{Ar}}{I_\alpha}$.

Le rapport des pressions partielles étant identique dans la chambre d'analyse et en entrée de SM, un rapport $\frac{C_{Ar}}{C_\alpha}$ représentatif est obtenu pour chaque gaz. Les valeurs de K_α et de $\frac{C_{Ar}}{C_\alpha}$

utilisées sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3: Coefficients d'étalonnage des gaz par rapport à l'Ar et valeurs de K_α correspondantes

	Ar	NO	NO ₂	N ₂	N ₂ O	NH ₃
K_α	1.21	1.23	1.69	1.08	1.61	1.9
$\frac{C_{Ar}}{C_\alpha}$	1	1.3	1.4	1.25	1.53	2

Cette démarche n'a été entreprise que dans le cas des composés azotés où il est nécessaire de suivre le devenir de l'azote avec la disparition et l'apparition de composés azoté au travers du bilan azote. Pour les autres composés suivis, comme le décane et autres hydrocarbures et composés oxygénés, seule l'évolution de l'intensité du signal est mesurée et corrigée de l'évolution du signal du gaz vecteur, l'He, selon l'équation suivante :

$$\tau_\alpha (\%) = \frac{I_{\alpha, \text{initiale}} - I_\alpha}{I_{\alpha, \text{initiale}}} * 100$$

Dans le cas des composés azotés, les équations suivantes sont utilisées pour calculer les concentrations et le bilan azote :

$$[NO] = (i_{30} - \frac{100 * i_{46}}{37} - \frac{33 * i_{44}}{100}) * 1.23 * 1.3$$

$$[N_2O] = i_{44} * 1.61 * 1.53$$

$$[N_2] = (i_{28} - \frac{10.8 * i_{44}}{100}) * 1.25 * 1.08$$

$$[NO_2] = \frac{37 * i_{46}}{100} * 1.69 * 1.4$$

Ces courants doivent préalablement être corrigés de l'impact des composés carbonés (CO et CO₂) aux m/z de 28, 44 et 46 ce qui complique l'évaluation de ces quantités dans nos conditions.

Des taux de conversions peuvent cependant être calculés à partir des formules suivantes :

$$\tau_{NO \rightarrow N_2O} (\%) = \frac{2 * [N_2O]}{2 * [N_2O] + 2 * [N_2] + [NO] + [NO_2]} * 100$$

$$\tau_{NO \rightarrow N_2} (\%) = \frac{2 * [N_2]}{2 * [N_2O] + 2 * [N_2] + [NO] + [NO_2]} * 100$$

$$\tau_{NO \text{ total}} (\%) = \tau_{NO \rightarrow N_2} (\%) + \tau_{NO \rightarrow N_2O} (\%)$$

4. Procédure de test

Les tests catalytiques sont menés en isotherme stationnaire ou en rampe de température programmée (RTP), celle-ci pouvant être suivie d'une stabilisation.

Dans le cas des RTP, trois types de tests différents ont été réalisés de 50-100°C à 500°C avec une vitesse de montée de 2°C/min et les profils de températures correspondants sont présentés ci-dessous :

Type 1 : une RTP est effectuée après réduction H₂/nettoyage He de la surface qui sera notée par la suite **RTP-I (initiale)**.

Type 2 : une RTP, notée **RTP-I**, est effectuée après réduction H₂/nettoyage He de la surface puis une 2nde RTP, notée **RTP-S (stabilisée)**, est réalisée après stabilisation du catalyseur pendant une nuit à 500°C.

Type 3 : une RTP, notée **RTP-I**, est effectuée après réduction H₂/nettoyage He de la surface puis une 2nde RTP, notée **RTP-S**, est réalisée après stabilisation du catalyseur pendant une nuit à 500°C. Une 3^{ème}e RTP, notée **RTP-SM (stabilisé modifié)**, est effectuée sur le catalyseur stabilisé après une purge sous He et une modification du flux gazeux (Figure 4).

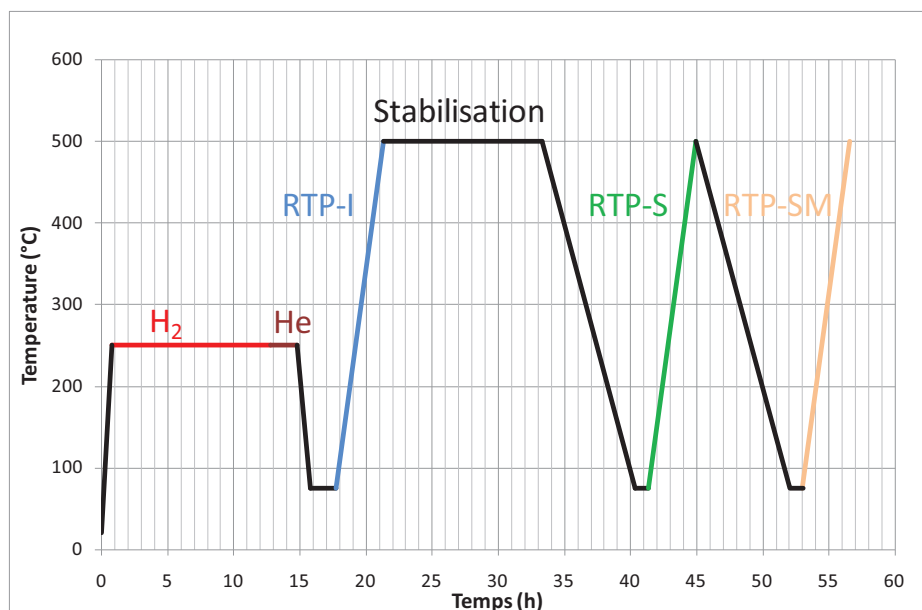


Figure 5: Protocole d'un test de type 3

Le cycle de prétraitement du catalyseur est usuellement constitué d'une réduction à 250°C pendant 12h sous H₂ pur et d'une purge de 2h sous He à la même température. Cependant, la température de réduction peut varier pour certaines études et un prétraitement sous air avant réduction a également été effectué ponctuellement. De même, certains catalyseurs n'ont subi qu'un prétraitement sous He.

Bibliographie

- [1] J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, 8 (1976) 129
- [2] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 4709
- [3] Plyuto I.V, Spak A.P, *Ukrains'kii Fizichnii Zhurnal*, 46 (2001) 991
- [4] E. Diaz, S. Ordonez, A. Vega, J. Coca, *Chromatographia*, 61 (2005) 285
- [5] J.L. Lemaitre dans *Characterization of heterogeneous catalysts*, F. Delanay, Chemical industries v.15 (Marcel Dekker, 1984)
- [6] S. Brunauer; P. H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309
- [7] F. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, in *Analyse et Caractérisation* (Vol. P1050, pp. 1-24) (Techniques de l'ingénieur, 2009)

Chapitre III :
Perovskites :
synthèse et
caractérisation

Sommaire

III. PEROVSKITES: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION	93
A. CARACTÉRISATION DE LA PEROVSKITE & MÉTHODES DE PRÉPARATION.....	94
1. <i>Influence de la méthode de préparation sur des perovskites LaFeO₃ (Citrates, Hydrothermale, coprécipitation, Pechini)</i>	<i>94</i>
i. Etude de la structure par diffraction des rayons X.....	94
ii. Etude de la formation de la structure par ATG.....	97
iii. Etude de la porosité du solide par adsorption-désorption de N ₂	99
iv. Etude de l'état de surface du solide par XPS	103
v. Récapitulatif/Conclusion.....	105
2. <i>Impact de la température et de la pression de O₂ sur la formation et les propriétés de la structure LaFeO₃</i>	<i>106</i>
3. <i>Impact de la substitution sur la structure et la formation de la perovskite</i>	<i>112</i>
i. Substitution de LaFeO ₃ par le Sr et le Ca.....	112
ii. Substitution de LaMnO ₃ par le Sr.....	119
B. IMPREGNATION DU PD.....	122
1. <i>Nature du précurseur d'imprégnation</i>	<i>122</i>
2. <i>Influence de la teneur</i>	<i>126</i>
C. REDUCTIBILITÉ DES DIFFÉRENTES PEROVSKITES ET INFLUENCE DE L'IMPREGNATION.....	132
1. <i>Perovskites LaFeO₃ modifiées au Sr, Ca et Pd</i>	<i>132</i>
2. <i>Perovskites LaMnO₃ modifiées au Sr</i>	<i>138</i>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	142

Les perovskites sont des matériaux présentant une structure ABO_3 avec des propriétés catalytiques qui sont principalement attribuées à la nature du cation B appartenant au groupe des métaux de transition [1]. Le cation A est généralement une terre rare ou un élément appartenant à la famille des alcalino-terreux. Il est plutôt responsable de la stabilité thermique [2], avec une stabilité thermique en milieu réducteur croissant dans l'ordre $La > Nd > Sm > Gd$. Cette séquence correspond également à une augmentation de la basicité de surface. Les perovskites présentent des propriétés acido-basiques (sites de Lewis et de Bronsted en présence d'eau) ainsi que des propriétés oxydo-réductrices [1]. Ces propriétés dépendent fortement de la composition de surface et donc de la méthode de préparation choisie. Les métaux de transition couramment sélectionnés sont : Co, Fe, Mn, Ni. Dans le cadre de la réduction des NO_x , l'ajout de Cu et de métaux précieux (Pd, Pt, Rh) peut être considéré ainsi que l'a montré l'étude bibliographique. Dans le cas particulier de la substitution par Ni, son état électronique peut être modifié conduisant à des valences anormales (Ni^{3+}).

Dans le cadre de cette étude, les perovskites contenant du Co et du Ni ont été exclues au regard des futures réglementations environnementales plus restrictives. Au vu des résultats intéressants obtenus sur $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [3] et $LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O_3$ [4], les formulations à base de Fe et de Mn ont été explorées. Dans un premier temps, nous avons examiné différents modes de synthèse par voie sol-gel, hydrothermale, coprécipitation ou à partir de la méthode Pechini, toutes reconnues pour donner des solides possédant une surface spécifique comprise entre 10 et $30\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ permettant le dépôt ultérieur de métaux précieux. L'influence du pH a également été étudiée dans le cas de la synthèse hydrothermale, ce paramètre ayant un impact important sur la formation du précurseur [5,6]. Dans un second temps, la réductibilité de ces solides ainsi que leur stabilité sera étudiée en présence ou non de métaux précieux. Enfin les méthodes de dépôt du Pd sur ces solides et la nature des phases métal-oxyde présentes seront étudiées.

A. Caractérisation de la perovskite & méthodes de préparation

L'influence des méthodes de synthèse (sol-gel, hydrothermale, coprécipitation, Pechini) sur les propriétés massiques et surfaciques de LaFeO_3 a été examinée. Une étude ATG sur les précurseurs synthétisés par méthode Pechini et citrate a été menée en s'intéressant plus particulièrement à l'effet de la teneur en oxygène lors de la calcination sur la vitesse de formation de la structure perovskite. Enfin, l'impact de la substitution sur les propriétés structurales et texturales a été évalué.

1. Influence de la méthode de préparation sur des perovskites LaFeO_3 (Citrate, Hydrothermale, coprécipitation, Pechini)

Les perovskites LaFeO_3 ont toutes été préparées par calcination à 600°C sous air de différents précurseurs. Les méthodes de synthèses utilisées sont décrites dans le chapitre II. Les perovskites ont été nommées à partir de la méthode de préparation (citrate, Pechini, coprécipitation, hydrothermale) et du pH dans le cas de la synthèse hydrothermale.

i. Etude de la structure par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X sont effectuées après calcination (cf. Figure 1 et Figure 2) sur ces solides. L'attribution des raies de diffraction a été réalisée à partir de la fiche JCPDS n°37-1493. Les structures obtenues présentent les réflexions caractéristiques de la structure orthorhombique (Groupe Pbnm) (2θ majoritaires pour la structure réelle en air à 600°C : 22.595, 32.160, 39.645, 46.100, 52.000, 53.275, 57.360, 67.360, 76.565, 94.345°) avec une déviation maximale par rapport à la structure théorique inférieure à 0.035° à 600°C .

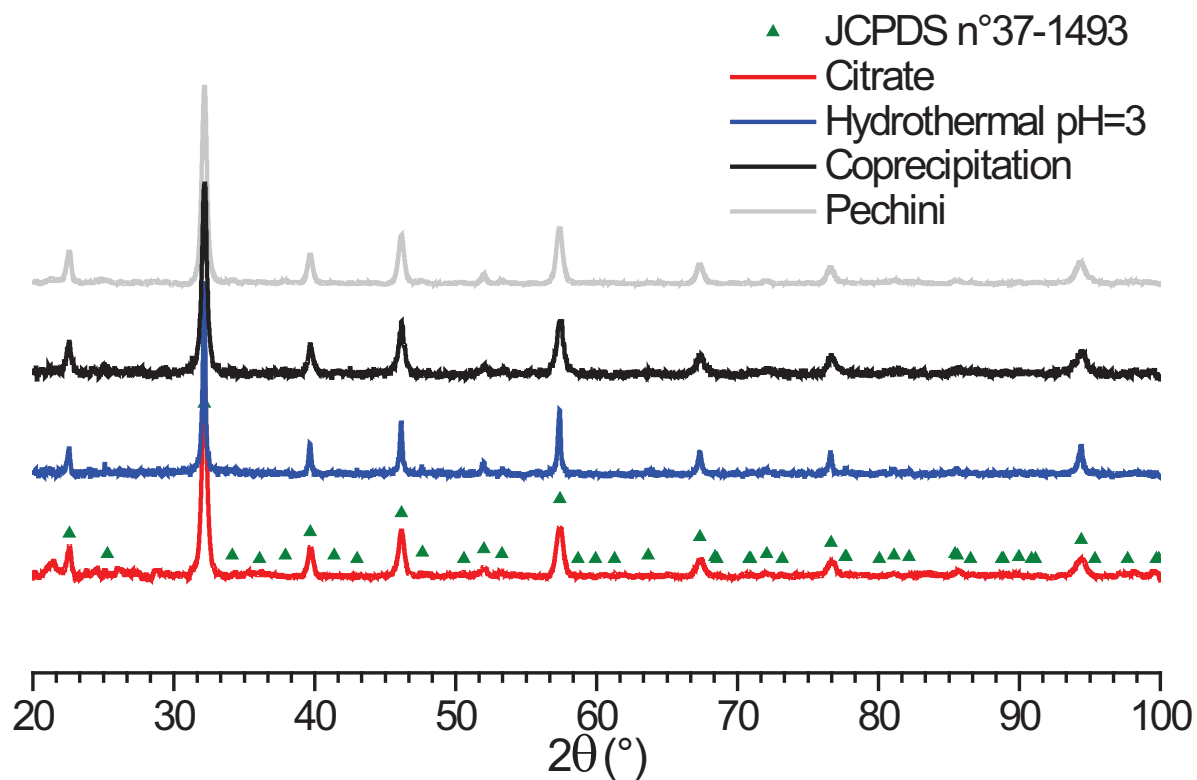


Figure 1: Diffractogrammes de perovskites LaFeO₃ préparées par différentes méthodes de synthèse et calcinées à 600°C sous air

Aucune phase supplémentaire pouvant être associée à La₂O₃ ou Fe₂O₃ n'a été détectée. La variation du pH lors de la synthèse hydrothermale, ainsi que le mode de préparation n'entraînent pas de modifications liées à la structure du matériau.

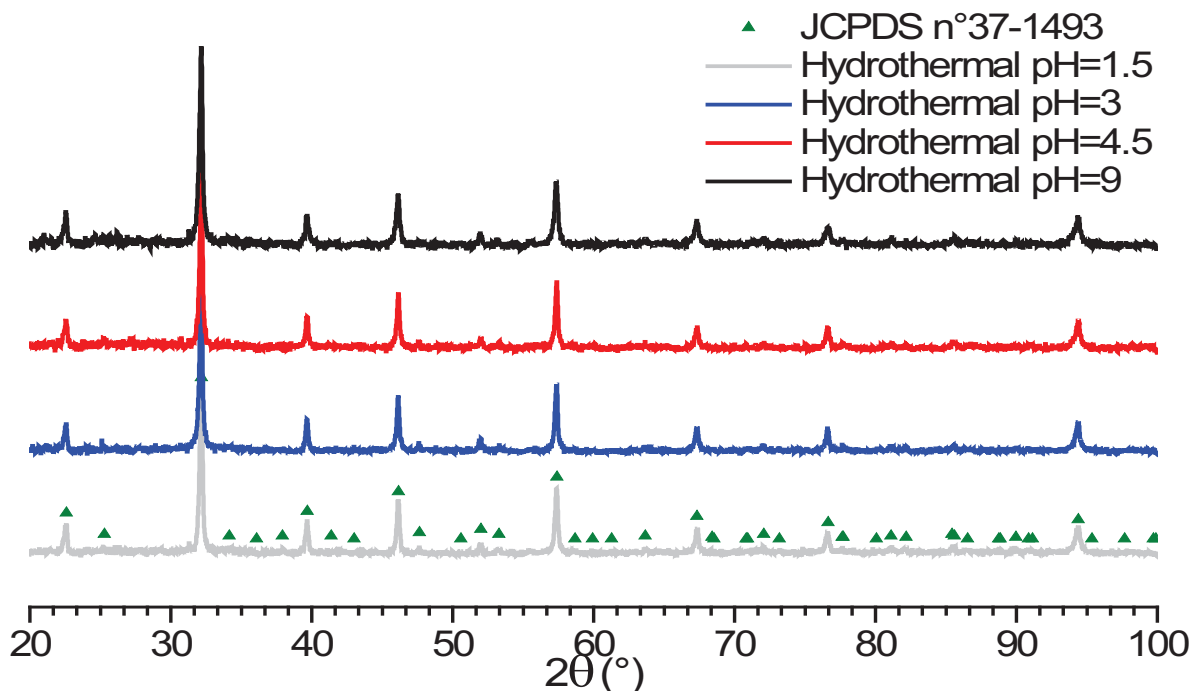


Figure 2: Diffractogrammes de LaFeO_3 préparée par méthode hydrothermale à différents pH et calcinées à 600°C sous air

Le Tableau 1 donne les tailles de cristallites pour les solides précédents. Une plus forte cristallinité est présente au niveau des solides préparés par la méthode hydrothermale. Cette plus forte croissance, dans le cas de la méthode hydrothermale, pourrait s'expliquer par une meilleure nucléation/croissance du précurseur dans la bombe hydrothermale qui se poursuivrait lors de l'élimination du solvant et de la formation du gel.

Tableau 1: Taille de cristallite évaluée par la méthode de Scherrer pour les différentes méthodes de préparation (Hyd=hydrothermale)

Solide	Citrate	Pechini	Hyd pH=1.5	Hyd pH=3	Hyd pH=4.5	Hyd pH=9	Coprécipitation
Taille de cristallite (nm)	18	18	35	35	34	32	19

ii. Etude de la formation de la structure par ATG

La décomposition des précurseurs obtenus après séchage du gel à partir des méthodes citrate et Pechini a été étudiée par analyse thermique et thermogravimétrie. La composition des gaz en sortie de réaction a été étudiée par spectrométrie de masse. Les échantillons ont été calcinés à 2°C/min jusqu'à 1000°C dans un flux d'air synthétique composé de 20% d'O₂ et de 80% d'He. Ces analyses (Figure 3) montrent l'existence de deux domaines de variation de masse dans le cas de la méthode citrate et de trois dans le cas de la méthode Pechini. Dans le cas de la méthode citrate, une première perte de masse (11.3%) à 356°C correspondant à décarboxylation du précurseur, attribuée à la transformation $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Une seconde perte de masse (6.1%) à 560°C est due à une seconde élimination de carbonates résultant de la transformation $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$. L'oxyde de lanthane ainsi formé va ensuite réagir avec Fe₂O₃ pour former la perovskite, comme décrit par E.Krupicka [7].

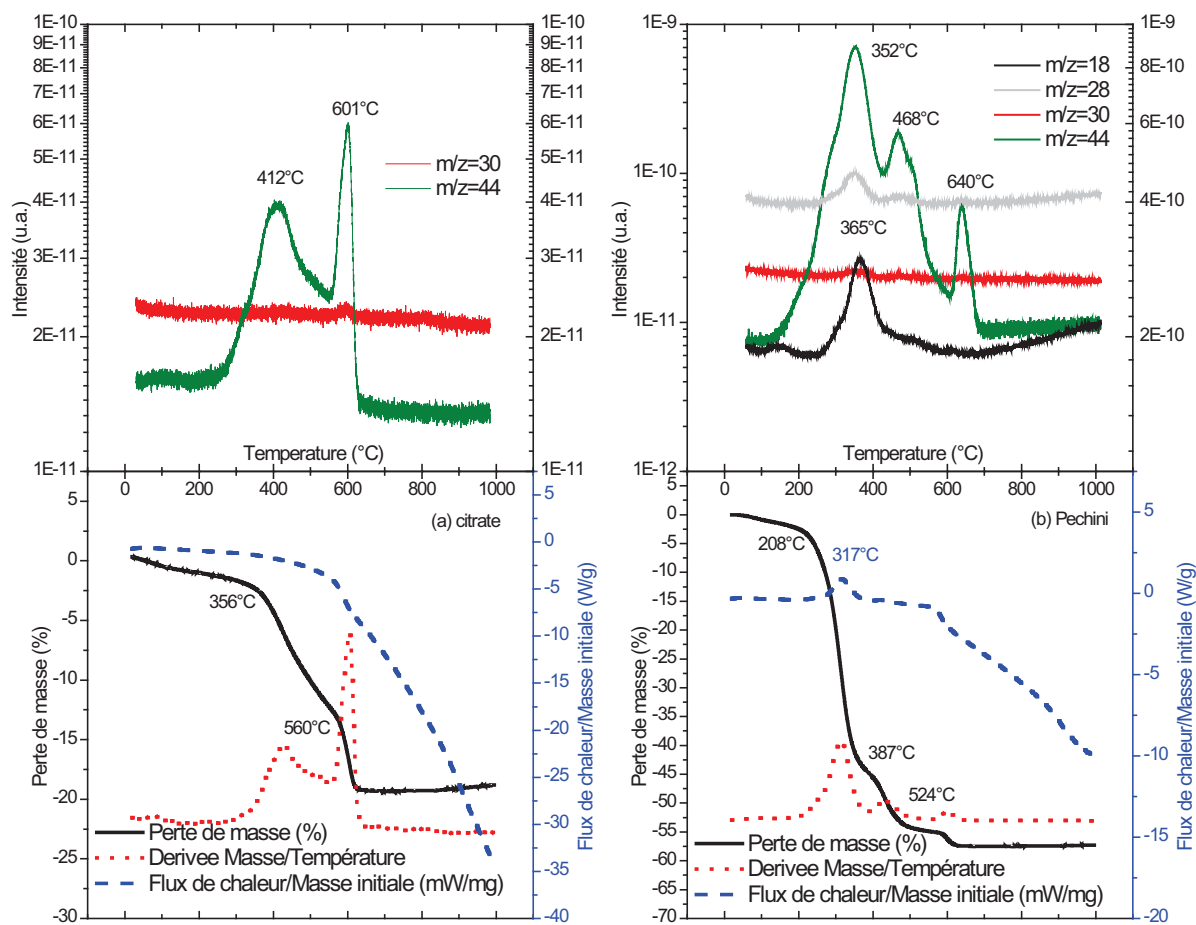


Figure 3: ATG du solide et suivi en spectrométrie de masse des effluents gazeux lors de la calcination sous air synthétique d'un précurseur LaFeO₃ préparé par la méthode (a) citrate et (b) Pechini

La perte de masse globale de 20% représente un rapport molaire carbonate perdu/perovskite voisin de 1. Ceci implique donc une décarbonatation préalable de 2 moles de CO_3^{2-} par mole de perovskite, le rapport fonction acide (-COOH) sur métal étant de 3 lors d'une synthèse citrate. Le dernier pic à 610°C pour les citrates et 640°C pour Pechini présentant un dégagement de CO_2 , est en accord avec la perte de carbonates.

Dans le cas de la méthode Pechini, le pic exothermique à 317°C est spécifique à la méthode et s'accompagne à la fois d'un dégagement de CO_2 ($m/z=44$) qui commence dès 200°C et d'eau ($m/z=18$) vers 365°C qui correspond probablement à une combustion résiduelle de complexant, probablement un composé éthylène glycol/acide citrique que la décomposition des nitrates à 200°C ne suffit pas éliminer. La première perte de masse est comparativement 2 fois plus importante pour ce précurseur ce qui peut s'expliquer par la quantité plus importante de carbone dans cette méthode (perte de 43% sur le premier pic). Une perte faible de NO_x ($m/z=30$) est visible à 365°C, les nitrates issus des précurseurs n'ayant donc pas été entièrement décomposés lors du séchage. Ceci est attribué à des liaisons plus fortes et/ou à un piégeage plus important des nitrates dans la structure polymérique. Le second pic à 412°C (citrates) et 468°C (Pechini) est attribué à la transformation $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ comme dans le cas des citrates.

L'ATG-MS permet donc de dégager différentes étapes intervenant au cours de la formation de la perovskite à partir du précurseur séché :

- i. Une étape de décomposition exothermique des nitrates si le précurseur n'a pas été suffisamment séché et/ou si les nitrates sont plus fortement liés.
- ii. Une étape de combustion des résidus issus des complexants, avec formation de carbonates de lanthane.
- iii. Une décomposition plus ou moins complexe de ces carbonates en même temps que s'initie la formation de la structure cristalline.

iii. Etude de la porosité du solide par adsorption-désorption de N₂

La nature de la porosité présente dans les solides calcinés suivant les méthodes de synthèse a été étudiée par adsorption d'azote à -196°C. Les isothermes d'adsorption-désorption sont représentés Figure 4. Ces isothermes sont de type IV et caractéristiques d'un solide mésoporeux. Les surfaces BET obtenues sont reportées dans le Tableau 2 et diffèrent peu des valeurs obtenues à partir d'une méthode 1-point (écart <1m²/g). La surface dépend de la méthode de synthèse et du pH et la surface la plus élevée est obtenue par coprécipitation. Les solides obtenus par des méthodes dites citrates ou Pechini présentent des surfaces voisines. Seule la méthode hydrothermale conduit à des surfaces anormalement faibles. Notons dans le cas de cette dernière méthode une croissance régulière de la surface spécifique obtenue après calcination en fonction du pH. La modification de pH étant effectuée par ajout d'ammoniaque, l'introduction d'ions NH₄⁺ peut intervenir de deux façons différentes au cours de la synthèse :

- a. par un effet de solvatation entraînant un changement dans la nature des interactions électrostatiques dans la solution entre l'acide citrique et le cation métallique, et donc une destruction du réseau métal/acide citrique qui permet la formation du gel en complexant l'acide citrique et/ou en solvatant le cation [6],
- b. des ions ammonium peuvent produire une réaction très exothermique au contact des ions nitrates au cours de la calcination entraînant un dégagement gazeux plus important [5].

Les tailles de particules estimées à partir de la surface spécifique sont très supérieures aux tailles de cristallites déduites des analyses DRX. Toutefois, nous observons les mêmes évolutions selon les méthodes de préparation mises en œuvre, une augmentation de la taille des particules s'accompagnant d'une augmentation de la taille des cristallites. La mesure de la surface microporeuse à partir de la méthode du t-plot montre une contribution sur la surface totale comprise entre 5 et 15%.

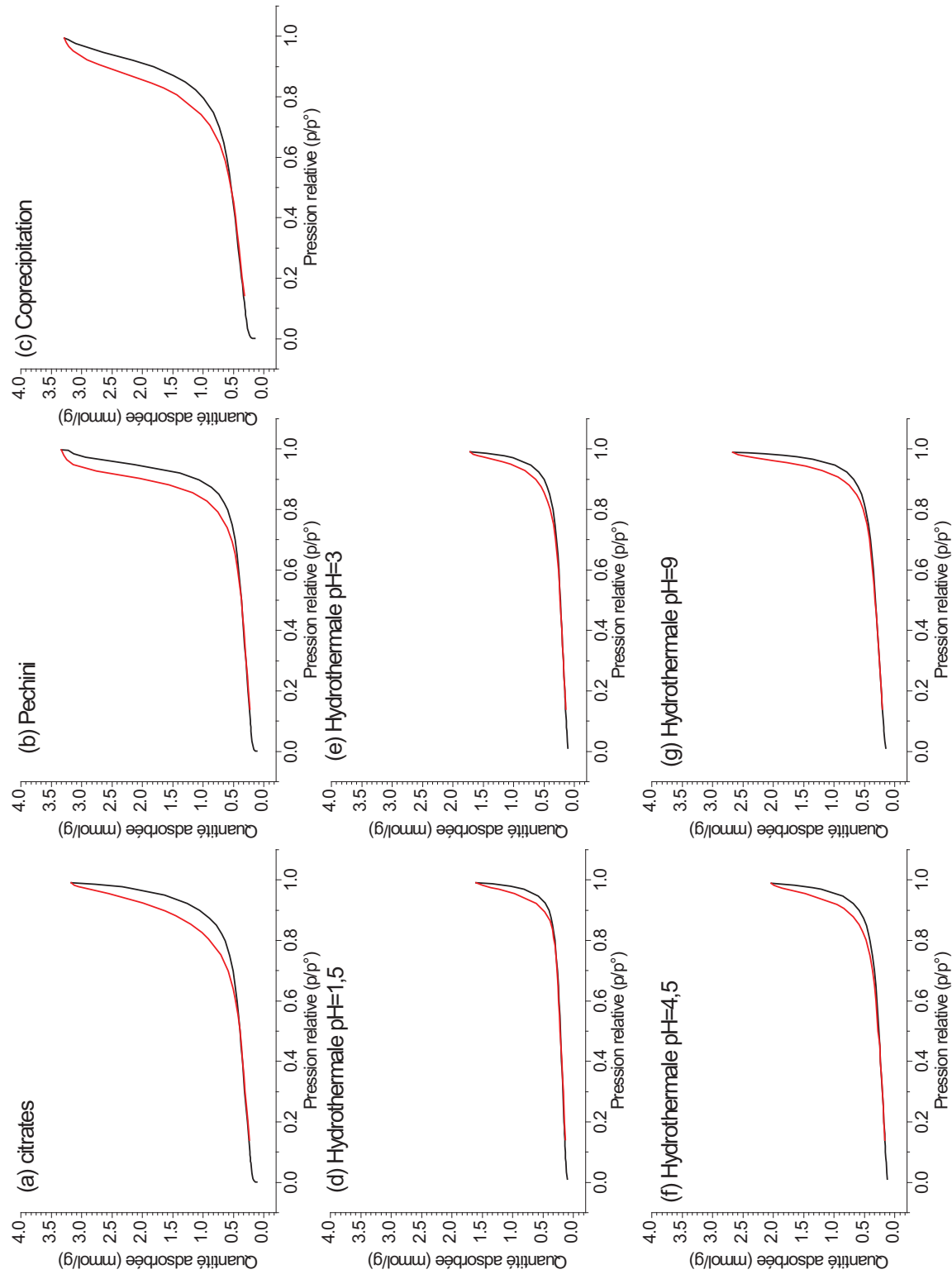


Figure 4 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour LaFeO_3 calciné à 600°C synthétisé par différentes méthodes

Tableau 2: Surface BET, taille de particule, surface microporeuse et taille moyenne de pore des solides LaFeO₃ synthétisés par différentes méthodes

Solides	Hydrothermale	Hydrothermale	Hydrothermale	Hydrothermale
	pH=1.5	pH=3	pH=4.5	pH=9
<i>Surface BET 10-points (m²/g)</i>	12.2	12.9	14.5	17.8
<i>Taille de particule BET (nm)[*]</i>	74	70	62	
<i>Taille moyenne de pore BET (4V/A, Å)</i>	92.8	108	116	125
<i>Taille moyenne de pore BJH (4V/A, Å)</i>	184	169	169	192
<i>Surface microporeuse (t-plot, m²/g)</i>	1.8	0.7	1.1	1.5
Solides	Citrate	Pechini	Coprécipitation	
<i>Surface BET 10-points (m²/g)</i>	22.1	20.6	29.5	
<i>Taille de particule BET (nm)[*]</i>	41	44	31	
<i>Taille moyenne de pore BET (4V/A, Å)</i>	138	196	146	
<i>Taille moyenne de pore BJH (4V/A, Å)</i>	161	169	116	
<i>Surface microporeuse (t-plot, m²/g)</i>	0.9	1.6	1.6	

* une masse volumique de $6.63\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [8] a été utilisée pour le calcul du diamètre des particules

La mesure de microporosité et de la taille de pores par la méthode BJH est présentée sur la Figure 5. Les isothermes d'adsorption correspondent globalement à des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H1 qui correspond à une distribution relativement étroite de pores. Les calculs sont effectués sur la branche de désorption avec une correction de type Faas et une épaisseur de couche calculée par la méthode de Halsey. Les valeurs de surface totale obtenues par cette méthode sont comparées à la valeur donnée par la méthode BET, de même que les volumes de pores obtenus et les rayons de pores. La distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores (cf. Figure 5) montre une répartition plus étroite entre 20 et 300Å sur les solides préparés par coprécipitation et méthode Pechini contrairement au solide préparé par la voie citrate.

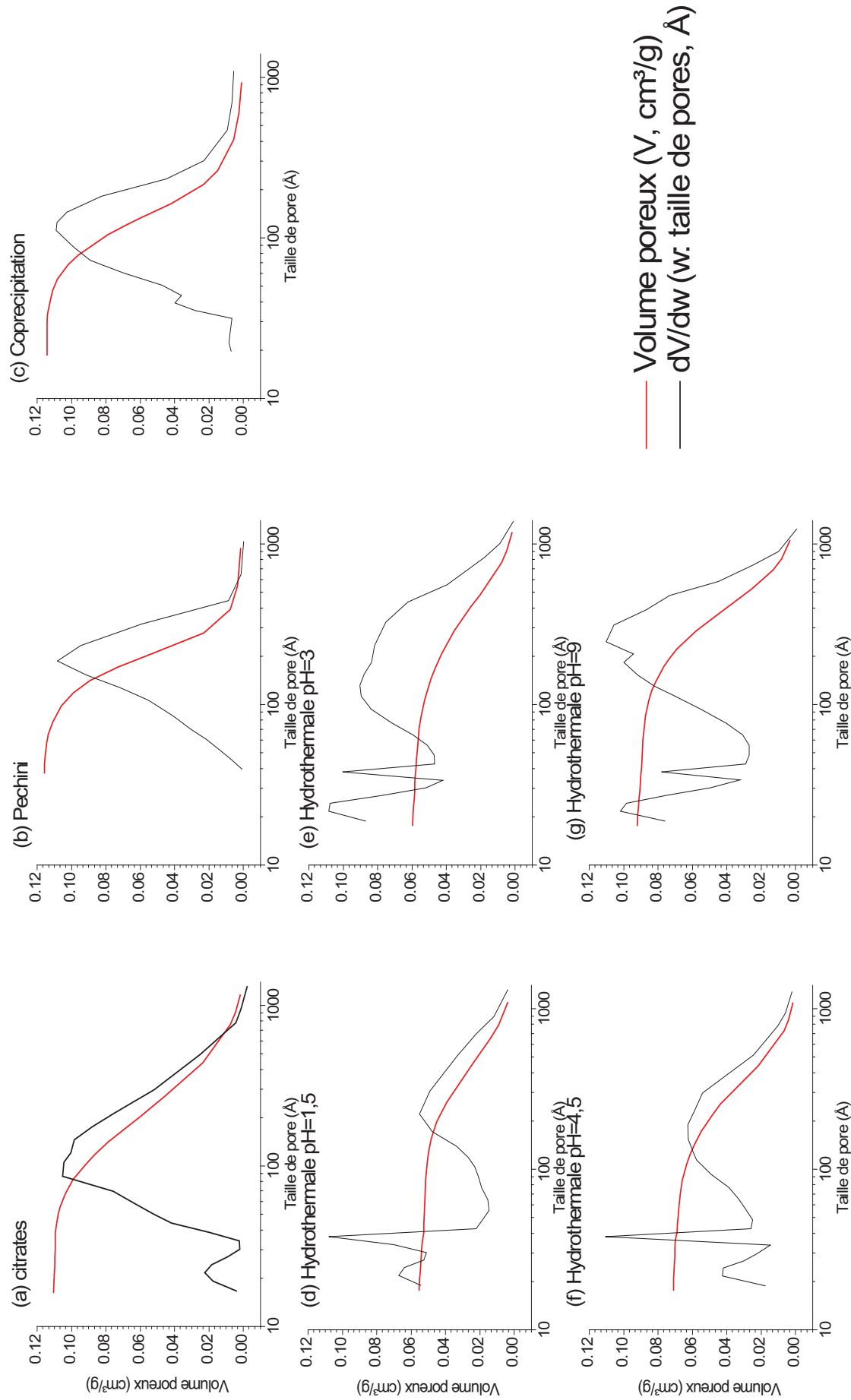


Figure 5: Volume poreux et distribution poreuse (dV/dw) de LaFeO_3 préparée par différentes méthodes de synthèse

Dans le cas des solides préparés par méthode hydrothermale, on observe des pores de faible taille (20-50Å) apparaissant distinctement mais représentant une faible quantité (<35%) du volume total.

iv. Etude de l'état de surface du solide par XPS

L'état de la surface après calcination à 600°C sous air a été examiné par XPS afin de déterminer les différents éléments pouvant être présents et leur état d'oxydation. Les photopics du niveau La 3d à $834.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ et du niveau Fe 2p à $710.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ sont identiques pour tous les échantillons analysés et sont attribués respectivement à La^{3+} et Fe^{3+} . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 6 ainsi que dans le Tableau 3. La Figure 6 compare les photopics C 1s et O 1s pour les différentes synthèses. Deux composantes principales sont observées à 289 et 285 eV caractéristiques du carbone sous forme de carbonate et du carbone C-C respectivement. Une composante vers 283 eV non attribuée est présente dans le cas de la synthèse par coprécipitation.

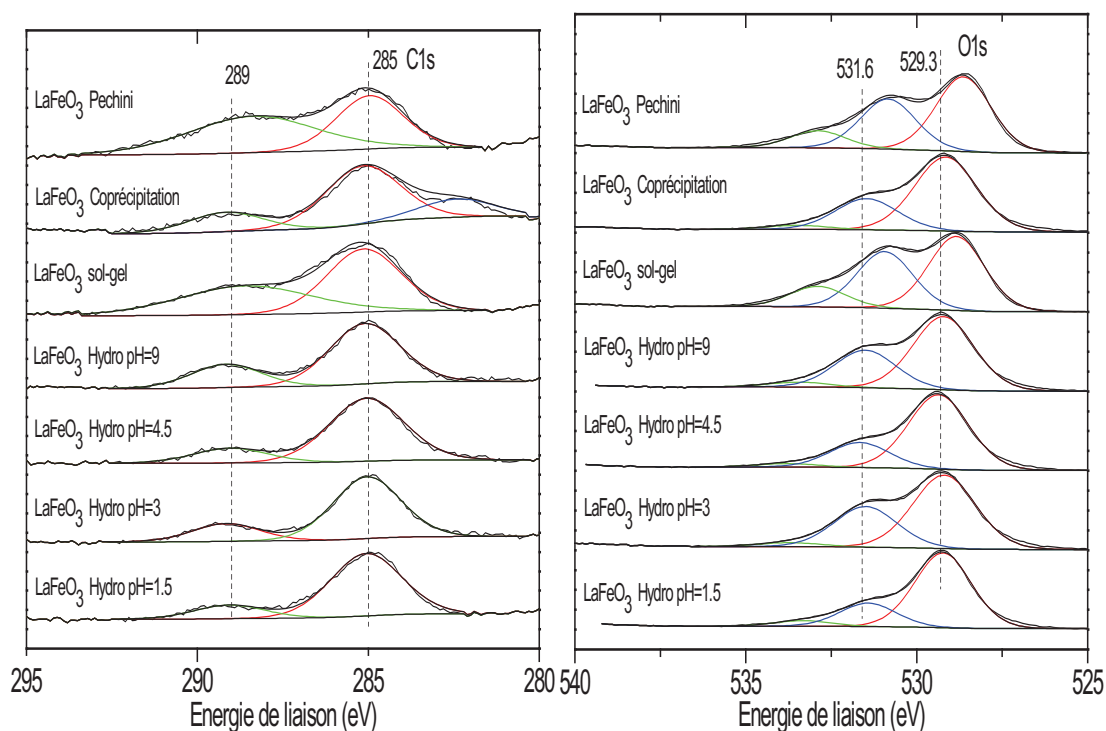


Figure 6 : Photopics C 1s et O 1s enregistrés sur les solides LaFeO_3 après calcination.

Deux contributions sont également observées pour le photopic de l'oxygène à 531,6 et 529,3 eV attribués respectivement aux groupements hydroxyles adsorbés ou à des composés de type CO_x (notée O(I)) et aux oxygènes de réseau (notée O st). Seuls les solides préparés par les méthodes sol-gel citrates et Pechini présentent une troisième composante significative (notée O(II) à 533eV) à plus haute énergie avec des valeurs décalées vers les

basses énergies pour toutes les composantes. La présence de cette composante pourrait être due à des résidus d'acide citrique qui ne sont pas complètement décomposés au cours de l'étape de calcination.

La proportion de carbone associé aux carbonates (cf. Tableau 3) est comparable pour la série de solides avec un rapport $CO_2/La=0.35\pm 0.05$, à l'exception des solides préparés à partir de la méthode hydrothermale à $pH=1.5$ et 4.5 qui présentent une quantité plus faible de carbonates et par la méthode sol-gel qui présentent au contraire une quantité anormalement élevée de carbonates. Ces différences pourraient être expliquées par des inhomogénéités lors de la calcination qui conduisent à une présence plus ou moins importante de carbonates résiduels ou à des variations dues aux conditions de stockages.

Tableau 3: Analyse semi-quantitative (ratios atomiques) de la surface par XPS pour $LaFeO_3$ suivant la méthode de préparation

Catalyseur $LaFeO_3$	Fe/La (at)	O total /La (at)	O st/La (at)	O (I)/La (at)	O (II)/La (at)	C total/La (at)	C-C/La (at)	CO_2/La (at)
<i>Hydro pH=1.5</i>	0.78	2.95	2.09	0.65	0.16	0.87	0.72	0.16
<i>Hydro pH=3</i>	0.87	3.94	2.40	1.33	0.13	1.62	1.24	0.36
<i>Hydro pH=4.5</i>	0.96	3.46	2.46	0.83	0.12	1.25	1.04	0.24
<i>Hydro pH=9</i>	0.79	3.56	2.22	1.14	0.15	1.28	0.91	0.35
<i>Sol-gel</i>	0.78	3.42	1.66	1.27	0.46	1.28	0.72	0.59
<i>Coprécipitation</i>	0.99	3.68	2.45	1.04	0.13	1.22	0.92	0.31
<i>Pechini</i>	0.94	3.53	1.84	1.24	0.42	0.65	0.29	0.38

L'analyse semi-quantitative de la composition de surface a été réalisée sur tous les solides (cf. Tableau 3). Le rapport Fe/La varie entre 0,78 et 0,99 pour les solides préparés par méthode sol-gel et coprécipitation respectivement. L'analyse montre ainsi qu'en surface les solides préparés par coprécipitation ou par la méthode Pechini présentent un rapport Fe/La proche de la stœchiométrie ce qui traduit certainement un solide d'une composition plus homogène entre la masse et la surface.

Généralement, l'écart entre la composition massique et superficielle est expliqué par un enrichissement en carbonates de lanthane en surface et donc une diminution de la quantité de fer [9]. Cette corrélation semble en partie vérifiée au regard des rapports atomiques Fe/La et C/La. Il semble donc que les solides présentant une meilleure homogénéité de la surface soient obtenus par coprécipitation et par la méthode Pechini. Ces solides présentent donc une composition de surface proche de la composition massique.

v. Récapitulatif/Conclusion

Les différentes analyses effectuées sur le support LaFeO_3 préparé par différentes voies de synthèse ont montré des différences marquées en fonction des méthodes de synthèse utilisées. Le Tableau 4 présente les principales caractéristiques obtenues en fonction de la méthode de synthèse alors que le Tableau 5 reprend l'influence du pH dans le cas de la méthode hydrothermale.

Tableau 4: Résumé des caractéristiques de LaFeO_3 préparé par différentes méthodes de synthèse

Caractéristique	Coprécipitation	Citrate	Pechini	Hydrothermale pH=3
Phase cristalline	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
d cristallite (nm)	19	18	19	35
SSA BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	29.5	22.1	20.6	12.9
Taille de pore BJH (Å)	116	161	169	169
Fe/La (at)	0.99	0.78	0.94	0.87
CO_2/La (at)	0.31	0.59	0.38	0.36
Autres	-	-	Nitrate résiduels avant calcination	-

Globalement, la méthode hydrothermale conduit aux solides les mieux cristallisés avec une surface spécifique faible. Les autres caractéristiques de ces solides sont intermédiaires. La préparation par coprécipitation se démarque également avec une surface spécifique plus élevée mais une cristallinité comparable ainsi qu'un rapport Fe/La de surface proche de la valeur théorique. Les autres perovskites présentent des caractéristiques similaires à l'exception du rapport Fe/La qui est également proche de l'unité pour la méthode Pechini, la meilleure homogénéité dans la distribution des cations limitant probablement le phénomène de ségrégation du lanthane. Il convient également de noter que la perovskite synthétisée par une méthode de coprécipitation comporte une quantité de carbonates de surface moins importante, même si les valeurs relativement proches pour les différentes perovskites au vu de la technique utilisée peuvent probablement être attribuées en partie à une carbonatation lors du stockage sous air.

Tableau 5: Résumé des caractéristiques de LaFeO_3 préparé à différents pH par la méthode hydrothermale

Caractéristique	pH=1.5	pH=3	pH=4.5	pH=9
Phase cristalline	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
d cristallite (nm)	35	35	34	32
SSA BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	12.2	12.9	14.5	17.8
Taille de pore BJH (Å)	184	169	169	192
Fe/La (at)	0.78	0.87	0.96	0.79
CO_2/La (at)	0.16	0.36	0.24	0.35

L'influence du pH dans la synthèse de la perovskite hydrothermale ne fait pas apparaître de tendance similaire pour les différents paramètres étudiés. Celui-ci ne modifie pas les paramètres de structure avec une phase cristalline et un diamètre de cristallite identiques. De même, l'évolution de la teneur en carbonates de surface n'apparaît pas directement liée à ce paramètre. Enfin, une augmentation claire de la surface spécifique en fonction du pH est visible et rejoint les résultats obtenus par coprécipitation en milieu basique. L'augmentation du pH et l'introduction de NH_4^+ favorisent le développement de la surface spécifique en modifiant la matrice du gel et/ou en favorisant une synthèse partielle par combustion due à une augmentation de la quantité de combustible (apport des ions ammonium).

2. Impact de la température et de la pression de O_2 sur la formation et les propriétés de la structure LaFeO_3

Les perovskites LaFeO_3 ont été préparées par calcination d'un précurseur Pechini de 600 à 800°C sous air. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 7 ainsi que les positions des raies de diffraction correspondant à LaFeO_3 reportés dans la fiche JCPDS n°37-1493. Aucune phase parasite n'a été détectée qu'il s'agisse de La_2O_3 ou de Fe_2O_3 .

Les mesures de surface spécifique obtenues sur ces solides ainsi que la taille moyenne de particule et la taille des cristallites, obtenue à l'aide de la formule de Scherrer, sont présentées dans le Tableau 1. L'augmentation de la température conduit à une augmentation du degré de cristallinité qui est plus apparente à partir de 700°C, les perovskites calcinées à 600 et 700°C présentant des tailles semblables. Une forte diminution de la surface spécifique est par contre obtenue en augmentant la température de calcination de 600°C à 700°C.

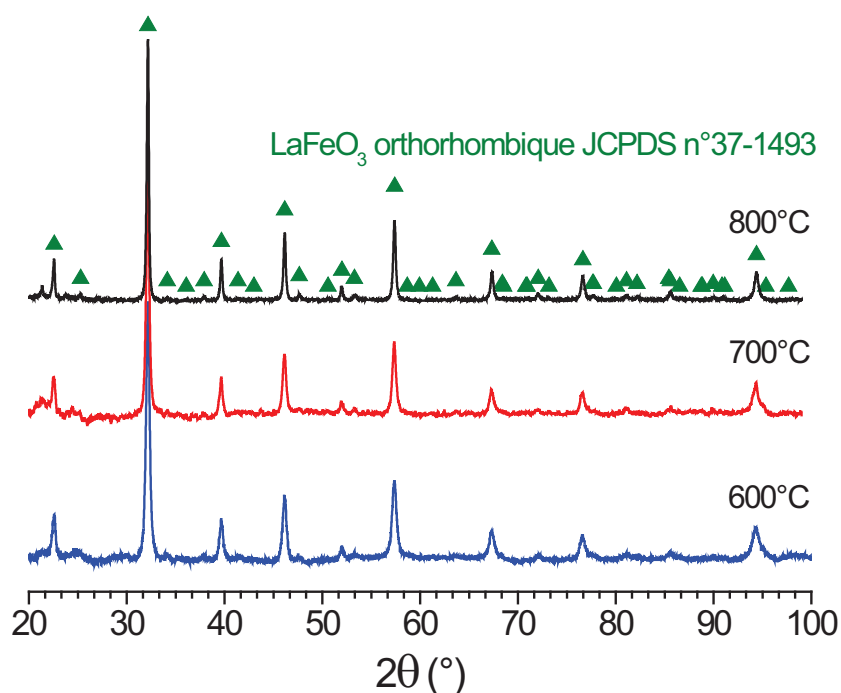


Figure 7: Analyse par DRX de LaFeO_3 calcinée à différentes températures sous air

De plus, il est intéressant de remarquer que les tailles de cristallite augmentent moins rapidement que la taille des particules estimée à partir de la surface BET avec un rapport $d_{\text{BET}}/d_{\text{cristallite}}$ qui passe de 2 à 5. Une calcination à haute température conduit à un phénomène d'agrégation des particules qui semble plus rapide que la croissance de la taille des cristallites.

Tableau 6: S_{BET} , taille des particules et taille des cristallites en fonction de la température de calcination

T de calcination (°C)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_{BET} (nm)	$d_{\text{cristallite}}$ Scherrer (nm)
600	24	38	18
700	14	64	21
800	6	153	30

L'étude menée par ATG-MS sur le précurseur issu de la méthode Pechini présentée précédemment dans la Figure 3 montre qu'à 600°C la fin de la décomposition des carbonates de lanthane est en cours. La taille de cristallite comparable après calcination à 600°C et 700°C découle probablement de l'élimination de carbonates de lanthane qui retardent la croissance cristalline.

Une étude de l'impact de la pression partielle d'oxygène lors de la calcination sur la structure et les propriétés de la perovskite a été menée dans le cadre de l'optimisation du processus de calcination. Une première comparaison des propriétés structurales et texturales d'un précurseur de perovskite LaFeO_3 citrate calciné à 600°C sous O_2 pur avec un précurseur

calciné sous air montre l'apparition d'une phase cristalline identifiable par DRX (Figure 8 avec la référence JCPDS 37-1493) dans les deux cas. Cette phase présente les principales raies de diffraction caractéristiques d'une perovskite LaFeO₃ orthorhombique. Les mesures de surface spécifique sur ces solides ainsi que la taille moyenne de particule et la taille des cristallites, obtenue à l'aide de la formule de Scherrer, sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7: S_{BET}, taille des particules et taille des cristallites en fonction de la température de calcination et de la composition du flux oxydant

Calcination (°C)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d _{BET} (nm)	d _{cristallite} (nm)
<i>600°C-Air</i>	27	33	18
<i>600°C-O₂</i>	7	131	41
<i>500°C-O₂</i>	18	52	14

Une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille des cristallites est observée comme dans le cas de la calcination sous air, mais la cristallisation a lieu à température plus basse, et devient complète entre 500 et 600°C. Le diamètre des cristallites est également supérieur à celui obtenu à 800°C sous air dans le cas du solide calciné à 600°C sous O₂. La taille de cristallite et la surface spécifique obtenues à 500°C sous O₂ sont comparables à celles obtenues sous air à 600°C. L'introduction d'oxygène pur diminue donc la température nécessaire pour obtenir la phase perovskite, probablement en facilitant la décomposition du carbonate de lanthane. Cependant, les largeurs de raies de diffraction indiquant un ordre à courte distance (cristallite de 10-20nm) laissent supposer une structure encore relativement amorphe à 500°C sous O₂.

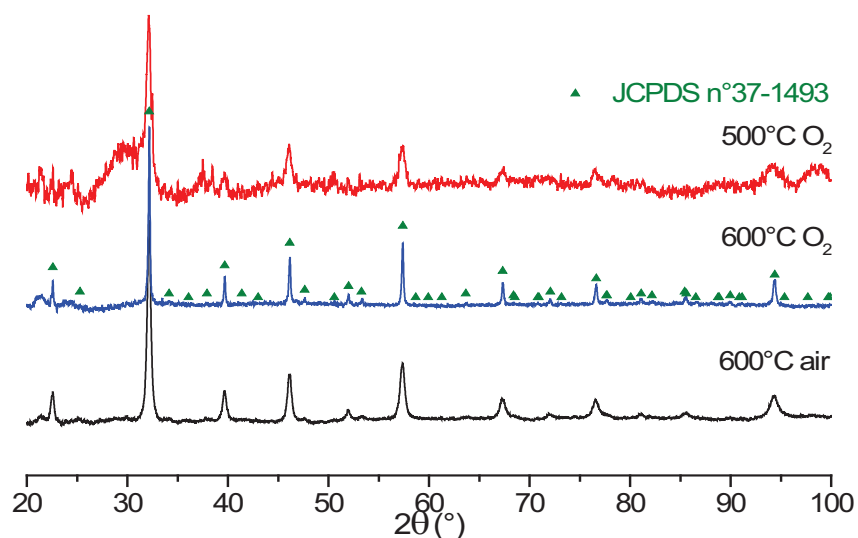
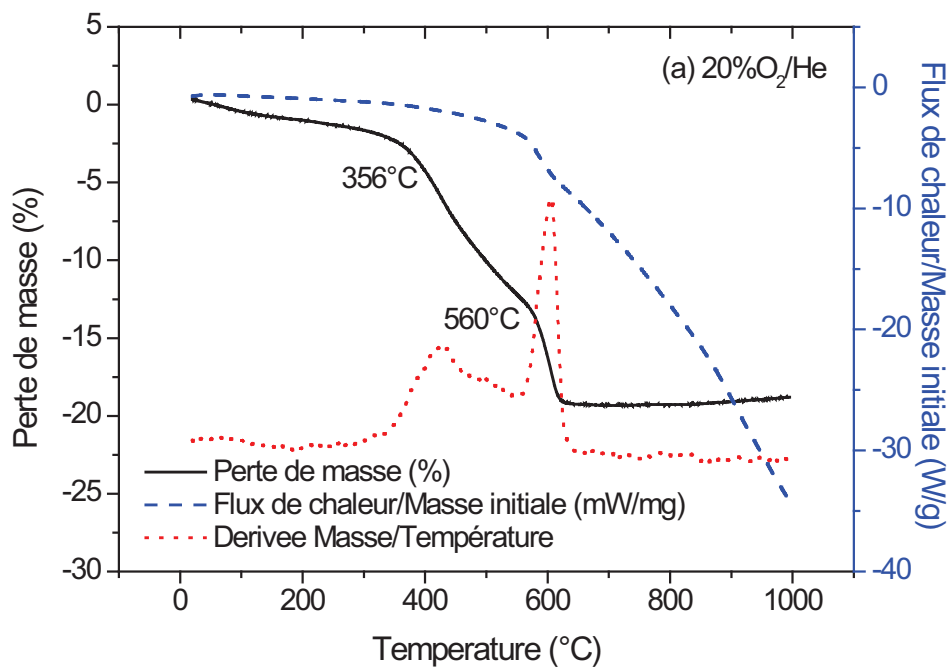


Figure 8: Diffractogrammes de LaFeO_3 après calcination sous air et O_2 à différentes températures

Afin d'affiner ces résultats, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sur le précurseur de LaFeO_3 obtenu par voie sol-gel citrate sous un flux d'air synthétique (20% O_2/He) et sous un flux enrichi en oxygène (50% O_2/He) lors d'une montée en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 9). Les profils de perte de masse obtenus pour LaFeO_3 ne présentent pas de différences significatives (Figure 9-a et b) et ont été commentés précédemment dans le cadre de la synthèse par la méthode citrate.



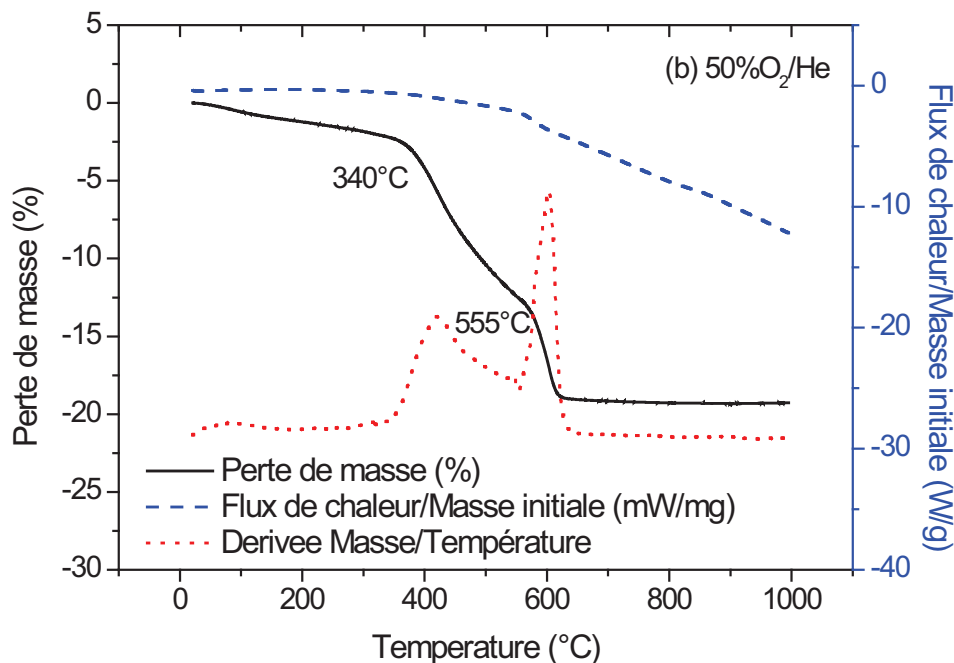


Figure 9: ATG-DSC du précurseur sol-gel citrate LaFeO₃ sous air synthétique (a) et sous 50% O₂/He(b)

Un précurseur de perovskite préparé par la méthode sol-gel citrate imprégné au palladium après séchage, 1%Pd/LaFeO₃, a également été étudié afin de déterminer l'influence du palladium sur le processus de formation de la structure perovskite. En présence de Pd, l'ATG du précurseur présente 2 nouvelles pertes de masse (Figure 10-a et b). La première variation, intervenant entre 80 et 168°C, correspond à une déshydratation de l'échantillon. La seconde perte de masse comprise entre 168 et 335°C correspond probablement à la disparition de nitrates résiduels. Cette dernière perte, qui correspond à une diminution de masse de 4%, est cinq fois plus importante que celle des nitrates devant normalement se trouver en solution, la quantité de nitrates introduite lors de l'imprégnation par le précurseur Pd(NO₃)₂ étant de 0.6% de la masse totale. Pourtant cette hypothèse est appuyée par l'exothermicité de la réaction et la perte supplémentaire est probablement liée à une perte de carbonates. La pression partielle d'O₂ n'entraîne donc pas de modification significative des pertes de masse observées qui demeurent proche de celles obtenues dans le cas du précurseur non imprégné.

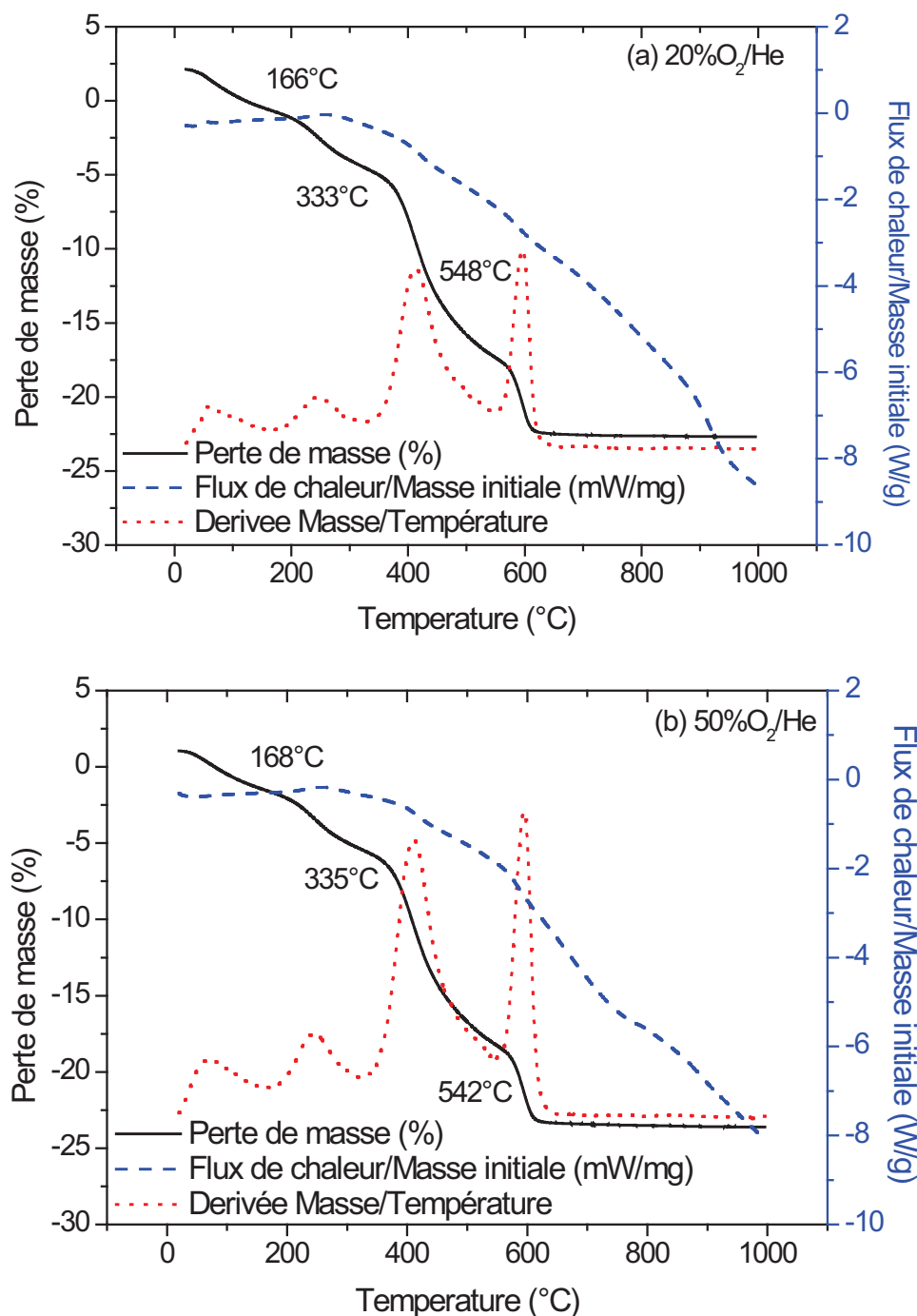


Figure 10: ATG-DSC du précurseur 1% Pd/LaFeO₃ après imprégnation humide sous air synthétique (a) et sous 50% O₂ 50% He (b)

La calcination sous atmosphère enrichie en O₂ permet d'obtenir la structure perovskite à plus basse température pour un flux ayant une teneur en O₂ supérieure à 50% du flux total. Dans le cas de la calcination du précurseur imprégné au Pd, une disparition de nitrates supplémentaire est observée, mais aucun effet de la pression partielle d'O₂ sur la formation de la structure n'est détectable jusqu'à des teneurs en O₂ représentant 50% du flux.

Notons cependant que la surface spécifique obtenue est plus faible dans le cas de la calcination sous oxygène pur.

3. Impact de la substitution sur la structure et la formation de la perovskite

L'effet de la substitution du La par Ca et Sr a été étudié sur les solides LaFeO₃ et LaMnO₃. L'influence du degré de substitution a plus particulièrement été étudié sur une perovskite de type La_{1-x}Sr_xFeO₃.

i. Substitution de LaFeO₃ par le Sr et le Ca

L'introduction de Sr²⁺ (1.44Å) et de Ca²⁺ (1.34Å) permet de modifier la structure cristallographique de la perovskite entraînant des variations de la longueur de liaison Fe-O ayant pour conséquence de modifier la mobilité des oxygènes de réseau. Le degré d'oxydation du Fe peut également être modifié consécutivement à l'ajout de Sr²⁺ et Ca²⁺ pour équilibrer la répartition des charges. Goldschmidt a défini le facteur de tolérance *t*, conditionnant la

structure des perovskites, tel que $t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_O}{r_B + r_O}$ avec *r_A*, *r_B* et *r_O* les rayons ioniques de

Shannon [10] respectifs de A, B et O. Ce facteur permet de prévoir les types de substitution acceptables (*t* compris entre 0.85 et 1.06 conduit normalement à la formation d'une phase perovskite). Le Tableau 8 reprend les propriétés texturales et structurales des solides obtenus alors que la Figure 11 présente les diffractogrammes de ces composés. Une densité de 5.12g.cm⁻³ a été retenue pour SrFeO₃ [11] et la densité de LaFeO₃ utilisée précédemment reprise dans le cas des solides substitués. Les solides substitués au Sr sont obtenus par la méthode Pechini et le solide substitué au Ca par la méthode citrate. Les solides substitués et LaFeO₃ ont été calcinés sous air à 600°C pendant 8h, alors que la phase SrFeO₃ est obtenue après 15h sous air à 700°C.

Tableau 8: Caractéristiques des solides La_{1-x}Sr_xFeO₃ avec x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 1

Solide	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d _{BET} (nm)	d _{cristallite Scherrer} (nm)	t
<i>LaFeO₃</i>	24	38	18	0.95
<i>La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃</i>	28	32	17	0.96
<i>La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃</i>			15	0.97
<i>La_{0.4}Sr_{0.6}FeO₃</i>			13	0.97
<i>SrFeO₃</i>	7	157	29	0.98

Tous les solides présentent un facteur de tolérance compatible avec la formation d'une phase perovskite qui est confirmée par DRX quelle que soit la substitution en Sr. La structure présente les raies caractéristiques de la structure perovskite orthorhombique (référence JCPDS 37-1493) pour LaFeO_3 et pour des taux de substitution inférieurs à 20% en Sr. Entre 20 et 60%, la structure rhomboédrique de type $R\bar{3}c$ est stabilisée. Notons que $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ présente une phase supplémentaire de SrCO_3 (JCPDS 05-0418) qui n'apparaît pas pour les autres substitutions en Sr. SrFeO_3 présente une structure de type cubique, les 2θ majoritaires pour la structure calcinée sous air à 700°C (32.840, 40.530, 47.125, 58.650, 68.855, 78.470, 83.115, 87.705, 96.885) sont en bon accord avec la fiche JCPDS 34-0638 et les résultats de Majid et coll. [5]. La stoechiométrie en oxygène de SrFeO_3 est probablement plus proche de 2.85 [5] en raison de la valence +II de Sr. Cependant aucun titrage n'ayant été effectuée la valeur de 3 sera par la suite prise en compte. Le déplacement des pics en fonction de la teneur en Sr n'est pas continu. Une discontinuité apparaît pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ qui peut s'expliquer par la transition de la structure orthorhombique à la structure rhomboédrique.

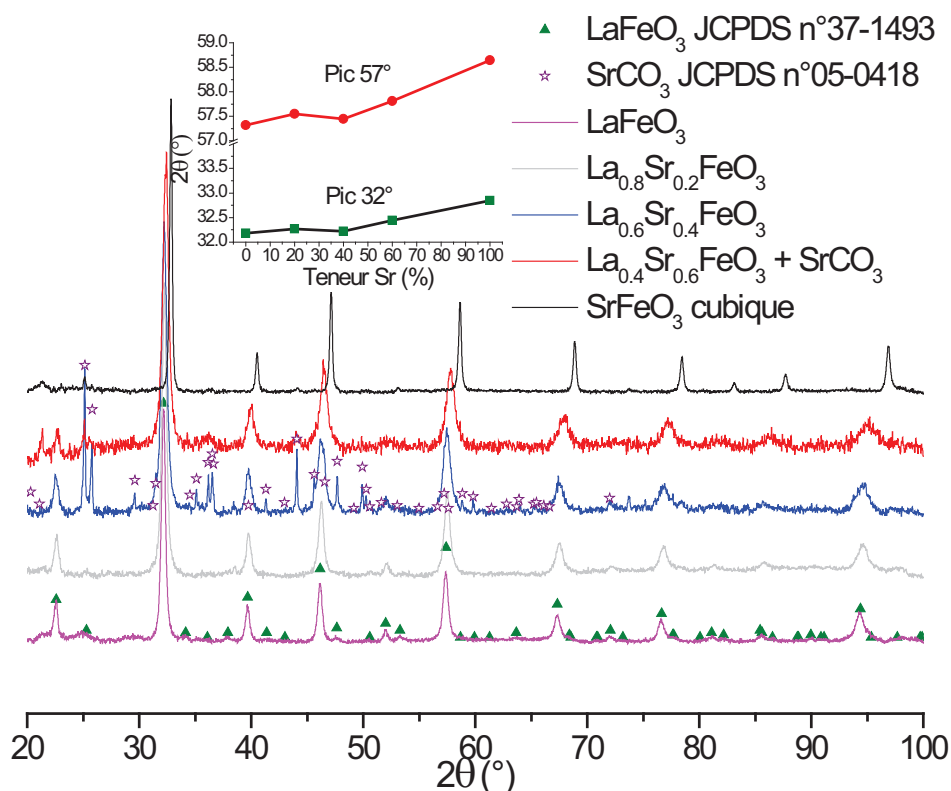


Figure 11: Diffractogrammes de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ avec $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 1$ et évolution de la position des pics à $2\theta=32^\circ$ et 57° en fonction de la teneur en Sr.

Les surfaces spécifiques des solides sont comparables ($20\text{-}30\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) à faible degré de substitution du lanthane, la surface spécifique de SrFeO_3 étant plus faible en raison de la calcination à plus haute température. Cette calcination est nécessaire pour éliminer les

carbonates de strontium qui sont plus stables que dans le cas du lanthane, ce qui est confirmé par l'analyse ATG du précurseur (Figure 12). Il convient cependant de noter que le diamètre des cristallites diminue de manière continue avec l'augmentation de la teneur en strontium. Cette évolution implique une accentuation du caractère amorphe du solide, l'insertion du strontium pouvant avoir un effet retardateur sur la formation de la structure cristalline.

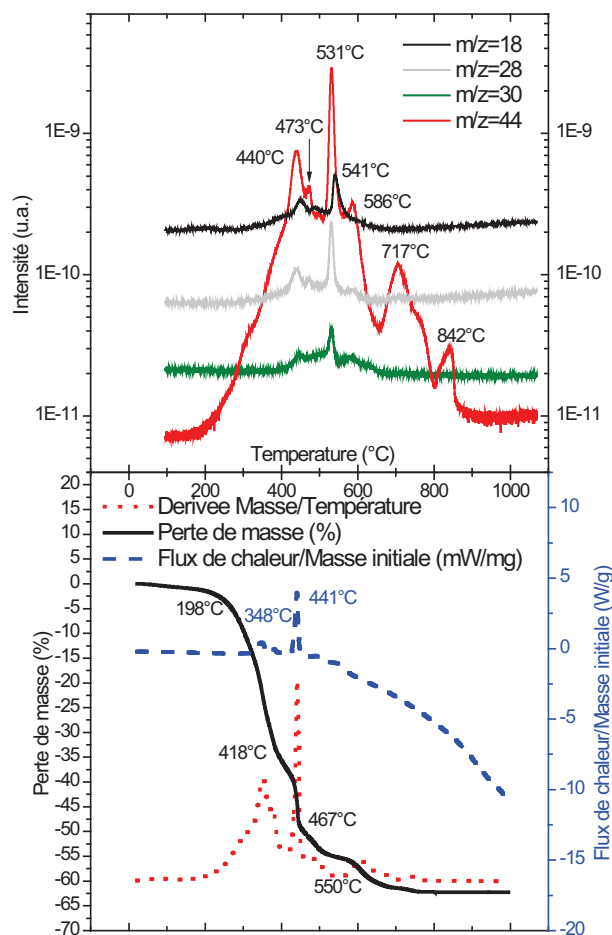


Figure 12: ATG du solide et suivi par spectrométrie de masse des effluents gazeux lors de la calcination sous air synthétique d'un précurseur SrFeO_3

La décomposition du précurseur de SrFeO_3 est plus complexe que celle de LaFeO_3 préparé par la même méthode. Deux pertes de masse successives ont lieu en dessous de 650°C et correspondent à une combustion des résidus de complexant et une élimination de nitrates, ce qui n'était pas observé précédemment (signal $m/e=30$), les nitrates apparaissant comme plus fortement liés dans ce précurseur. Ces pertes sont exothermiques et représentent une perte du même ordre de grandeur que celles observées dans le cadre de LaFeO_3 ($\sim 50\%$). La dernière perte de masse observée à plus haute température correspond à l'élimination de carbonates ou de carbone de surface et/ou probablement la disparition de la phase SrCO_3 .

Toutes ces réactions ont lieu à plus haute température par rapport à LaFeO_3 ce qui explique la nécessité de calciner à 700°C .

Des analyses thermogravimétriques menées sur des précurseurs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ à faible degré de substitution ($x=0.2$ et $x=0.4$, Figure 13) montrent des pertes de masse totale cohérentes avec LaFeO_3 et SrFeO_3 préparés par la méthode Pechini avec 61% et 73% respectivement.

Pour $x=0.2$, l'allure de la courbe de perte de masse est identique à celle obtenue pour LaFeO_3 avec une augmentation des températures correspondant aux différentes pertes de masse. L'analyse du flux de chaleur montre la présence d'un second pic exothermique pour $x=0.2$ à 491°C par rapport à LaFeO_3 et la quantité de chaleur dégagée lors du premier pic augmente également. Les pertes d'eau ($m/z=18$) et les produits de décomposition/combustion (NO $m/z=30$, CO_x $m/z=28$, 44) présentent cependant un décalage en température et une forme différente. Ce décalage est probablement issu d'une formation de carbonates de structure partant à plus haute température après la combustion.

Pour $x=0.4$, la perte de masse est comparable entre 165°C et 542°C à celle obtenue pour $x=0.2$, respectivement 66% et 53.4%, avec cependant une continuité qui rend plus difficile la détermination des transformations pouvant avoir lieu. L'analyse du flux de chaleur montre la présence des mêmes pics que pour $x=0.2$ avec, en plus, un pic basse température à 230°C et un pic endothermique à 568°C . Il convient cependant de noter au vu du suivi en spectrométrie de masse que les phénomènes ayant lieu sont extrêmement complexes. En effet, de nombreux pics interfèrent entre 165 et 542°C ce qui indique la présence de transformations continues difficiles à isoler et identifier formellement. Sur ce domaine, une combustion continue des complexants est présente avec des dégagements de NO_x et de CO_2 en décalage probablement liés à la formation de phases de type $\text{SrLa}_y(\text{NO}_n)_x(\text{CO}_m)_z$ complexes. Il est cependant intéressant de remarquer que, dans le cas de l'analyse calorimétrique, le rapport des pics à 320-360 et $440-480^\circ\text{C}$ varie en fonction de la quantité de Sr. De plus, le pic à 320-360 $^\circ\text{C}$ n'étant pas présent dans le cas de la méthode citrate, ce pic basse température est attribué à la combustion d'un nitrate piégé dans la résine en interaction probable avec la partie organique alors que le pic à $440-480^\circ\text{C}$ correspond plus probablement à une espèce de type carbonate et/ou nitrate de Sr-La similaire à celle observée dans le cas de SrFeO_3 . Il convient néanmoins de remarquer que le pic correspondant à cette perte est moins large dans le cas de SrFeO_3 ce qui indique un type de composé mieux défini. Au-delà de 600°C pour

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ seuls des composés de type SrCO_3 sont détectés par DRX. Cette phase est cohérente avec les pertes de carbonate à 644 et 800°C.

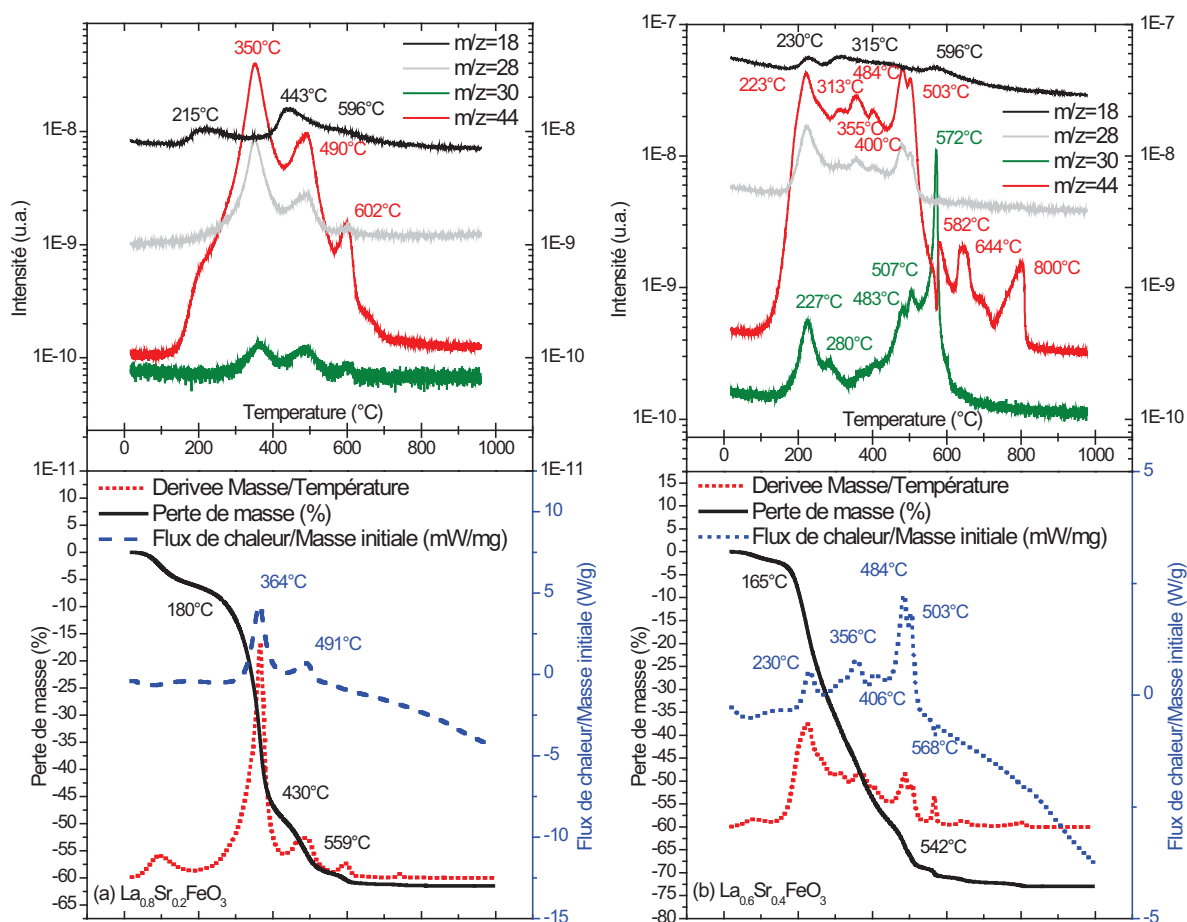


Figure 13 : ATG des solides et suivi par spectrométrie de masse des effluents gazeux lors de la calcination sous air synthétique d'un précurseur (a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ et (b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ préparés par la méthode Pechini

Dans le cas de l'insertion du calcium en site A, les caractéristiques des solides sont résumées dans le Tableau 9 et les diffractogrammes obtenus présentés sur la Figure 14. L'ajout de calcium conserve toujours la structure perovskite de type orthorhombique pour $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ avec des pics principaux (2θ : 22.655, 32.3, 39.84, 46.385, 52.05, 57.63, 67.69, 76.925, 85.905, 94.875) correspondants à la référence JCPDS 49-1885. Ceci rejoint les résultats obtenus par Ciambelli [27] et Isupova [12]. Ciambelli observe une contraction de la maille linéaire en fonction de la substitution en Ca qui est liée à l'apparition de Fe^{4+} , les rayons ioniques de Ca^{2+} et La^{3+} étant voisins à 1.34 et 1.36 Å respectivement. Cette diminution linéaire est également observée dans notre cas. Comme dans le cas de l'insertion de Sr, le déplacement des raies de diffraction n'apparaît pas linéaire en fonction du degré de substitution. Il est cependant plus difficile de se prononcer dans ce cas avec seulement trois compositions.

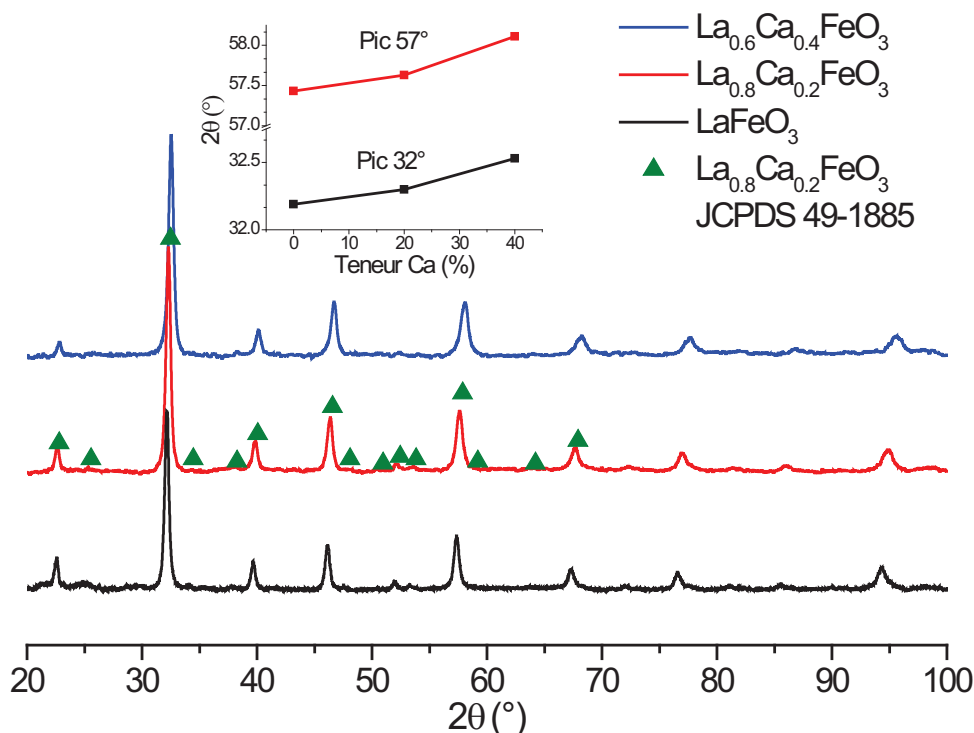


Figure 14: Diffractogrammes de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ avec $x=0, 0.2, 0.4$ et évolution de la position des pics à $2\theta=32^\circ$ et 57° en fonction de la teneur en Ca.

Cette discontinuité pourrait être attribuée à une modification de la structure comme dans le cas de Sr (non prise en compte dans notre cas) ou à des composés amorphes ségrégués. La surface spécifique diminue avec l'insertion de Ca en accord avec les résultats obtenus par Barbero et coll. [31] sur des perovskites de type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ alors que l'effet inverse est observé par Merino et coll. [13] sur $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$. La taille des cristallites est indépendante de la quantité de Ca introduite et reste identique à celle obtenue sur LaFeO_3 .

Tableau 9: Caractéristiques des solides $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ avec $x=0, 0.2, 0.4$

Solide	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	d_{BET} (nm)	$d_{\text{cristallite}}$ (nm)	V_{maille} (\AA^3)	t
LaFeO_3	24	38	18	243	0.95
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$	17	54			0.95
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$	19	48	17	239	0.95
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$	19	48	18	234	0.95

Une analyse thermogravimétrique et thermique a également été effectuée sur $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ afin de déterminer si le processus de formation est semblable à celui observé dans le cas de LaFeO_3 (cf. Figure 15). Cette analyse montre 4 pertes de masse successives avec une perte totale de 37% bien supérieure à celle obtenue dans le cas de LaFeO_3 préparé

par la méthode citrate (19%). La première perte en dessous de 240°C est due à une élimination de l'eau physisorbée à la surface de l'échantillon. De même, la dernière perte à 590°C est semblable à celle observée précédemment avec les méthodes citrates et Pechini et correspond à la dernière élimination de carbone stabilisé sous la forme de carbonate et au début de formation de la structure perovskite. Les pertes intermédiaires représentent 11% et 17.5% à 240°C et 383°C et sont associées avec la combustion de la matrice sol-gel en raison du dégagement d'eau observé ($m/z=18$).

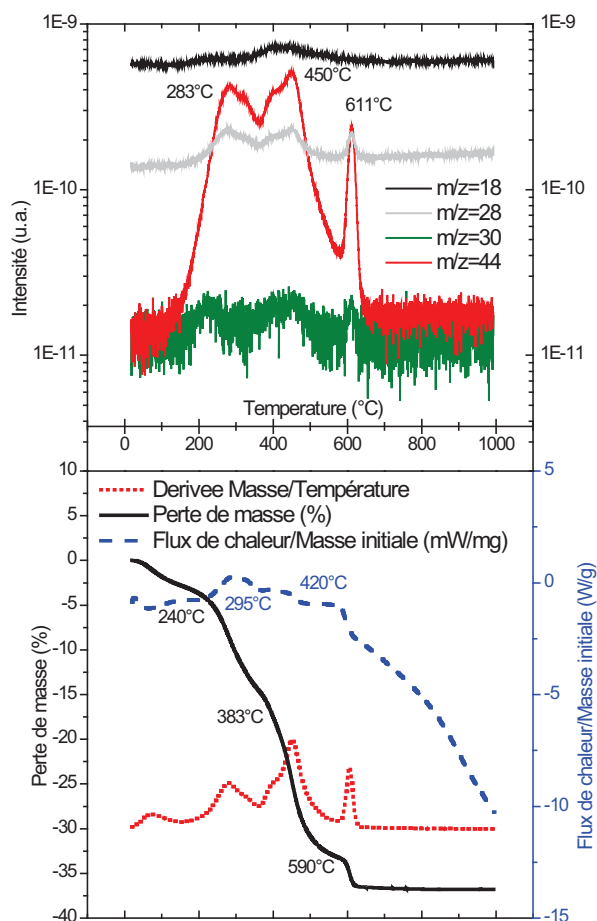


Figure 15 : ATG du solide et suivi par spectrométrie de masse des effluents gazeux lors de la calcination sous air synthétique d'un précurseur $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ préparé par la méthode citrate

Aucun dégagement de composés azotés (NO_x) n'est observé au vu de la faible variation du signal à $m/z=30$ comparée aux signaux à 44 et 28. La nature exothermique des processus chimiques par analogie avec ceux observés dans le cas de LaFeO_3 Pechini et de SrFeO_3 est attribuée à une combustion de la matrice sol-gel comprenant des carbonates et des chaînes hydrogénées dont les nitrates ont déjà été décomposés. La présence de Ca semble donc favoriser la conservation de la matrice du précurseur comme dans le cas d'une synthèse de Pechini contrairement à LaFeO_3 préparé par la méthode citrate. Cet effet peut également résulter de différences au cours de la décomposition préalable des nitrates qui serait moins

complète dans le cas de $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$. Ce thermogramme permet également de confirmer que la température de formation de la structure perovskite à 600°C reste inchangée.

ii. Substitution de LaMnO_3 par le Sr

L'introduction de Sr dans les perovskites de type LaMnO_3 a permis d'obtenir des résultats particulièrement intéressants au niveau de l'élimination des NO_x [3] avec une substitution de 30% en Sr qui sera ici la seule étudiée avec la perovskite non substituée. Le Tableau 10 présente les caractéristiques de ces solides. La densité de $5.735\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ est retenue pour LaMnO_3 [14] dans le cadre du calcul des tailles de particules et les solides sont calcinés à 700°C sous air pendant 8h pour former la structure de type rhomboédrique présentant des raies de diffraction aux valeurs $2\theta = 22.855, 32.315, 40.115, 46.78, 52.675, 58.095, 68.595, 77.86$ et 95.655 correspondant à la référence JCPDS 50-0299 (cf. Figure 16). La structure perovskite de type rhomboédrique ($R\bar{3}c$) est conservée pour $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (JCPDS 50-0308). Toutefois, une phase supplémentaire de SrCO_3 apparaît, la température de calcination étant trop faible (700°C) pour éliminer complètement les carbonates résiduels.

Tableau 10 : Caractéristiques des solides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ avec $x=0, 0.3$

Solide	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$d_{\text{BET}} (\text{nm})$	$d_{\text{cristallite}} (\text{nm})$	t
LaMnO_3	32	33	15	0.99
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	33	32	13	0.99

Ces deux solides présentent des surfaces spécifiques semblables et un diamètre moyen des cristallites compris entre 13 et 15nm.

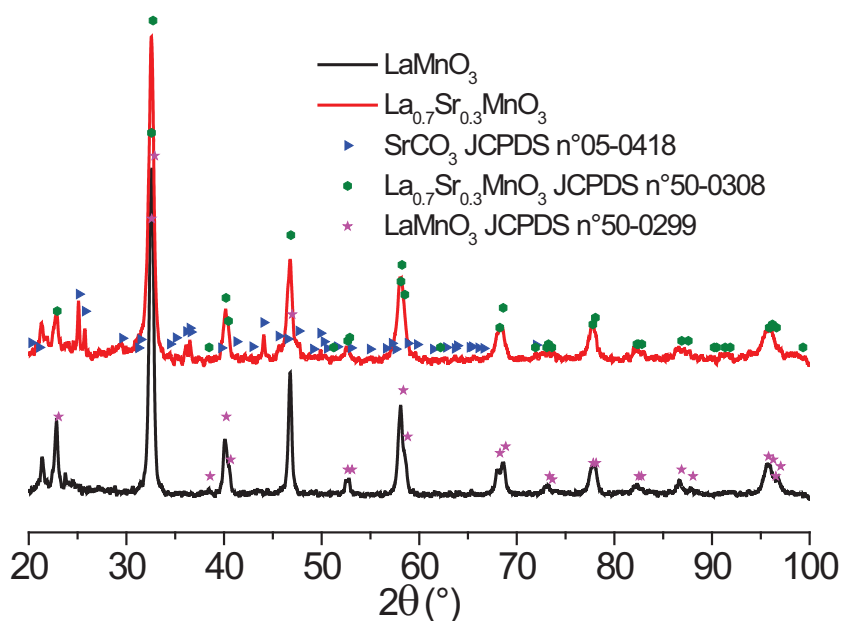


Figure 16 : Diffractogrammes de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ avec $x=0, 0.3$

Notons cependant que la surface spécifique est élevée comparativement aux résultats obtenus sur les perovskites à base de fer avec un diamètre de cristallite plus faible correspondant à une cristallisation moins avancée.

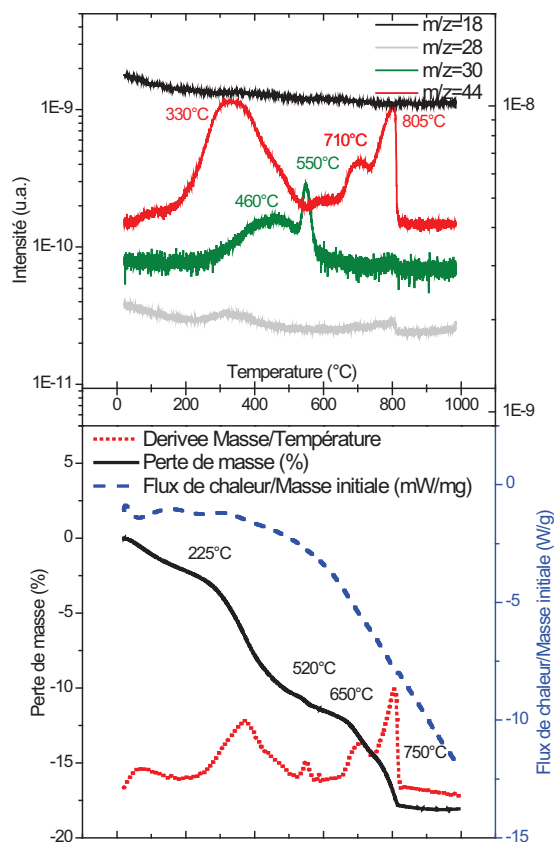


Figure 17 : ATG du solide lors de la calcination sous air synthétique d'un précurseur $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ préparé par la méthode Pechini

Une étude thermique et thermogravimétrique a été effectuée sur le précurseur de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Le thermogramme représenté sur la Figure 17 présente 5 domaines de perte de masse. L'analyse calorimétrique ne présente pas de signaux distinctifs à l'exception du signal endothermique observé à 225°C résultant de l'élimination de l'eau. La seconde perte de masse entre 225 et 520°C (8.2%) s'accompagne d'une formation simultanée de CO_2 et d'eau. Un signal supplémentaire est détecté à $m/z=30$ avec un décalage de température de 130°C par rapport à la perte de CO_2 . Le signal à $m/z=30$ a précédemment été attribué à la présence de NO ou NO_2 . Au-delà de 550°C, on distingue deux autres pertes de masse s'accompagnant d'un dégagement de CO_2 . Les pertes sont de 1.5% entre 520 et 650°C, 2.6% entre 650 et 750°C et de 3.5% au-delà. Ces pertes de masse sont attribuées à des décarboxylations du carbonate de strontium en accord avec les résultats DRX. Toutefois, l'analyse semi-quantitative révèle un rapport C/Sr nettement supérieur à celui correspondant à la formation de carbonate de strontium seul laissant présager une formation significative de carbonate de lanthane. L'élimination du carbonate de lanthane aurait alors lieu jusqu'à 520°C (rapport $\text{CO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ correspondant de 0.38 ce qui est cohérent avec la transformation $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$). Les carbonates de strontium seraient ensuite éliminés favorisant la migration du strontium dans la structure perovskite. Gaudon et coll. [15] dans le cadre d'une synthèse de LaMnO_3 et $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ par la méthode Pechini observent des pertes plus importantes proches de celles obtenues dans le cas de LaFeO_3 préparé par la méthode Pechini. De plus, l'introduction de strontium dans leur cas conduit à une diminution de la température de formation de la structure (600°C) par rapport à LaMnO_3 et les pertes observées sont globalement situées en dessous de 400°C ce qui est confirmé par le suivi en spectrométrie de masse. Cependant, les ATG ayant été menées sur le précurseur, la perte de masse plus faible observée dans notre cas résulte vraisemblablement de la pré-calcination menée pour éliminer les nitrates. La formation de la structure à plus basse température est plus difficilement explicable et pourrait résulter d'une meilleure homogénéité du précurseur.

B. Imprégnation du Pd

L'influence de la charge en Pd et de la nature du précurseur d'imprégnation sur la nature des particules imprégnées ont été étudiés sur une perovskite LaFeO₃ préparée par la méthode citrate calcinée à 600°C sous air pendant 8h.

1. Nature du précurseur d'imprégnation

Le solide LaFeO₃ préparé par la méthode citrate est choisi comme support de référence. L'imprégnation est effectuée en excès de solvant et trois précurseurs différents sont étudiés. Le nitrate de palladium et le palladium tetraamine nitrate, notés respectivement Pd(N) et Pd(Am), pour l'imprégnation en phase aqueuse et le palladium acétylacétonate, noté Pd(Ac), pour l'imprégnation dans le toluène. Après imprégnation, le précurseur séché à 80-100°C est noté D. Le précurseur ensuite calciné à 400°C sous air sera noté C400. Une quantité de 0.5% en masse de Pd est imprégnée sur tous les solides. La nomenclature appliquée sera la suivante : Pd(X)/D et Pd(X)/C400, avec X= N, Am, Ac.

Les résultats obtenus par analyse XPS sur les solides imprégnés avant (Pd(X)/D) et après calcination (Pd(X)/C400) sont présentés dans le Tableau 11 et les photopies du palladium après calcination (Pd(X)/C400) sur la Figure 18. Les énergies de liaison ont été calibrées comme précédemment à l'aide du photopic C 1s à 285eV. Pour tous les échantillons, les valeurs des énergies de liaison du lanthane (La 3d) et du fer (Fe 2p) varient peu. L'enrichissement en lanthane déjà observé précédemment est toujours présent après imprégnation de la perovskite par Pd.

Tableau 11 : Paramètres XPS des solides imprégnés au Pd avant et après calcination

	Energie de liaison (eV)						
	Photopies			Décomposition			
	La 3d _{5/2}	Fe 2p	Pd 3d _{5/2}	Pd 3d _{5/2} Espèce (A)	Pd 3d _{5/2} Espèce (B)	Pd 3d _{3/2} Espèce (A)	Pd 3d _{3/2} Espèce (B)
<i>Pd(N)/D</i>	833.8	710.6	337.1	-	-	-	-
<i>Pd(Ac)/D</i>	834.1	710.4	338.1	-	-	-	-
<i>Pd(Am)/D</i>	834.6	710.7	338.1	-	-	-	-
<i>Pd(N)/C400</i>	834.0	710.3	337.0	-	-	-	-
<i>Pd(Ac)/C400</i>	833.8	710.2	-	339.3	337.4	344.5	342.6
<i>Pd(Am)/C400</i>	834.0	710.4	-	339.3	337.4	344.5	342.6

	Ratios atomiques de surface				FWHM* (eV)		
	Total		Décomposition		Photopic	Décomposition	
	<i>Fe/La</i>	<i>Pd_{total}/La</i>	<i>Pd(A)/La</i>	<i>Pd(B)/La</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i> <i>Espèce (A)</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i> <i>Espèce (B)</i>
<i>Pd(N)/D</i>	1.078	0.036	-	-	1.9	-	-
<i>Pd(Ac)/D</i>	0.715	0.108	-	-	2.2	-	-
<i>Pd(Am)/D</i>	0.744	0.041	-	-	2.2	-	-
<i>Pd(N)/C400</i>	0.736	0.046	-	-	1.9	-	-
<i>Pd(Ac)/C400</i>	0.757	0.075	0.035	0.040	3.2	2.2	1.7
<i>Pd(Am)/C400</i>	0.645	0.042	0.020	0.022	3.4	2.1	1.8

* Largeur à mi-hauteur

Le photopic Pd 3d du palladium des précurseurs Pd(X)/D présente des variations significatives qui soulignent la stabilisation de différents états d'oxydation et/ou environnements chimiques pour le palladium à l'état oxydé en fonction de la procédure d'imprégnation utilisée. La comparaison des différentes largeurs à mi-hauteur ne montre pas d'élargissement significatif résultant d'une coexistence de plusieurs espèces de palladium oxydé présentant différents degrés d'oxydation et/ou dans des environnements chimiques différents. Des valeurs de 338.1eV sur Pd(Ac)/D et Pd(Am)/D sont observées pour le photopic Pd 3d_{5/2} alors qu'une valeur plus faible de 337.1eV est obtenue sur Pd(N)/D. Ces valeurs sont comprises entre celles rapportées de 336.1-336.9eV pour Pd²⁺ stabilisé sous forme PdO [16] et de 338.5eV pour Pd⁴⁺ stabilisé sous forme de Pd(OH)₄ [17]. Cependant, dans le cas de Pd(Ac)/D et Pd(Am)/D ces valeurs, proches des celles obtenues pour Pd(NH₃)₄Cl₂ à 338.2eV [16] et pour Pd(acac)₂ à 338.4eV [16], permettent d'envisager la présence du précurseur non décomposé à la surface du solide. Dans ce cas, le rapport atomique Pd/La plus élevé obtenu sur Pd(Ac)/D pourrait être expliqué par une meilleure dispersion du palladium due à des interactions favorables entre le précurseur et la surface dans le toluène. Dans le cas de Pd(N)/D, le précurseur nitrate (Pd(NO₃)₂ 338.2eV [18]) plus réactif serait décomposé lors du séchage.

Après calcination, les caractéristiques spectrales du photopic du palladium présentent des modifications significatives par rapport aux précurseurs séchés. Des différences importantes sont également visibles en fonction de la nature du précurseur. Pd(N)/C400

présente ainsi des caractéristiques semblables à celles obtenues sur le précurseur séché Pd(N)/D avec une énergie de liaison comparable, attribuée à Pd^{2+} probablement stabilisé sous la forme PdO. Notons cependant que ces valeurs sont inhabituellement élevées par rapport aux données de référence. Le déplacement des énergies de liaison vers les plus hautes énergies dépend de la force de l'interaction entre le Pd et LaFeO_3 [9, 19] avec un déplacement de 0.7eV par rapport à Pd/ Al_2O_3 (336.4eV sur 0.5wt%Pd/ Al_2O_3 imprégné dans les mêmes conditions avec un précurseur nitrate de palladium). En revanche, des modifications remarquables sont observées après calcination des précurseurs Pd(Ac)/D et Pd(Am)/D.

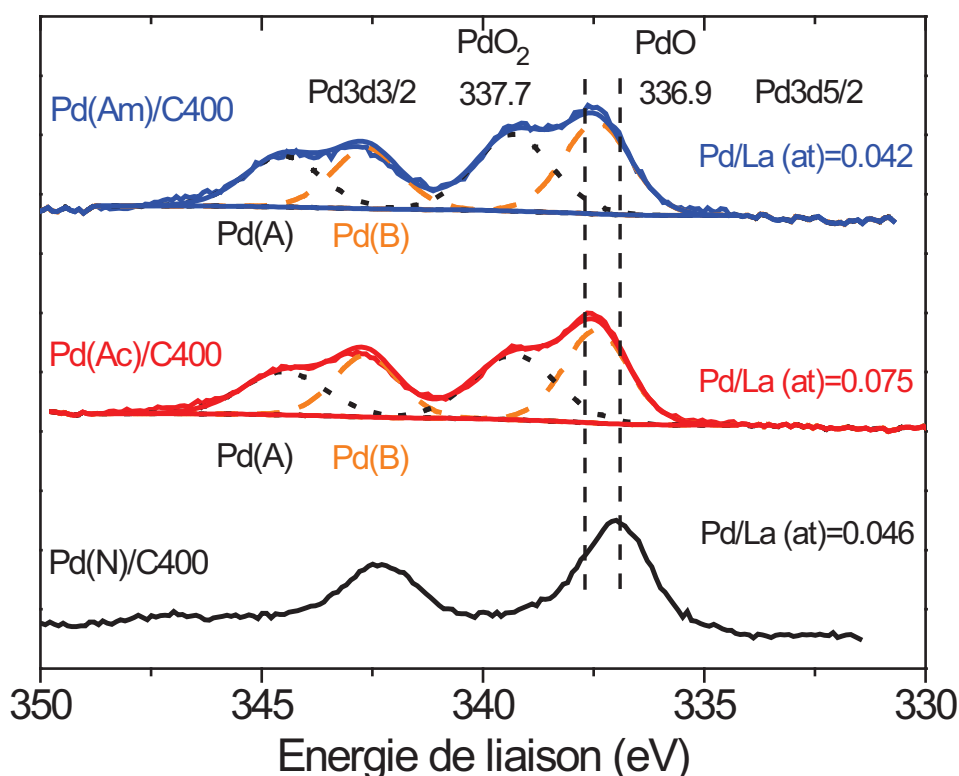


Figure 18 : Photocopies du Pd 3d sur 0.5wt% Pd/ LaFeO_3 imprégné après calcination à 400°C sous air

Celles-ci sont principalement associées à l'élargissement du photopic Pd 3d_{5/2} dû à l'apparition d'une contribution supplémentaire à 339.3eV séparée de la première de 2eV. Bien que les énergies de liaison couramment rapportées pour Pd^{2+} et Pd^{4+} correspondent à un écart en énergie inférieur à 2eV, nous pourrions attribuer la contribution à 309.3eV à la présence de palladium dans un environnement chimique différent de PdO₂. Cet écart anormalement élevé pourrait s'expliquer par la présence d'espèces palladium fortement dispersées correspondant à un palladium provenant d'un précurseur physisorbé [20]. En effet, les résultats obtenus sur alumine dans le cas de Pd(acac)₂ montrent une désactivation plus importante de ce type de catalyseur dans la réaction de combustion du méthane qui est attribuée à un frittage de Pd en faible interaction avec la surface. Dans le cas présent, les précurseurs acétylacétonate et amine

seraient décomposés lors de la calcination conduisant à 2 types de palladium différents : un palladium issu du précurseur en faible interaction avec le support et un palladium en plus forte interaction.

Des chimisorptions de CO menées après une réduction douce sous hydrogène pur à 100°C permettent de confirmer les résultats obtenus par XPS. Ainsi que présenté sur la Figure 19-b, l'intensité des bandes des carbonyles adsorbés augmente de manière significative sur Pd(Ac)/C400 et Pd(Am)/C400. L'estimation du rapport molaire CO/Pd calculée à partir de pulses de CO (cf. Figure 19-a) montre clairement une augmentation de la dispersion sur ce catalyseur. La bande à 2060 cm^{-1} est habituellement attribuée à des espèces carbonyles linéaires sur des sites de palladium métallique alors que le signal large à plus bas nombre d'ondes avec deux maxima apparents à 1953 et 1875-1830 cm^{-1} indique la présence de CO ponté et multicoordiné sur Pd^0 [21]. Le rapport d'intensité relative correspondant aux espèces linéaires et multicoordinées reflète également l'état de dispersion du palladium et met en évidence une ségrégation probable de petites particules de Pd à la surface de Pd(Ac)/C400 et Pd(Am)/C400 plus importante que sur Pd(N)/C400.

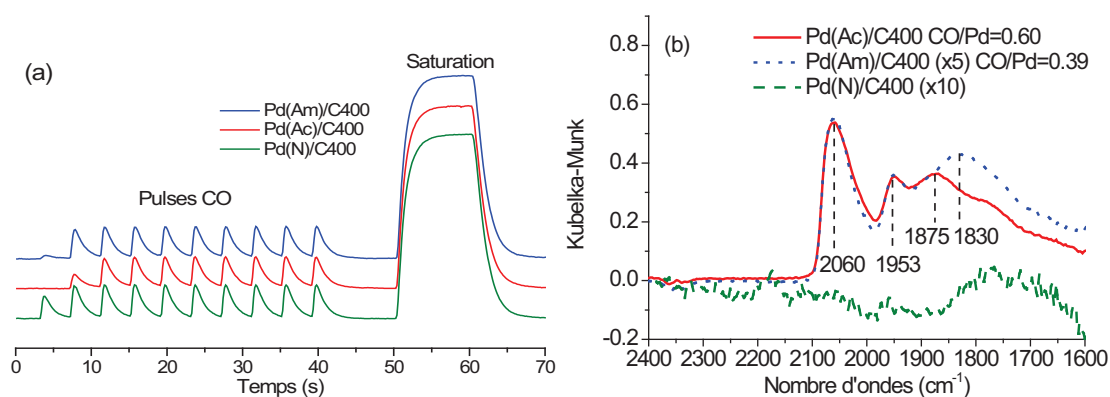


Figure 19 : Spectres infrarouges de Pd/LaFeO₃ après réduction à 100°C pendant l'adsorption de CO à 25°C (5% CO/He) : suivi de la phase gaz (a) et adsorption à saturation sur le solide (b)

L'absence d'espèces CO linéaires adsorbées dans le cas de Pd(N)/C400 traduit la réductibilité plus faible de ce précurseur. La Figure 20 présente les résultats obtenus en chimisorption du CO sur Pd(N)/C400 après différents traitements réducteurs.

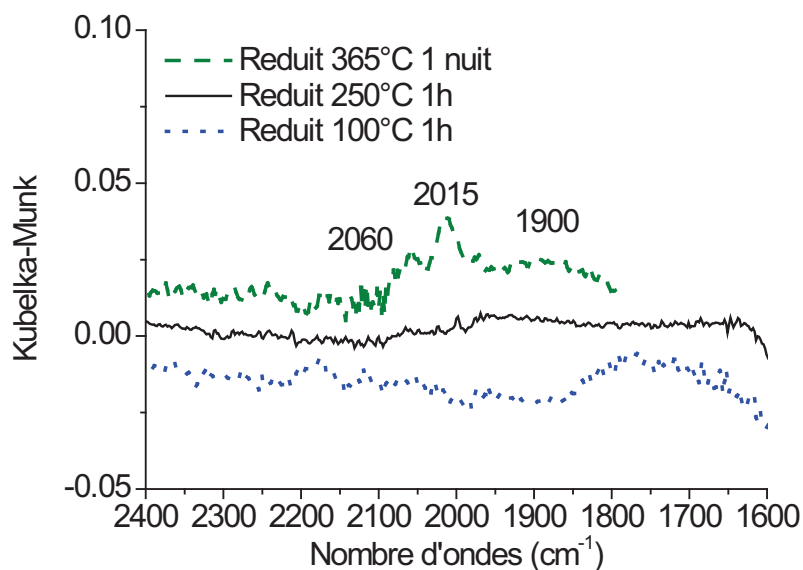


Figure 20 : Spectres infrarouges de Pd/LaFeO₃ (Pd(N)/C400) après calcination et réduction sous H₂ pur pendant l'adsorption de CO à 25°C (5% CO/He)

Pd(N)/C400 n'apparaît dans un état bien réduit qu'après une réduction longue à 365°C. Il est intéressant de remarquer que même dans ce cas les espèces multicoordinées prédominent. Pd(N)/C400 est donc plus difficilement réductible avec des particules de faible diamètre difficilement réductibles comme l'ont proposé Otto et coll. [22] sur alumine avec des teneurs inférieures ou égales à 0.5% de Pd imprégné.

2. Influence de la teneur

La dispersion du Pd a été mesurée par chimisorption d'H₂ et d'O₂ à 100°C après un traitement réducteur identique à celui réalisé avant le test catalytique (12h, 250°C, H₂ pur) ou après une RTP (H₂ 5% dans l'Ar, 5°C/min, 450°C, 1h de pallier). Des teneurs de 0.2, 0.5 et 1% de Pd en masse ont été imprégnées en milieu aqueux sur le support à partir d'un précurseur de nitrate de palladium. Les expériences ont été répétées sur les catalyseurs imprégnés à 0.5 et 1%. La Figure 21 présente les courbes RTP effectuées avec les différentes teneurs en palladium. Trois pics principaux à 60, 185 et 330°C sont observables. Le pic à 330°C n'apparaît pas sur l'échantillon contenant 0.2% de Pd. Pour 0.5 et 1% de Pd, le pic à 185°C présente un épaulement autour de 110°C. Cependant, ces pics n'apparaissent pas distinctement sur une RTP effectuée après un nettoyage sous air synthétique à 300°C sur 1%Pd/LaFeO₃ (Figure 28). Giraudon et coll. [9] ont observé une réduction du Pd sur 0.5%Pd/LaFeO₃ à 35°C alors que Zhou et coll. [23] observent une réduction du Pd à 85°C sur 2.6% Pd/LaFe_{0.8}Co_{0.2}O₃. La RTP réalisée sur le support seul ne permet de mettre en évidence qu'un pic de réduction à 382°C. Les différents pics de réduction observés entre 50 et 250°C peuvent donc correspondre à la réduction d'oxydes de palladium. L'apparition d'épaulements

qui augmentent avec la teneur de Pd peut être reliée à l'apparition de particules plus grosses ayant une température de réduction inférieure [24].

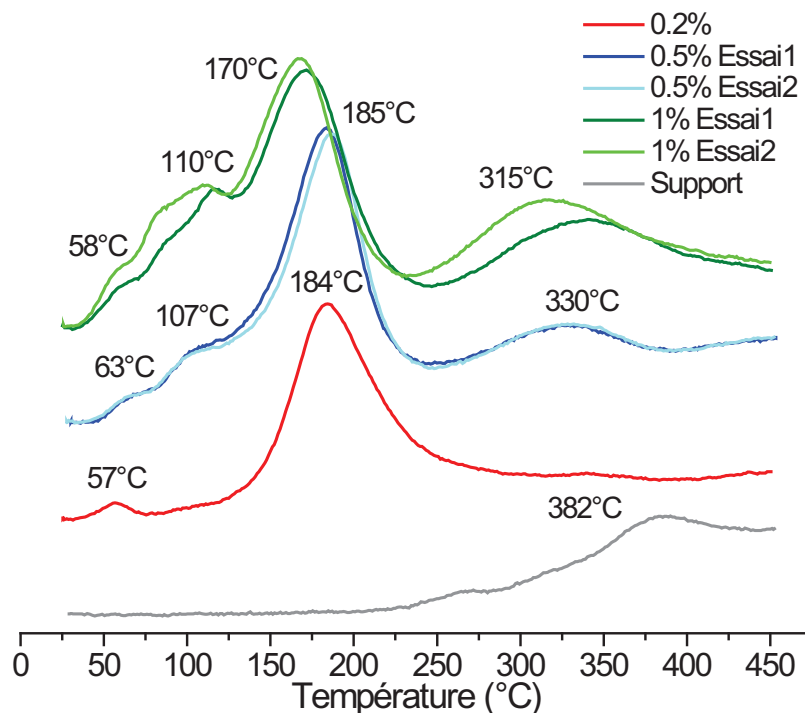
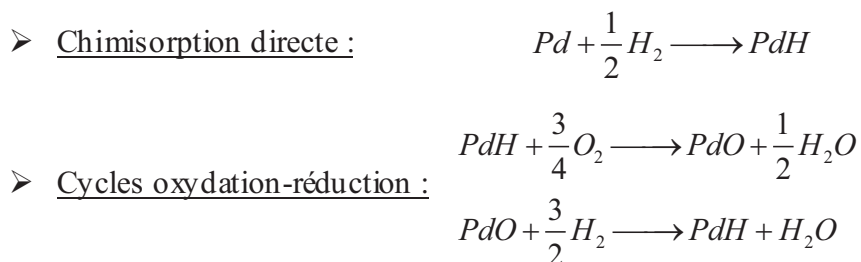


Figure 21: RTP de x% Pd/LaFeO₃ avec x=0, 0.2, 0.5, 1 sous 5% H₂/Ar

Le pic présent entre 300 et 400°C n'apparaît pas sur le catalyseur imprégné à 0.2% en Pd et sa température diminue en présence de Pd. Ce pic pourrait s'expliquer par la réduction de carbonates de surface dont la présence a été détectée par XPS sur les différents supports avant imprégnation mais son absence dans le cas de l'imprégnation à 0.2% n'est pas expliquée.

Les résultats de la chimisorption directe d'hydrogène à 100°C et de cycles de dosage O₂/H₂ sont présentés dans le Tableau 12. Les calculs de dispersion à partir de ces informations y sont également reportés. La température de 100°C a été choisie afin de s'affranchir de la formation d'hydrures de Pd. Les mesures de chimisorption directe d'hydrogène ont été réalisées après réduction et nettoyage du catalyseur sous hélium à T = 450°C suivies du titrage O₂/H₂. Les réactions mises en jeu sont les suivantes [25] :



La stœchiométrie H/Pd est alors de 1 pour la chimisorption directe et de 3 lors des cycles redox. Un rapport de 3/2 pour O/Pd est alors utilisé pour l'oxydation. La dispersion dans le cas du support est calculée avec une teneur en Pd fictive de 0.5%. Plusieurs cycles redox sont effectués et les résultats obtenus (cf. Tableau 12) montrent une stabilisation des valeurs mesurées dès le second cycle. Les comparaisons seront donc effectuées à partir des valeurs issues du second cycle redox et de la chimisorption de l'hydrogène, l'oxygène étant adsorbé sur le support seul (dispersion calculée de 15.5% sur le second cycle) contrairement à l'hydrogène ce qui suggère une réduction partielle du support lors du traitement de réduction.

Tableau 12 : Dispersion métallique du Pd calculé par chimisorption de H₂ sur x% Pd/LaFeO₃ (x=0.2, 0.5, 1)

Chimisorption	Support	0.2% Pd	0.5% Pd	0.5% Pd Essai 2	0.5% Pd H ₂ pur	1% Pd	1% Pd Essai 2	1% Pd H ₂ pur
Directe	1.7	9.4	0.6	7.1	6.5	13.0	14.1	59.8
Redox Cycle 1	6.5	69.5	60.2	51.4	67.5	31.9	27.9	36.6
Redox Cycle 2	0.1	68.9	45.2	45.4	62.5	26.8	23.7	32.0
Redox Cycle 3	0.9				62.1		22.1	31.9

Les résultats obtenus montrent une différence marquée entre les valeurs obtenues par chimisorption directe et lors des cycles redox. Ceux-ci montrent pour la chimisorption directe après réduction des valeurs faibles comprises entre 6 et 14% cohérentes avec les résultats de Giraudon et coll. [9] sur 0.5%Pd/LaFeO₃ (19%) et Dacquim et coll. [26] sur 1%Pd/LaCoO₃ (16%). La dispersion mesurée après réduction croit avec la teneur en Pd entre 0.5 et 1% mais est proche pour les imprégnations à 0.2 et 0.5%. Ces résultats sont en opposition avec les valeurs mesurées lors des cycles redox. En effet si la dispersion est, dans ce cas, globalement stable pour des teneurs de 0.2 et 0.5%, elle est inférieure à 1% d'imprégnation ce qui serait en accord avec la formation de particules de taille supérieure comme semblent le montrer les résultats de RTP. Ces résultats contradictoires mettent en évidence les limites de cette technique pour l'évaluation de la dispersion du Pd et l'évaluation de la taille des particules.

L'homogénéité de la répartition en Pd et en Sr a également été étudiée au point de vue macroscopique par MEB (1%Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃). L'échantillon broyé est déposé sous forme de poudre sur une feuille de carbone. Le solide analysé n'a pas été tamisé et est donc composé de grains de tailles extrêmement variables. Cette analyse a pour objectif d'observer la forme des particules, la nature des éléments présents et leur répartition (notamment Sr et Pd).

Un aperçu global des différents types de grains est présenté sur la Figure 22. Ceux-ci présentent un aspect facetté. L'absence de tamisage après broyage peut expliquer une distribution large de tailles de gains. Au regard de cette analyse, il paraît ainsi difficile de donner une taille moyenne de grain.

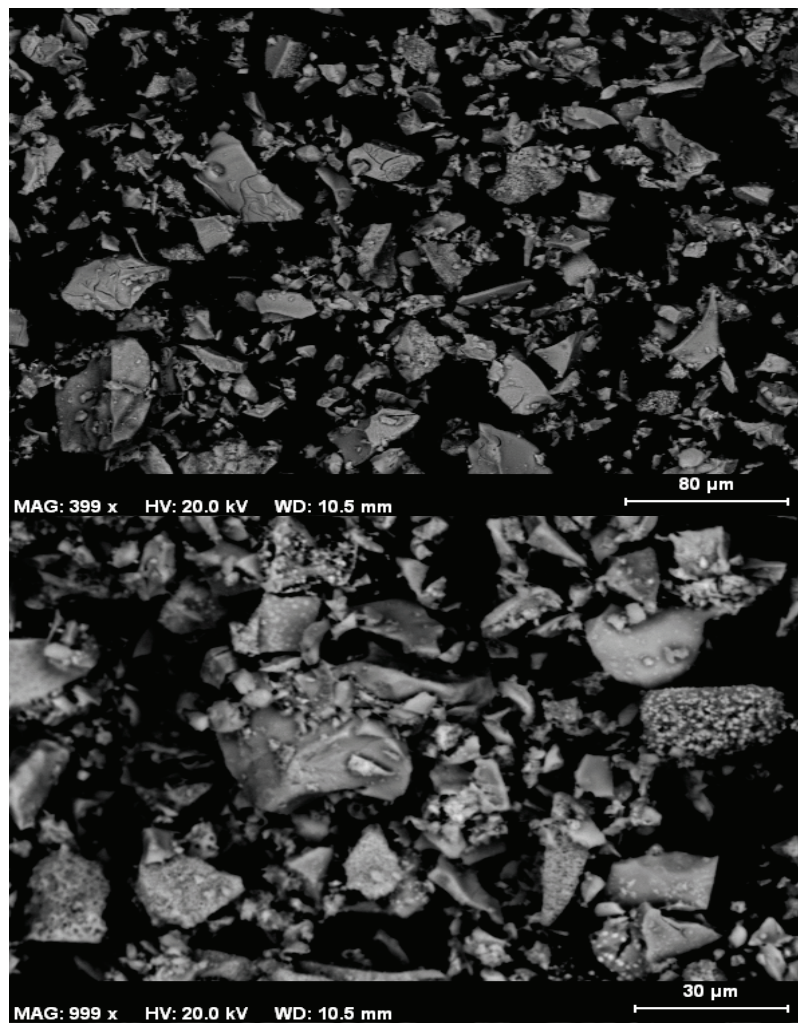


Figure 22 : Image MEB de 1% Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ (détection d'électrons secondaires)

La cartographie élémentaire du Sr et du Pd est réalisée par EDX sur les mêmes zones que celles observées précédemment est présentée sur la Figure 23. Le volume analysé par la sonde est de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$.

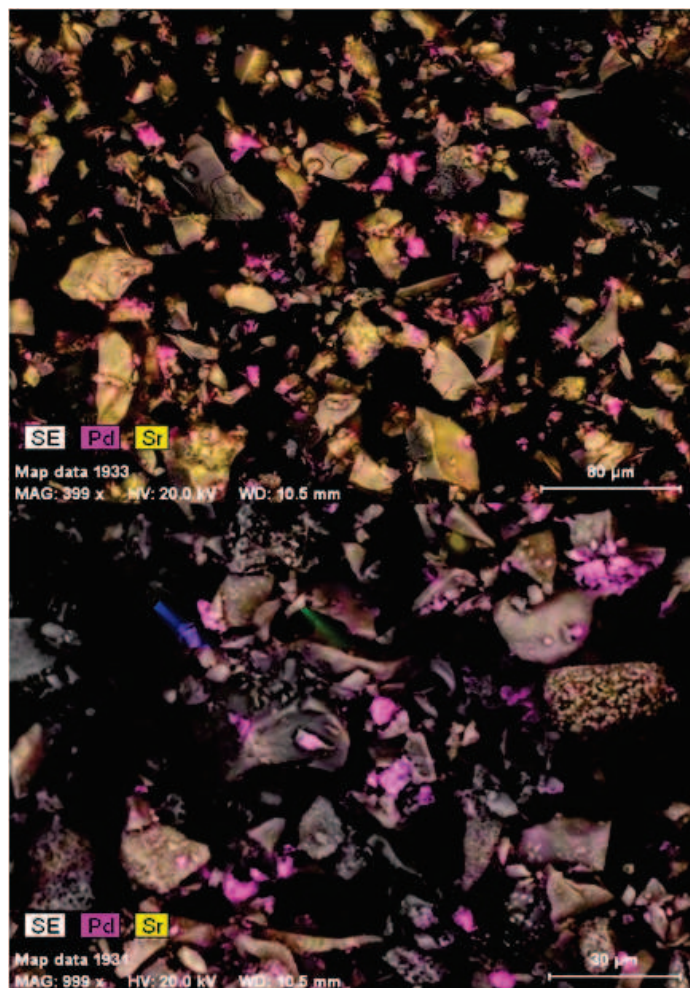


Figure 23 : Cartographie élémentaire de Sr et Pd de 1% Pd/La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃ obtenue au MEB par EDX

Une inhomogénéité de la répartition est aisément observable, avec un effet plus marqué sur le Pd. Cependant, celle-ci est à nuancer en raison des effets de relief qui peuvent fausser l'analyse. La cartographie présente en effet un contraste qui est dû au relief qui restreint les inhomogénéités. Des concentrations plus fortes en Pd sont observées sur les petites particules et dans une moindre mesure sur des particules de taille moyenne (~40μm). Les hétérogénéités sur la concentration en Sr sont moins marquées et moins nombreuses.

Une analyse élémentaire a été menée en complément de la cartographie sur des zones plus restreintes afin d'essayer de mieux comprendre la répartition observée avec :

- Zone homogène : composition molaire Pd_{0,015}La_{0,77}Sr_{0,18}FeO_{4,49}, correspondant à une formule de type La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃ avec une masse en Pd de 0.69%. L'oxygène excédentaire est probablement dû à la présence de carbonate que nous ne pouvons pas confirmer, l'analyse du carbone étant impossible en raison de la nature carbonée du support d'analyse. Selon cette hypothèse, l'évolution de la quantité de carbonate à

partir de la quantité d'oxygène excédentaire donne un rapport molaire carbonates/fer de l'ordre de 0.5.

- Zone enrichie en Sr : composition molaire $\text{Pd}_{0.079}\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{2.82}\text{FeO}_{17.81}$, plus difficile à expliquer. Nous pouvons supposer la présence d'une phase perovskite LaFeO_3 légèrement substitué au Sr. Le strontium excédentaire se retrouverait dans une phase carbonate ce qui est probable au vu de la température de calcination modérée (600°C). Aucune phase carbonate cristallisée n'a été observée en DRX. L'excès d'oxygène s'expliquerait par la présence de carbonates de surface libre, cet excès représentant 6,7 atomes dans la formule ci-dessus. La masse de Pd déposée ramenée à une phase supposée $\text{LaFeO}_3 + \text{SrCO}_3$ représente 2.15%.
- Zone enrichie en Pd : composition molaire $\text{Pd}_{0.057}\text{La}_{1.01}\text{Sr}_{0.28}\text{FeO}_{3.07}$, correspondant à une structure proche de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ avec un léger excès de La et Sr. La masse de Pd déposée ramenée à la formule globale est de 2.25%. Une autre zone enrichie en Pd a été analysée avec une composition molaire de $\text{Pd}_{0.519}\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{10.52}$ proche de la composition nominale pour la perovskite support, l'oxygène excédentaire étant expliqué par des carbonates. La masse de Pd déposée ramenée à la formule globale (diminuée de l'O des carbonates) est de l'ordre de 20%, laissant supposer la présence d'une particule de PdO en interaction faible avec la perovskite.

La cartographie élémentaire indique donc la présence de zones pouvant être extrêmement riches en Pd avec une présence marquée de ces zones sur les petites particules (<25µm) et des concentrations de l'ordre de 20% en masse de Pd. De même, des zones enrichies en Sr présentent une composition permettant de penser que la phase perovskite et des carbonates de Sr non détectés par DRX coexistent.

C. Réductibilité des différentes perovskites et influence de l'imprégnation

L'influence de la substitution des perovskites en site A (Ca, Sr) ainsi que la nature du cation en site B (Fe, Mn, Pd) ont été étudiés sur les propriétés de réductibilité des perovskites à partir d'études de réduction par H₂ (5% H₂/Ar) en programmation de température et par diffraction de rayons X, au cours d'une montée en température contrôlée sous hydrogène dilué (3% H₂/He). L'influence de l'imprégnation sur ces propriétés a également été prise en compte.

1. Perovskites LaFeO₃ modifiées au Sr, Ca et Pd

Les thermogrammes obtenus pour les solides modifiés au Sr sont présentés sur la Figure 24 et pour ceux modifiés au Ca sur la Figure 26. L'impact de l'insertion de Pd dans la structure de la perovskite est également discuté Figure 28. Les thermogrammes présentés dans le cas des perovskites contenant du strontium sont complexes. Le rapport atomique H/Fe est calculé pour chaque contribution enregistrée sur le signal global après décomposition du signal avec des fonctions de type gaussienne. La réduction qui entraîne une dérive lente de la ligne de base en dessous de 750°C n'est pas prise en compte et est probablement attribuable à une réduction lente de Fe⁴⁺ en Fe³⁺ et de Fe³⁺ en Fe²⁺ [27]. Le Tableau 13 regroupe les différentes quantités d'hydrogène consommé après déconvolution des pics dans le cas des perovskites modifiées au strontium. L'importante consommation d'hydrogène au-delà de 750°C est attribuée à la transformation de Fe³⁺ en Fe⁰ dans le cas de La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃ et 1%Pd-La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃ comme précédemment observé [28,29] mais à une température supérieure à 800°C.

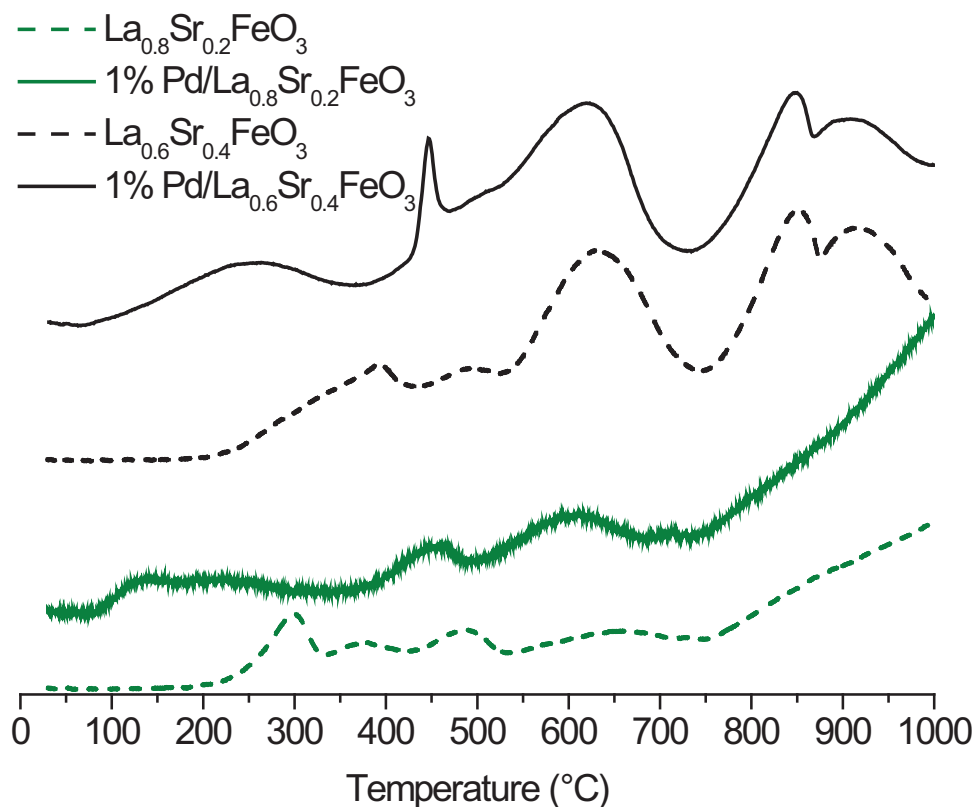


Figure 24: RTP de $1\% \text{Pd}/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ avec $x=0.2, 0.4$ et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ avec $x=0.2, 0.4$

Dans le cas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ et $1\% \text{Pd}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, cette réduction correspond à un pic large déconvolué en 3 pics distincts dont 2 majoritaires à $845\text{-}823^\circ\text{C}$ et $939\text{-}907^\circ\text{C}$ respectivement (Tableau 13). Le rapport H/Fe global correspondant à ces pics est compris entre 0.265 et 0.234, avec une sous-estimation due à la perte de la ligne de base. L'ajout de Pd diminue la température de réduction ce qui est sans doute relié à l'activation de l'hydrogène sur Pd métal et une diffusion des atomes d'hydrogène sur le support [30]. Les domaines de réduction situés en dessous de 750°C font apparaître 4 pics après déconvolution mais leur attribution reste difficile. En effet, Pai et coll. [28] observent une réduction semblable entre 350 et 600°C sur $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ mais dans des proportions faibles. La présence de trois espèces Fe^{3+} dans différents environnements chimiques, qui a été mise en évidence par ces auteurs par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe , pourrait expliquer ce phénomène par des modifications de structure entraînant des modifications de la stœchiométrie en oxygène, comme la réduction de fer présent à l'état +IV ou +V.

Tableau 13: Evolution des températures des maxima des pics de réduction ainsi que des rapports atomiques H/Fe au cours des analyses RTP de 1% Pd-La_{1-x}Sr_xFeO₃ avec x=0.2, 0.4 et La_{1-x}Sr_xFeO₃ avec x=0.2

<i>Solide</i>	Pic 1 H/Fe (T)	Pic 2 H/Fe (T)	Pic 3 H/Fe (T)	Pic 4 H/Fe (T)	Pic 5 H/Fe (T)	Pic 6 H/Fe (T)	Pic 7 H/Fe (T)	H/Fe total
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃	0.064 (293°C)	0.038 (379°C)	0.040 (479°C)	0.036 (637°C)				0.178
1%Pd/La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃	0.018 (132°C)	0.040 (207°C)	0.030 (448°C)	0.069 (596°C)				0.156
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	0.109 (344°C)	0.002 (392°C)	0.081 (482°C)	0.268 (628°C)	0.154 (845°C)	0.026 (905°C)	0.085 (939°C)	0.734
1%Pd/La _{0.6} Sr _{0.4} FeO ₃	0.114 (234°C)	0.027 (447°C)	0.173 (515°C)	0.249 (621°C)	0.092 (823°C)	0.021 (846°C)	0.121 (907°C)	0.797

Notons que l'étude par DRX sur 1%Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ sous flux réducteur ne montre pas de modification de la structure perovskite lors de la réduction. Un déplacement des raies vers des valeurs 2θ plus élevées est cependant observable, résultant probablement d'une contraction de la maille lors de la réduction. Aucune autre phase n'est cependant observable. De plus, nous pouvons également remarquer qu'il est difficile de déterminer la température de réduction du palladium. En effet, le rapport molaire Pd/perovskite est de 21.9 mmol/mol dans le cas de 1%Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ et dans le cas de 1%Pd/La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃ de 21 mmol/mol. Cette valeur correspond au pic observé à 132°C dans le cas de 1%Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃. Dans le cas de 1%Pd/La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃, le pic de réduction n'apparaît pas clairement, même après déconvolution et ne peut pas être distingué du pic de réduction à 234°C.

Dans le cas de la substitution du La par le calcium, le Tableau 14 regroupe les différentes consommations d'hydrogène calculées après déconvolution du signal. Ces thermogrammes présentent moins de contributions que dans le cas de solides substitués au strontium. Ainsi, 2 pics de réduction à 278 et 808°C sont observables sur le solide La_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃ en plus du fond de réduction continu. Après imprégnation, le pic à 278°C se déplace vers les basses températures. Un pic intermédiaire à 553°C apparaît et le pic à 808°C n'est pas modifié. Remarquons également que les rapports H/Fe des pics présents sur les deux solides présentent des valeurs identiques.

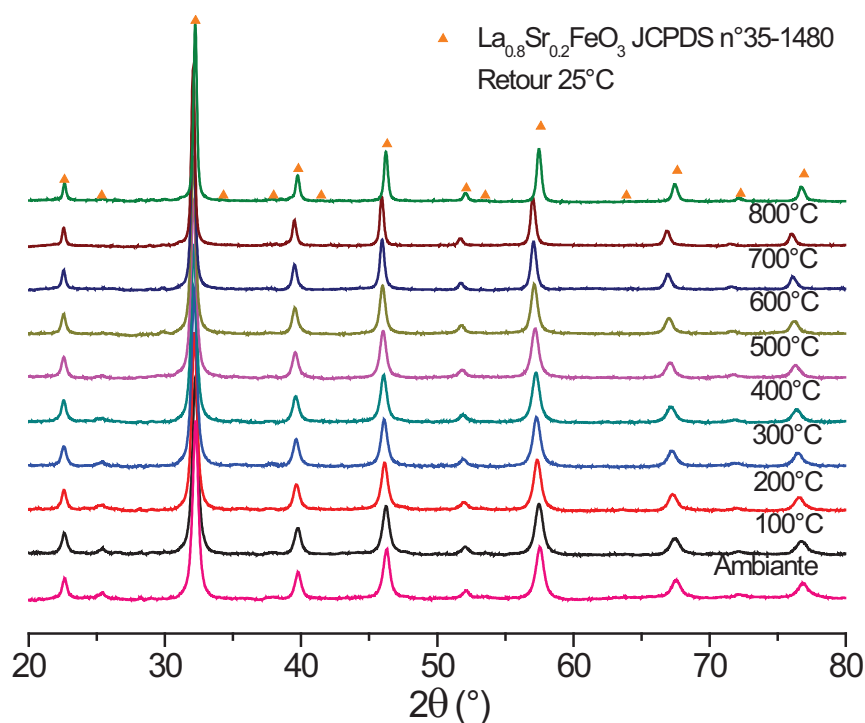


Figure 25 : Diffractogrammes de 1% Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ lors d'une RTP sous 3% H₂ de la température ambiante à 800°C

Notons que l'étude par DRX de 1%Pd/La_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃ sous flux réducteur ne montre pas de modification de la structure perovskite lors de la réduction. Une phase de fer métallique apparaît cependant au-delà de 600°C. Un déplacement des pics est également observé après retour à température ambiante et indique une contraction de la maille semblable à celle observée dans le cas de 1%Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃.

Tableau 14 : Evolution des températures des maxima des pics de réduction ainsi que des rapports atomiques H/Fe au cours des analyses RTP de 1% Pd/La_{1-x}Ca_xFeO₃ avec x=0.2 et La_{1-x}Ca_xFeO₃ avec x=0.2

Solide	Pic 1 H/Fe (T)	Pic 2 H/Fe (T)	Pic 3 H/Fe (T)	Pic 4 H/Fe (T)	Pic 5 H/Fe (T)	H/Fe total
La _{0.8} Ca _{0.2} FeO ₃	0.079 (278°C)				0.028 (808°C)	0.108
1%Pd/La _{0.8} Ca _{0.2} FeO ₃	0.063 (143°C)	0.010 (212°C)	0.009 (436°C)	0.041 (553°C)	0.027(817°C)	0.150

L'allure des courbes de RTP obtenues pour ces solides est identique à celle rapportée précédemment par Ciambelli et coll. [27] et Barbero et coll. [31]. Le pic de réduction basse température est alors attribué à la réduction de Fe⁴⁺ en Fe³⁺ tandis que les pics à plus haute température peuvent être attribués à la réduction en Fe⁰ d'une espèce Fe³⁺. La présence de deux pics de réduction dans le cas de la perovskite imprégnée provient probablement d'une réduction accélérée du fer en présence de Pd.

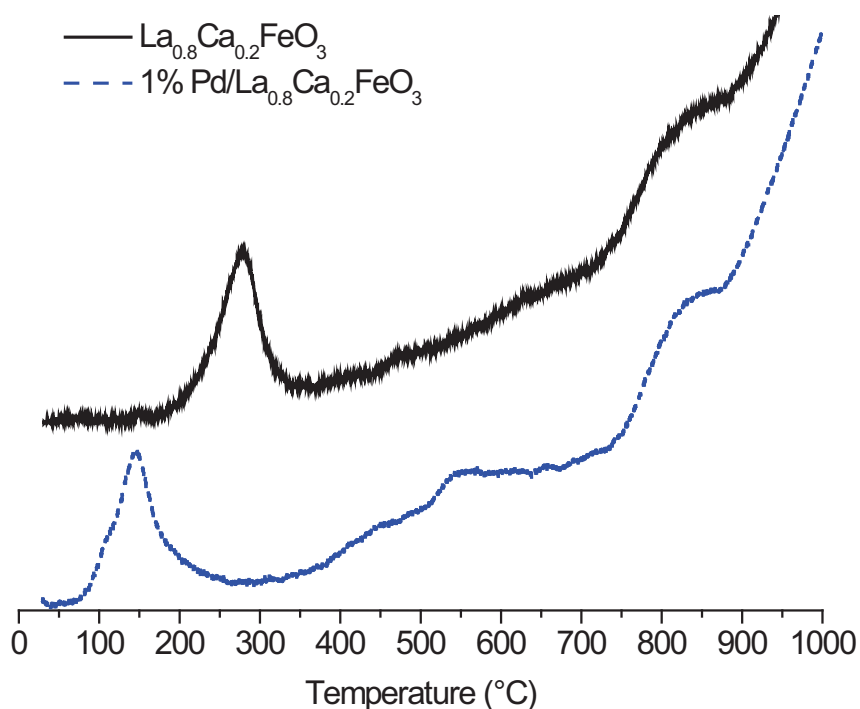


Figure 26: RTP de 1% Pd/La_{1-x}Ca_xFeO₃ et La_{1-x}Ca_xFeO₃ avec x=0.2

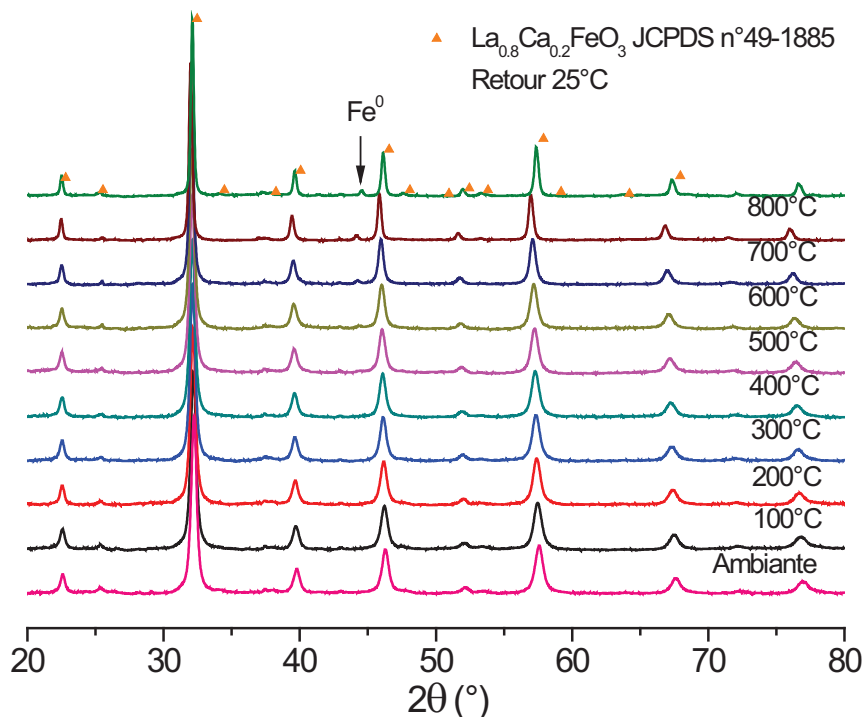


Figure 27 : Diffractogrammes de 1% Pd/La_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃ lors d'une RTP sous 3% H₂ de la température ambiante à 800°C

Enfin, l'effet de la présence de Pd imprégné et de Pd introduit dans la structure sur une perovskite de type LaFeO₃ a été étudié par RTP et les résultats sont présentés sur la Figure 28 et regroupés dans le Tableau 15. Les résultats de la montée en température sous hydrogène suivie par DRX sont donnés sur la Figure 29.

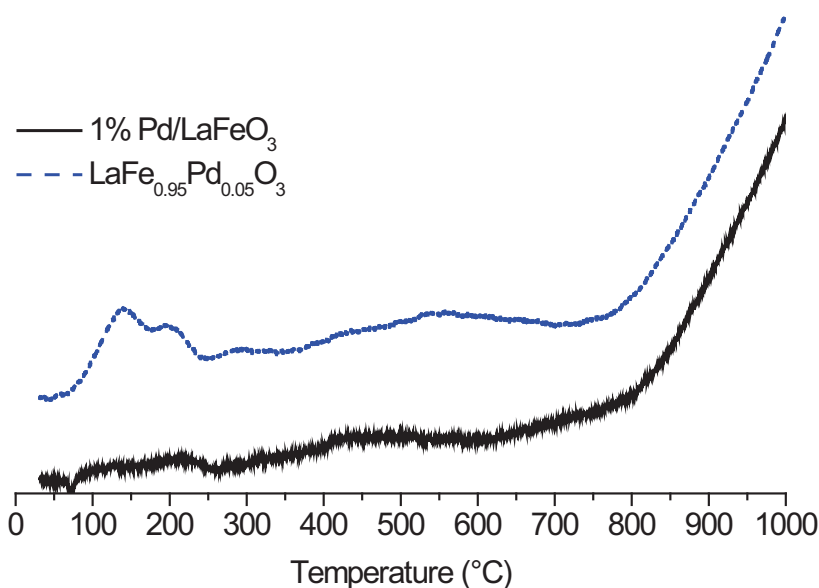


Figure 28: RTP de 1% Pd/LaFeO₃ et LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃

Les diffractogrammes réalisés sur 1%Pd/LaFeO₃ montrent que la structure n'est pas modifiée jusqu'à 800°C sous H₂. De même, les pics de réduction observés sur ce solide sont de faible intensité. En effet, le rapport atomique H/La est inférieur au rapport théorique Pd/La théorique proche de 22.9×10^{-3} . Spinicci et coll. [32] observent sur des perovskites de type LaFeO₃ deux pics de réduction centrés à 450°C et 550°C qu'ils associent à la présence de différentes espèces oxygène.

Tableau 15 : Evolution des températures des maxima des pics de réduction ainsi que des rapports atomiques H/Fe au cours des analyses RTP de 1% Pd/LaFeO₃ et LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃

Solide	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4	Pic 5	H/La total
	H/La (T)	H/La (T)	H/La (T)	H/La (T)	H/La (T)	
1%Pd/LaFeO ₃	0.002 (127°C)	0.003 (201°C)	0.011 (460°C)			0.017
LaFe _{0.95} Pd _{0.05} O ₃	0.027 (138°C)	0.013 (202°C)	0.012 (289°C)	0.007 (415°C)	0.031 (542°C)	0.090

Cependant, la température faible des pics de réduction à 127 et 201°C semble plutôt en faveur de la réduction de particules de Pd dans notre cas, le second pic pouvant être attribué à une modification de la stœchiométrie en O₂ ou une réduction de fer.

Dans le cas de LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃ (2.1% de palladium en masse), un double pic plus intense apparaît entre 100 et 250°C renforçant l'attribution de la réduction basse température au palladium. Le rapport global H/La calculé sur la base des 3 premiers pics de consommation d'hydrogène correspond à la quantité totale de Pd présente dans la perovskite. Ainsi, 3 espèces de Pd distinctes seraient présentes dans ce cas, les 2 autres pics étant attribués à des réductions du fer ou de l'oxygène. Ces températures sont légèrement inférieures à la plage 200-400°C obtenue par XANES par Uenishi et coll. [33] pour la réduction du Pd.

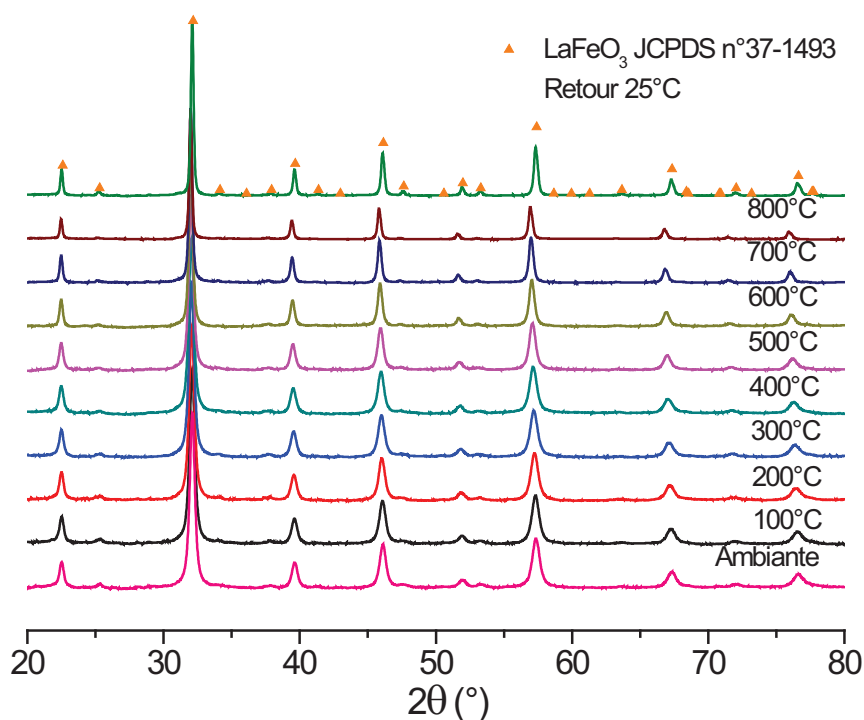


Figure 29 : Diffractogrammes de 1% Pd/LaFeO₃ lors d'une RTP sous 3% H₂ de la température ambiante à 800°C

2. Perovskites LaMnO₃ modifiées au Sr

Les thermogrammes obtenus pour les solides modifiés au Sr et pour la perovskite LaMnO₃ imprégnée au Pt sont présentés Figure 30 et le Tableau 16 offre un récapitulatif des résultats. Le platine est ici choisi pour l'imprégnation en raison des résultats intéressants rapportés dans la littérature pour ce métal en interaction avec une perovskite de type LaMnO₃.

Les RTP obtenues montrent 2 pics situés pour le premier entre 200 et 400°C et pour le second entre 700 et 900°C, en bon accord avec les résultats rapportés par Lee et coll. [34]. Le premier pic correspond à une réduction de Mn⁴⁺ en Mn³⁺ et à une réduction partielle probable de Mn³⁺ en Mn²⁺, le rapport H/Mn étant ici supérieur à 0.535. En effet, les valeurs rapportées pour la quantité de Mn⁴⁺ présent dans LaMnO₃ se situent autour de 33% molaire. Le pic à haute température correspond alors à la réduction Mn³⁺ en Mn²⁺. Notons que pour tous les solides le rapport H/Mn de ce pic se situe autour de 0.6, ce qui implique une réduction partielle à basse température ce qui est cohérent dans le cas des perovskites modifiées au Sr, le rapport H/Mn global étant voisin de 1.4. La présence de Sr entraîne également une diminution de la température de réduction du Mn³⁺ de 858°C à 790°C.

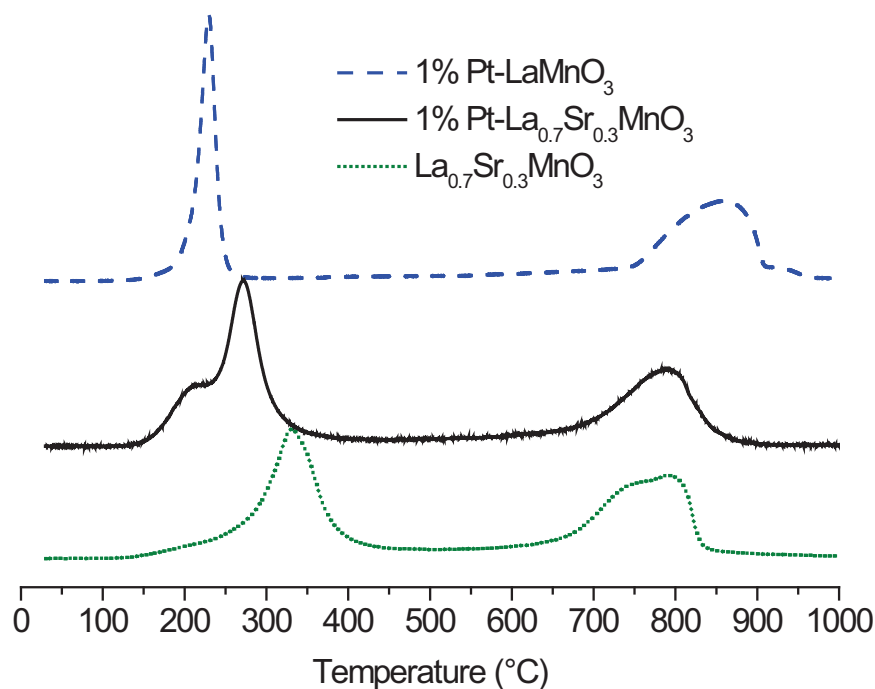


Figure 30 : RTP de 1% Pt/La_{1-x}Sr_xMnO₃ avec x=0, 0.3 et La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

Dans le cas de la perovskite modifiée au Sr, l'ajout de Pt entraîne une diminution de la température de réduction du Mn⁴⁺ qui passe de 331 à 272°C. Un épaulement à 209°C pouvant correspondre à la réduction du Pt est également observable. La valeur de 0.233 pour le rapport H/Mn est supérieure à la valeur théorique de 12.6 mmol/mol nécessaire à la réduction. Il est donc probable que le Pt catalyse la réduction du manganèse ou du strontium présent dans la perovskite, ce qui serait cohérent avec le mécanisme proposé par Decorse et coll. [35].

Tableau 16 : Evolution des températures des maxima des pics de réduction ainsi que des rapports atomiques H/Fe au cours des analyses RTP de 1% Pt/La_{1-x}Sr_xMnO₃ avec x=0, 0.3 et La_{1-x}Sr_xMnO₃ avec x=0.3

Solide	Pic 1	Pic 2	Pic 3	H/Mn total
	H/Mn (T)	H/Mn (T)	H/Mn (T)	
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃		0.751 (331°C)	0.676 (792°C)	1.427
1%Pt/La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	0.233 (209°C)	0.616 (272°C)	0.615 (788°C)	1.466
1%Pt/LaMnO ₃		0.535 (229°C)	0.634 (858°C)	1.169

Cette première étude est consacrée à la préparation des catalyseurs perovskites avec trois parties distinctes. Dans un premier temps, la préparation et la caractérisation de LaFeO_3 préparé par divers modes de synthèse, ainsi que les modifications apportés par les diverses substitutions (Ca, Sr) sur LaFeO_3 et LaMnO_3 , dans un second temps, le dépôt de Pd sur ce type de perovskite avec l'influence de la teneur et du type de précurseur et enfin, l'influence des diverses substitutions et imprégnations sur la réductibilité des perovskites synthétisées. En effet, les métaux nobles réduits étant plus actifs en règle générale lors de la réduction des NO_x il est intéressant de connaître les domaines de réduction de la perovskite et les interactions possibles avec le support pouvant résulter d'un traitement d'activation sous hydrogène. Cette étude permet de dégager plusieurs points intéressants :

- ✓ Les différentes méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de LaFeO_3 (citrate, hydrothermale, Pechini, coprécipitation) conduisent à des solides présentant des propriétés distinctes. Ainsi, la méthode hydrothermale conduit à des solides présentant une taille de cristallite importante généralement associée à une surface spécifique faible. Les méthodes sol-gel et par coprécipitation présentent des propriétés comparables. Notons toutefois la plus grande surface spécifique obtenue dans le cas de la synthèse par coprécipitation.

L'augmentation de la température de calcination sous air de 600°C à 800°C dans le cas de la synthèse par la méthode Pechini conduit à une meilleure cristallisation du solide mais entraîne une diminution rapide de la surface spécifique. De même, la calcination sous oxygène pur permet d'abaisser la température de formation de la structure cristalline à 500°C mais conduit à taille de cristallite équivalente avec une surface spécifique plus faible. Cet effet n'est pas visible en présence de seulement 50% d'oxygène.

Enfin, la modification du site A par substitution du La par le Sr ou le Ca dans le cas de LaFeO_3 peut entraîner des modifications des paramètres cristallographiques tout en conservant la structure perovskite. L'ajout de Sr ou de Ca entraînent également des modifications limitées de la surface spécifique. Dans le cas de LaMnO_3 , la substitution au Sr entraîne l'apparition de carbonates de strontium difficilement décomposables mais ne modifie pas la taille des cristallites ni la surface spécifique du solide obtenu.

- ✓ L'étude de l'imprégnation a ensuite été effectuée dans le cas du palladium sur LaFeO_3 préparé par la méthode citrate avec différents précurseurs de palladium et différentes

teneurs. L'étude XPS du solide après imprégnation par le nitrate de palladium, le palladium bis-acétylacétonate et le tetramine de palladium dinitrate tend à montrer que seul le précurseur nitrate est décomposé après séchage. La calcination sous air suivant cette étape entraîne dans le cas des autres précurseurs une décomposition conduisant à 2 types d'espèces de palladium : une espèce facilement réductible en faible interaction avec le support et une espèce en plus forte interaction plus difficilement réductible avec une énergie de liaison proche de celle observée dans le cas du précurseur nitrate. Les résultats obtenus par chimisorption de CO après réduction confirment la présence d'une espèce facilement réductible dans le cas de Pd(Am)/C400 et Pd(Ac)/C400 qui n'est pas présente dans le cas de Pd(N)/C400. Les solides Pd(Am)/C400 et Pd(Ac)/C400 présentent également une meilleure dispersion du Pd. Dans le cas du précurseur nitrate, l'étude de la réductibilité du palladium et de la dispersion montre une augmentation de la réduction vers les basses températures avec l'augmentation de la teneur en Pd ce qui est attribué à la formation de particules de palladium de taille supérieure plus facilement réductibles. La dispersion mesurée lors de titrages H₂-O₂ diminue également avec l'augmentation de la teneur en palladium. Notons également que l'analyse MEB effectuée sur 1%Pd/La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃ montre la ségrégation d'oxyde de palladium sur certaines particules.

✓ Enfin, dans la partie consacrée à la réductibilité des différents supports à base LaFeO₃ et LaMnO₃ nous avons pu montrer la stabilité des supports LaFeO₃ en milieu réducteur. Les perovskites LaMnO₃ et La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ présentent les pics de réduction en accord avec la littérature correspondant à une réduction du manganèse du degré +IV au +III à basse température (200-400°C) et du degré +III au +II au-delà de 650°C. L'adjonction de platine conduit dans ce cas à une diminution de la température de réduction de Mn⁴⁺. Dans le cas des perovskites LaFeO₃, une réduction continue en dessous de 800°C est observée et attribuée à une réduction du Fe⁴⁺ présent sans modification de la structure perovskite. La substitution de La par Ca conduit à une réduction de Fe³⁺ en Fe⁰ à partir de 700°C mais ne conduit pas à la destruction de la structure. Par contre, dans le cas de la substitution par le Sr, de multiples pics de réduction sont observables par RTP mais sans disparition de la structure perovskite de 1%Pd/La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃ suivie par DRX. Cette substitution favorise cependant une réduction de la perovskite qui est exaltée par la présence de palladium, celui-ci permettant une activation de l'hydrogène.

Bibliographie

- [1] H. Tanaka, M. Misono, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5 (2001) 381
- [2] R. Lago, G. Bini and M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 167 (1997) 198
- [3] X. Wu, L. Xu, D. Weng, *Catal. Today*, 90 (2004) 199
- [4] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, Y. Nishihata, J. Mizuki, *SAE Paper*, (2003) 2003-01-0812.
- [5] A. Majid, J. Tunney, S. Argue, D. Wang, M. Post, J. Margeson, *J. Alloys Compd.*, 398 (2005) 48
- [6] R. Ran, X. Wu, D. Weng, *J. Alloys Compd.*, 414 (2006) 169
- [7] E. Krupicka, A. Reller and A. Weidenkaff, *Crystal Engineering*, 5 (2002) 195
- [8] O. Madelung, U. Rössler and M. Schulz, LaFeO₃ crystal structure, physical properties in Ternary Compounds, Organic Semiconductors (Springer-Verlag, 2000)
- [9] J.-M. Giraudon, A. Elhachimi, F. Wyrwalski, S. Siffert, A. Aboukais, J.-F. Lamonier, G. Leclercq, *Appl. Catal., B*, 75 (2007) 157
- [10] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751
- [11] K. Kleveland, A. Wereszczak, T. P. Kirkland, M. Einarsrud, T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 1822
- [12] L. Isupova, I. Yakovleva, S. Tsybulya, G. Kryukova, N. Boldyreva, A. Vlasov, G. Alikina, V. Ivanov, V. Sadykov, *Kinet. Catal.*, 41 (2000) 287
- [13] N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Grange, L. E. Cadús, *Chin. J. Catal.*, 231 (2005) 232
- [14] J. J. U. Buch, G. Lalitha, T. K. Pathak, N. H. Vasoya, V. K. Lakhani, P. V. Reddy, R. Kumar, K. B. Modi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 25406
- [15] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, *Solid State Sci.*, 4 (2002) 125
- [16] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol. 1 (2nd. Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1990)
- [17] T.L. Barr, *J. Phys. Chem*, 82 (1978) 1801
- [18] T.L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol A*, 9 (1991) 1793
- [19] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki and T. Kobayashi, *Appl. Catal., B*, 57 (2004) 265
- [20] A. Baylet, S. Royer, P. Marécot, J.M. Tatibouët, D. Duprez, *Appl. Catal., B*, 81 (2008) 88
- [21] C. Binet, A. Jadi and J.-C. Lavalley, *J. Chim. Phys. Phys.- Chim. Biol.*, 86 (1989) 451
- [22] K. Otto, L. Haack and J. de Vries, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) 1
- [23] K. Zhou, H. Chen, Q. Tian, Z. Hao, D. Shen, X. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 189 (2002) 225
- [24] V. Ferrer, A. Moronta, J. Sánchez, R. Solano, S. Bernal, D. Finol, *Catal. Today*, 0 (2005) 487
- [25] Rydin, Yu. A., Hicks, R. F., Bell, A. T., and Yermakov, Yu. I., *J. Catal.*, 70 (1981) 287
- [26] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, *Catal. Today*, 137 (2008) 390
- [27] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, *Appl. Catal., B*, 33 (2001) 193
- [28] M.R. Pai, B.N. Wani, B. Sreedhar, S. Singh, N.M Gupta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 246 (2006) 128
- [29] F. J. Berry, J.F. Marco, X. Ren, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 961
- [30] S. Furfori, N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.*, (2009)
- [31] B. P. Barbero, J. Andrade Gamboa, L. E. Cadús, *Appl. Catal., B*, 65 (2006) 21

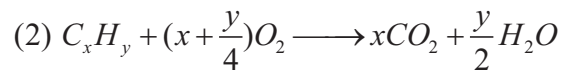
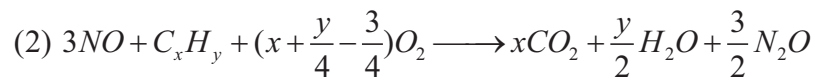
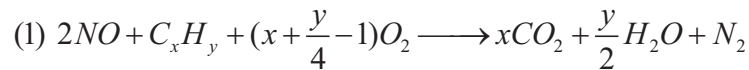
- [32] R. Spinicci, A. Tofanari, A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, *Mater. Chem. Phys.*, 76 (2002) 20
- [33] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, *Appl. Catal., B*, 57 (2004) 265
- [34] Y. Ng Lee, R. M. Lago, J. Luis G. Fierro, J. González, *Appl. Catal., A*, 215 (2001) 245
- [35] P. Decorse, G. Caboche, L. Dufour, *Solid State Ionics*, 117 (1999) 161

Chapitre IV :
Catalyseurs de
référence sur
support alumine

Sommaire

IV. CATALYSEURS DE REFERENCE SUR SUPPORT ALUMINE.....	149
A. METAUX NOBLES (PT, PD) SUR Al_2O_3	150
B. ARGENT SUR Al_2O_3	152
C. OR SUR Al_2O_3 ET TiO_2	155
1. <i>Tests catalytiques</i>	155
2. <i>Etude infrarouge in-situ</i>	157
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	164

Les performances catalytiques ont été évaluées sur un mélange réactionnel représentatif de la composition des gaz de combustion en régime pauvre. Des agents réducteurs supplémentaires sont présents tels que le décane, le propène, H₂ et CO dont les concentrations sont anormalement élevées compte tenu du régime. En fait cette différence est supposée représenter l'effet d'une injection de carburant dans la ligne d'échappement (introduction de HC lourds) ou l'utilisation d'un reformeur de gazole pour produire CO et H₂ permettant d'améliorer l'efficacité du catalyseur en réduction des NO_x en N₂. Notons que certains de ces réducteurs, par exemple H₂ et CO, sont reconnus pour être non sélectifs. En présence d'un large excès d'oxygène, ils réagiront préférentiellement avec l'oxygène plutôt que NO. Les différentes réactions mises en jeu sont présentées ci-dessous :



Le mélange réactionnel usuel est dérivé du mélange forte teneur et sa composition est rappelée ici : 300 ppmv de NO, 300 ppmv de CO et de 900 ppmC (ppm équivalent C) de C₃H₆, de même que du décane (1000ppmC) et de l'hydrogène (2000ppmv) qui peuvent également être ajoutés comme réducteurs supplémentaires (Tableau 1). A ceux-ci s'ajoutent 10% d'oxygène, 10% de dioxyde de carbone et 5-10% de vapeur d'eau dans l'hélium.

Tableau 1: Rapport HC-H₂-CO/NO_x en fonction de la composition du mélange réactionnel

Composition HC-H ₂	900ppmC propène	900ppmC propène 2000ppm H ₂	900ppmC propène 2000ppm H ₂ 1000ppmC décane
HC-H ₂ /NO _x	3	9,7	13

Des catalyseurs de référence où le métal est dispersé sur des supports conventionnels (Al₂O₃, TiO₂) ont été choisis afin de cerner le rôle du support et la nature de l'interaction métal/support sur les propriétés catalytiques. Les réactions ont été étudiées en montée de température programmée (RTP) entre 50-100°C et 500°C avec un contrôle de la vitesse de chauffe (2°C/min).

A. Métaux nobles (Pt, Pd) sur Al_2O_3

Les performances de ces catalyseurs ont été étudiées en présence de propène, de décane et d'hydrogène (Figure 1).

Dans le cas du platine, une bonne concordance entre les conversions NOx (consommation) et N_2+N_2O (formation de produits de réduction) est observée sur ce type de catalyseur, ce qui permet de conclure à une faible oxydation du NO en NO_2 pour des températures supérieures à $300^\circ C$. Une bonne activité en réduction est observée entre 100 et $300^\circ C$, avec une conversion maximale de 60% à $200^\circ C$. Aucune perte de conversion n'est observée après stabilisation, par contre une augmentation de la sélectivité N_2 est obtenue avec un maximum de 70% à $160^\circ C$.

Ce catalyseur est donc stable avec une sélectivité N_2O attendue sur Pt [1] qui s'atténue après stabilisation.

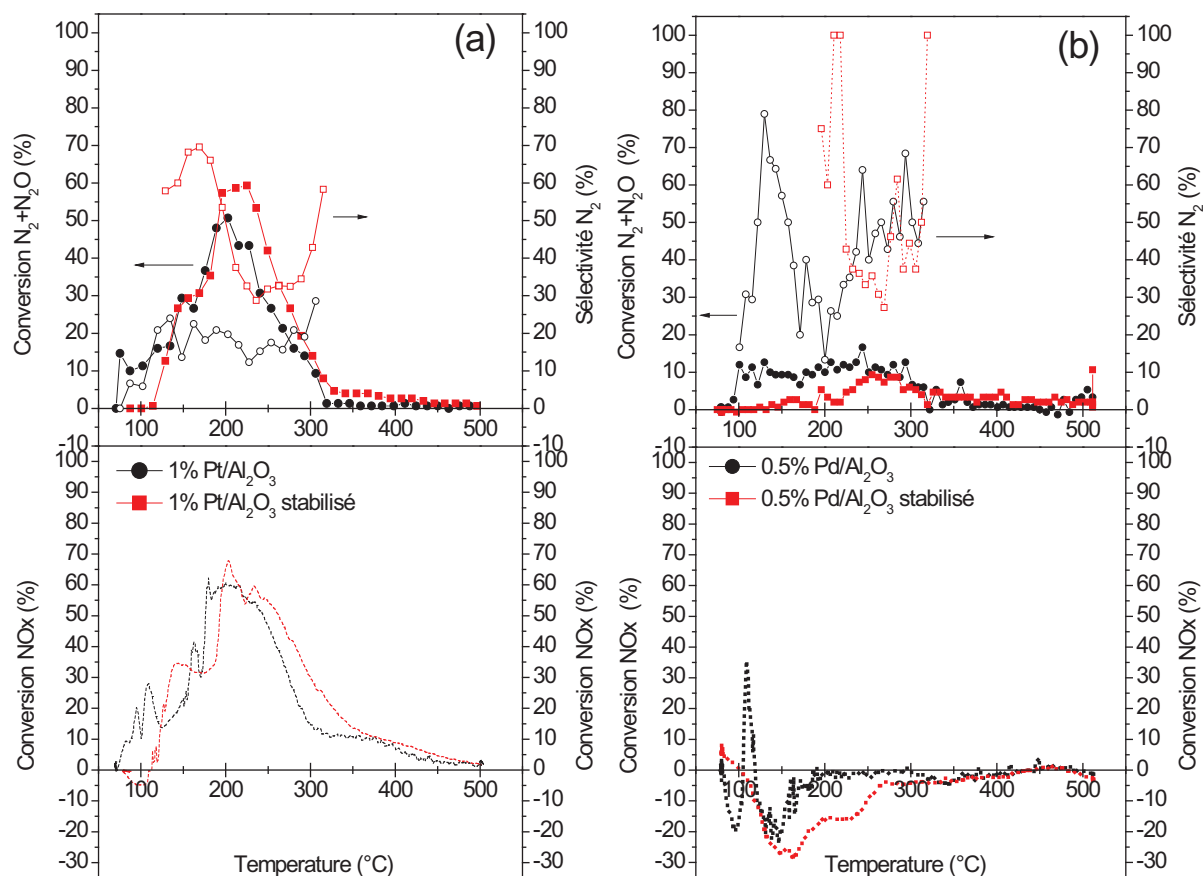


Figure 1: RTP-I et RTP-S (stabilisé) sur 1%Pt/ Al_2O_3 (a) et 0.5%Pd/ Al_2O_3 (b) après réduction à $250^\circ C$ sous H_2 et nettoyage sous He.

Conditions expérimentales: 300ppm NO, 300ppm CO, 900ppm C_3H_6 , 1000ppm C Décane, 2000ppm H_2 , 10% O_2 , 10% CO_2 , 5% H_2O , $W/F_0=0.072g.s.cm^{-3}$

Dans le cas du palladium, une faible efficacité est observée pour la réduction des NOx. La différence observable entre les conversions NOx et N_2+N_2O résulte probablement de

phénomènes de stockage de nitrates. En effet, une production supplémentaire de NO_x en phase gaz issue vraisemblablement de processus de désorption/décomposition de nitrates/nitrites (conversion de NO_x négative) apparaît avant et après stabilisation en dessous de 300°C. Une conversion de NO_x est cependant observée dans le cas de la RTP-I avec un maximum de 35% à 106°C. La conversion de NO en N₂ et N₂O est faible avec un maximum de 17% à 246°C (RTP-I) et de 9% à 245°C (RTP-S), le domaine de conversion étant compris entre 200 et 320°C dans ce dernier cas. La sélectivité N₂ observée reste faible. Celle-ci est comprise entre 27 et 62% après stabilisation.

Une étude XPS menée sur le catalyseur 0.5% Pd/Al₂O₃ avant réaction et après la RTP-S est résumée dans le Tableau 2. Les énergies de liaison ont été corrigées par rapport à celle du niveau Al 2p de l'alumine.

Tableau 2 : Paramètres XPS du catalyseur 0.5% Pd/Al₂O₃ avant et après test

	Energie de liaison (eV)			
	<i>Al 2p</i>	<i>O 1s</i>	<i>C 1s</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i>
<i>Avant test</i>	74.6	531.6	285.4	336.7
<i>Après test</i>	74.6	531.3	285.1	336.4

	Ratios atomiques de surface			FWHM* (eV)
	<i>O/Al</i>	<i>C/Al</i>	<i>Pd/Al</i>	
<i>Avant test</i>	1.49	0.21	0.005	2.3
<i>Après test</i>	1.45	0.18	0.003	2.4

* Largeur à mi-hauteur

Les valeurs des énergies de liaison ne présentent pas de variations entre le catalyseur avant test et après test, de même que les largeurs à mi-hauteur du photopic Pd 3d_{5/2}. Les valeurs d'énergie de liaison de Pd sont en accord avec celles de 336.1-336.9eV usuellement observées pour PdO [2]. De même, les rapports atomiques de surface O/Al et C/Al ne sont pas modifiés. Le rapport Pd/Al diminue légèrement.

Les observations sur le catalyseur Pt/Al₂O₃ rejoignent celles rapportées dans la littérature quant à la bonne efficacité du Pt et sa stabilité qui est cependant associée à une très forte sélectivité N₂O [1,3]. Le catalyseur Pd/Al₂O₃ par contre présente une faible conversion (<10%), le domaine d'activité étant en accord avec celui précédemment observé par Burch et

coll. [4] sur 1% Pd/Al₂O₃ pour la réduction par le propène. Au cours du processus de vieillissement, la teneur en Pd observée à la surface diminue et traduit un phénomène de frittage conduisant à une diminution de l'activité à basse température.

B. Argent sur Al₂O₃

Les catalyseurs à base d'argent supporté sur alumine représentent une des meilleures solutions actuelles au niveau de la HC-SCR, particulièrement avec des hydrocarbures lourds C₈-C₁₂ qui permettent d'activer la réaction tout en évitant les problèmes de cokage. Cependant, ces catalyseurs présentent deux inconvénients majeurs que sont la nécessité d'ajouter de l'hydrogène pour obtenir une activité basse température et une forte sensibilité à l'empoisonnement au SO_x [5,6,7,8,9]. Nous nous sommes donc intéressés à un catalyseur de référence 2% Ag/Al₂O₃ pour la validation de notre dispositif expérimental puis nous avons comparé les performances de notre catalyseur modèle avec celles obtenues sur un catalyseur commercial dont la formulation est optimisée.

Les catalyseurs préparés par imprégnation d'une alumine sol-gel contenant 2% en masse d'argent et commercial ont d'abord été testés en présence de propène, d'hydrogène et de décane dans les conditions les plus favorables.

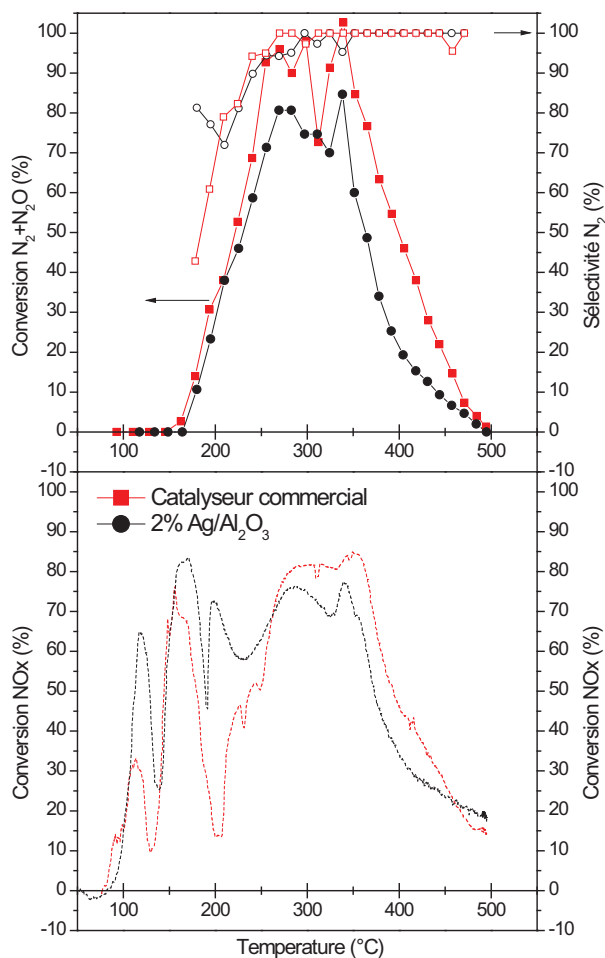


Figure 2: RTP1-I sur 2%Ag/Al₂O₃ sol-gel et catalyseur industriel après nettoyage sous He à 400°C
Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppmC₃H₆ 1000ppmC Décane 2000ppm H₂ 10%O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

Les résultats obtenus sur l'argent imprégné sur l'alumine sol-gel montrent une conversion de NOx en N₂ et N₂O proche de 70% entre 250°C et 350°C avec une sélectivité N₂ de 100% (Figure 2). Une production de N₂O est observée pour les températures inférieures à 250°C avec une sélectivité N₂ diminuant à 70%. Une disparition des NOx est également observée en dessous de 200°C, avec trois domaines de conversion ayant des maxima apparents à 115, 170 et 195°C, et une conversion variable comprise entre 65 et 85% sans formation de N₂ ni N₂O.

Des résultats similaires sont obtenus sur le catalyseur commercial en termes de production de N₂ et N₂O et de sélectivité de formation de N₂. Au niveau de la conversion des NOx, des différences sont visibles sur les deux domaines à basse température à 115 et 195°C avec une conversion plus faible sur le catalyseur commercial.

Les pics de conversion de NO à basse température (<200°C), ne correspondant à aucun production de produits de réduction, pourrait s'expliquer par une adsorption de NO sur

l'alumine et/ou la formation de composés organonitrés suggérés comme étant des intermédiaires possibles de réaction [10].

Une comparaison avec un mélange réducteur composé de propène seul montre l'effet bénéfique de l'hydrogène et du décane puisque dans ce cas la réduction ne débute qu'à 400°C et atteint un maximum de 12% à 474°C (Figure 3-a).

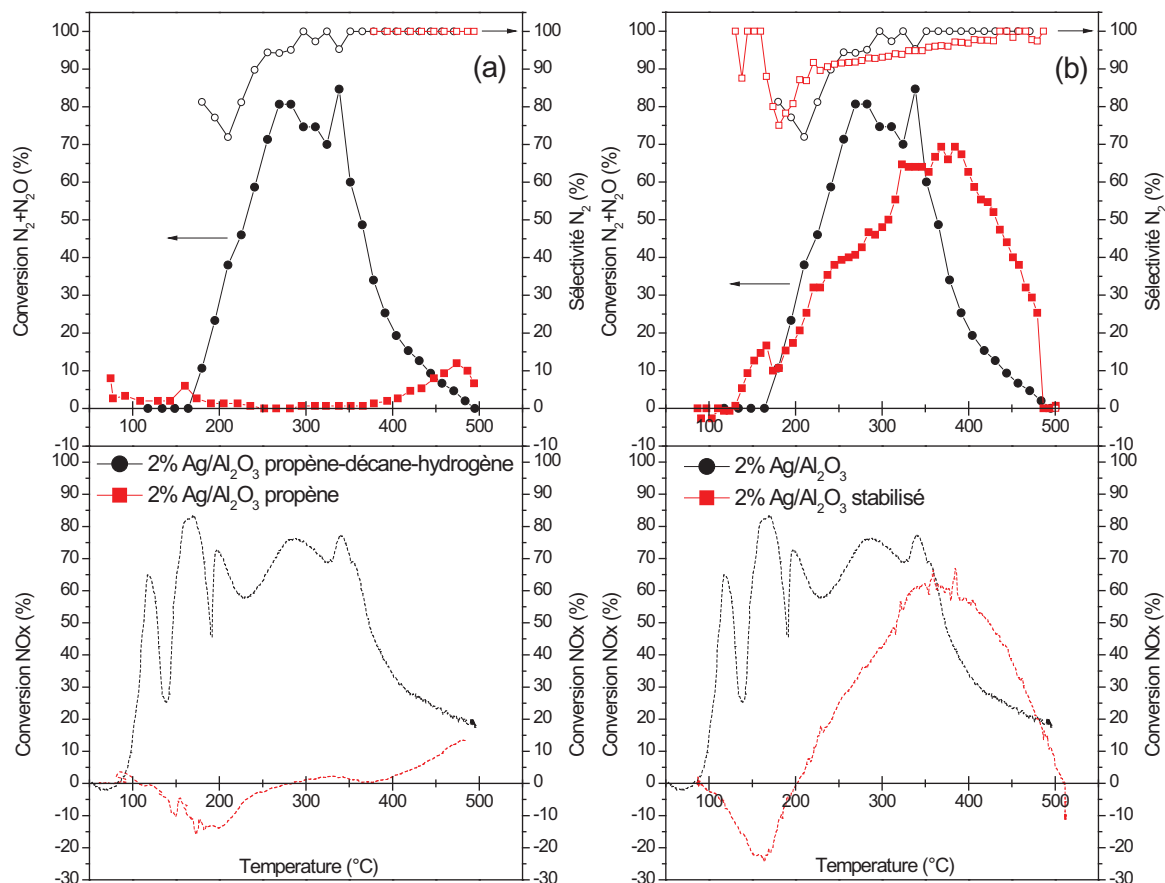


Figure 3: RTP1-I sur 2%Ag/Al₂O₃ sol-gel avec le mélange complet et en présence de propène seul (-a-) après nettoyage sous He à 400°C et comparaison entre un catalyseur 2%Ag/Al₂O₃ en RTP1-I et RTP2-S (-b-) après nettoyage sous He à 400°C

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C₃H₆ 1000ppm C₁₀H₂₂ 2000ppm H₂ 10%O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

Après stabilisation (500°C, 12h, mélange réactionnel), la RTP-S (Figure 3-b) en mélange réducteur complet montre une diminution de la conversion des NOx (~-10%) et un déplacement du maximum de réduction de 300 à 370°C. La conversion basse température est remplacée par une faible désorption de NOx qui peut être attribuée à la présence de nitrates adsorbés [10]. Cette désorption est à rapprocher du résultat obtenu en présence de propène seul (Figure 3-b). Un léger élargissement de la fenêtre de conversion des NOx est également visible avec une plage de température à mi-conversion de 225°C contre 165°C sur le catalyseur non stabilisé.

Les essais effectués sur les catalyseurs Ag/Al₂O₃ ont permis de retrouver les résultats rapportés dans la littérature. La présence de décane et d'hydrogène est nécessaire afin d'obtenir une activité en réduction des NO_x, et diminuer la température de light-off. La fenêtre de réduction est relativement large (165-125°C) mais reste centrée à haute température pour notre application avec un maximum de réduction augmentant de 300 à 370°C après stabilisation. Il est intéressant de noter que le catalyseur commercial présente pratiquement les mêmes caractéristiques que l'argent imprégné sur une alumine préparée par voie sol-gel. La formation de N₂O, particulièrement importante sur le catalyseur industriel, observée à basse température suppose la présence de grosses particules d'argent métallique d'après le mécanisme proposé par Meunier [11] ou une difficulté plus grande à dissocier le NO à basse température.

C. Or sur Al₂O₃ et TiO₂

Les catalyseurs de référence Au supportés sur des oxydes classiques Al₂O₃ et TiO₂ ont été étudiés dans des conditions opératoires comparables. Une étude infrarouge in-situ sur Au/Al₂O₃ a également été menée afin de tenter d'identifier les espèces adsorbées susceptibles d'être des intermédiaires de réaction à la surface du catalyseur.

1. Tests catalytiques

L'or est décrit comme un catalyseur actif en réduction du NO sur des supports alumine ou des oxydes mixtes promus au cobalt [12,13,14]. La référence que nous prenons est le catalyseur Au/Al₂O₃. Un catalyseur à base d'oxyde de titane du World Gold Council a également été testé afin de comparer les résultats obtenus avec un catalyseur de référence actif en oxydation sélective du CO. Ces catalyseurs sont testés après traitement thermique à 400°C sous He.

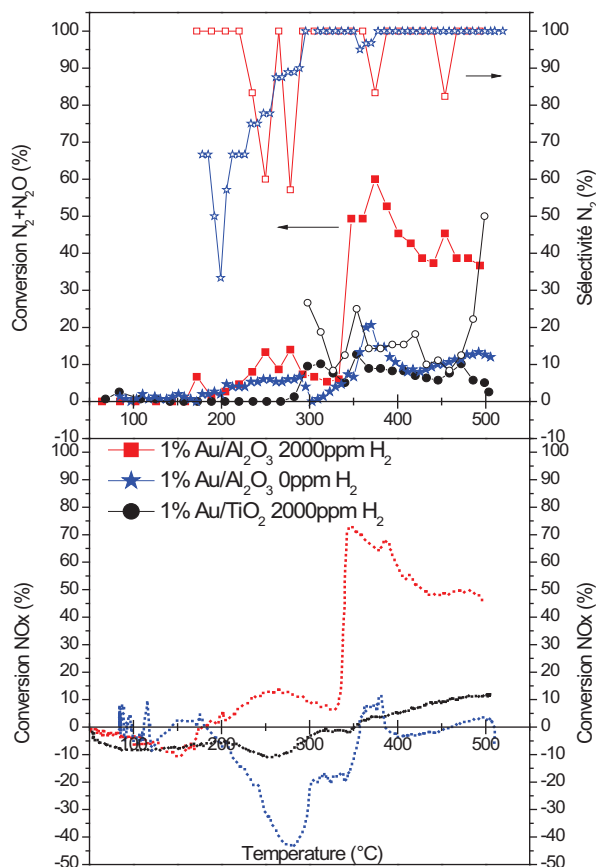


Figure 4: RTP-I d'or supporté sur des supports alumines et oxyde de titane après nettoyage sous He à 400°C et influence de H₂ sur Au/Al₂O₃

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C₃H₆ 1000ppm C₁₀H₂₂ 0-2000ppm H₂ 10% O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

Le catalyseur 1% Au/Al₂O₃ présente deux domaines de conversion des NO_x (Figure 4) en présence d'hydrogène. Un excellent accord entre la conversion des NO_x et les produits de réduction est observé. Le premier domaine compris entre 185 et 325°C présente une conversion faible (maximum de 14% de réduction, 250-275°C) avec une sélectivité en N₂ supérieure à 55%. Le second domaine de conversion des NO_x, au-delà de 350°C, s'accompagne d'une formation exclusive de N₂ avec une conversion de NOx de 60% à 374°C. En l'absence d'hydrogène, le profil de conversion de NO en N₂ et N₂O est semblable à celui observé précédemment avec deux domaines de conversion : le premier entre 200 et 300°C présente une conversion faible (maximum de 7% à 289°C) et une sélectivité N₂ qui augmente globalement avec la température, le second entre 350 et 500°C présente une sélectivité N₂ totale et une conversion faible avec un maximum de 21% à 370°C. La courbe de conversion des NOx présente par contre une allure différente avec un premier domaine de désorption de nitrates/nitrites entre 200 et 300°C. L'allure du second domaine entre 350°C et 500°C est identique mais la conversion NOx reste inférieure à la conversion observée

précédemment. Ces résultats sont en accord avec ceux observés en réduction de NO par le propène par Ueda et coll. [15] sur Au/Al₂O₃. Le catalyseur 1% Au/TiO₂ présente un comportement différent matérialisé par une faible conversion des NO_x (<10%) et une sélectivité de transformation de NO en N₂O proche de 80% à partir de 300°C.

Les catalyseurs à base d'or déposé sur des supports conventionnels présentent une activité intéressante pour la réduction sélective des NO_x principalement à haute température au-delà de 300°C. Le support alumine permet d'obtenir des conversions intéressantes (>40%) en présence d'hydrogène, mais surtout présente comme l'argent une sélectivité N₂ totale dans ce domaine. L'ajout d'hydrogène permet également d'éliminer la désorption des nitrates observée en présence de propène et de décane comme seuls réducteurs.

2. Etude infrarouge in-situ

Une étude de la réaction sur le catalyseur 1% Au/Al₂O₃ a été réalisée par spectroscopie in-situ afin de tenter d'identifier la nature des espèces adsorbées. Les conditions opératoires sont décrites dans le Schéma 1 et le Tableau 3. Celles-ci sont comparables à celles adoptées précédemment.

Les expériences sont menées dans la cellule décrite dans la partie II.B.4 avec un suivi des espèces adsorbées à l'aide d'un spectromètre FTIR Nicolet Protégé 460 équipé d'un détecteur MCT.

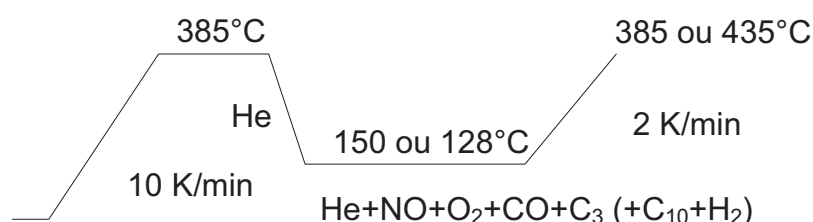


Schéma 1: Procédure de test du catalyseur

L'impact du propène, du décane et de l'hydrogène a été étudié par ajout successif (cf. Tableau 3).

Tableau 3: Composition du mélange réactionnel pour chaque réducteur

Test	Masse (mg)	NO (ppm)	O ₂ (%)	CO (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	C ₁₀ H ₂₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
Propène	29.8	467	5	958	958		
Décane		435	4.7	892	892	173	
Hydrogène		417	4.5	856	856	166	2000

L'examen de la Figure 5 ne permet pas de distinguer de signal significatif à 150°C provenant des espèces adsorbées en présence de propène comme seul réducteur. Une augmentation de température favorise le développement des bandes d'absorption situées à 1587, 1460, 1392 et 1375 cm^{-1} .

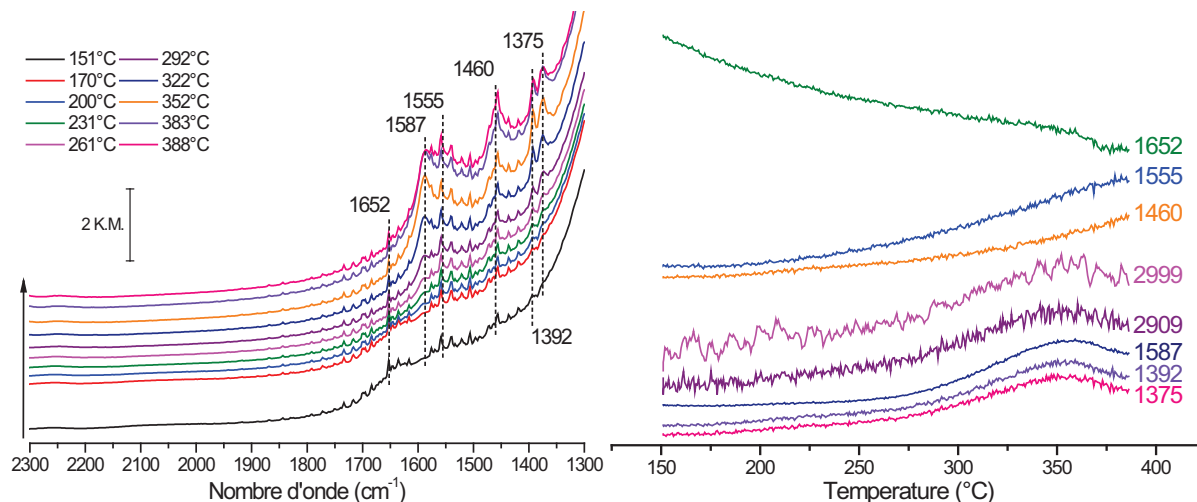


Figure 5: Spectres IR et intensité des bandes sur $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en montée en température programmée de 150 à 385°C avec le mélange $\text{He}+\text{NO}+\text{CO}+\text{C}_3+\text{O}_2$ (propène)

L'évolution de l'intensité des bandes situées à 1375, 1392 et 1587 cm^{-1} ainsi que celles situées à 2909 et 2999 cm^{-1} est similaire avec une intensité maximale vers 350°C. Les bandes à 1460 et 1555 cm^{-1} évoluent de manière similaire avec l'augmentation de la température mais aucun maximum n'est observé contrairement aux bandes précédentes. Ces bandes désignent donc au moins deux espèces distinctes. Sato et coll. [16] rapportent des nombres d'onde très proches pour une espèce formiate HCOO_{ads} avec les modes $\nu_s(\text{COO}^-)$, δ_{CH} et $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ correspondant respectivement aux bandes à 1375, 1392 et 1587 cm^{-1} . Bion et coll. ont également rapporté des vibrations de type $\nu(\text{CH})$ dans la région des 3000 cm^{-1} attribuées à des espèces formiates, qui correspondraient aux bandes IR observées à 2909 et 2999 cm^{-1} , dans le cas de l'adsorption d'éthanol sur un catalyseur $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [17]. Kecskés et coll. [18] observent pour HCOO_{ads} adsorbé sur Au/TiO_2 des bandes à 2868 et 2955 cm^{-1} attribuée respectivement à $\nu(\text{CH})$ et à une harmonique $\delta(\text{CH})+\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$. Les bandes à 1460 et 1555 cm^{-1} peuvent être attribuées à une espèce carbonate avec respectivement les modes $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ de type bidentate pontant ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-)\approx 95 \text{ cm}^{-1}$ [19]), ou à une espèce acétate adsorbée. Notons cependant dans ce cas l'absence de bande $\nu(\text{CH}_3)$ dans la région 2800-3000 cm^{-1} .

La bande à 1587 cm^{-1} étant mal résolue, une contribution aux plus faibles nombres d'onde pourrait également témoigner de la formation de nitrates monodentés caractérisés par une bande vers 1555 cm^{-1} [20]. Cependant, la vibration $\nu_a(\text{ONO})$ vers 1300 cm^{-1} n'est pas

observée dans notre cas. Notons l'absence de signaux au-delà de 2000 cm^{-1} associés à la présence d'espèces isocyanate NCO sur Au et/ou Al_2O_3 et/ou de propène adsorbé [16]. L'évolution de ces bandes avec la température montre l'augmentation de l'intensité de toutes les bandes observées à l'exception de la bande à 1652 cm^{-1} correspondant à une désorption d'eau sur le catalyseur [21,22].

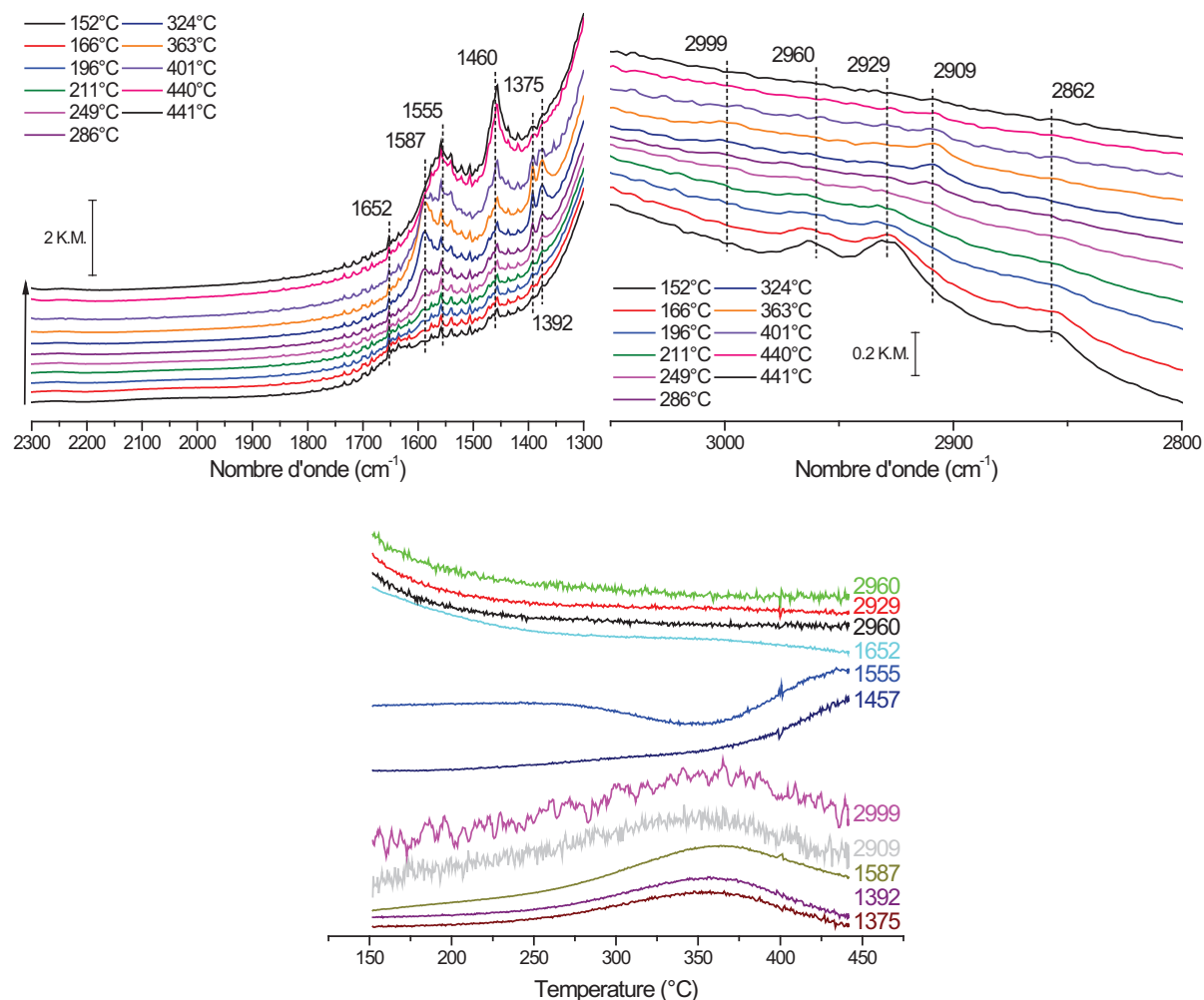


Figure 6: Spectres IR et intensité des bandes pour Au/ Al_2O_3 en montée en température programme de 150 à 436°C avec le mélange He+NO+CO+C₃+C₁₀+O₂ (décane)

En présence de décane, les bandes IR à 2999, 2909, 1587, 1460, 1392 et 1375 cm^{-1} précédemment discutées et attribuées à des espèces formiates et carbonates/acétates, apparaissent à partir de 286°C. Une augmentation de la température produit un glissement du maximum apparent de la bande à 1587 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde (1561 cm^{-1} à $T = 401^\circ\text{C}$) dont l'intensité augmente. Parallèlement la bande à 1460 cm^{-1} s'intensifie sans déplacement du maximum (Figure 6). Comme dans le cas précédent, les bandes caractéristiques des formiates présentent une augmentation avant de décroître avec un

maximum autour de 350°C correspondant au début du second domaine de réduction du NO. La bande à 1652 cm⁻¹ correspondant à une désorption d'eau est également observée.

A basse température, la présence de bandes à 2960, 2929 et 2862 cm⁻¹ pourrait caractériser l'adsorption du décane (ν(CH)) à la surface du catalyseur [16]. Leur atténuation au cours d'une élévation de température traduit la désorption et/ou la transformation du décane absorbé, l'intensité des bandes étant faible au-delà de 225°C.

L'introduction d'hydrogène entraîne de profondes modifications associées à une forte augmentation de l'intensité des bandes IR à partir de 128°C. Parallèlement de nouvelles bandes apparaissent en particulier à 1305 et 1624 cm⁻¹ parmi les plus intenses. L'adsorption de NO est ainsi mise en évidence par un signal large autour de 1719 cm⁻¹ [23,24] correspondant à la vibration ν(N=O) des espèces nitrosyles AuNO⁻ et/ou AuNO. Des bandes à 1624, 1587, 1472 et 1305 cm⁻¹ sont clairement mises en évidence. L'intensité de la bande à 1624 cm⁻¹ décroît entre 128°C et 290°C. A haute température, les bandes situées à 1575, 1457, 1392 et 1375 cm⁻¹ restent présentes. Les bandes à 1305, 1575, 1624 cm⁻¹ sont attribuées à des espèces de type N_xO_y avec des bandes correspondant respectivement à ν(NO) d'un nitrate bidentate et d'un nitrate pontant [25 et références incluses]. Les différences d'évolution observées entre les bandes à 1624 et 1308 cm⁻¹ sont expliquées par la difficulté d'intégration de la bande à 1624 cm⁻¹ en épaulement de la bande à 1580 cm⁻¹.

En parallèle, le développement des bandes à 2196, 2180, 2152 et 2128 cm⁻¹ est observé à haute température. Ces bandes sont attribuées à la présence de HCN et CN, ces espèces pouvant être adsorbées sur des sites Al du support ou sur des particules d'or comme dans le cas de l'argent [17]. Kantcheva et coll. [26] ont observé une bande comprise entre 2171 et 2176 cm⁻¹ attribuée à ν_{as}(NCO) de Au⁰-NCO en présence d'un mélange NO+CO+H₂ ce qui est en bon accord avec la bande observée dans le domaine 2196-2180 cm⁻¹. De même, une bande attribuée à un cyanate est observée par cette équipe à 2000 cm⁻¹. Bion et coll. [17] observent dans le cas de Ag/Al₂O₃ des bandes à 2165-2155 et 2127cm⁻¹ associées respectivement à la présence d'espèces Al³⁺-CN et Ag⁺-CN. Les bandes observées à 2152 et 2128cm⁻¹ sont cohérentes avec ce résultat, la bande à 2128cm⁻¹ étant alors attribuée à Au-CN. Cependant, au vu des résultats catalytiques, une autre hypothèse peut être avancée : la formation de Au⁺ⁿ-CO (n=0-3 avec une bande à 2165 cm⁻¹ [26] pour n=0). En effet, cette espèce est observée en présence de CO+H₂ entre 250 et 300°C, or la bande à 2152cm⁻¹ apparait entre 225 et 325°C ce qui correspond à une plage de température où la pression partielle en CO augmente, probablement en raison d'une oxydation partielle du décane. En

présence d'hydrogène, l'adsorption du décane est mise en évidence par des bandes à 2964, 2927 et 2859 cm^{-1} .

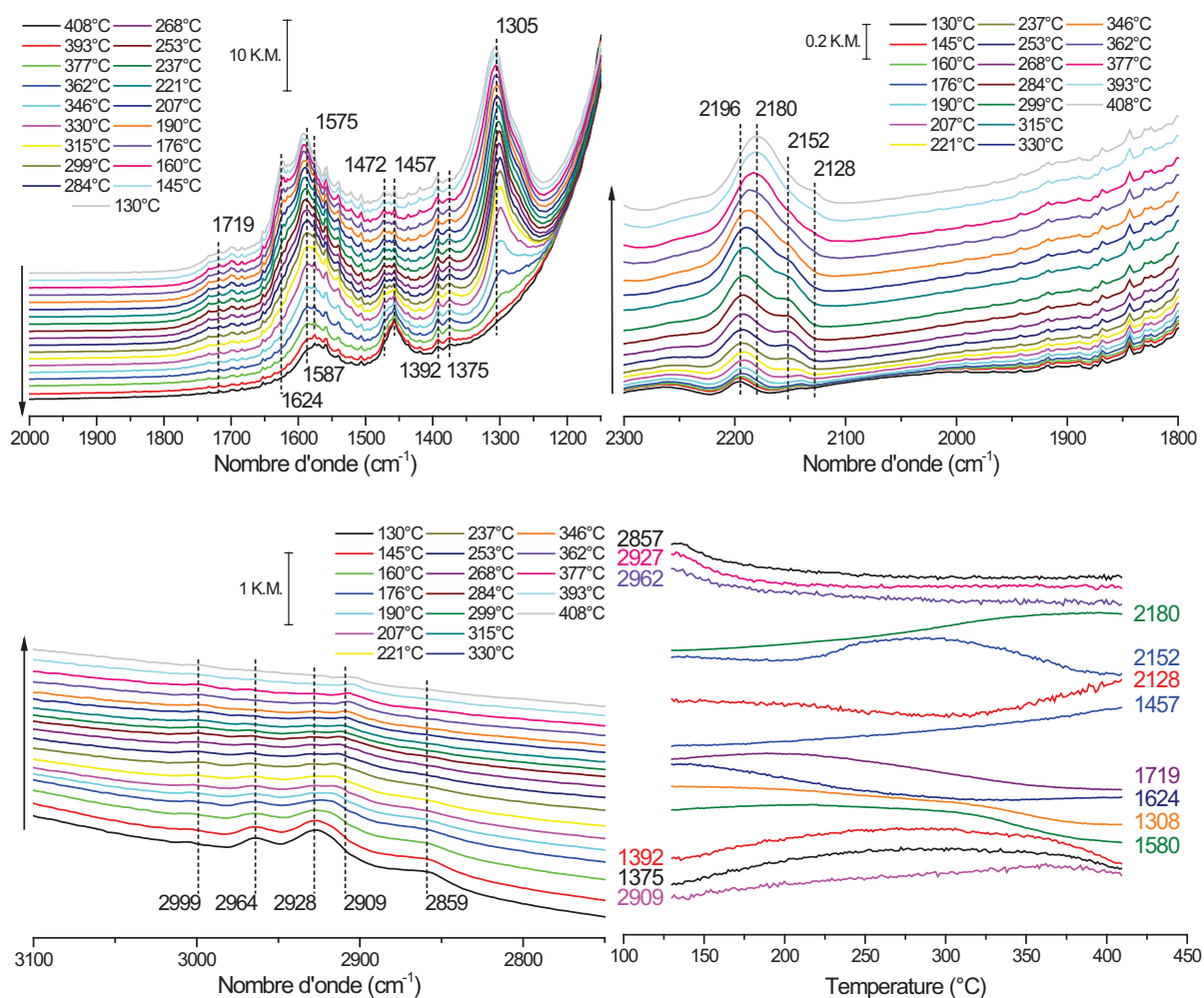


Figure 5: Spectres IR et intensité des bandes pour Au/Al₂O₃ en montée en température programme de 150 à 436°C avec le mélange He+NO+CO+C3+C10+O₂ (hydrogène)

Contrairement aux catalyseurs à base d'argent, peu d'articles parus dans la littérature mentionnent l'effet spectaculaire de l'hydrogène sur la conversion simultanée des NO_x et des hydrocarbures. Très récemment, Kantcheva et coll. [26] ont publié une étude de la réaction NO/CO, en présence et en absence d'hydrogène, sur Au/CeO₂-Al₂O₃ suivie par spectroscopie infrarouge in-situ. Ces auteurs observent la présence d'espèces isocyanates promues sur des particules d'or métallique. Ces espèces isocyanates résulteraient de la dissociation de NO adsorbé et d'une recombinaison entre N_{ads} et CO_{ads} selon un processus largement décrit sur les métaux nobles [27]. En fait, l'hydrogène présent dans la phase gaz préserverait le caractère métallique de l'or. Les mesures spectroscopiques obtenues dans le cadre de cette étude laissent présager un comportement plus complexe. Notons toutefois la correspondance entre la formation d'espèces cyanate et isocyanate et le gain significatif d'activité obtenu sur

Au/Al₂O₃ en présence d'hydrogène avec une conversion sélective de NO en N₂ proche de 70% vers 350°C. L'origine des espèces CN en interaction avec l'or semble difficile à expliquer à partir des conclusions proposées par Kantcheva et coll. [26] dans la mesure où la formation importante d'espèces nitrates/nitrites observée à basse température laisse supposer une oxydation préférentielle de NO en NO₂ plutôt que sa dissociation pour former N_{ads}. Curieusement, l'or semble se comporter de façon comparable aux catalyseurs à base d'argent. L'effet remarquable de l'hydrogène sur les performances des catalyseurs à base argent en réduction sélective des NO_x par les hydrocarbures lourds a largement été étudié. Même si actuellement de nombreuses controverses demeurent quant à la nature même du mécanisme, un consensus semble établi pour ne pas considérer la dissociation de NO comme une étape déterminante. Notons dans cette étude quelques observations comparables à celles rapportées dans le cas de l'argent avec la présence d'espèces nitrites/nitrates, carbonates/acétates, formiates et finalement cyanates et isocyanates [1]. Toutes ces espèces adsorbées ont été proposées comme de potentiels intermédiaires de réaction en réduction sélective des NO_x par les hydrocarbures pouvant résulter d'une interaction directe entre les espèces nitrates/nitrites adsorbées et des produits d'oxydation partielle des hydrocarbures. Ces produits d'oxydation partielle peuvent être de différentes familles allant des alcools à CO en passant par des composés carbonylés avec une implication différente des espèces carbonées de surface en fonction de l'hydrocarbure utilisé (éthanol, propane, propène, décane) [28]. L'identification d'espèces carbonates/acétates et formiates permet de rendre compte de ces produits d'oxydation partielle sans toutefois pouvoir être certain de leur réelle implication dans le mécanisme de réaction. L'intervention de réactions de reformage des hydrocarbures et/ou des produits d'oxydation partielle en présence de vapeur d'eau n'est pas à exclure. Le rôle promoteur de l'hydrogène pour produire ces intermédiaires et/ou maintenir la particule d'or dans un état d'oxydation optimal comme cela est mentionné pour Ag est donc sujet à discussion. Notons cependant l'absence d'espèces Al³⁺-NCO qui jouent un rôle clé dans le mécanisme de réduction de NO sur Ag/Al₂O₃ [17,28] indiquant que, malgré les similitudes présentes, le mécanisme de réduction de NO sur Au/Al₂O₃ ne semble pas être identique à celui proposé sur Ag/Al₂O₃.

Les performances de métaux (Pt, Pd, Ag, Au) déposés sur des supports de référence (Al_2O_3 , TiO_2) pour la HC-SCR ont été étudiées en milieu pauvre en présence de propène, décane et hydrogène comme réducteurs. Il a ainsi été possible de montrer l'efficacité du Pt/ Al_2O_3 comparé à Pd/ Al_2O_3 ainsi que sa stabilité avec un maximum de conversion de 60% à 225°C. Cependant, le platine présente une sélectivité N_2O trop importante (71% à 225°C) ce qui limite son développement dans l'optique de la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Notons également la désactivation rapide et la faible activité du catalyseur Pd/ Al_2O_3 dans cette réaction.

Dans le cas de l'argent, la très forte activité rapportée dans la littérature ainsi que la nécessaire présence d'hydrogène et d'un hydrocarbure lourd pour obtenir les meilleures performances ont été vérifiées et nous avons pu constater des résultats similaires à ceux obtenus sur un catalyseur commercial. Notons également sur ce catalyseur la conversion sélective de NO en N_2 . Ces essais comparatifs ont permis de valider le dispositif expérimental, en particulier la chaîne d'analyse.

Dans le cas de Au/ Al_2O_3 , l'effet bénéfique de l'hydrogène a également été mis en évidence, même si l'activité obtenue reste globalement inférieure à celle observée dans le cas de Ag/ Al_2O_3 . Notons néanmoins le réel intérêt de Au à haute température ($T > 300^\circ\text{C}$) là où les catalyseurs à base d'argent et de métaux nobles perdent leur activité catalytique. Dans ces conditions de température, une sélectivité N_2 totale est également obtenue sur ce catalyseur. Au/ TiO_2 présente par contre une activité faible et une sélectivité N_2 mauvaise, avec une activité dans la même gamme de température que Au/ Al_2O_3 (au-delà de 350°C). Une étude in-situ a été menée par infrarouge dans le cas de Au/ Al_2O_3 afin d'apporter des éléments de réponse sur les phénomènes de surface ayant lieu. Elle permet de mettre en évidence des similitudes de comportement avec Ag/ Al_2O_3 . Ainsi, un effet de l'hydrogène apparaît clairement tant sur l'activité que sur la présence des espèces adsorbées qui sont similaires à celles couramment rapportées dans le cas des catalyseurs Ag/ Al_2O_3 (formiates, acétates/carbonates, cyanates et isocyanates, nitrates). Seule l'absence d'espèces Al^{3+} -NCO semble indiquer une différence majeure dans le mécanisme de réduction du NO sur Au comparativement à Ag.

Bibliographie

- [1] R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier, *Appl. Catal., B*, 39 (2002) 283
- [2] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol. 1 (2nd. Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1990)
- [3] G. Garrigós-Pastor, S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal., A*, 354 (2009) 63
- [4] R. Burch, P. J. Millington, *Catal. Today*, 26 (1995) 185
- [5] J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, C.J. Hill, B. Krutzsch, B. Bandl-Konrad, E. Jobson, L. Cider, P.G. Blakeman, L.J. Peace, M.V. Twigg, M. Preis, M. Gottschling, *Appl. Catal., B*, 70 (2007) 36
- [6] S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal., B*, 42 (2003) 179
- [7] K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal., B*, 25 (2000) 239
- [8] V. Houel, P. Millington, R. Rajaram, A. Tsolakis, *Appl. Catal., B*, 77 (2007) 29
- [9] V. Houel, P. Millington, R. Rajaram, A. Tsolakis, *Appl. Catal., B*, 73 (2007) 203
- [10] R. Zhang, S. Kaliaguine, *Appl. Catal., B*, 78 (2008) 275
- [11] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson and J.R. H. Ross, *J. Catal.*, 187 (1999) 493
- [12] A. C. Gluhoi, S. D. Lin, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 90 (2004) 175
- [13] J.R. Mellor, A.N. Palazov, B.S. Grigorova, J.F. Greyling, K. Reddy, M.P. Letsoalo, J.H. Marsh, *Catal. Today*, 72 (2002) 145
- [14] E. Seker, E. Gulari, *Appl. Catal., A*, 232 (2002) 203
- [15] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Appl. Catal., B*, 12 (1997) 81
- [16] K. Sato, T. Yoshinari, Y. Kintaichi, M. Haneda, H. Hamada, *Appl. Catal., B*, 44 (2003) 67
- [17] N. Bion, J. Saussey, M. Haneda, M. Daturi, *J. Catal.*, 217 (2003) 47
- [18] T. Kecskés, J. Raskó, J. Kiss, *Appl. Catal., A*, 268 (2004) 9
- [19] C. Kao, W. Yang, *Ceram. Int.*, 22 (1996) 57
- [20] B. Westerberg, E. Fridell, *J. Mol. Catal. A*, 165 (2001) 249
- [21] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 4837
- [22] A.G. Pelmenschikov, J.H.M.C. van Wolput, J. Jänchen, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 3612
- [23] A. Citra, X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 3287
- [24] S. A. Fuente, P. G. Belevi, R. M. Ferullo, N. J. Castellani, *Appl. Surf. Sci.*, 602 (2008) 1669
- [25] Y. Su, M. D. Amiridis, *Catal. Today*, 96 (2004) 31
- [26] M. Kantcheva, O. Samarskaya, L. Ilieva, G. Pantaleo, A.M. Venezia, D. Andreeva, *Appl. Catal., B*, 88 (2009) 113
- [27] N. Macleod, R. M. Lambert, *Appl. Catal., B*, 46 (2003) 483
- [28] P. Sazama, L. Capek, H. Drobná, Z. Sobalík, J. Dedeceka, K. Arveb, B. Wichterlová, *J. Catal.*, 232 (2005) 302

Chapitre V :
Activité de
perovskites seules
et de métaux
déposés sur
perovskites

Sommaire

V. ACTIVITE DE PEROVSKITES SEULES ET DE METAUX DEPOSES SUR PEROVSKITES	169
A. ACTIVITE DES SUPPORTS ABO ₃ NON MODIFIES	170
1. Influence de la substitution du site B (Mn, Fe).....	170
2. Evaluation de la perte NOx et de la reproductibilité.....	172
3. Influence de la substitution du site A (Sr, Ca).....	174
4. Influence d'une calcination in-situ sous air	176
B. AU ET AG SUR PEROVSKITE	178
1. Or sur perovskite	178
2. Argent sur perovskite	179
C. ACTIVITE DES CATALYSEURS PT SUPPORTES	181
1. Evaluation de l'activité : substitution du site B (Mn, Fe).....	181
2. Evaluation de l'activité : substitution du site A (Sr, Ce).....	182
3. Impact du réducteur et de la stabilisation	184
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	187

Des travaux récents ont montré la potentialité des perovskites principalement en catalyse trois-voies [1,2]. En régime cyclé où alternent des phases pauvres et riches, l'avantage du support perovskite réside dans sa faculté à stabiliser l'état de dispersion des métaux nobles contrairement aux supports conventionnels tels que l'alumine où une croissance continue des tailles de particules des métaux nobles conduit à une désactivation irréversible. Les modifications structurales qui opèrent à la surface de matériaux de type perovskite pourraient également être mises à profit pour des applications en régime pauvre comme cela a été observé pour la décomposition de N_2O dans le cas de sources fixes et pour la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote par les hydrocarbures [3,4]. Quelques articles parus dans la littérature pour la dépollution de sources mobiles rendent compte des propriétés intéressantes des perovskites pour ce type d'application. Toutefois, les informations sont parfois incomplètes dans la mesure où les produits de conversion de NO ne sont pas systématiquement reportés. Or, il s'agit d'un point clé qui peut biaiser l'intérêt de ce type de matériaux pour l'application considérée dans la mesure où leurs propriétés oxydo-réductrices peuvent conduire essentiellement à la formation de NO_2 qu'il faut absolument minimiser.

Les perovskites utilisées sont principalement des perovskites à base de Fe, Mn, Ni, Co, Ti avec en site A : La, Sr, Ce, Ba, Ca. Co et Ni n'ont pas été étudiés en raison des réglementations qui excluent leur emploi en catalyse de postcombustion. L'introduction d'un métal (Pt, Ag, Au) sur l'activité de la perovskite a été également étudiée. L'ensemble des résultats a été comparé avec ceux obtenus dans la partie précédente sur différents catalyseurs de référence où le métal est dispersé sur un support conventionnel (Al_2O_3) considéré comme un matériau inerte à basse température. Cette comparaison permettra de mieux cerner le rôle du support et la nature de l'interaction métal/support sur les propriétés catalytiques.

A. **Activité des supports ABO_3 non modifiés**

Les performances catalytiques intrinsèques des perovskites ont été étudiées sur les compositions données précédemment. L'influence de la substitution en site A et B de la perovskite sur l'activité catalytique a été étudiée de même que l'influence de l'eau. L'effet de H_2O lors de la formation de NO_2 et de son piégeage sous forme d'acide nitrique par condensation sera également commenté. Finalement, l'impact d'un prétraitement oxydant a été envisagé.

1. **Influence de la substitution du site B (Mn, Fe)**

L'activité des perovskites à base de Fe et Mn a été mesurée à partir d'un test de type 1 après nettoyage sous He dans des conditions réactionnelles riches en réducteurs (propène, décane, H_2). Les résultats présentés sur la Figure 1 montrent une conversion des NO_x en N_2 et N_2O inférieure à 5% sur $LaFeO_3$, alors que $LaMnO_3$ présente un domaine d'activité plus étroit entre 200 et 300°C mais un maximum de conversion N_2+N_2O de 20% à 250°C. Notons une faible sélectivité de la conversion de NO en N_2 proche de 5% au maximum de conversion. La comparaison des courbes de conversion globale de NO_x avec celle calculée à partir des produits de réduction (N_2+N_2O) montre des résultats divergents avec, dans tous les cas, des conversions globales nettement supérieures. Un maximum à 251°C est observé pour $LaMnO_3$ mais la conversion est maintenue au-delà de 300°C dans un domaine de température où la formation de N_2 et N_2O n'est plus observée. Cette tendance se manifeste également sur $LaFeO_3$ au-delà de 300°C. L'oxydation préférentielle de NO en NO_2 suivi d'un stockage des NO_x sous forme de nitrates et/ou nitrites et/ou de la formation d'acide nitrique pourrait expliquer ces observations [5].

L'oxydation des réducteurs sur $LaMnO_3$ débute entre 150 et 250°C selon la nature de l'agent réducteur. L'estimation des températures de demi-conversion (T_{50}) permet d'établir la séquence d'activité suivante : CO (180°C) > H_2 (210°C) > propène (234°C) > décane (250°C). Pour $LaFeO_3$, les domaines de conversion sont déplacés vers les hautes températures entre 180 et 350°C. La détermination des T_{50} permet d'établir la séquence d'activité suivante : CO (205°C) > H_2 (220°C) > propène (320°C) > décane (325°C). Notons que la conversion des NO_x coïncide avec celle de H_2 et des hydrocarbures, CO ne semblant pas contribuer à la réduction des NO_x .

La perovskite $LaMnO_3$ est plus performante en réduction des NO_x que $LaFeO_3$, par contre sa sélectivité est mauvaise avec une production de N_2O quasi-exclusive. Buciumana et

coll. [6] trouvent des conversions similaires pour l'oxydation du NO en NO₂ avec une conversion de 18% sur LaMnO₃ dans la plage de température 375-550°C. La conversion en N₂ est observée sur la même plage de température avec une température identique pour le maximum de conversion (20%, 400°C) sur ce catalyseur sans production de N₂O. Cette différence pourrait provenir de la présence de CO et d'hydrogène qui activerait une réduction à plus basse température.

Cependant, afin d'essayer de mieux comprendre les différences obtenues entre l'analyse NO_x et les produits formés en μ -GC, des tests sont effectués sur LaMnO₃ avec et sans eau. De même, un test de reproductibilité a été mis en œuvre afin de déterminer l'intervalle de confiance au niveau de la conversion.

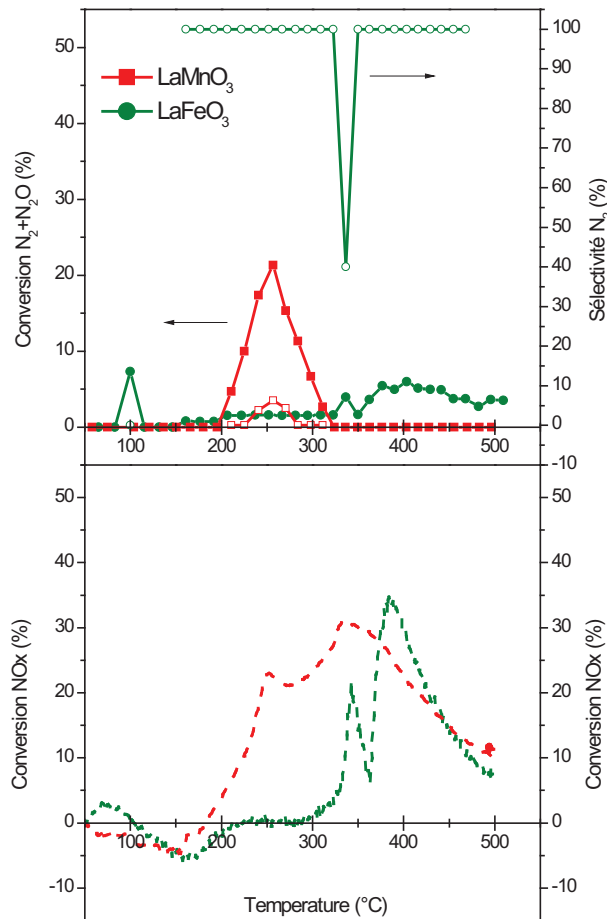


Figure 1: RTP-I de LaMnO₃ et LaFeO₃ après prétraitement He à 400°C et réduction à 250°C dans le cas de LaFeO₃
Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C₃H₆ 1000ppm C₂H₆ 2000ppm H₂ 10% O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

2. Evaluation de la perte NOx et de la reproductibilité

L'évaluation de l'effet de l'eau sur l'apparition d'une conversion NOx ainsi qu'un essai de reproductibilité ont été effectués sur LaMnO₃.

L'essai de reproductibilité mené sur LaMnO₃ est présenté Figure 2-a. La conversion des NO_x présente deux domaines distincts. Un premier domaine centré autour de 250-258°C avec une conversion totale en NO_x de 36-44%, avec 17 à 21% de NO transformé en N₂ et N₂O et une sélectivité N₂O supérieure à 90%. Le second domaine centré autour de 338°C présente une conversion totale en NO_x de 22.5%, aucun produit issu de la réduction de NO (N₂, N₂O) n'étant observé.

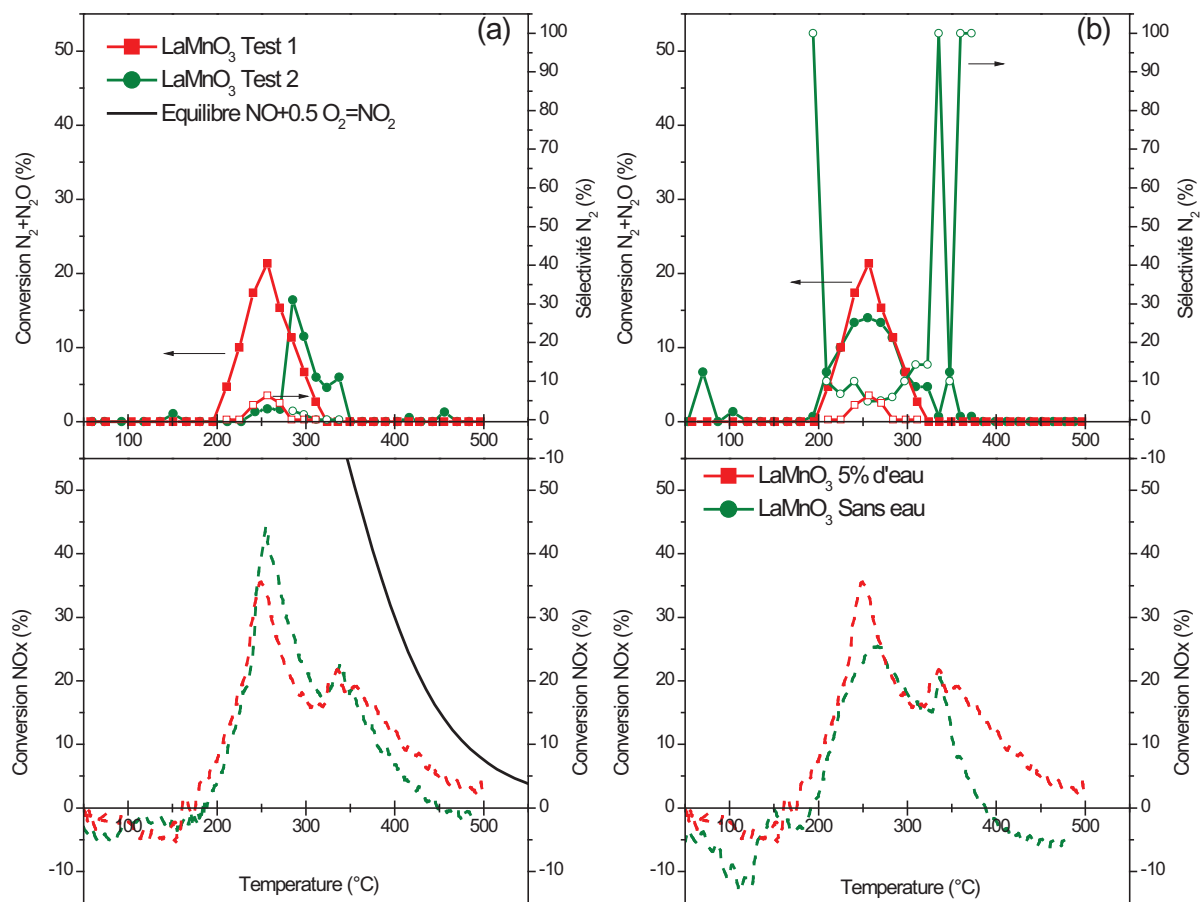


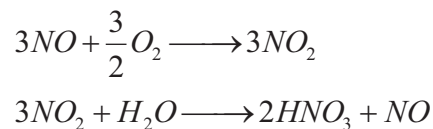
Figure 2: RTP-I de LaMnO₃ après purge sous He de 2 catalyseurs LaMnO₃ pour un test de reproductibilité (a) prétraitement He 400°C pour le test 1 et 250°C pour le test 2 en présence et en l'absence d'eau pour étude de l'influence de H₂O sur la formation de NO₂ (b) après prétraitement He 400°C

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C₃H₆ 1000ppm C₂H₆ 2000ppm H₂ 10% O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

Un décalage de la fenêtre de conversion d'environ 20°C sur la conversion N₂+N₂O est observable entre les deux expériences. La largeur de la fenêtre de température de conversion reste toutefois comparable, de même que la sélectivité en N₂. La conversion NOx

présente un écart compris entre 5 et 10% entre les deux expériences mais peu de décalage (<10°C).

Une bonne reproductibilité avec des différences inférieures à 10% est envisageable au niveau de l'analyse NO_x. La mesure par μ -GC est plus incertaine aux faibles conversions de NO_x en raison des faibles concentrations en N₂ et N₂O (quelques ppm). L'information reste néanmoins nécessaire car elle permet d'évaluer la contribution de la réduction catalytique sélective sur la conversion totale des NO_x. Une analyse par chromatographie ionique de l'eau de condensat située avant l'analyseur NO_x montre la présence de composés azotés solubles dans l'eau sous forme d'ions nitrates. La concentration totale de ces composés se situe autour de 200 ppm (\pm 50ppm) correspondant à une perte de 20% du NO sur la durée de l'étude pour un mélange gazeux contenant 300 ppm de NO. Par conséquent, une partie des oxydes d'azote se retrouve piégée dans les eaux résiduelles sous forme d'acide nitrique. Ce résultat avait déjà été remarqué dans le cadre de la réduction des NO_x par le propène et le propane sur des catalyseurs de type Pt/Al₂O₃ modifiés [5,7]. La quantité de NO_x piégés en présence de propène est inférieure à celle retenue en présence de propane et représente de 16 à 33% des NO_x sur ces catalyseurs. Ce résultat est attribué à la réaction de formation de l'acide nitrique qui aurait lieu sur le catalyseur :



Cette réaction ne nécessite pas une présence d'eau supplémentaire dans le flux réactionnel, l'eau de combustion étant suffisante. Dans le cas de notre étude, les propriétés singulières des perovskites vis-à-vis des réactions d'oxydation doivent être considérées. L'oxydation préférentielle de NO en NO₂ au delà de 300°C est sans doute un facteur favorable.

Une RTP-I a donc été effectuée sur un support LaMnO₃ présentant de bonnes capacités oxydantes avec et sans ajout d'eau (Figure 2-b) pour valider cette conclusion dans les conditions réactionnelles adoptées pour cette étude. Celle-ci montre une disparition de NO_x à 350°C sans formation de produits de réaction et est attribuée comme précédemment à une formation d'acide nitrique piégé sous forme de nitrates. La réaction d'oxydation du NO étant défavorisée à plus haute température, une diminution de la conversion est observée au-dessus de 350°C. Cette tendance intervient à plus faible température que ne le prévoit la thermodynamique (Figure 2-a, données NIST). Ceci peut s'expliquer par la complexité du

milieu, l'équilibre calculé ne tenant compte que de la réaction d'oxydation $\text{NO} + \text{O}_2$ en phase gaz.

La formation de HNO_3 , en présence ou en absence d'eau introduite, est donc confirmée, l'écart observé étant identique dans les deux cas jusqu'à 350°C . Une baisse de la conversion NO_x est cependant observée à haute température dans ce dernier cas. Celle-ci semble indiquer une diminution du passage NO_2 vers HNO_3 en raison de faibles quantités d' H_2O ou d'une baisse de l'oxydation de NO en NO_2 .

3. Influence de la substitution du site A (Sr, Ca)

L'activité des perovskites LaFeO_3 et LaMnO_3 étant faible en réduction sélective de NO en N_2 , le site A (La) a été modifié par substitution d'éléments, comme le Sr et Ca permettant l'apparition de défauts de structure (lacunes d'oxygène, changement de l'état d'oxydation de B) susceptibles d'induire une augmentation d'activité [8,9,10,11].

Une comparaison de l'activité de perovskites à base LaFeO_3 avec un La substitué par 20% de Ca ou de Sr est présentée Figure 3-a et b. Ces catalyseurs de type $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ présentent une activité en réduction des NO_x faible ($< 6\%$). La conversion NO_x lors de la RTP-I présente plusieurs domaines de disparition du NO , sans apparition de produits de réduction, au-dessous de 300°C pour les catalyseurs substitués au Sr et au Ca. Cette conversion ne semble pas attribuable à la formation de NO_2 .

Après une stabilisation d'une nuit à 500°C (RTP-S), l'allure de la courbe de conversion NO_x est similaire sur les deux catalyseurs $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ avec une légère désorption à 275°C ($< 10\%$ du NO total). Un domaine d'oxydation sur la plage $300\text{-}500^\circ\text{C}$ avec un maximum compris entre 320 et 340°C et une conversion de 20 à 24% principalement attribuable à la formation de NO_2 est également observable. La conversion obtenue en dessous de 300°C avant stabilisation laisse supposer une réaction d'oxydation du solide réduit sous H_2 dans ce domaine de température donnant lieu à une stabilisation de la surface en milieu oxydant. En effet, la RTP sous H_2 de ce solide (cf. partie III.C.1) montre une réduction du solide à 300°C .

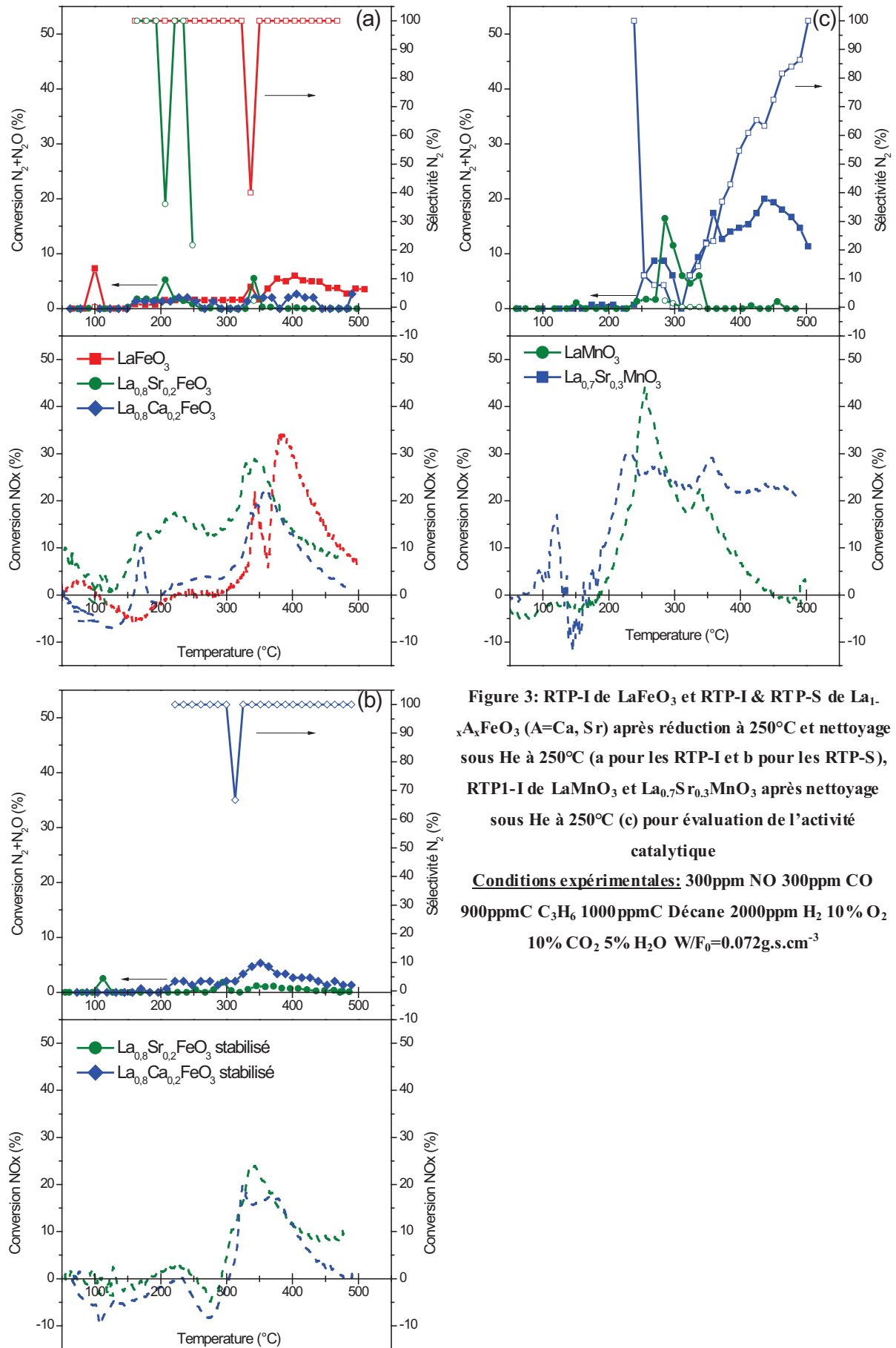


Figure 3: RTP-I de $LaFeO_3$ et RTP-I & RTP-S de $La_{1-x}A_xFeO_3$ ($A=Ca, Sr$) après réduction à $250^{\circ}C$ et nettoyage sous He à $250^{\circ}C$ (a pour les RTP-I et b pour les RTP-S), RTP-I de $LaMnO_3$ et $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ après nettoyage sous He à $250^{\circ}C$ (c) pour évaluation de l'activité catalytique

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 1000ppm Décane 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $W/F_0=0.072g.s.cm^{-3}$

Une faible conversion en N_2 est cependant observée sur la perovskite substituée au Ca entre 300 et 400°C lors de la RTP-S.

Les perovskites à base de Mn présentent une meilleure activité en réduction (Figure 3-c) que les perovskites $La_{1-x}A_xFeO_3$. Comme présenté dans la partie précédente, $LaMnO_3$ montre un domaine de réduction autour de 300°C avec cependant une production majoritaire de N_2O . La perovskite $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ révèle un premier domaine de réduction semblable à celui de $LaMnO_3$ autour de 270°C avec une sélectivité N_2O supérieure à 90%. Un second domaine, au-delà de 350°C, est également présent avec une réduction de NO de 20% et une sélectivité N_2 qui augmente avec la température. Une sélectivité N_2 supérieure à 50% est obtenue au-dessus de 400°C.

La modification du site A de la perovskite à base de Fe ne permet donc pas un accroissement de l'activité catalytique en réduction des NOx. Cependant, dans le cas des perovskites à base de Mn, l'ajout de Sr entraîne l'apparition d'un domaine d'activité à haute température avec une meilleure sélectivité N_2 . Néanmoins, cette conversion reste insuffisante avec 20% de réduction du NO en N_2 et nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats semblables à ceux de Wu et coll. [9] qui obtiennent une conversion NOx de 60% en présence de 10% d' O_2 .

4. Influence d'une calcination in-situ sous air

La présence de carbonates en surface des perovskites, même après la calcination ex-situ à 600°C sous air pendant 8h, a été montrée par XPS (cf. partie III.A.1.iv) sur des catalyseurs à base de Fe, mais surtout en présence de Sr qui a tendance à former des carbonates de Sr et des phases inhomogènes visibles en microscopie électronique à balayage. Une perovskite $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ a donc été soumise à une calcination in-situ sous air (320°C, 2h, 5°C/min) avant réduction afin d'évaluer l'impact de ces impuretés sur l'activité.

La RTP-I montre une nette différence entre les deux tests catalytiques, le nettoyage sous air menant à une conversion N_2+N_2O de 20% entre 300 et 350°C avec une sélectivité N_2O supérieure à 80% (Figure 4-a). Les profils de conversion NOx sont par contre semblables avec un premier domaine centré autour de 165°C, un second domaine compris entre 190 et 290°C et un troisième domaine correspondant à l'oxydation du NO au-delà de 290°C.

Après stabilisation, la RTP-I présente une conversion basse température conservée sur la perovskite nettoyée sous air avec une réduction en N_2+N_2O de 10% autour de 200°C (Figure 4-b) et une sélectivité N_2 totale. La conversion NOx confirme ce résultat avec un

domaine de conversion basse température sur le catalyseur calciné in-situ. Le domaine d'oxydation du NO au-delà de 290°C est également conservé lors des deux essais.

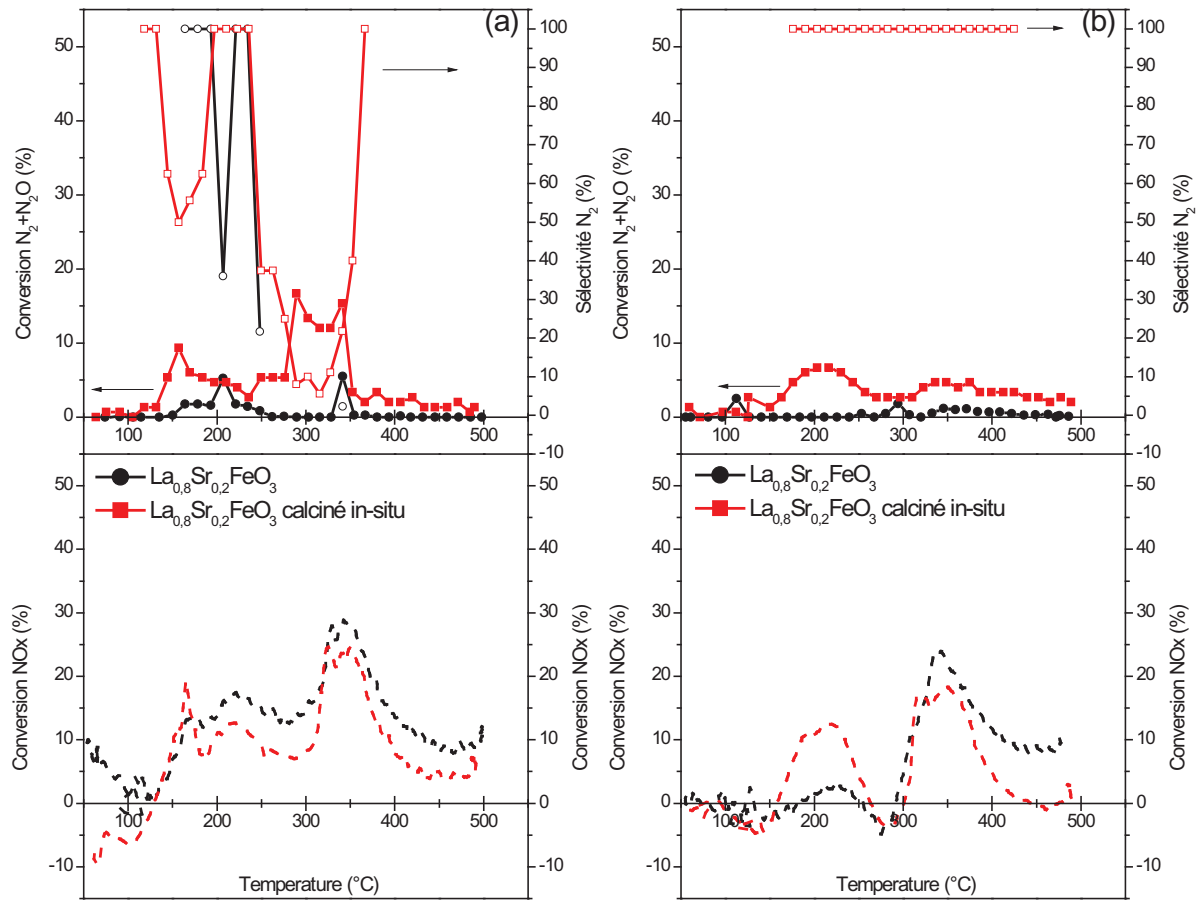


Figure 4: RTP-I (a) et RTP-S (b) de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ après calcination sous air à 320°C/preréduit à 250°C ou seulement preréduit à 250°C.

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 1000ppm C_2H_6 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $\text{W/F}_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Les tests effectués sur perovskites ont montré l'existence d'un domaine de réduction des NOx coexistant avec un phénomène d'oxydation du NO en NO_2 . Les perovskites à base Mn et celles modifiées au Sr présentent les meilleures caractéristiques de réduction. De plus, le nettoyage sous air améliore les performances des perovskites substitués au Sr, probablement en raison du dépôt de carbonates ou d'autres impuretés lors de la synthèse.

Cependant, les performances globales de ces catalyseurs sont faibles avec une conversion maximale de 20% dans le cas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. De plus, pour ce catalyseur, le domaine d'activité utile commence à une température élevée (>350°C) et, en dessous de 400°C, la sélectivité N_2O est forte ce qui n'est pas compatible avec les exigences actuelles de réduction des gaz à effet de serre. Ainsi, afin d'améliorer les performances et de diminuer la température de la plage d'activité, des métaux sont donc ajoutés à la formulation perovskite.

B. Au et Ag sur perovskite

Les catalyseurs à base d'argent et d'or supporté sur alumine sont intrinsèquement actifs en HC-SCR comme nous l'avons vu dans la partie précédente avec cependant des inconvénients connus (sensibilité au SO_x, réducteurs). De plus, une certaine activité a également été rapportée sur des catalyseurs perovskite Ag/La_{0,6}Ce_{0,4}CoO₃ en C₃H₆-SCR/décomposition par Liu et coll. [12]. C'est pourquoi nous avons modifié par la suite LaFeO₃ et LaMnO₃ par un ajout d'or et d'argent introduit par imprégnation afin d'essayer d'obtenir une formulation active à base de perovskite.

1. Or sur perovskite

Les catalyseurs à base d'or supporté sur perovskite montrent une activité très faible à 1% d'or sur LaFeO₃ ou LaMnO₃ (Figure 5). Le domaine d'activité se situe dans la même gamme de température que sur alumine (>350°C), avec une conversion inférieure à 5% et produisant majoritairement du N₂O. Une perte de l'activité intrinsèque de LaMnO₃ est également observée après dépôt d'or (cf. Figure 2).

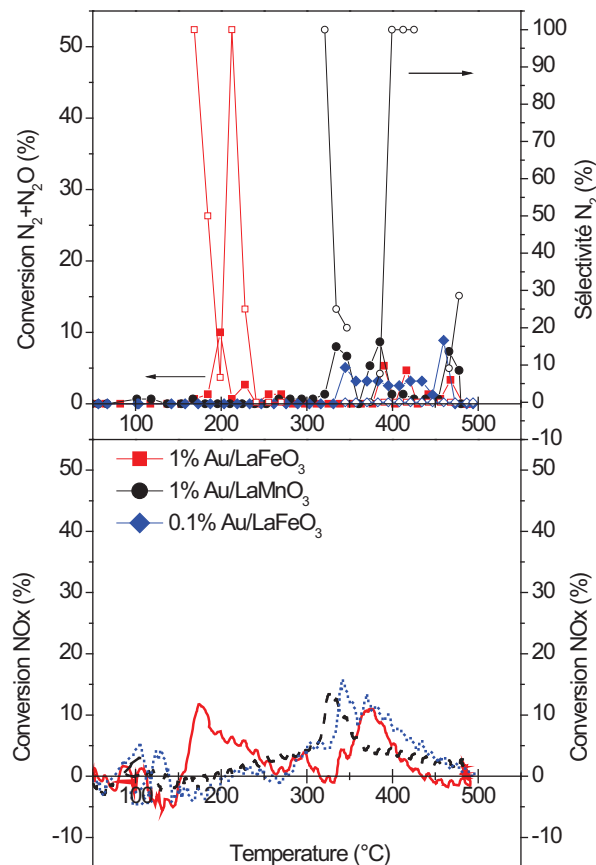


Figure 5: RTP-I d'or supporté sur perovskite : effet de la teneur et de la nature de la perovskite.

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C₃H₆ 1000ppm C₃H₈ 2000ppm H₂ 10% O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

Une diminution de la teneur en or a été effectuée sur perovskite LaFeO_3 avec un catalyseur contenant 0.1% d'or. Cette teneur correspond à une quantité équivalente d'atomes d'or par nm^2 à celle de l'alumine sol-gel, celle-ci ayant une surface spécifique 15 fois supérieure à celle d'une perovskite ($300\text{m}^2/\text{g}$ contre $20\text{m}^2/\text{g}$). Cependant, aucune amélioration n'est constatée, la conversion restant inférieure à 5% malgré une meilleure dispersion escomptée du métal.

L'or présente donc une activité intéressante lorsqu'il est supporté sur alumine mais aucune activité en réduction de NO sur les perovskites LaFeO_3 et LaMnO_3 . L'or est sensible au support, et la diminution de la teneur ne permet pas de retrouver avec les perovskites l'activité obtenue sur alumine, semblant exclure un simple problème de dispersion. Manifestement la nature de l'interaction métal/support joue un rôle déterminant dans la sélectivité du catalyseur en présence d'un excès d'oxygène. L'étude sur l'or n'a pas été poursuivie car ce métal présente un domaine d'activité à des températures trop élevées. De plus, l'or est connu pour présenter des problèmes de stabilité à haute température ($> 600^\circ\text{C}$) bien que de récentes études montrent une stabilisation possible de l'or sous une forme active à l'état ionique ou en interaction forte avec un oxyde de métal de transition [13,14]. De plus, Mellor et coll. [15] soulèvent un problème d'adsorption et de désorption des NO_x en dehors de la fenêtre de conversion comprise entre 220 et 350°C sur un monolithe imprégné par une formulation à base d'or et de cobalt en mélange pauvre.

2. Argent sur perovskite

Des catalyseurs LaFeO_3 et $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ont été choisis pour les tests afin d'obtenir une activité similaire à celle obtenue sur $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$, le Co et le Ni n'étant pas acceptables dans notre cas.

Notons que la surface spécifique de ces matériaux est nettement inférieure à celle de l'alumine, en particulier celle préparée par voie sol-gel ($300\text{m}^2/\text{g}$ contre $20\text{-}30\text{m}^2/\text{g}$). Par conséquent à même teneur en élément actif, la dispersion en argent est supposée plus faible sur les supports perovskite.

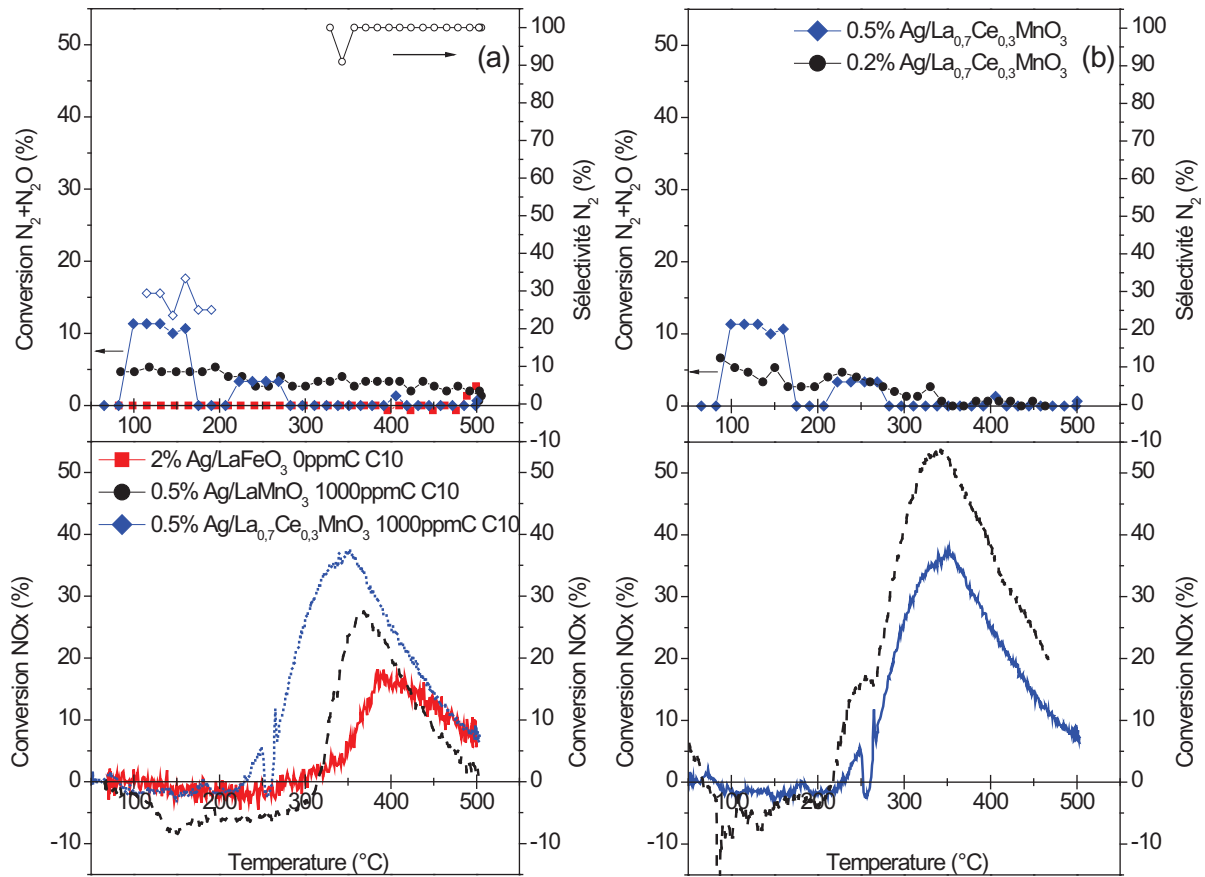


Figure 6: RTP-I sur des perovskites imprégnées à l'argent (a) après nettoyage sous He à 250°C et (b) après nettoyage sous He à 250°C et effet de teneur sur x%Ag/La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ (x=0.2, 0.5)

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppmC C₃H₆ 0-1000ppmC Décane 2000ppm H₂ 10%O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

Bien que les résultats obtenus sur perovskites LaFeO₃ et LaMnO₃ ne soient pas directement comparables en raison des différences de teneur et de l'absence de décane dans le cas de LaFeO₃, l'absence d'activité en réduction sur ces deux catalyseurs est nette. L'activité en réduction des NOx n'est présente que dans le cas de 0.5%Ag/La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ sur un domaine de température étroit et avec une conversion faible (~10%), la sélectivité en N₂ demeurant inférieure à 25% (Figure 6-a). L'oxydation du NO présente au-delà de 230°C est plus importante sur les catalyseurs au Mn avec une diminution de la température d'amorçage lors de la substitution de La par Ce, celle-ci passant de 230 à 315°C. L'influence de la teneur en argent sur les performances catalytiques a été examinée avec une diminution de la teneur en Ag de 0.5% à 0.2%. De cette façon, une augmentation de la dispersion est attendue avec des répercussions positives sur les performances catalytiques en particulier la sélectivité. Malheureusement, la Figure 6-b ne montre pas de gain d'activité en réduction sur le catalyseur 0.2%Ag/La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ mais simplement une légère amélioration au niveau du maximum d'oxydation de NO (53% vs. 38%). La diminution de la teneur en Ag qui permet

d'obtenir un nombre d'atomes par nm² voisin de celui-ci calculé sur alumine (0.5 atm.nm⁻²) ne conduit donc pas à un gain d'activité en réduction contrairement au cas de l'alumine. En effet, sur Ag/Al₂O₃ l'argent à forte teneur (>3%) favorise l'activité en oxydation [16] alors que pour des teneurs voisines de 2% l'activité en réduction est jugée optimale [17]. Ceci est probablement à relier à l'environnement chimique et à l'état d'oxydation de l'argent lorsqu'il est dispersé sur des perovskites. Pour illustration, les catalyseurs La_{0.8}Ag_{0.2}MnO₃ sont connus pour leurs propriétés d'oxydation [18].

C. Activité des catalyseurs Pt supportés

Efstathiou et coll. [19] ont rapporté l'activité des catalyseurs à base de Pt supporté sur perovskite La_{0.8}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ et plus récemment sur MgO-CeO₂ dans la réduction des NO_x à basse température par l'hydrogène dans des conditions de sources fixes. Ces catalyseurs développent une activité basse température (~100-200°C) stable avec des sélectivités en N₂ supérieures à 80%. Des résultats intéressants ont été également obtenus sur des catalyseurs de type 1%Pt/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ en mélange pauvre [20]. Nous avons donc étudié son activité sur un support de type perovskite avec diverses substitutions en site A et B. Une attention particulière a été portée à la sélectivité (suivi du N₂) ; les catalyseurs au Pt étant connus pour produire majoritairement du N₂O.

1. Evaluation de l'activité : substitution du site B (Mn, Fe)

L'efficacité en réduction des NO_x des formulations Pt supporté sur perovskite LaFeO₃ et LaMnO₃ a été évaluée après réduction sous H₂ et ces résultats sont comparés à ceux obtenus à partir de la RTP-I sur 1% Pt/Al₂O₃.

La conversion des NO_x observée est comparable pour les deux supports perovskite, avec une bonne coïncidence des profils de conversion globale de NO_x et de réduction de NO en N₂+N₂O. Le domaine de température où l'oxydation du NO intervient sur les perovskites non imprégnées est déplacé de 50°C vers les hautes températures (400°C) en présence de Pt. Le profil de réduction est semblable à celui obtenu sur alumine (100-300°C) avec une conversion NO_x maximale inférieure à 40-45%. Seule la sélectivité de formation de N₂ permet d'établir la séquence suivante d'efficacité : 1%Pt/Al₂O₃>1%Pt/LaFeO₃>1%Pt/LaMnO₃. Les perovskites imprégnées au Pt présentent donc une efficacité moins importante qu'un catalyseur Pt imprégné sur alumine, mais surtout une sélectivité N₂ inférieure.

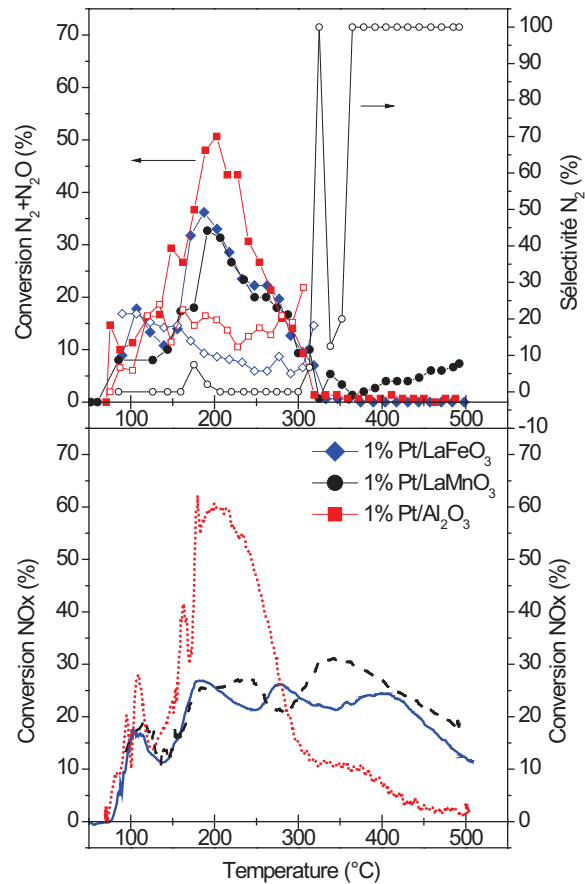


Figure 7: RTP-I sur 1%Pt/Al₂O₃, 1%Pt/LaMnO₃ et 1%Pt/LaFeO₃ après réduction à 250°C sous H₂ et nettoyage sous He

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C₃H₆ 1000ppm C Décane 2000ppm H₂ 10% O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

2. Evaluation de l'activité : substitution du site A (Sr, Ce)

Des formulations à base de perovskites au Mn substituées par le Sr et le Ce ont été évaluées (Figure 8). Ces éléments sont des promoteurs connus qui permettent de créer des défauts de structure et d'introduire un système oxydo-réducteur actif influant sur la mobilité de l'oxygène, ainsi que sur la texture qui peuvent être des paramètres clés dans l'activité de ces oxydes.

Les efficacités des trois formulations sont identiques en réduction de NO en N₂+N₂O avec une plage d'activité comprise entre 100 et 300°C, le maximum d'activité étant localisé entre 200 et 250°C. Un domaine d'oxydation du NO plus important apparaît sur les perovskites substituées au dessus de 250-300°C avec une conversion NOx maximale de 50-55% atteinte pour 330-350°C. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus précédemment sur les formulations non imprégnées.

Comme dans le cas d'éléments A différents, nous observons des variations significatives au niveau des courbes de sélectivité N_2 . En effet, l'introduction de Ce ou Sr augmente la sélectivité N_2 qui atteint 20% au maximum de conversion entre 200 et 250°C.

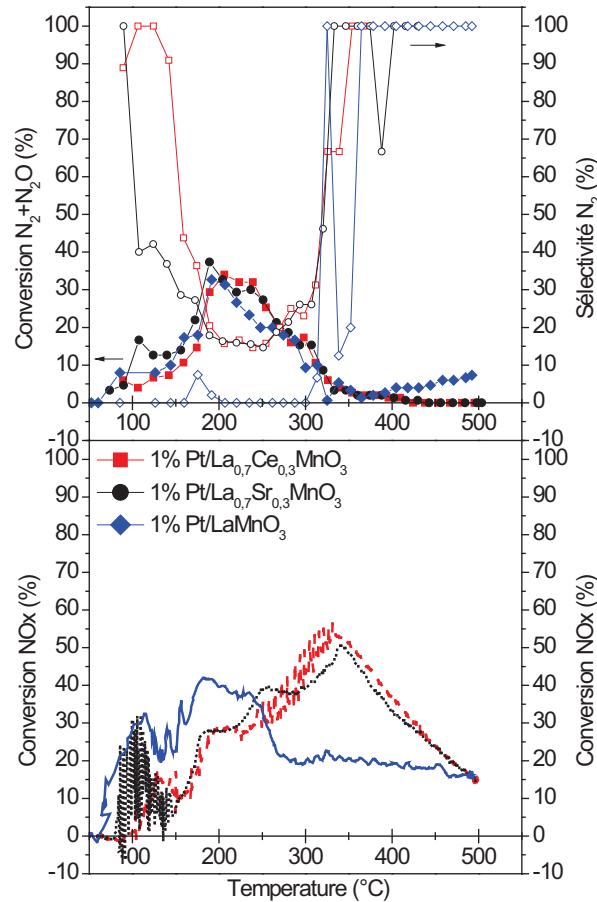


Figure 8: RTP-I sur 1%Pt/LaMnO₃, 1%Pt/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ et 1%Pt/La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ après réduction à 250°C sous H₂ et nettoyage sous He

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C₃H₆ 1000ppm C₂H₆ 2000ppm H₂ 10% O₂ 10% CO₂ 5% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

La substitution du La par Sr ou Ce entraîne une amélioration de la sélectivité N_2 , avec une sélectivité comparable à celle obtenue sur alumine, mais avec une conversion N_2+N_2O semblable à celle obtenue sur 1% Pt/LaMnO₃. L'effet de la différence de surface spécifique semble ne pas être ici significatif, les catalyseurs substitués au Sr et au Ce ayant une surface spécifique différente mais une activité catalytique identique (Tableau 1). Notons cependant que 1% Pt/LaMnO₃ et 1% Pt/La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ présentent une conversion de NO en NO₂ plus importante (conversion NOx au-delà de 300°C).

Tableau 1: Surface BET des catalyseurs Pt testés avant et après test

Catalyseur	Surface BET avant test	Surface BET après test
1%Pt-LaMnO ₃	32	
1%Pt-La _{0.7} Ce _{0.3} MnO ₃	17	16
1%Pt-La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	33	33

3. Impact du réducteur et de la stabilisation

Un test sans décane ni hydrogène sur les RTP-I et RTP-S suivi d'un test avec ajout d'hydrogène (RTP-SM) a été mené sur 1%Pt/LaMnO₃ (Figure 9).

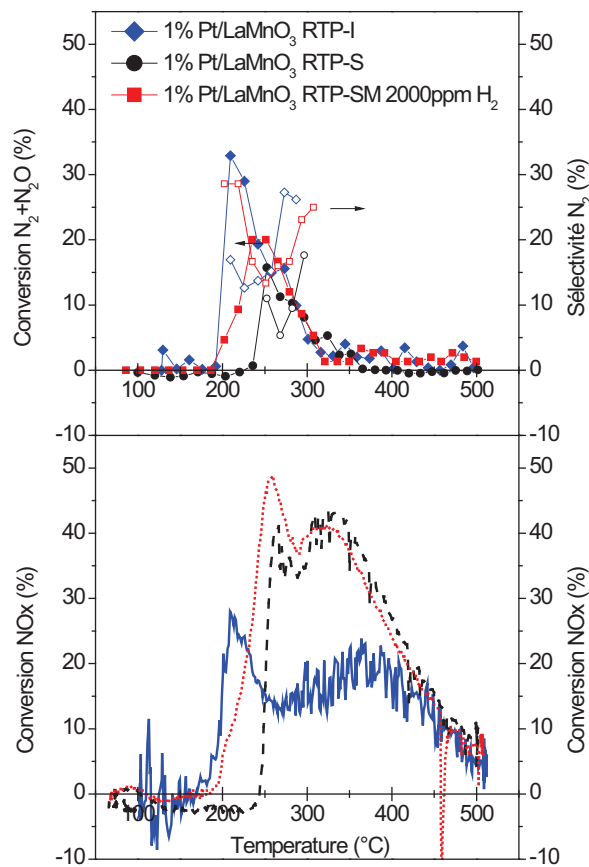


Figure 9: RTP-I, RTP-S (stabilisé) et RTP-SM (+2000ppm H₂) sur 1%Pt/LaMnO₃ après réduction à 250°C sous H₂ et nettoyage sous He

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C₃H₆ 10% O₂ 10% CO₂ 10% H₂O W/F₀=0.072g.s.cm⁻³

La RTP-I présente un pic de conversion N₂+N₂O vers 210°C avec une activité en réduction de NO débutant à 260°C. La conversion N₂+N₂O est de 15% avec une sélectivité N₂ comprise entre 15 et 30%. Une activité d'oxydation du NO est présente au-delà de 300°C.

Après stabilisation (500°C, 12h, conditions réactionnelles), la conversion N₂+N₂O reste stable entre 250 et 300°C, avec une sélectivité N₂ légèrement plus faible (5-20%). Le pic

de réduction basse température (210°C) disparaît, probablement en raison d'une oxydation de surface de Pt. La conversion NO_x par contre double entre 250 et 400°C, avec 2 pics qui apparaissent. Le premier à 250°C attribuable à un phénomène de réduction et le second à 350°C à l'oxydation du NO en NO₂ piégé dans le condenseur.

L'ajout d'hydrogène conduit à un élargissement de la fenêtre de réduction, avec une conversion qui débute à 200°C. La sélectivité N₂ est améliorée par rapport à la RTP-S et retrouve les niveaux obtenus lors de la RTP-I. La conversion NO_x est semblable avec une température de début de réduction qui diminue de 50°C.

La stabilisation, sur 1% Pt/LaMnO₃, n'affecte pas la réduction globale du NO mais a des conséquences néfastes sur la sélectivité N₂. L'ajout de H₂ permet de retrouver la sélectivité initiale et agrandit la fenêtre de conversion du NO de 50°C vers les basses températures. Une conversion N₂+N₂O maximale de 20% à 235°C est observée. La stabilisation permet également à la perovskite de retrouver son activité oxydante qui avait diminuée après réduction.

Les performances pour la HC-SCR de métaux (Ag, Au, Pt) supportés sur perovskites à base de LaMnO_3 et LaFeO_3 ainsi que des supports seuls ont été étudiées en milieu pauvre en présence de propène, décane et hydrogène comme réducteurs.

Le support seul ne présente pas d'activité dans le cas des perovskites au fer sans calcination préalable. La calcination in-situ sous air à 320°C permet d'obtenir une activité sur $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ mais la conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ ne dépasse pas 10% à 200°C après stabilisation. Les perovskites au manganèse présentent également une activité faible et une mauvaise sélectivité, à l'exception de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ qui présente une conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ de 20% au-delà de 350°C avec une sélectivité N_2 qui augmente avec la température. Ainsi, les résultats rapportés par Wu et coll. [9] ne sont pas retrouvés dans notre cas. Une activité d'oxydation du NO est également détectée au-dessus de 300°C sur les supports perovskites.

Dans le cas de l'or et de l'argent, l'activité obtenue sur alumine n'est pas retrouvée sur perovskite, bien que la teneur en métal ait été diminuée pour obtenir un nombre d'atomes par nm^2 voisin sur les deux supports ce qui semble exclure un simple écart de dispersion. Notons cependant la bonne activité de l'argent pour l'oxydation du NO en NO_2 .

Les formulations à base de Pt supporté présentent une mauvaise sélectivité N_2 sur Pt/ LaMnO_3 et Pt/ LaFeO_3 comme dans le cas des résultats obtenus sur alumine, ceux-ci restant d'ailleurs meilleurs que ceux obtenus sur perovskite. La substitution du La par le Sr et le Ce dans le cas de LaMnO_3 ne permet pas d'améliorer la conversion mais permet d'atteindre une sélectivité N_2 proche de celle obtenue sur alumine. La conversion de NO en NO_2 est cependant supérieure dans le cas des perovskites substituées. L'impact de l'ajout d'hydrogène dans le cas de Pt/ LaMnO_3 a également été étudié et une augmentation de la sélectivité N_2 ainsi qu'un élargissement du domaine de conversion ont été observés en présence d'hydrogène mais avec une sélectivité N_2 très faible, de l'ordre de 13% au maximum de conversion sur 1%Pt/ LaMnO_3 .

Ces résultats montrent le manque d'activité des perovskites seules ainsi que de Au et Ag supportés sur perovskite. Pt possède une activité moyenne mais une très mauvaise sélectivité N_2 ce qui nous a amené à nous intéresser plus particulièrement au Pd supporté sur perovskite.

Bibliographie

- [1] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, Y. Nishihata, J. Mizuki, *SAE Paper*, 2003-01-0812 (2003)
- [2] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Taniguchi, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, *J. Alloys Compd.*, 408-412 (2006) 1071
- [3] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, *Catal. Today*, 137 (2008) 390
- [4] X. Wu, L. Xu, D. Weng, *Catal. Today*, 90 (2004) 199
- [5] I. Salem, *Thèse de doctorat*, Université de Poitiers (2002)
- [6] F. Buciumana, E. Joubert, J. Menezob, J. Barbier, *Appl. Catal., B*, 35 (2001) 149
- [7] I. Salem, X. Courtois, E.C. Corbos, P. Marecot, D. Duprez, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 664
- [8] V.C. Belessi, T.V. Bakas, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, P.J. Pomonis, *Appl. Catal., B*, 28 (2000) 13
- [9] Xiaodong Wu, Luhua Xu, Duan Weng, *Catal. Today*, 90 (2004) 199
- [10] B. P. Barbero, J. Andrade Gamboa, L. E. Cadus, *Appl. Catal., B*, 65 (2006) 21
- [11] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, *Appl. Catal., B*, 33 (2001) 193
- [12] Z. Liu, J. Hao, L. Fu, T. Zhu, *Appl. Catal., B*, 44 (2003) 355
- [13] C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, *Appl. Catal., A*, 291 (2005) 253
- [14] G. Pattricka, E. van der Lingena, C.W. Cortib, R.J. Holliday and D.T. Thompson, *Top. Catal.*, 30 (2004) 273
- [15] J.R. Mellor, A.N. Palazov, B.S. Grigorova, J.F. Greyling, K. Reddy, M.P. Letsoalo, J.H. Marsh, *Catal. Today*, 72 (2002) 145
- [16] F.C. Meunier, J.P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson and J.R. H. Ross, *J. Catal.*, 187 (1999) 493
- [17] T.E. Hoost, R.J. Kudla, K.M. Collins, M.S. Chattha, *Appl. Catal., B*, 13 (1997) 59
- [18] B. Kucharczyk, W. Tylus, *Appl. Catal., A*, 335 (2008) 28
- [19] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis and A. M. Efstathiou, *J. Catal.*, 209 (2002) 456
- [20] X. Wu, L. Xu, D. Weng, *Catal. Today*, 90 (2004) 199

Chapitre VI :
Perovskites à
base LaFeO_3
imprégnées au
palladium

Sommaire

VI. PEROVSKITES A BASE LaFeO_3 IMPREGNEES AU PALLADIUM	193
A. ADDITION DU PALLADIUM.....	194
1. <i>Optimisation de la quantité de Pd introduite</i>	194
2. <i>Influence du précurseur d'imprégnation du Pd</i>	196
3. <i>Influence de la température de réduction et introduction du Pd dans la structure de la perovskite</i>	201
4. <i>Influence du mode d'introduction du palladium</i>	204
B. SYNTHÈSE DU SUPPORT	206
1. <i>Influence de la méthode de synthèse</i>	206
2. <i>Impact de la calcination</i>	208
C. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION	210
1. <i>Substitution du La : $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$</i>	210
2. <i>Substitution du Fe : $\text{LaFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$</i>	212
D. INFLUENCE DU SO_2	213
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	220

Les résultats présentés dans le chapitre précédent montrent l'importance de la déposition d'un métal sur la surface de la perovskite afin de développer l'activité catalytique en réduction des NO_x. Cependant, l'or et l'argent n'ont révélé aucune activité sur ce type de support contrairement aux catalyseurs supportés sur alumine, les réactions d'oxydation des hydrocarbures par O₂ étant prépondérantes. L'utilisation de métaux précieux (Pd ou Pt) est nécessaire malgré le désavantage d'une production importante de N₂O, en particulier sur Pt.

Nous avons orienté notre étude vers la synthèse de catalyseurs supportés Pd/LaFeO₃. En effet, si des études ont montré l'intérêt de ce type de catalyseur pour des applications en catalyse trois-voies fonctionnant à la stœchiométrie [1], peu d'études significatives ont été effectuées en mélange pauvre et surtout avec de faibles teneurs en NO_x correspondant aux normes fixées dans le cadre d'Euro 6. Une étude récente a cependant montré l'intérêt des systèmes à base de fer dans la réduction de NO par H₂ [2].

Une étude des paramètres opératoires influant sur l'activité de ces catalyseurs a été menée. L'impact de la teneur en métal noble, de la nature du précurseur choisi pour l'étape d'imprégnation ainsi que celui de la méthode d'imprégnation ont été étudiés, l'objectif étant de diminuer la quantité de métal tout en préservant l'activité. L'effet de la température de réduction de Pd sur la dispersion du métal, de même que la température de calcination de Pd ont également été étudiés dans le but d'optimiser la quantité de métal introduite.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés au support et aux différentes modifications susceptibles d'augmenter l'activité du Pd imprégné. Pour cela, le support a été synthétisé par différentes méthodes (hydrothermale, sol-gel, coprécipitation) permettant d'obtenir des solides ayant une surface spécifique attractive pour des applications en catalyse hétérogène. De même, l'impact de la température de calcination du support sur l'activité catalytique a été examiné. La substitution des sites A (Ca, Sr) et B (Mn) permettant d'introduire des défauts de structures ou des éléments actifs en déNO_x a été réalisée et ces résultats ont été comparés à l'activité d'un catalyseur de référence Pd/LaFeO₃. Finalement, l'effet de SO₂ sur les performances du catalyseur a été étudié.

A. Addition du palladium

1. Optimisation de la quantité de Pd introduite

L'influence de la teneur en Pd sur l'activité catalytique a été étudiée dans les conditions suivantes : 300 ppm NO 900 ppm C C_3H_6 300 ppm CO 1000 ppmC Décane 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O après une réduction sous H_2 à 250°C (12h). Une première RTP est effectuée sur le catalyseur réduit puis purgé sous He (RTP-I) puis une seconde RTP (RTP-S) après une isotherme de 12h à 500°C sous flux réactionnel. Les profils des conversions globales des NOx et calculées à partir des produits de réduction ($\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$), de même que la courbe de sélectivité N_2 sont représentés sur la Figure 1 et résumés dans le Tableau 1.

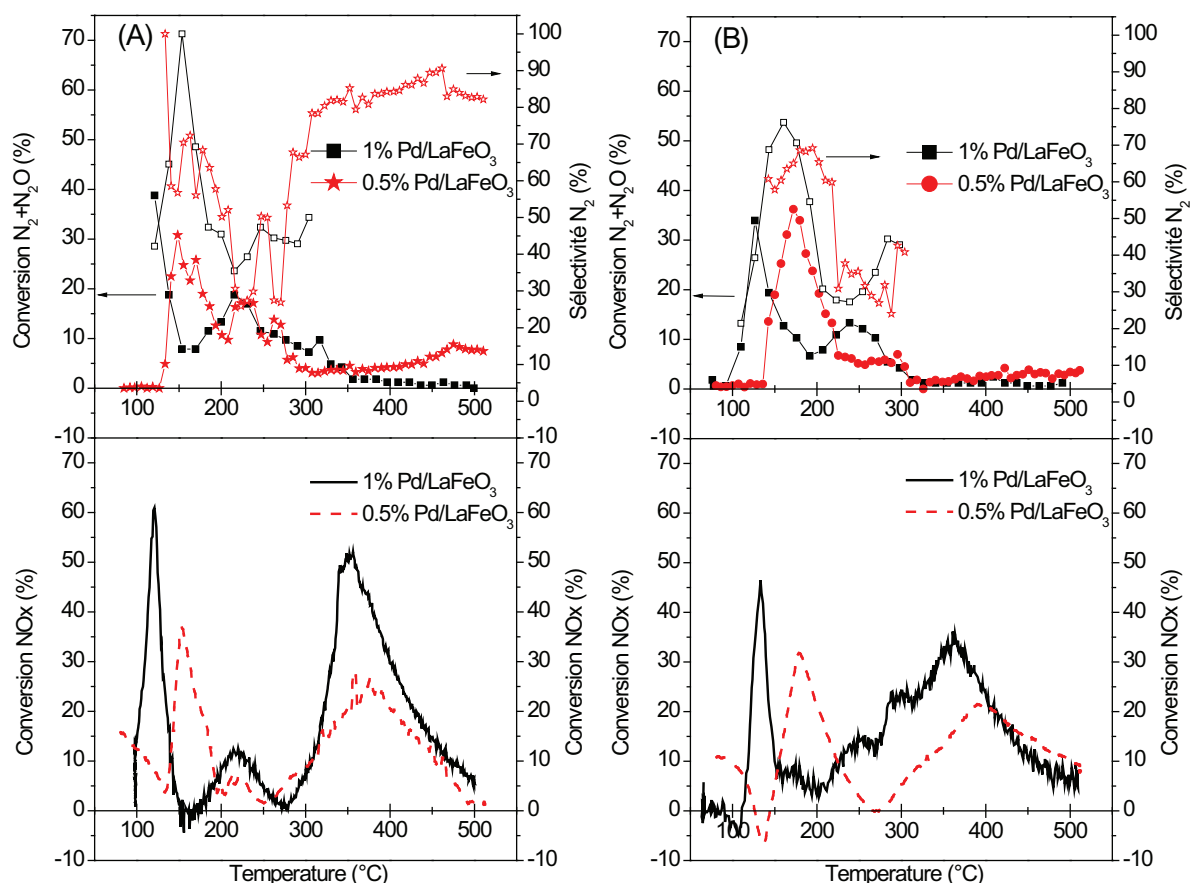


Figure 1: RTP-I (A) et RTP-S (stabilisé) (B) sur X%Pd/LaFeO₃ avec X=0.5, 1 après réduction à 250°C sous H₂ et nettoyage sous He.

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppmC C_3H_6 1000ppmC Décane 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $\text{WF}_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

La RTP-I montre une activité en conversion des NOx sur un domaine compris entre 100 et 500°C. Trois domaines de conversion apparaissent distinctement. A basse température (<175-200°C), une réduction du NO en N_2 et N_2O , principalement par H_2 , opère. A moyenne température (200-300°C), la réduction de NO en N_2 et N_2O est plus promue par les HC. A

haute température ($>300^\circ\text{C}$), une oxydation de NO en NO_2 , piégé dans les condensats, est prépondérante.

La Figure 1-A montre l'existence d'une activité basse et moyenne température variable selon la concentration en Pd. L'oxydation de NO en NO_2 semble être favorisée sur le catalyseur présentant la plus forte teneur en palladium (Tableau 1). Le Tableau 1 regroupe les conversions maximales à différentes concentrations en Pd du catalyseur $\text{X}\%\text{Pd}/\text{LaFeO}_3$.

Tableau 1: Maxima de conversion des NO_x sur Pd/LaFeO_3 à 0.5 et 1% en masse de Pd

Catalyseurs $\text{X}\%\text{Pd}-\text{LaFeO}_3$	Conversion maximale à basse température		Conversion maximale à moyenne température	
	Conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$	Conversion NO_x	Conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$	Conversion NO_x
0.5% RTP-I	31% (148°C)	37% (153°C)	17% (224°C)	7% (222°C)
1% RTP-I	39% (121°C)	61% (121°C)	19% (216°C)	13% (220°C)
0.5% RTP-S	36% (172°C)	32% (179°C)	7% (296°C)	-
1% RTP-S	34% (126°C)	50% (133°C)	13% (239°C)	15% (250°C)

Le catalyseur contenant 1% de Pd est le plus actif avec une sélectivité en N_2 variant entre 35 et 100%. La différence de température observée pour le catalyseur à 0.5% en Pd entre les maxima de conversion globale des NO_x et calculé à partir de N_2 et N_2O ne semble pas être significative. Après stabilisation à 500°C sous flux réactionnel (RTP-S), l'activité à basse température est conservée, mais le catalyseur 0.5% Pd présente un déplacement significatif de l'activité à plus haute température (cf. Figure 1-B), ainsi qu'un élargissement de la fenêtre de conversion. Cependant, l'activité moyenne température est plus faible avec 0.5% Pd (cf. Tableau 1), les sélectivités N_2 étant semblables.

La différence d'activité entre ces deux catalyseurs à basse température peut être attribuée à une meilleure dispersion de Pd pour des faibles teneurs ce que confirment les mesures de dispersion (cf. Partie III.B.2). La faible surface spécifique de la perovskite comparée à celle d'un support conventionnel défavorise la dispersion du Pd aux plus fortes teneurs conduisant à la formation de clusters de Pd de taille importante en faible interaction avec la perovskite. A haute température une réoxydation des grosses particules de palladium en proportion plus importante sur le catalyseur contenant 1% de Pd pourrait expliquer la production de NO_2 . Luo et al. [3] ont ainsi montré dans le cas de l'oxydation du CH_4 sur $\text{Pd}/\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ que celle-ci n'avait lieu que sur des clusters présentant une taille importante (faible dispersion). De même, dans le cas de la réduction du NO par le méthane sur $\text{Pd}/\text{H-ZSM5}$, Ali et al. [4] ont montré une meilleure conversion des NO_x à faible teneur qu'ils ont corrélé à une capacité d'oxydation plus faible en raison de l'absence de clusters de palladium.

En conclusion, le palladium à faible teneur (0.5%) offre une meilleure activité globale en réduction des NO_x dans le domaine de température choisi après activation dans le mélange réactionnel à 500°C , mais ces performances restent proches de celles obtenues sur le catalyseur à plus forte teneur (1%). Ce résultat pourrait s'expliquer par une quantité de sites actifs préservée lors de l'activation ou être associé à une meilleure qualité du site. Dans tous les cas, cela résulterait d'une interaction plus forte entre Pd et le support.

2. *Influence du précurseur d'imprégnation du Pd*

L'influence de la nature du précurseur du Palladium a été étudiée sur une perovskite LaFeO_3 préparée par voie sol-gel, imprégnée à 0.5% en masse de Pd. Les précurseurs nitrate (Pd(N)/C400) et tetramine (Pd(Am)/C400) sont déposés par imprégnation en solution aqueuse alors que l'imprégnation à partir de l'acétylacétonate (Pd(Ac)/C400) est réalisée dans le toluène. Une calcination du précurseur sous air à 400°C est ensuite réalisée.

a. *Activité catalytique*

Les mesures catalytiques ont été réalisées dans les mêmes conditions réactionnelles (traitement d'activation, mélange réactionnel) que précédemment. Les profils de conversions des NO_x (conversion en $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ et conversion globale des NO_x) en fonction de la température, de même que la sélectivité N_2 sont représentées sur la Figure 2 pour la RTP-I et sur la Figure 3 pour la RTP-S.

Deux domaines de conversion distincts entre 75 et 150°C puis entre 150 et 300°C sont observables pour Pd(N)/C400 . À basse température, la conversion de NO augmente jusqu'à 39% à 121°C avant de chuter à 9%. Entre 150 et 250°C , l'activité augmente légèrement puis disparaît à 300°C . Le catalyseur Pd(N)/C400 présente une mauvaise sélectivité avec une production significative de N_2O sur une large gamme de température. Autour de 150°C une production majoritaire de N_2 est observée.

Au-delà de 300°C , NO s'oxyde préférentiellement en NO_2 et se trouve piégé dans le condenseur situé en amont de l'analyseur.

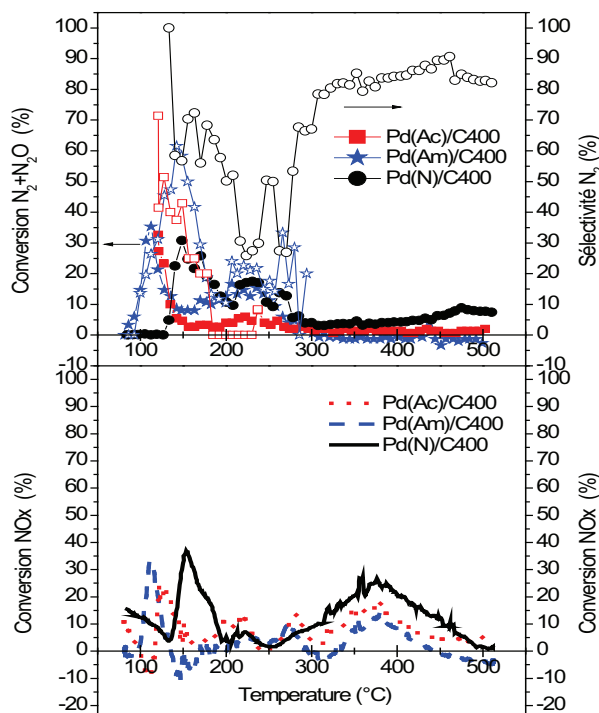


Figure 2: Evolution de la concentration en NO_x , $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ et S_2 sur $0.5\%\text{Pd}/\text{LaFeO}_3$ imprégné par différents précurseurs après réduction à 250°C sous H_2 et nettoyage sous He (RTP-I).
Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 1000ppm C Décane 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $\text{W}/\text{F}_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Le comportement du catalyseur Pd(Am)/C400 est assez semblable au catalyseur Pd(N)/C400. Notons toutefois que la conversion débute à plus haute température vers 135°C avec un maximum de 30%. N_2 est produit majoritairement dans ce domaine de température. On distingue un second domaine de conversion de NO correspondant à une formation accrue de N_2O , celui-ci disparaissant au-delà de 300°C .

Le catalyseur Pd(Ac)/C400 présente une conversion de NO_x à basse température mais la conversion chute rapidement à 150°C à 3% puis une conversion très faible autour de 5% est mesurée entre 150 et 300°C . L'oxydation d'une partie du NO en NO_2 intervient au-delà de 300°C . La sélectivité de la réaction vis-à-vis de N_2 diminue progressivement entre 130°C et 180°C .

Après une première mesure de l'activité sur le catalyseur frais, le catalyseur a été stabilisé pendant 12h à 500°C (RTP-S, Figure 3).

Le catalyseur Pd(N)/C400 préparé à partir d'un précurseur nitrate présente un domaine d'activité compris entre 130 et 310°C . Le premier domaine (basse température) de conversion est assez large entre $120\text{-}210^\circ\text{C}$ (35% de conversion au maximum) avec une sélectivité comprise entre 60 et 70% de N_2 . Cette activité diminue à 5% au-delà de 220°C avec une sélectivité en faveur de N_2O . Par rapport au catalyseur frais, le domaine d'activité

est déplacé vers les plus hautes températures (environ 50°C). Par contre, le catalyseur vieilli devient plus sélectif que le catalyseur frais avec une formation de N_2 accrue.

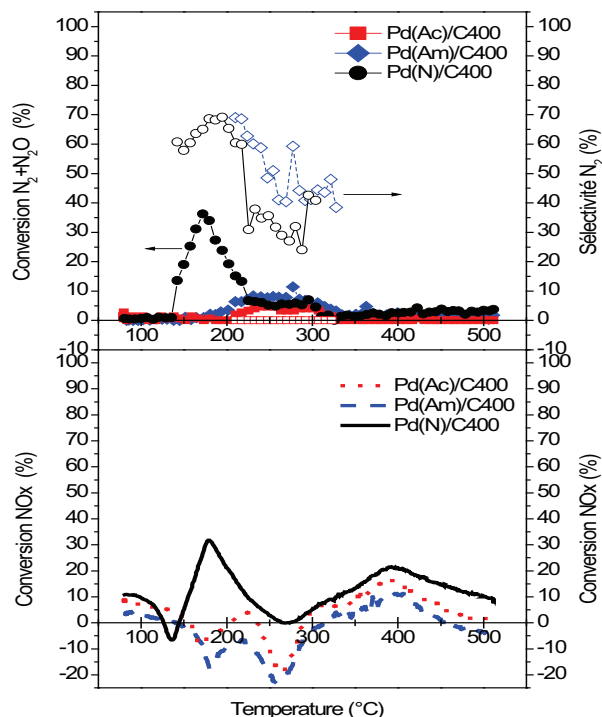


Figure 3: Evolution de la concentration en NO_x , $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ et S_{N_2} sur $0.5\%\text{Pd}/\text{LaFeO}_3$ imprégné par différents précurseurs après réduction à 250°C sous H_2 , nettoyage sous He et après stabilisation à 500°C (RTP-S).
Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 1000ppm C Décane 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $\text{W}/\text{F}_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Les catalyseurs $\text{Pd}(\text{Am})/\text{C}400$ et $\text{Pd}(\text{Ac})/\text{C}400$ présentent une activité de conversion de NO seulement entre 200 et 320°C (moyenne température) avec une conversion globale inférieure à 10% et 5% respectivement. Notons sur ces deux catalyseurs la disparition complète du domaine de conversion précédemment observé à basse température sur les catalyseurs frais.

La sélectivité du catalyseur $\text{Pd}(\text{Am})/\text{C}400$ est moyenne alors que le catalyseur $\text{Pd}(\text{Ac})/\text{C}400$ ne forme que du protoxyde d'azote. Il apparaît clairement que le précurseur nitrate de palladium permet de minimiser les processus associés à la désactivation sous mélange réactionnel à 500°C et présente l'activité la plus intéressante sur le domaine de température étudié. Une étude XPS a été effectuée dans le but d'expliquer ces différences de comportement.

b. Influence du vieillissement sur les propriétés de surface : corrélation avec les propriétés catalytiques

La nature des espèces Pd étudiée par chimisorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge sur le catalyseur réduit selon le précurseur d'imprégnation a été présentée dans le chapitre III.B.1. Une analyse XPS a été réalisée sur le solide après réaction pour chacun de

ces catalyseurs ainsi que les compositions atomiques et les énergies de liaison correspondantes sont regroupées dans le Tableau 2 avec la dénomination Pd(X)/ Vieilli pour le catalyseur après test. Les photopics caractéristiques du lanthane et du fer ne présentent pas de modifications avec des variations sur les valeurs des énergies de liaison dans le domaine de l'incertitude ($\pm 0.2\text{eV}$). Les photopics O1s et C1s semblent également peu perturbés.

Tableau 2 : Paramètres XPS des solides imprégnés au Pd après calcination Pd(X)/C400 et après test Pd(X)/Vieilli

	Energie de liaison (eV)								
	Photopics					Décomposition			
	<i>La 3d_{5/2}</i>	<i>Fe 2p</i>	<i>O 1s</i>	<i>C 1s</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i> <i>Espèce (A)</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i> <i>Espèce (B)</i>	<i>Pd 3d_{3/2}</i> <i>Espèce (A)</i>	<i>Pd 3d_{3/2}</i> <i>Espèce (B)</i>
<i>Pd(N)/C400</i>	834.0	710.3	529.3	285.0	337.0	-	-	-	-
<i>Pd(Ac)/C400</i>	833.8	710.2	529.1	284.9	-	339.3	337.4	344.5	342.6
<i>Pd(Am)/C400</i>	834.0	710.4	529.3	284.9	-	339.3	337.4	344.5	342.6
<i>Pd(N)/Vieilli</i>	833.9	710.4	529.3	285.0	336.7	-	-	-	-
<i>Pd(Ac)/Vieilli</i>	834.0	710.4	529.3	285.0	337.1	-	-	-	-
<i>Pd(Am)/Vieilli</i>	833.7	710.3	529.0	284.8	337.0	-	-	-	-

	Ratios atomiques de surface						FWHM* (eV)		
	Total				Décomposition		Photopic	Décomposition	
	<i>Fe/La</i>	<i>Pd_{total}/La</i>	<i>O/La</i>	<i>C/La</i>	<i>Pd(A)/La</i>	<i>Pd(B)/La</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i> <i>Espèce (A)</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i> <i>Espèce (B)</i>
<i>Pd(N)/C400</i>	0.736	0.046	3.470	1.867	-	-	1.9	-	-
<i>Pd(Ac)/C400</i>	0.757	0.075	3.130	1.221	0.035	0.040	3.2	2.2	1.7
<i>Pd(Am)/C400</i>	0.645	0.042	2.903	1.674	0.020	0.022	3.4	2.1	1.8
<i>Pd(N)/Vieilli</i>	0.743	0.025	3.215	1.253	-	-	2.2	-	-
<i>Pd(Ac)/Vieilli</i>	0.658	0.034	3.212	1.222	-	-	2.5	-	-
<i>Pd(Am)/Vieilli</i>	0.643	0.026	3.087	1.142	-	-	2.6	-	-

* Largeur à mi-hauteur

Selon les méthodes de préparation, la concentration de surface du palladium varie de 0.042 à 0.075 pour respectivement Am et Ac. Comme nous l'avons décrit précédemment, le photopic Pd 3d du palladium des catalyseurs calcinés présente des caractéristiques différentes (Figure 4). Ainsi, le précurseur nitrate conduit à un Pd stabilisé sous une forme Pd²⁺ avec une énergie de liaison de 337.0eV supérieure à celle communément observée de 336.1-336.9eV pour Pd²⁺ stabilisé sous forme PdO [5]. Le déplacement des énergies de liaison vers les plus

hautes énergies traduit une augmentation de la force de l'interaction entre Pd et LaFeO_3 [6] avec un déplacement en énergie de 0.7eV par rapport à $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

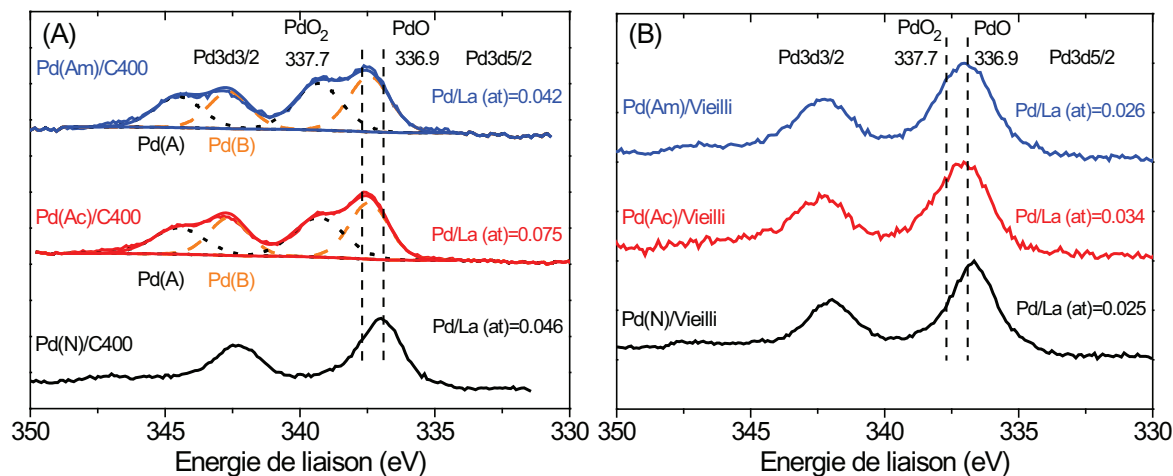


Figure 4 : Photocopies du Pd 3d enregistrés sur les solides (A) Pd(N)/C400, Pd(Am)/C400, Pd(Ac)/C400 et (B) Pd(N)/Vieilli, Pd(Am)/Vieilli, Pd(Ac)/Vieilli

Après réaction et stabilisation sous environnement réactionnel à 500°C , Pd(N)/vieilli présente une énergie de liaison légèrement inférieure à 336.7eV couplée à un élargissement du photopic Pd $3d_{5/2}$ ($2,2\text{ eV}$ contre 1.9 eV avant réaction).

Après vieillissement, les espèces Pd(A) et Pd(B) quantifiées à partir des spectres déconvolués, présentes après calcination, n'apparaissent plus distinctement sur Pd(Ac) et Pd(Am). Les énergies de liaison correspondant au niveau Pd $3d_{5/2}$ et les largeurs à mi-hauteur sont respectivement de $337.1\text{eV}/2.5\text{eV}$ et $337.0\text{eV}/2.6\text{eV}$. L'espèce Pd^{4+} attribuée à une forte dispersion du Pd et/ou à un effet de support disparaîtrait pour former Pd^{2+} probablement plus faiblement dispersé. L'énergie de liaison du palladium reste cependant supérieure pour Pd(Am)/Vieilli et Pd(Ac)/Vieilli à celle obtenue pour Pd(N)/Vieilli. Cette diminution des énergies de liaison s'accompagne d'une baisse d'environ 50% de la teneur en Pd observé en surface quel que soit le précurseur et pourrait être attribué à la croissance des particules de Pd due à un phénomène de frittage. Ce phénomène peut conduire à une sous-estimation de la quantité de palladium en raison du diamètre élevé des particules de Pd. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur, supérieure à 2eV , pourrait s'expliquer par une augmentation de la taille des particules et/ou la ségrégation en surface de plusieurs espèces palladium. Une insertion du palladium dans la structure de la perovskite en substitution du site B, au vu des résultats de Uenishi et coll. [7] montrant que le palladium a tendance à pénétrer dans la structure en milieu oxydant et de l'augmentation de la largeur à mi-hauteur, est également envisageable pour expliquer la diminution de la concentration de palladium de surface.

Les diamètres de particules de Pd obtenus à l'aide de chimisorptions de CO et par XPS à partir du modèle de Plyuto et Shpak pour les solides à faible surface spécifique [8],

présentés dans le Tableau 1, indiquent une augmentation de la taille des particules mesurées reliée à une plus faible dispersion après vieillissement.

Tableau 3: Estimation du diamètre de particule de Pd (d_p) et rapport nCO/nPd obtenus par chimisorption de CO et diamètre de particule calculé par XPS sur catalyseur frais et vieilli

Catalyseur	d_p CO (nm)		nCO/nPd		d_p XPS (nm)	
	Frais	Vieilli	Frais	Vieilli	Frais	Vieilli
<i>Pd(N)/C400</i>	6.3	37.1	0.18	0.03	1.5	3.8
<i>Pd(Ac)/C400</i>	2.9	8.2	0.60	0.33	-	2.4
<i>Pd(Am)/C400</i>	1.9	3.4	0.39	0.14	1.0	3.0

Les meilleures dispersions de Pd à l'état métallique sont obtenues sur Pd(Ac) et Pd(Am) (cf. Chapitre III.B.2). Cet ordre est conservé après vieillissement, la taille des particules augmentant pour tous les catalyseurs, indiquant un frittage du palladium, avec une très forte augmentation dans le cas de Pd(N) pour le diamètre de particules obtenu par chimisorption de CO. La comparaison des tailles de particules estimées à partir des mesures de chimisorption et par XPS souligne des différences très marquées, en particulier sur Pd(N) où les écarts enregistrés sont les plus importants. Ces différences peuvent avoir plusieurs origines. Les spectres IR de CO adsorbé montrent essentiellement la présence de CO pontés et multipontés sur Pd(N) métallique contrairement à Pd(Ac) et Pd(Am). Par conséquent, la stœchiométrie de la réaction d'adsorption considérée dans le calcul de la taille moyenne de particules conduit à des valeurs surestimées. Cette surestimation pourrait également être induite par la présence d'espèces palladium non réduites à la surface uniquement comptabilisées par XPS. Les différences de réductibilité des espèces palladium oxydées selon la nature du précurseur pourraient être associées à la nature de l'interaction métal/support.

Malgré la mise en évidence de phénomènes de frittage sur Pd(N), ce catalyseur présente le meilleur comportement catalytique après vieillissement qui pourrait être du à une meilleure conservation de particules de palladium réduites. Le nitrate de palladium sera donc choisi comme précurseur d'imprégnation par la suite.

3. Influence de la température de réduction et introduction du Pd dans la structure de la perovskite

L'influence de la température de réduction sur la phase active de Pd a été étudiée du point de vue des modifications structurales par RTP en présence d'hydrogène dans le chapitre III.B.2. Il a été ainsi possible de montrer que la phase de Pd se réduisait complètement en dessous de 250°C. Le catalyseur 1%Pd/LaFeO₃ a été choisi pour valider ces températures de réduction et étudier l'influence de celles-ci sur l'efficacité catalytique du Pd dans les

conditions suivantes : 300 ppm NO 900 ppm C_3H_6 300 ppm CO (2000ppm H_2) 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $W/F_0=0.072 \text{ g.s.cm}^{-3}$ après une pré-réduction du catalyseur sous H_2 à 150, 250 et 500°C pendant 12h. Une première RTP est effectuée sur le catalyseur dégazé sous He après réduction en l'absence d' H_2 (RTP-I) puis une seconde après stabilisation de 12h à 500°C sous flux réactionnel (RTP-S). La composition du mélange est ensuite modifiée en ajoutant H_2 et une dernière RTP (RTP-SM) est effectuée. Seuls les résultats en présence d'hydrogène sont présentés ici en raison de la faible activité obtenue en présence de propène seul.

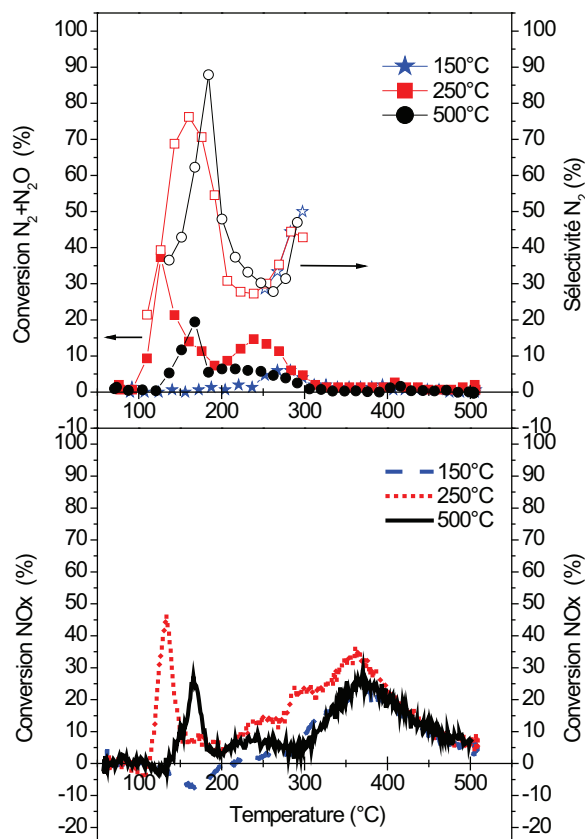


Figure 5 : RTP-SM (introduction d'hydrogène) après réduction à différentes températures sous H_2 pur et nettoyage sous He.

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 10% H_2O
 $W/F_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Le catalyseur 1%Pd/ LaFeO_3 a été réduit à 3 températures différentes : 150°C, 250°C, 500°C sous H_2 pur pendant 12h et les résultats obtenus après vieillissement sous flux réactionnel sont présentés sur la Figure 5. La conversion NO_x présente également un domaine d'oxydation du NO autour de 375°C déjà observé dans le cas de perovskites seules. L'introduction d'hydrogène (RTP-SM) permet de restaurer une activité en réduction de NO avec un pic basse température (100-200°C) et un domaine d'activité moyenne température (200-300°C). Le catalyseur réduit à 150°C ne présente qu'un domaine de réduction de NO centré autour de 270°C avec une conversion maximale de 6%. Dans le cas des catalyseurs réduits à 250 et 500°C, le domaine de réduction moyenne température se situe autour de

235°C avec une activité plus importante sur le catalyseur réduit à 250°C (15% contre 6%). De même, le domaine basse température, lié à une réduction de NO par l'hydrogène, présente une conversion plus importante après réduction à 250°C (37%, 127°C) comparé au catalyseur réduit à 500°C (20%, 170°C). Les profils de sélectivité N_2 observés sont similaires quelle que soit la température de réduction. L'oxydation du NO précédemment observée reste globalement similaire autour de 375°C et ne dépend pas de la température de réduction.

L'étude menée par XPS sur les catalyseurs après vieillissement (Tableau 4) montre des valeurs similaires pour les énergies de liaison La $3d_{5/2}$, Fe 2p et O 1s après correction en prenant comme référence l'énergie de liaison du photopic C 1s du carbone (285 eV).

Tableau 4: Paramètres XPS 1%Pd/LaFeO₃ frais et après réduction sous H₂/Vieillissement

	Ratios atomiques de surface				FWHM* (eV)	Energie de liaison (eV)			
	Fe/La	C/La	O/La	Pd/La		Pd $3d_{5/2}$	La $3d_{5/2}$	Fe 2p	Pd $3d_{5/2}$
<i>Frais</i>	0.63	0.66	3.19	0.036	2.0	833.7	710.0	337.0	529
<i>Réduit 150°C/Vieilli</i>	0.76	1.02	4.08	0.023	4.1	834.1	709.5	337.1	528.9
<i>Réduit 500°C/Vieilli</i>	0.60	1.12	3.28	0.025	4.0	834.1	709.9	337.4	529.5

* Largeur à mi-hauteur

L'évolution des rapports atomiques de surface montre un enrichissement en carbone après vieillissement attribué à la formation de CO_x , ainsi qu'une diminution de la quantité de Pd présente en surface. Notons cependant que la largeur à mi-hauteur des pics du Pd augmente fortement laissant supposer la présence de plusieurs espèces Pd correspondant à un changement de degré d'oxydation et/ou d'environnement chimique après vieillissement ce qui n'avait pas été observé dans le cas de 0.5%Pd/LaFeO₃. De plus, le catalyseur réduit à 150°C présente des teneurs en oxygène et en fer supérieures à celles calculées avant et après réduction à 500°C.

Ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence des différences au niveau de l'état de Pd en fonction de la température de réduction pouvant expliquer la présence d'un domaine d'activité basse température. Cependant, la largeur du pic du Pd permet de penser qu'une espèce de Pd active en réduction est présente mais difficile à isoler dans ce contexte et la modification d'activité ne semble pas être due à des modifications structurales importantes de la perovskite au cours de traitements oxydo-réducteurs comme c'est le cas sur Pd/LaCoO₃ [9,10]. En effet, les réductions en température programmée effectuées sur 1%Pd/LaFeO₃ ne

montrent pas de réduction massique de Fe^{3+} dans LaFeO_3 en Fe^{2+} contrairement aux espèces Co^{3+} dans LaCoO_3 beaucoup plus sensibles à l'hydrogène subissant en surface une réduction en Co^{2+} et Co^0 dès 300°C . Il semble donc difficile d'attribuer les modifications d'activité à une reconstruction du catalyseur en milieu réducteur qui aurait un effet négatif sur la dispersion du palladium et qui conduirait à la stabilisation d'espèces de palladium oxydées fortement dispersées en forte interaction avec la structure.

4. Influence du mode d'introduction du palladium

L'impact de la phase d'introduction du palladium (sur le précurseur, sur la perovskite, à l'intérieur de la structure) a été examiné sur $1\% \text{Pd}/\text{LaFeO}_3$ et $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ (2.1% Pd en masse) dans les mêmes conditions que lors de l'étude de l'influence de la température de réduction. La Figure 6 présente les résultats obtenus sur $1\% \text{Pd}/\text{LaFeO}_3$ (imprégné sur perovskite) et $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ après une étape de réduction à 500°C sous H_2 pur et un vieillissement sous flux réactionnel à 500°C .

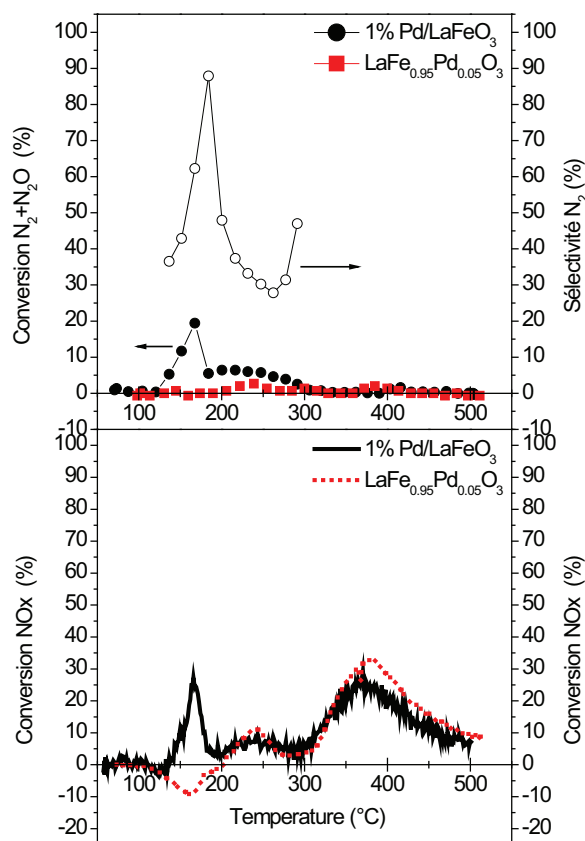


Figure 6 : RTP-SM (introduction d'hydrogène) sur $1\% \text{Pd}/\text{LaFeO}_3$ et $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ après réduction à 500°C sous H_2 , nettoyage sous He et vieillissement à 500°C .
 Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 10% H_2O
 $W/F_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Une activité similaire en oxydation du NO est observée sur les deux catalyseurs. En revanche, l'activité en réduction du NO à basse température (170°C) sur $1\% \text{Pd}/\text{LaFeO}_3$ n'est pas observée sur $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$. L'insertion du palladium dans la structure ne permet pas de

retrouver l'activité catalytique observée sur perovskite imprégnée, probablement en raison de la stabilité de la structure sous environnement réducteur limitant l'extraction de particules de palladium métallique. Celui-ci conserverait son caractère cationique avec une fraction très importante présente dans la structure et faiblement accessible. Ces explications doivent cependant être nuancées au regard des travaux antérieurs notamment ceux de Furfori et coll. [2] obtenant de meilleurs résultats sur $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ dans la réduction du NO par H_2 en présence d' O_2 comparativement à ceux obtenus sur $\text{Pd}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$. Dans ce cas, l'importance des lacunes anioniques engendrées par l'insertion du strontium permettrait probablement d'expliquer ces différences.

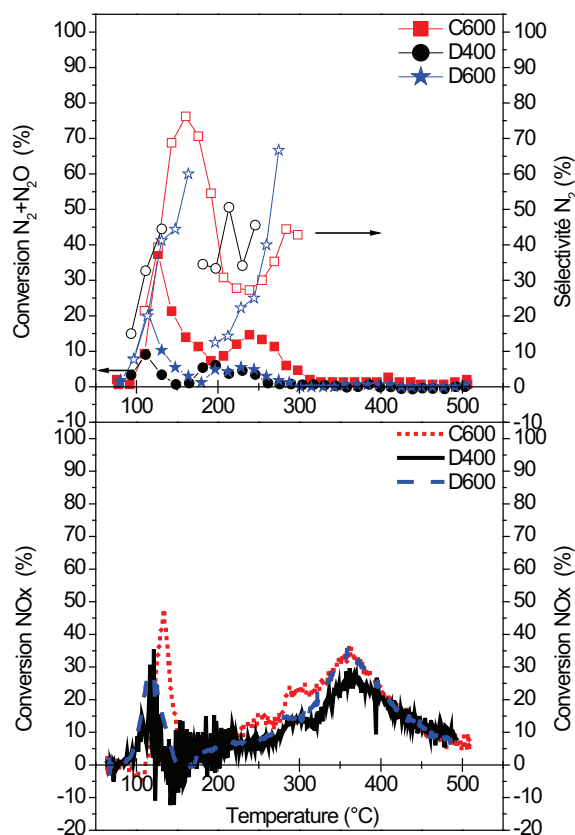


Figure 7 : RTP-SM (H_2) (après introduction d'hydrogène) sur 1%Pd/ LaFeO_3 imprégné à différentes étapes de la synthèse (D400, D600, C600) après réduction à 250°C sous H_2 et nettoyage sous He.
Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 10% H_2O
 $\text{W}/\text{F}_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Un précurseur avant calcination (séché) de LaFeO_3 a également été imprégné avec 1% en masse de palladium avant d'être calciné à différentes températures (400°C et 600°C sous air) notés respectivement D400 et D600. Ces catalyseurs ont été comparés à un catalyseur de référence 1%Pd/ LaFeO_3 préparé par imprégnation d'une perovskite calciné à 600°C sous air (C600). Les résultats obtenus en réduction des NOx sont présentés sur la Figure 7. L'examen de celle-ci montre des conversions en réduction des NOx inférieures à celles enregistrées sur le catalyseur de référence. Aucun effet n'est discernable sur le comportement haute température concernant l'oxydation du NO en NO_2 . Par contre, les trois

Les catalyseurs présentent des comportements différents à basse (100-200°C) et moyenne (200-300°C) température concernant la réduction des NO_x en N_2 et N_2O .

En effet, les catalyseurs présentent une activité en réduction basse température qui varie dans le sens C600 (37%, 126°C) > D600 (21%, 114°C) > D400 (9%, 111°C) alors que l'activité moyenne température donne l'ordre suivant C600 (15%, 239°C) > D600~D400 (5%, 228°C). Ces résultats permettent de mettre en évidence la nécessité d'obtenir une structure perovskite pour avoir une activité optimale, et montrent un effet néfaste sur l'activité lorsque Pd est introduit avant l'étape de calcination. L'influence de l'étape d'introduction peut s'expliquer par une insertion du palladium dans la structure sous forme de cation Pd^{2+} , celle-ci étant favorisée en milieu oxydant [7], conduisant à une perte de palladium actif notamment lorsque l'étape successive de réduction sous hydrogène est menée à basse température.

B. Synthèse du support

Les perovskites préparées par différentes méthodes de synthèse (coprécipitation, sol-gel citrate, hydrothermale) et dont les caractéristiques ont été présentées dans le chapitre III.A.1 sont évaluées pour la réduction des NO_x après imprégnation à 0.5% en masse de palladium. Un précurseur de nitrate de palladium est utilisé pour l'imprégnation. De même, l'influence de la température et de la teneur en O_2 lors de la calcination du support a été évaluée après imprégnation à 1% en masse de palladium.

1. Influence de la méthode de synthèse

Les perovskites préparées par voie sol-gel (*citrate*), coprécipitation et méthode hydrothermale à $\text{pH} = 3$ seront nommées $\text{LaFe}(\text{SG})$, $\text{LaFe}(\text{CO})$ et $\text{LaFe}(\text{HY})$. La Figure 8 présente l'activité en réduction des NO_x des catalyseurs Pd/ $\text{LaFe}(\text{SG})$, Pd/ $\text{LaFe}(\text{CO})$ et Pd/ $\text{LaFe}(\text{HY})$ imprégnés à 0.5% en masse de Pd avec le précurseur nitrate. Les maxima de conversion, la surface spécifique et les ratios atomiques Fe/La sont rassemblés dans le Tableau 5 pour ces catalyseurs.

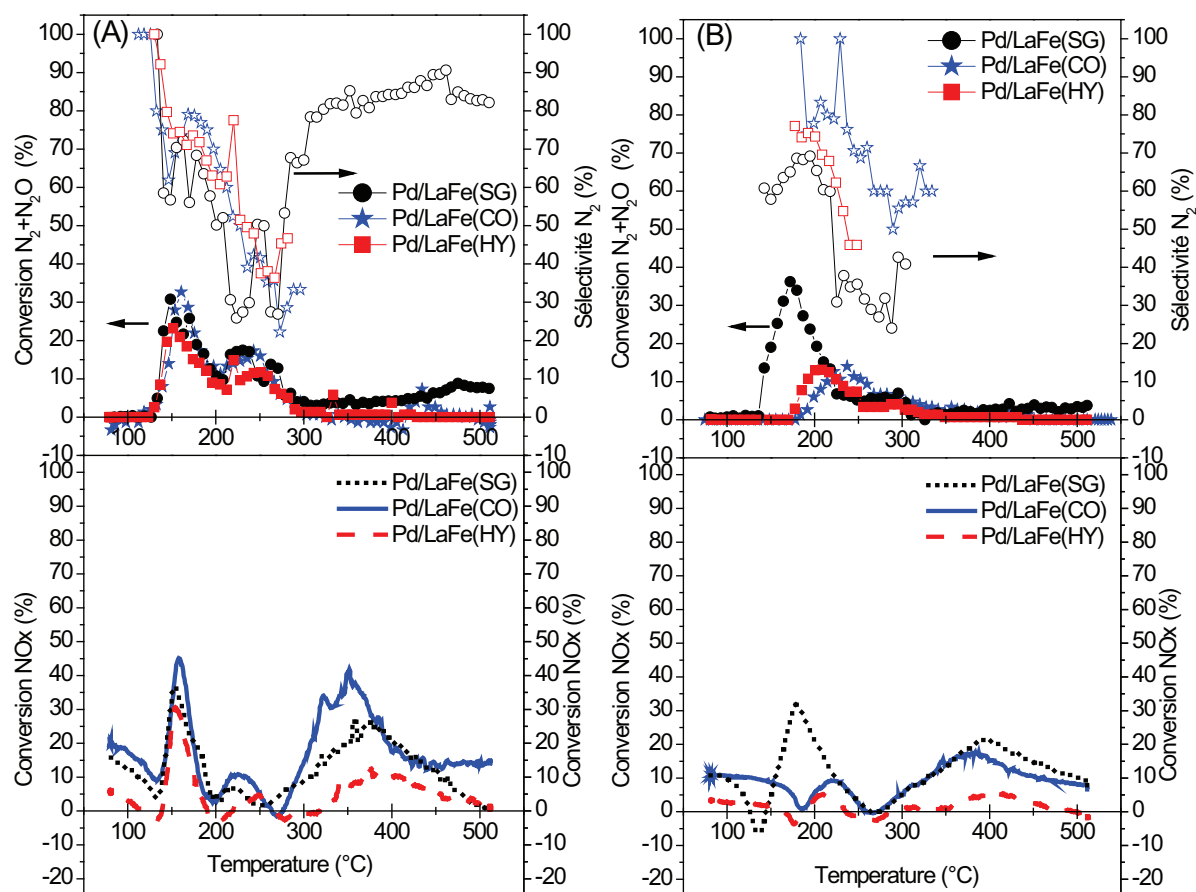


Figure 8 : RTP-I (A) et RTP-S (stabilisé) (B) sur 0.5%Pd/LaFe(X) avec X=SG, CO, HY après réduction à 250°C sous H_2 et nettoyage sous He
Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 1000ppm C_{10}H_8 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $\text{WF}_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Tableau 5: Maxima de conversion des NOx et propriétés de Pd/LaFe(X) avec X=SG, CO, HY

Catalyseurs	Conversion maximale		Propriétés du catalyseur	
	Conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$	Sélectivité N_2	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Ratio atomique Fe/La (XPS)
<i>Pd/LaFe(SG) frais</i>	31% (148°C)	57%	18.8	0.74
<i>Pd/LaFe(SG) vieilli</i>	36% (172°C)	65%		0.74
<i>Pd/LaFe(CO) frais</i>	33% (161°C)	73%	29.5	0.99
<i>Pd/LaFe(CO) vieilli</i>	14% (235°C)	76%		0.67
<i>Pd/LaFe(HY) frais</i>	23% (152°C)	74%	12.9	0.87
<i>Pd/LaFe(HY) vieilli</i>	13% (210°C)	70%		

Les catalyseurs à l'état frais (RTP-I) après réduction présentent les deux domaines de réduction observés et commentés précédemment sur Pd/LaFe(SG). Les résultats obtenus sur ces trois catalyseurs présentent des allures similaires au niveau de la conversion de NO en N_2 et N_2O et de la sélectivité en N_2 . Il convient de noter cependant que l'oxydation du NO est fortement atténuée sur Pd/LaFe(HY) contrairement aux deux autres catalyseurs. Après vieillissement, l'activité basse température disparaît sur Pd/LaFe(CO) et Pd/LaFe(HY) alors

que l'activité moyenne température est conservée (14% à 235°C et 13% à 210°C respectivement). Pd/LaFe(SG) préserve son activité à basse température (36%, 172°C) montrant une interaction spécifique entre la perovskite sol-gel et le palladium déposé. L'oxydation de NO est défavorisée après vieillissement sur l'ensemble des catalyseurs. Remarquons que le catalyseur Pd/LaFe(HY) présente l'activité la plus faible. Cette différence de comportement catalytique de Pd/LaFe(HY), Pd/LaFe(CO) et Pd/LaFe(SG) en oxydation du NO n'est pas clairement expliquée. Elle pourrait être due à une mobilité différente des espèces *oxygène* de réseau de la perovskite. Ce processus pourrait dépendre des propriétés structurales (taille de cristallites,...) et texturales de LaFeO_3 en relation avec la méthode mise en œuvre pour leur préparation. Bien qu'il soit difficile d'établir des corrélations claires, il semble intéressant de noter des variations importantes sur la valeur du rapport atomique Fe/La celle-ci étant plus proche de la composition théorique pour Pd/LaFe(CO). Ainsi, les variations d'activité enregistrées à basse température pourraient également être en relation avec la réactivité intrinsèque des espèces *oxygène* de surface du support, celle-ci dépendant également de la composition de surface (phases pures, ségrégation d'impuretés). La présence d'une forte concentration de CO_2 en phase gaz peut être un facteur défavorable en raison du rôle d'inhibiteur qu'il peut jouer avec la stabilisation de carbonates. Ainsi, la plus faible activité pour une valeur Fe/La proche de 1 pourrait être induite par une mobilité plus grande des oxygène de surface contrairement à Pd/LaFe(HY).

La synthèse sol-gel apparaît donc comme la plus adaptée et sera utilisée par la suite pour la préparation des supports.

2. *Impact de la calcination*

L'impact de la température et de la nature du gaz (air, oxygène) de calcination sur les propriétés texturales et structurales des perovskites a été détaillé dans le chapitre III.A.2. La Figure 9 présente l'effet de la température de calcination sur les propriétés catalytiques, les différents supports étant imprégnés après calcination à 1% en masse en palladium et calcinés sous air à 400°C. Le catalyseur calciné à 700°C ne présente pas d'activité basse température mais présente une activité moyenne température dans la même fenêtre (200-300°C) que le catalyseur calciné à 600°C, avec cependant une différence d'activité de plus de 50% (7 et 15% de conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ respectivement). Cette perte d'activité est probablement attribuable à une différence de surface spécifique (27 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ à 600°C contre 14 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ à 700°C) du support qui peut entraîner une augmentation de la taille de particule/une mauvaise dispersion de la phase supportée et/ou une diminution des sites actifs pour la réduction à l'instar de ce qui est observé dans le cas des réactions d'oxydation sur SmMnO_3 [11].

L'augmentation de la cristallinité modifie également les propriétés de mobilité de l'oxygène à l'intérieur des grains [12], ce qui peut avoir des conséquences sur les capacités d'oxydation de la perovskite.

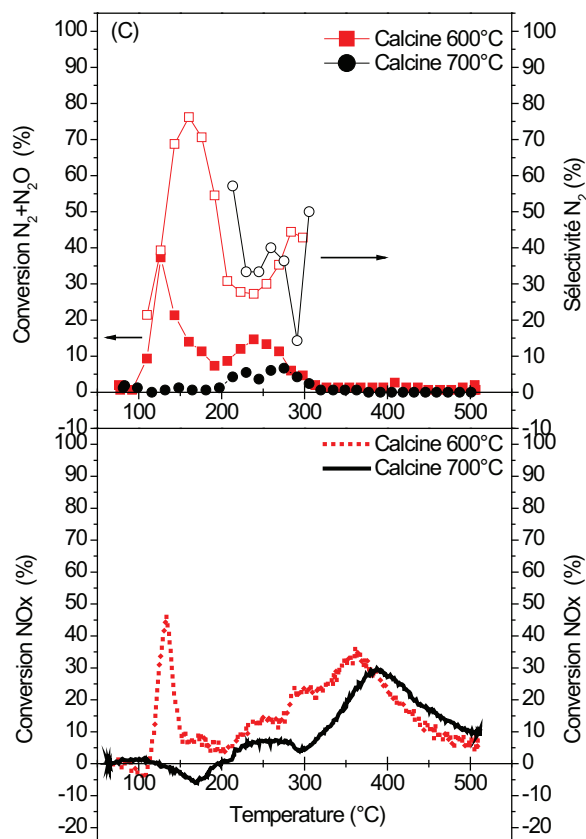


Figure 9 : RTP-SM (après introduction d' H_2) sur 1%Pd/ LaFeO_3 , LaFeO_3 calcinée à différentes températures sous air, après réduction à 250°C sous H_2 , nettoyage sous He et vieillissement à 500°C .

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 (2000ppm H_2) 10% O_2 10% CO_2 10% H_2O
 $W/F_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Dans le cas d'une calcination effectuée sous oxygène pur, le solide obtenu après calcination à 500°C a été sélectionné car il présente à la fois la structure perovskite et une surface spécifique satisfaisante ($18\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Après imprégnation à 0.5% en masse en palladium (précurseur nitrate), le catalyseur a été testé après vieillissement à 500°C dans les conditions suivantes : 100 ppm NO 1000 ppm C_3H_6 1000 ppm CO 1000 ppm C Décane 1000 ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $W/F_0 = 0.072\text{ g.s.cm}^{-3}$. Aucune activité n'a été observée en réduction du NO. Cette absence d'activité peut être expliquée comme dans le cas de la modification de la température de calcination par des effets sur la cristallinité des phases ainsi que les concentrations en défauts de la structure.

C. *Influence de la substitution*

Afin d'améliorer l'activité en réduction des NO_x de Pd/LaFeO_3 , les sites A (La) et B (Fe) sont modifiés par substitution d'éléments actifs ou permettant l'apparition de défauts de structure (lacunes d'oxygène, changement de l'état d'oxydation de B) comme dans le cas des perovskites seules.

1. *Substitution du La : $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$*

L'introduction de calcium en site A permet d'obtenir des solides présentant une capacité oxydo-réductrice accrue tout en conservant la structure de la perovskite sans phase additionnelle en raison des rayons ioniques voisins de La^{3+} et Ca^{2+} . La Figure 10 présente les résultats obtenus en réduction du NO sur $1\% \text{Pd/La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$). Les RTP-I des catalyseurs substitués au Ca sont comparables et présentent les 2 domaines de réduction précédemment observés. Notons cependant que la conversion en $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ à basse température est plus faible que celle observée à moyenne température avec 30% (108°C) et 41% (190°C) de conversion respectivement contrairement à ce qui est observé sur $1\% \text{Pd/LaFeO}_3$. La sélectivité N_2 est par contre globalement semblable alors que l'oxydation du NO est plus faible sur les catalyseurs modifiés au calcium par rapport à $1\% \text{Pd/LaFeO}_3$ (25%, 338-355°C contre 52%, 356°C).

Après vieillissement, la RTP-S montre une activité en oxydation du NO qui reste globalement stable (18-23% de conversion à 355°C). Le domaine de réduction de NO en N_2 et N_2O s'atténue et se déplace vers les hautes températures (34% à 126°C ($x=0$), 18% à 160°C ($x = 0.2$), 22% à 166°C ($x = 0.4$)). Cependant, pour $x = 0.4$, la fenêtre de réduction est plus importante (166-205°C) mais la sélectivité N_2 reste faible (36-56%). Le domaine de conversion moyenne température est similaire à $x = 0$ et $x = 0.4$ (13% à 246°C) avec des sélectivités N_2 proches (27% et 38% respectivement). Dans le cas où $x = 0.2$, une conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ plus faible est observée (6% à 238°C) mais la sélectivité de formation de N_2 est supérieure entre 200 et 300°C.

L'introduction du Sr a également été effectuée, son insertion permettant d'induire des distorsions plus importantes dans la structure (cf. Chapitre III.3.ii) qui peuvent favoriser la réduction du NO. Ainsi, des résultats intéressants ont été obtenus par Furfori et coll. [2] sur $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ et sur $\text{Pt/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ ainsi que par Efstathiou et coll. [13] en réduction de NO par H_2 . Dans le cadre de la réduction par CO, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [14] est également active et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ [15] présente des propriétés intéressantes pour la réduction de NO par le propène qui sont attribuées à la création de lacunes.

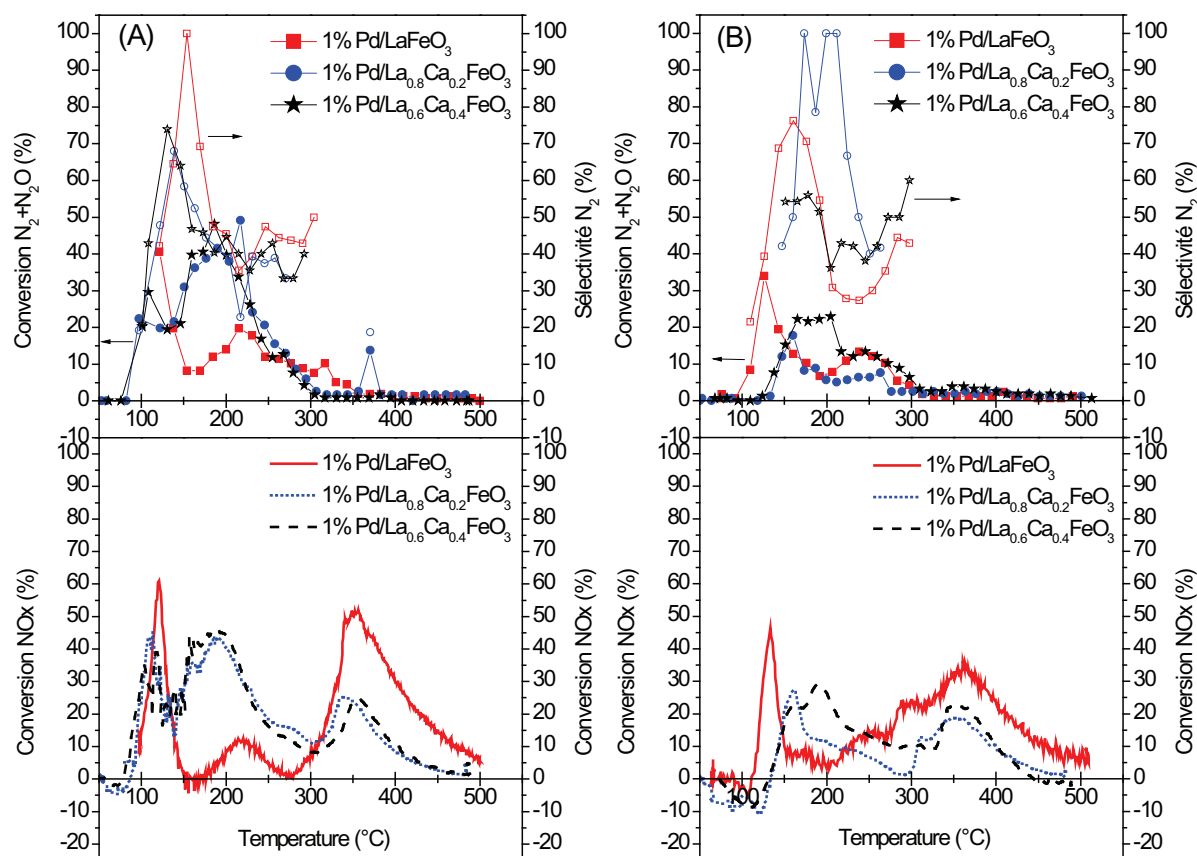


Figure 10 RTP-I (A) et RTP-S (stabilisé) (B) sur $1\%Pd/La_{1-x}Ca_xFeO_3$ ($x=0.2, 0.4$) après réduction à 250°C sous H_2 et nettoyage sous He.

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 1000ppm C_{10}H_8 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $W/F_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Les résultats obtenus en réduction du NO sur $1\%Pd/La_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) sont présentés sur la Figure 11. Avant vieillissement (RTP-I), les catalyseurs de composition $x=0.2$ et $x=0.4$ présentent les plus fortes activités en réduction de NO avec une conversion moyenne température de 31-34% à 208°C et une sélectivité N_2 de 38%. Le domaine d'oxydation du NO est également présent et plus important que sur le catalyseur de référence ($x = 0$). Après vieillissement (RTP-S), les catalyseurs substitués au Sr ne présentent plus d'activité basse température. Les catalyseurs $x = 0.2$ et $x = 0.6$ possèdent une activité moyenne température supérieure à celle observée sur les autres catalyseurs mais l'écart se réduit entre les différentes formulations (15-19% contre 8% à 195°C) avec une sélectivité N_2 globalement équivalente. Notons cependant que $1\%Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ présente la meilleure activité moyenne température avec une sélectivité N_2 légèrement meilleure que celle observée dans le cas de $1\%Pd/LaFeO_3$. Par contre, l'oxydation du NO diminue avec une oxydation maximale de 28% (330°C) sur les catalyseurs substitués.

L'insertion de Sr dans la structure supprime l'activité basse température après vieillissement alors qu'un effet bénéfique sur l'activité *moyenne température* est observé pour $x = 0.2$. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse d'un rôle déterminant de l'interaction

palladium-structure sur la réduction basse température, alors que la réduction moyenne température serait plus sensible à la structure et à la création de lacunes. Les résultats similaires obtenus pour $x = 0.2$ et $x = 0.6$ sont plus difficiles à expliquer au regard de la caractérisation du solide en raison de la similitude des phases obtenues pour $x = 0.2$ et $x = 0.4$, qui présentent des phases perovskite pures, contrairement à $x = 0.6$ où une phase de carbonate de strontium est détectée. Toutefois, la formation de carbonates en surface, thermiquement stables, n'est pas à exclure sur les solides de plus faible teneur en strontium.

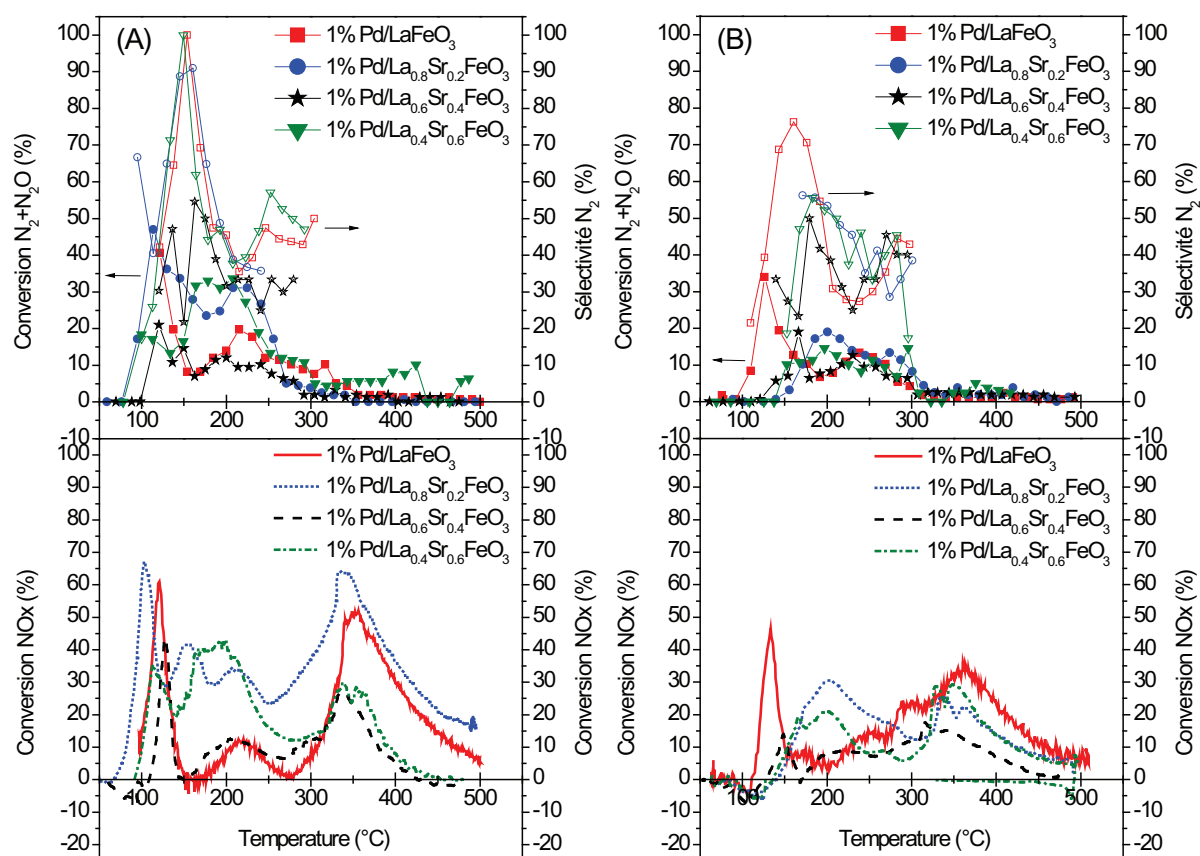


Figure 11 : RTP-I (A) et RTP-S (stabilisé) (B) sur $1\%Pd/La_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) après réduction à 250°C sous H_2 et nettoyage sous He .

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 1000ppm C_2H_4 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $W/F_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

2. Substitution du Fe : $\text{LaFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$

Une substitution du site B a ensuite été envisagée afin d'améliorer les propriétés oxydo-réductrices de la structure et une substitution du site A par le strontium a également été effectuée, les résultats de Kammer-Hansen et coll. [15] montrant une influence importante du nombre de lacunes sur l'activité de ces solides en réduction du NO.

Les courbes de conversion en réduction des NO_x des catalyseurs substitués au Sr et Mn en fonction de la température, ainsi que celles du catalyseur de référence $1\% Pd/LaFeO_3$,

sont présentées sur la Figure 12. Lors de la RTP-I, l'activité du catalyseur en réduction des NO_x sur $1\% \text{Pd}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ est semblable à celle obtenue sur $1\% \text{Pd}/\text{LaFeO}_3$ avec cependant un maximum d'activité à basse température plus faible (22% de conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ à 119°C). Les profils de sélectivité N_2 sont également comparables. Par contre, aucune activité d'oxydation du NO n'est observée sur $1\% \text{Pd}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$.

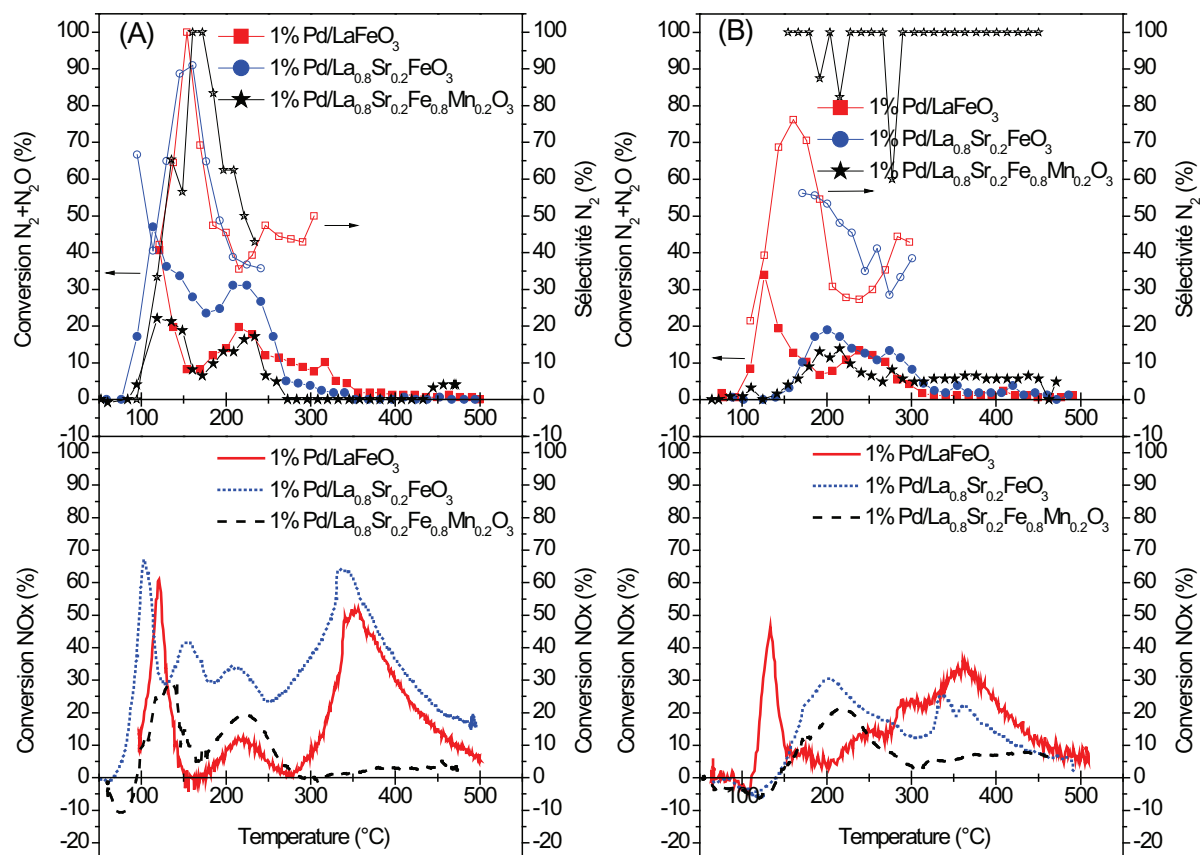


Figure 12 : RTP-I (A) et RTP-S (stabilisé) (B) sur $1\% \text{Pd}/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($x=0, 0.2$; $y=0, 0.2$) après réduction à 250°C sous H_2 et nettoyage sous He .

Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 1000ppm C_2H_4 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $W/F_0=0.072\text{g.s.cm}^{-3}$

Après vieillissement (RTP-S), le catalyseur $1\% \text{Pd}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ne présente plus de domaine de conversion basse température. Son activité moyenne température se rapproche de celle de $1\% \text{Pd}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, avec une conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ maximale de 14% à 215°C . Notons également une conversion résiduelle de 6% à haute température et l'absence d'oxydation du NO . Cette substitution présente l'intérêt d'obtenir une sélectivité de formation en N_2 proche de 100% sur tout le domaine de conversion.

D. Influence du SO_2

La présence de SO_2 dans les gaz d'échappement nécessite d'examiner son impact sur l'activité de nos catalyseurs. Le catalyseur $1\% \text{Pd}/\text{LaFeO}_3$ est choisi pour cette étude et 2 tests différents sont menés : une introduction de SO_2 à faible teneur (10 ppm) et à forte teneur (700

ppm SO_2). Le test à faible teneur correspond à des conditions d'échappement réalistes avec des carburants à faible teneur en soufre (Conditions expérimentales : 300 ppm NO 900 ppm C_3H_6 300 ppm CO 1000 ppm C Décane 2000 ppm H_2 10ppm SO_2 10% O_2 10% CO_2 5% H_2O $W/F_0=0.072 \text{ g.s.cm}^{-3}$). L'introduction du SO_2 à forte teneur correspond à des conditions de sources stationnaires d'émission des NO_x . En effet, Engelmann-Pirez [16] sur Pd/LaCoO₃ note un effet bénéfique en présence de SO_2 et d'eau lors de la réduction de NO par H_2 en présence de O_2 que nous avons essayé de reproduire (Conditions expérimentales : 300 ppm NO 900ppm C C_3H_6 300 ppm CO 2000 ppm H_2 700ppm SO_2 10% O_2 10% CO_2 10% H_2O $W/F_0=0.072 \text{ g.s.cm}^{-3}$). Notons que dans nos expériences la teneur en NO est nettement plus faible.

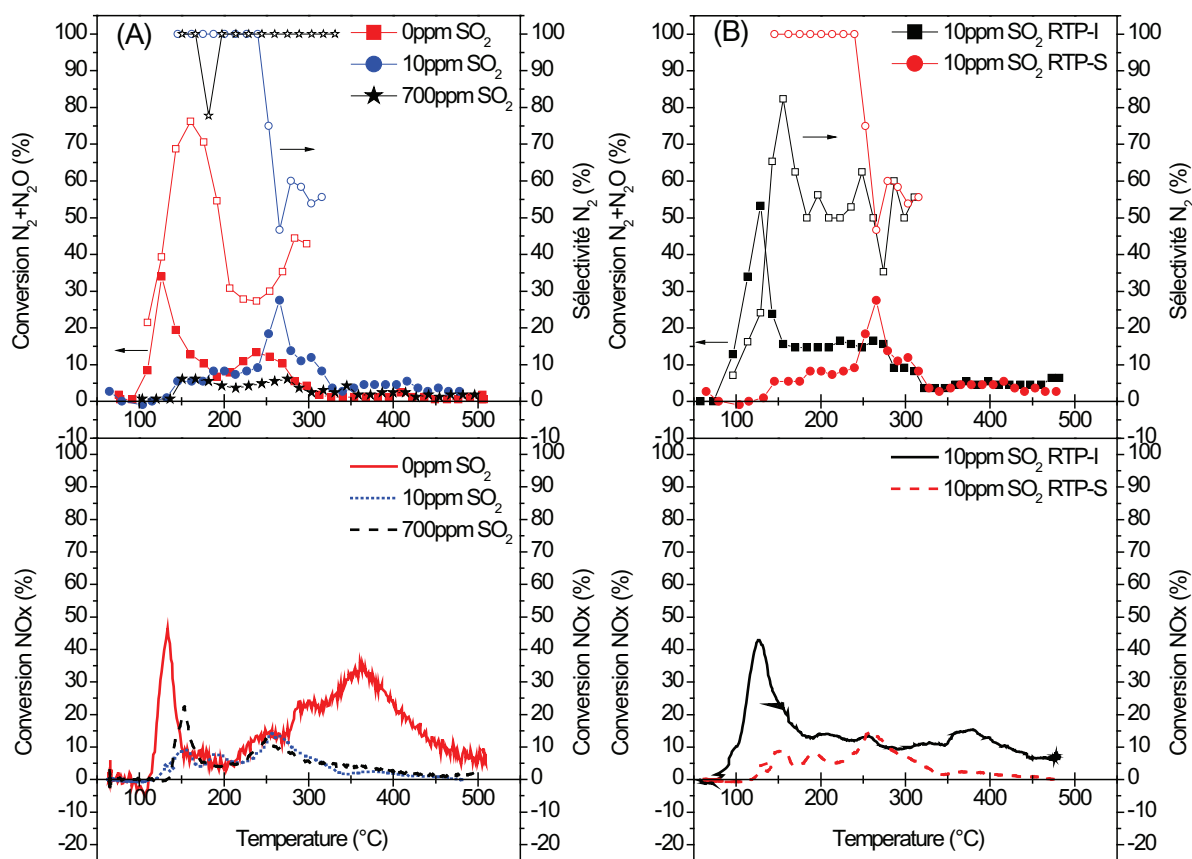


Figure 13 : RTP-S (A) après vieillissement en présence de X ppm SO_2 sur 1%Pd/LaFeO₃ et RTP-I/RTP-S en présence de 10ppm de SO_2 après réduction à 250°C sous H_2 et nettoyage sous He.
Conditions expérimentales: 300ppm NO 300ppm CO 900ppm C_3H_6 (1000ppm C Décane) 2000ppm H_2 10% O_2 10% CO_2 5-10% H_2O $W/F_0=0.072 \text{ g.s.cm}^{-3}$

La Figure 13 présente les résultats obtenus en réduction des NO_x . En présence de SO_2 , le domaine de réduction basse température disparaît après vieillissement (Figure 13-A). Le domaine de conversion moyenne température reste présent quelle que soit la teneur en SO_2 . Une désactivation plus importante est observée en présence de 700ppm de SO_2 avec une réduction maximale de 6% (275°C) contre 28% (265°C) en présence de 10 ppm de SO_2 . Cependant, cette perte d'activité se traduit par une augmentation significative de la sélectivité

avec une sélectivité N_2 supérieure à 47% sur tout le domaine de conversion. De plus, la conversion NO_x ne présente plus de domaine d'oxydation de NO à haute température. Cet aspect est déjà présent avant vieillissement avec seulement 10 ppm de SO_2 (Figure 13-B) et est probablement liée à une compétition entre l'adsorption du NO et du SO_2 qui est un phénomène connu dans le cas des matériaux de stockage des NO_x en milieu oxydant (technologie du piège à NO_x). Une diminution des lacunes anioniques par formation de SO_2^- entraînant une adsorption compétitive du SO_2 , du NO et des réducteurs en faveur du SO_2 est ainsi proposée sur $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ [17]. Le suivi de la réduction (conversion $\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$) lors de la RTP-I en présence de 10 ppm de SO_2 montre une courbe RTP globalement semblable à celle obtenue sans SO_2 (Figure 12).

Des analyses XPS menées sur les catalyseurs après vieillissement et sur le catalyseur frais (initial) sont présentées dans le Tableau 6 et la Figure 14. Une augmentation du carbone de contamination après exposition au flux réactionnel est observée comme précédemment.

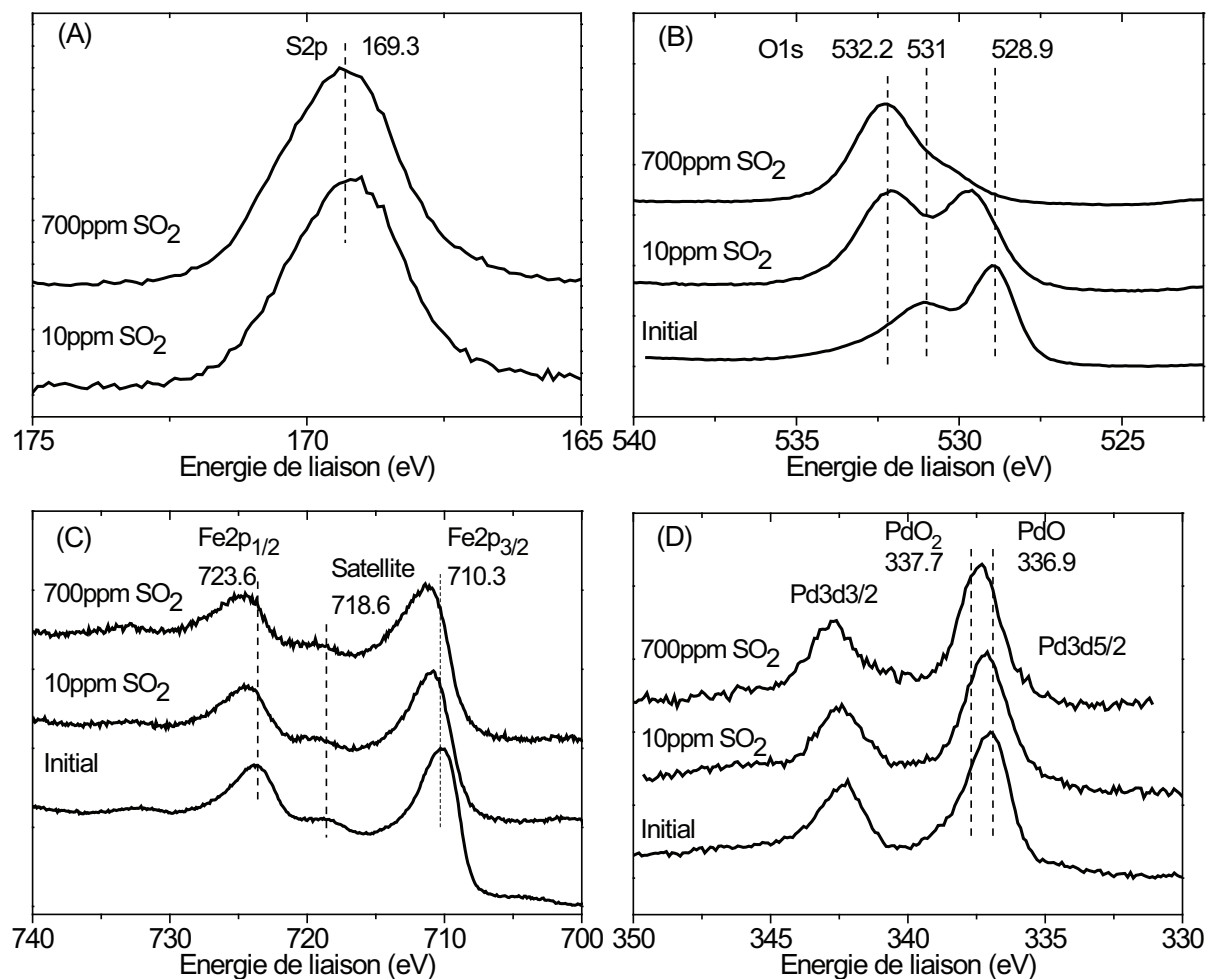


Figure 14 : Photopies S 2p (A), O 1s (B), Fe 2p (C) et Pd 3d (D) enregistrés sur 1%Pd/ LaFeO_3 avant test (initial), après test avec 10ppm SO_2 et après test avec 700ppm SO_2

Un photopic S 2p apparaît en présence de SO_2 avec une énergie de liaison de $169.3 \pm 0.2 \text{ eV}$, couplé à une composante O 1s à $532.2 \pm 0.2 \text{ eV}$. Ces valeurs sont proches de

celles observées dans le cas de FeSO_4 (O 1s : 532.3eV, S 2p : 168.7eV [18]) et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (O 1s : 531.6eV [18]-532.3eV [19], S 2p : 169.1eV [18]) pour S 2p et O 1s permettant de conclure à un dépôt de SO_x , probablement sous forme de sulfate en surface de la perovskite. L'examen du photopic Fe 2p montre également un déplacement vers les hautes énergies pour 10 ppm de SO_2 et 700 ppm de SO_2 comparativement au catalyseur initial avec des énergies de liaison de 710.0, 710.8 et 711.4eV pour Fe $2p_{3/2}$ respectivement. Ces énergies sont plus faibles que celles observées dans le cas de FeSO_4 (713.6eV [20]) et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (713.3eV [19]), avec une raie satellite à 718.3eV indiquant la présence de Fe^{3+} . De même, le photopic O 1s de la structure observé à 529.2eV reste présent mais subit un déplacement vers les plus hautes énergies en présence de SO_2 (10ppm: 529.6eV ; 700ppm: 530.0eV) avec un rapport atomique O/La variant entre 1.24 et 2.17. La structure perovskite ne disparaît donc pas complètement mais la surface présente des modifications importantes. Ainsi l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du photopic Fe $2p_{3/2}$ en présence de SO_2 peut traduire la présence d'une autre espèce de fer et la possibilité d'une formation d'oxyde de fer Fe_2O_3 [21] observé par Zhang et coll. [17]. Une formation de $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ (La $3d_{5/2}$: 837.4eV, O 1s : 533eV, S 2p : 169.6eV [22]), également rapportée par Zhang et coll., est probable, le photopic de La $3d_{5/2}$ subissant également un déplacement vers les hautes énergies (700 ppm: 836.5eV). Une accumulation de composés soufrés plus importante est logiquement observée en présence de 700 ppm de SO_2 comparativement au catalyseur exposé à 10 ppm avec des rapports atomiques S/La de 1.76 et 0.5 respectivement. Contrairement aux photopics du support, le photopic du palladium (Pd $3d_{5/2}$) ne subit pas de déplacement significatif (< 0.3eV) ce qui semble accréditer l'hypothèse de la fixation du soufre sous forme d'espèces oxydes (SO_2 , SO_3 , SO_2^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) sur le support. Une augmentation du rapport atomique Pd/La pour le catalyseur 10ppm SO_2 semble liée à un réarrangement de la surface, le rapport Fe/La présentant une augmentation simultanée. Cette hypothèse d'un réarrangement de la surface important est appuyée par la diminution de la surface spécifique après exposition au SO_2 avec des valeurs chutant de $20\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ à $12.5\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (10ppm) et $5\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (700ppm), et coïncide avec une perte d'activité provoquée par une destruction de la structure perovskite de surface due à un empoisonnement par le SO_2 .

Tableau 6 : Paramètres XPS des catalyseurs 1%Pd/LaFeO₃ avant test (initial), après test avec 10ppm SO₂ et après test avec 700ppm SO₂

	Energie de liaison (eV)								
	Photopics						Décomposition		
	<i>La 3d_{5/2}</i>	<i>Fe 2p</i>	<i>O 1s</i>	<i>C 1s</i>	<i>S 2p</i>	<i>Pd 3d_{5/2}</i>	<i>O 1s structure</i>	<i>O 1s -OH,-CO₃²⁻</i>	<i>O 1s SOx</i>
<i>Initial</i>	833.7	710.0	529.0	285.0	-	337.0	529.2	531.4	-
<i>10ppm SO₂</i>	834.4	710.8	529.6	285.1	169.0	337.1	529.6	-	532.1
<i>700ppm SO₂</i>	836.5	711.4	532.2	285.0	169.3	337.3	530.0	-	532.2

	Ratios atomiques de surface								FWHM* (eV)
	Total					Décomposition			
	<i>Fe/La</i>	<i>Pd/La</i>	<i>O/La</i>	<i>C/La</i>	<i>S/La</i>	<i>O structure/La</i>	<i>O -OH,-CO₃²⁻/La</i>	<i>O SOx/La</i>	<i>Fe 2p_{3/2}</i>
<i>Initial</i>	0.63	0.036	3.18	0.66	-	1.79	1.39	-	3.91
<i>10ppm SO₂</i>	0.92	0.047	4.87	2.06	0.50	2.17	-	2.70	4.35
<i>700ppm SO₂</i>	0.80	0.039	7.30	2.45	1.76	1.24	-	6.06	5.04

* Largeur à mi-hauteur

Les performances du catalyseur Pd/LaFeO₃ ont été évaluées en se concentrant sur trois volets : le dépôt de palladium, la synthèse et la modification du support et les inhibiteurs présents dans la phase gaz, en particulier SO₂, susceptibles d'altérer les performances en conversion du NO. Les performances catalytiques ont été mesurées sur un catalyseur pré-activé sous hydrogène à une température optimale de 250°C puis après vieillissement d'une nuit à 500°C sous environnement réactionnel ce qui correspond à une phase de stabilisation de l'état de surface du catalyseur. Dans ces conditions opératoires, des modifications importantes de l'état de surface sont attendues en particulier une ré-oxydation des particules de palladium métallique en PdO_x avec, le cas échéant, leur re-dispersion et/ou leur agglomération pouvant aboutir à une activation ou au contraire une désactivation. Notre intérêt s'est focalisé principalement sur la conversion de NO avec, en compétition, l'oxydation de NO en NO₂ et sa réduction en N₂ et N₂O. Rappelons que le produit ciblé est N₂.

L'ensemble des résultats obtenus montre que l'interface métal/support gouverne vraisemblablement le comportement catalytique de Pd/LaFeO₃ à basse température lorsque NO réagit préférentiellement avec l'hydrogène pour former N₂ et N₂O. Selon la méthode de préparation du support et le choix du sel précurseur du métal le comportement du catalyseur peut être complètement différent, en particulier après la phase de stabilisation. Pour illustration, parmi les différents sels précurseurs étudiés, l'imprégnation de LaFeO₃ par une solution de nitrate de palladium procure au catalyseur, après activation, une meilleure résistance à la désactivation. Au contraire, l'emploi d'un précurseur tetramine ou acétylacétonate génère après réduction un état plus dispersé du palladium mais moins résistant au frittage. L'imprégnation du précurseur de la perovskite (avant calcination à 600°C) ne permet pas de développer l'activité conduisant à un résultat comparable à celui obtenu lorsque Pd est introduit au cours de la synthèse sol-gel. Dans ces conditions, le palladium se retrouve dispersé de façon homogène sur tout le volume du grain avec une quantité accessible en surface trop faible pour aboutir à un gain d'activité. Par ailleurs, dans des conditions de réduction douce sous H₂ à 250°C, l'extraction du palladium, stabilisé dans la structure sous forme cationique, pour former des nano particules métalliques n'est pas favorisée. Ce processus nécessite des températures de réduction beaucoup trop élevées, supérieures à 500°C, pour stabiliser les particules de palladium métallique bien dispersées. L'étude de l'influence des paramètres de la préparation de la perovskite montre des résultats plus satisfaisants à partir de la méthode dite aux citrates. Toutefois, des questions se posent

concernant l'état de surface optimal de la perovskite représenté par la valeur prise par le rapport Fe/La. Globalement, la méthode sol gel dite aux citrates conduit systématiquement à un enrichissement en Lanthane visualisé à partir de l'analyse XPS alors que la méthode par co-précipitation permet d'obtenir une composition de surface plus proche de la composition massique. Pourtant ce solide présente une activité plus faible en réduction de NO_x après introduction de Pd. Ce résultat est à confronter aux observations concernant l'effet de la température de calcination de la perovskite. En effet, la perte de surface spécifique après calcination à 700°C ne suffit pas pour expliquer la disparition complète du domaine de conversion basse température. Des études précédentes réalisées au laboratoire ont montré que le rapport Fe/La tend vers 1 lors d'une augmentation de la température de calcination. Ainsi la perte d'activité basse température pourrait être partiellement expliquée par un blocage de la mobilité de surface des oxygènes consécutivement à la formation de carbonates.

Les modifications des sites A (La) et B (Fe) par le strontium et le calcium pour le site A et le manganèse pour le site B présentent des effets contrastés. L'introduction de strontium permet à faible teneur (Pd/La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃) d'améliorer l'activité moyenne température mais conduit à une perte de l'activité basse température alors que l'introduction de calcium présente un effet plutôt bénéfique sur la sélectivité N₂ (Pd/La_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃) tout en conservant l'activité basse température. De nouveau la stabilité relative des carbonates de surface pourrait déterminer les propriétés catalytiques à basse température. Ces résultats restent cependant insuffisants pour satisfaire une application industrielle avec une production de N₂O problématique.

Enfin, l'ajout de SO₂ n'a pas conduit à une amélioration de l'activité. Globalement, une perte d'activité en réduction des NO_x à basse température est observée mais parallèlement la sélectivité s'améliore jusqu'à obtenir une production quasi-exclusive d'azote lors d'une exposition à 700 ppm de SO₂. Le second point intéressant est associé à une forte inhibition de l'oxydation de NO en NO₂ à haute température. L'analyse XPS révèle de profondes modifications de l'état de surface associées à la formation de sulfate de fer et de lanthane. Malgré une composition de surface en palladium stabilisée en présence ou en absence de SO₂ l'altération profonde de la perovskite en surface conduirait à une rupture de l'interaction métal/support. La formation de sulfates stables bloquant la mobilité des espèces oxygène de la perovskite pourrait être à l'origine de la perte d'activité en oxydation de NO en NO₂ à haute température.

Bibliographie

- [1] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, Y. Nishihata, J. Mizuki, *SAE Papers*, (2003) 2003-01-0812.
- [2] S. Furfori, N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. Sci.*, (2009)
- [3] M. Luo, Z. Pu, M. He, J. Jin, L. Jin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 260 (2006) 152
- [4] A. Ali, W. Alvarez, C.J. Loughran, D.E. Resasco, *Appl. Catal., B*, 14 (1997) 13
- [5] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol. 1 (2nd. Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1990)
- [6] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki and T. Kobayashi, *Appl. Catal., B*, 57 (2004) 265
- [7] M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 311
- [8] I.V. Plyuto, A.P. Spak, *Ukrains'kii Fizichnii Zhurnal*, 46 (2001) 991
- [9] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, *J. Catal.*, 253 (2008) 37
- [10] M. Engelmann-Pirez, P. Granger, G. Leclercq, *Catal. Today*, 107 (2005) 315
- [11] A. Gil, L.M. Gandía, S.A. Korili, *Appl. Catal., A*, 274 (2004) 229
- [12] X. Dai, C. Yu, R. Li, Q. Wu, K. Shi, Z. Hao, *J. Rare Earths*, 26 (2008) 341
- [13] C. N. Costa, P. G. Savva, C. Andronikou, P. S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V. C. Belessi, V. N. Stathopoulos, P. J. Pomonis and A. M. Efstathiou, *J. Catal.*, 209 (2002) 456
- [14] A.A. Leontiou, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, *Appl. Catal., A*, 241 (2003) 133
- [15] K. Kammer Hansen, E. M. Skou, H. Christensen and T. Turekz, *J. Catal.*, 199 (2001) 132
- [16] M. Engelmann-Pirez, Thèse, 2004, UCCS, Université Lille1-Villeneuve d'Ascq
- [17] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, *Appl. Catal., A*, 340 (2008) 140
- [18] Lindberg B.J., Hamrin K., Johansson G., Gelius U., Fahlmann A., Nordling C., Siegbahn K., *Phys. Scripta*, 1 (1970) 286
- [19] D.Brion, *Appl. Surf. Sci.*, 5 (1980) 133
- [20] R. V. Siriwardene, J. M. Cook, *J. Colloid Interface Sci.*, 108 (1985) 414
- [21] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger and N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.*, 36 (2004) 1564
- [22] Y. Uwamino, Y. Ishizuka, H. Yamatera, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 34 (1984) 69

Conclusion

Ce travail avait pour objectif de développer de nouvelles formulations catalytiques à base de perovskite pour la réduction sélective des NO_x par les hydrocarbures dans des conditions permettant de répondre aux contraintes réglementaires fixées dans le cadre Euro 6 pour les moteurs Diesel de nouvelle génération. Une optimisation des formulations et des interactions métal/support permettant de favoriser la réduction de NO en N_2 dans ce mélange complexe constituait le cœur de cette étude. Parallèlement, l'introduction d'un supplément de réducteur a été envisagée, en particulier de l'hydrogène, permettant une conversion à plus basse température par rapport aux hydrocarbures imbrûlés.

La première partie, consacrée à la préparation et à la caractérisation des solides, a permis de mettre en évidence l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés physico-chimiques de LaFeO_3 . Trois méthodes de préparation, par coprécipitation, par voie hydrothermale ou sol-gel ont été confrontées. Des variations de la taille des cristallites et de la surface spécifique ont été observées selon la méthode de synthèse et les conditions opératoires appliquées au cours de la calcination. La substitution partielle de La par Sr ou Ca entraîne également des modifications de surface spécifique tout en conservant les propriétés structurales de la perovskite. Dans le cas de LaMnO_3 , la substitution par Sr entraîne l'apparition de carbonates de strontium thermiquement stables. L'imprégnation du support à partir de différents sels précurseurs de palladium conduit à une meilleure dispersion de Pd à partir de tétramine dinitrate et bis-acétylacétonate contrairement au nitrate de palladium. Toutefois, une meilleure résistance au frittage est observée avec ce dernier sel précurseur. Ces différences de comportement ont été associées à la présence de différentes espèces palladium oxydées à l'issue de la calcination générant au cours du traitement réducteur des particules métalliques en interaction plus ou moins forte avec le support. L'analyse XPS suggère l'obtention d'une phase Pd plus fortement dispersée lors de la ségrégation en surface de Pd^{4+} . Toutefois, leur faible interaction favorise leur agglomération. Enfin, dans le cadre de l'étude de la réductibilité des différents supports à base LaFeO_3 et LaMnO_3 , nous avons pu montrer la stabilité des supports LaFeO_3 en milieu réducteur. La substitution de La par Ca conduit à une réduction de Fe^{3+} en Fe^0 à partir de 700°C mais ne conduit pas à la destruction de la structure. Par contre, dans le cas de la substitution par Sr, une multitude de pics de réductions est observée par RTP mais sans disparition de la structure dans le cas de $1\% \text{Pd}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ suivie par DRX. Les perovskites LaMnO_3 et $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ présentent des pics de réduction correspondant à une réduction du manganèse du degré +IV au +III et du degré +III au +II.

Les performances des métaux supportés étudiés par la suite ont permis de montrer l'efficacité du platine supporté sur alumine en conversion des NO_x essentiellement en N₂O ce qui limite son intérêt pratique. Le palladium est très peu actif, en particulier après vieillissement. En revanche, l'activité de l'argent sur alumine rapportée dans la littérature est vérifiée dans notre étude avec la particularité de convertir sélectivement NO en N₂. De plus, l'effet bénéfique de l'hydrogène dans le cas de l'or est mis en évidence et une étude in-situ permet de retrouver les espèces observées dans le cas du catalyseur Ag/Al₂O₃ à l'exception des espèces Al³⁺-NCO, ce qui semble indiquer une différence importante dans le mécanisme de réduction du NO sur Au/Al₂O₃ par rapport à Ag/Al₂O₃. Dans le cas des perovskites, une activité a été observée principalement sur La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ qui présente une conversion N₂+N₂O de 20% au-delà de 350°C et une sélectivité en N₂ augmentant avec la température. Notons également une activité en oxydation du NO en NO₂ au-delà de 300°C. L'ajout d'or ou d'argent n'a pas permis d'obtenir d'amélioration de l'activité sur perovskite alors que les résultats obtenus avec le Pt restent inférieurs à ceux de Pt/Al₂O₃. La substitution de La par Sr et Ce dans le cas de Pt/LaMnO₃ ne permet pas d'améliorer la conversion mais permet d'atteindre une sélectivité N₂ proche de celle obtenue sur alumine. Ces résultats mettent en évidence la faible conversion sélective de NO en N₂ bien connus sur platine ainsi que les interactions et/ou la dispersion défavorable dans le cas du dépôt d'argent et d'or sur support perovskite.

Les performances des catalyseurs de type Pd/LaFeO₃ ont été évaluées en examinant trois paramètres de la préparation : le mode d'introduction de palladium, la synthèse et la modification du support et l'impact des réducteurs et des inhibiteurs possibles sur la conversion du NO, en particulier SO₂. Les performances catalytiques ont été mesurées sur un catalyseur pré-activé sous hydrogène puis vieilli à 500°C sous environnement réactionnel ce qui correspond à une phase de stabilisation de l'état de surface du catalyseur. Dans ces conditions, des modifications importantes de l'état de surface et particulièrement des particules de palladium ont lieu. Rappelons que cette étude s'est principalement focalisée sur la conversion de NO en N₂. Les résultats obtenus montrent que l'interface métal/support gouverne probablement le comportement à basse température du catalyseur lors de la réaction préférentielle de NO avec l'hydrogène pour former N₂ et N₂O. Ainsi, un comportement très différent peut-être obtenu en fonction du type de précurseur de Pd choisi : l'utilisation de nitrate de palladium permet une meilleure résistance à la désactivation alors que des précurseurs tétramine ou acétylacétonate conduisent à une forte désactivation à basse température attribuée au frittage de Pd. L'insertion du Pd dans la structure lors de la synthèse

sol-gel ne permettent pas de développer l'activité. Le palladium se retrouve distribué de façon homogène dans l'intégralité du volume du grain avec des concentrations résiduelles en surface trop faibles pour générer un gain d'activité. D'autre part, la stabilité thermique de LaFeO_3 sous hydrogène inhibe toute extraction de particules de Pd métal de la structure qui sont observées dans le cas de supports réductibles tels que LaCoO_3 . L'étude de l'influence des paramètres de préparation de la perovskite montre les résultats les plus satisfaisants dans le cas de la méthode dite aux citrates. Cependant, l'étude de la surface par XPS montre dans ce cas un enrichissement en lanthane de la surface, ce qui conduit à s'interroger sur l'état de surface optimal relié à la valeur prise par le rapport Fe/La. En effet, la composition de surface proche de la composition massique obtenue par coprécipitation aboutit à un faible taux de conversion de NO pouvant être associé à une plus grande stabilisation des carbonates. Cette tendance se reproduit lorsque l'on augmente la température de calcination. Dans ce cas, la perte de surface spécifique ne suffit pas à expliquer la perte d'activité. Des études précédentes ont montré que le rapport Fe/La tend vers 1 lorsque la température de calcination augmente, ce qui peut être expliqué par un blocage partiel de la mobilité des oxygènes de surface attribuable à la formation de carbonates.

Les modifications des sites A (La) et B (Fe) par le strontium et le calcium pour le site A et le manganèse pour le site B présentent des effets contrastés. A faible teneur ($\text{Pd/La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$), l'introduction de strontium permet d'améliorer l'activité moyenne température mais conduit à une perte de l'activité basse température alors que l'introduction de calcium présente un effet plutôt bénéfique sur la sélectivité N_2 ($\text{Pd/La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$) tout en conservant l'activité basse température. La stabilité relative des carbonates de surface pourrait à nouveau être le facteur déterminant des propriétés catalytiques à basse température. Ces résultats restent cependant insuffisants pour envisager une application industrielle en raison d'une forte production de N_2O .

Enfin, l'ajout de SO_2 n'a pas permis d'amélioration de l'activité. Globalement, une perte d'activité en réduction des NO_x à basse température est observée avec en parallèle une amélioration de la sélectivité conduisant à une production quasi-exclusive d'azote lors d'une exposition à 700 ppm de SO_2 . De plus, une forte inhibition de l'oxydation de NO en NO_2 à haute température est observée. L'analyse XPS révèle de profondes modifications de l'état de surface associées à la formation de sulfate de fer et de lanthane. Ainsi, si la composition de surface en palladium est stabilisée en présence ou en absence de SO_2 , l'altération profonde de la perovskite en surface serait responsable d'une rupture de l'interaction métal/support. La

formation de sulfates stables bloquant la mobilité des espèces oxygène de la perovskite serait alors à l'origine de la perte d'activité en oxydation de NO en NO₂ à haute température.

RESUMÉ DE LA THÈSE

Cette étude vise à obtenir la réduction catalytique sélective des oxydes d'azote (NO_x), présents dans les gaz en sortie de moteur Diesel, par les hydrocarbures et l'hydrogène. L'objectif était de développer des catalyseurs exempts de platine et rhodium. Le choix s'est reporté sur le palladium déposé sur des supports de type perovskites.

L'inconvénient majeur des métaux nobles est leur faible sélectivité en régime pauvre. Pratiquement, l'introduction d'un supplément d'agents réducteurs est envisageable, permettant un gain de conversion des NO_x notamment aux faibles températures. La conversion sélective en N_2 doit également être promue. En effet, la formation de N_2O est souvent observée aux faibles températures et faibles conversions. Celle-ci doit être minimisée en raison de son impact sur l'effet de serre. Cette réaction a été menée sur des perovskites LaFeO_3 imprégnées au palladium dans un environnement riche en oxygène, eau et dioxyde de carbone. Une forte dépendance des résultats en fonction des méthodes de préparation et/ou des modifications du support a été observée, ainsi qu'une influence du précurseur d'imprégnation. Les interactions entre le métal noble et le support jouent un rôle clé dans la conservation d'une activité en réduction des NO_x après vieillissement des catalyseurs sous milieu réactionnel. Cet effet est attribué à une plus grande stabilisation de l'état de dispersion du palladium sur la perovskite contrairement aux supports conventionnels tels que l'alumine.

THESIS SUMMARY

This study aims to develop a catalyst able to reduce nitrous oxides (NO_x) pollutants in Diesel-engine conditions by hydrocarbons and/or hydrogen. The first goal was to eliminate rhodium and platinum based catalysts, which were replaced by palladium deposited on perovskite supports.

The major drawback of deposited noble metals is the low N_2 selectivity in lean-burn conditions. From a practical point of view, adding reducing agents enhancing NO_x conversion, especially at low temperature, is a distinct possibility. Moreover, N_2 selective conversion needs promotion. Indeed, N_2O formation is often observed at low temperature and low NO_x conversion. This phenomenon must be avoided due to the high greenhouse power of N_2O . This reaction was carried out on palladium impregnated LaFeO_3 perovskite with high oxygen, carbon dioxide and water content. Results were highly dependent of support preparation method or modifications as well as of impregnation precursor. Interactions between noble metal and perovskite support seem to play a key role in NO_x conversion preservation after ageing under reactive conditions. This effect is attributed to better stabilization of palladium dispersion on perovskite surface compared to conventional supports like alumina.