

THESE

En vue de l'obtention du grade de

Docteur en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Ecole Doctorale :

Sciences de la matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Présenté et soutenu par

Amaury DECOSTER

Doctorat délivré par l'Université de Lille

Sujet de thèse

Catalyse de post-combustion assistée pour la conversion du méthane à basse température: Application aux véhicules alimentés au gaz naturel.

Assisted post-combustion catalysis for the conversion of methane at low temperature: Application to vehicles powered by natural gas.

Soutenue le 12 décembre 2024 devant le jury d'examen :

Président du Jury : Catherine ESPECEL, Professeure des universités, Université de Poitiers

Rapporteur : Laurence PIRAULT ROY, Professeure des universités, Université de Poitiers

Rapporteur : Marco DATURI, Professeur des universités, Université de Caen

Directeur de thèse : Pascal GRANGER, Professeur des universités, UCCS, Université de Lille

Co-encadrant : Fabien DHAINAUT, Maître de conférences, UCCS, Centrale Lille

Thèse préparée dans le laboratoire UCCS

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur le développement de catalyseurs de postcombustion automobile pour les moteurs alimentés au gaz naturel. Le méthane imbrûlé en sortie de moteur doit être post-traité sur un catalyseur pour éviter tout rejet dans l'atmosphère en raison de son pouvoir de réchauffement global environ 20 fois supérieur à celui du CO_2 .

Les métaux nobles contenus dans les pots catalytiques sont abondamment utilisés. Le métal de choix pour la combustion du méthane est le palladium. Sa forme la plus active en milieu oxydant est le PdO . Pour un fonctionnement en régime trois-voies proche des conditions stœchiométriques et à haute température, le PdO est instable et tend à se décomposer sous forme métallique inactive. Une alternative est donc de disperser le palladium sur un support oxyde capable de produire des espèces d'oxygène actives en milieu appauvri en oxygène gazeux voire de remplacer complètement le palladium par un oxyde métallique tel que le Co_3O_4 ou le Mn_3O_4 reconnu pour sa bonne activité intrinsèque comparable, dans certaines conditions opératoires, à celles des métaux nobles. En revanche, ce type d'oxyde offre une faible stabilité thermique. Nous avons donc développé des oxydes mixtes en introduisant un hétéroatome, le fer, destiné à améliorer leurs performances en combustion du méthane. L'étude structurale des oxydes mixtes de composition $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ par diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et Mössbauer a permis de mettre en évidence la présence de différentes phases enrichies en fer, cobalt ou manganèse et d'identifier différents sites interstitiels présentant une symétrie octaédrique ou tétraédrique. L'analyse de surface par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X, physisorption d'azote et thermodésorption d'oxygène a apporté des éléments de discussion pour expliquer leur comportement catalytique et, plus particulièrement, pour caractériser les conditions de pré-traitement du catalyseur propices au développement de leur activité.

Dans un second temps, l'influence de l'ajout du palladium a été étudiée en regardant plus particulièrement la méthode d'ajout, séquentielle par imprégnation, ou au cours de l'élaboration du spinelle. La première méthode permettant de disperser le palladium en surface s'est avérée la plus efficace produisant des catalyseurs plus actifs et plus résistants à la désactivation à haute température. Dans une dernière partie l'étude

cinétique de la réaction de combustion du méthane par O_2 a permis d'identifier les fonctionnalités du catalyseur, en particulier de cerner le rôle de l'interface métal-support dans le développement de l'activité catalytique. Les mesures de vitesse de réaction ont été comparées à deux mécanismes de réaction se singularisant par la nature de l'oxygène réactif provenant soit de la phase gaz soit du réseau du spinelle et d'examiner leur contribution dans différentes conditions opératoire notamment en milieu appauvri en oxygène.

Mots-clés : Spinelle / Combustion catalytique / Méthane / Palladium / Cobalt / Manganèse / Postcombustion / Gaz à effet de serre

Abstract

This thesis concerns the development of automotive post-combustion catalysts for natural gas-fuelled engines. Unburned methane leaving the engine must be post-treated on a catalyst to prevent it from being released into the atmosphere, because of its global warming potential, which is around 20 times greater than that of CO₂.

The noble metals contained in catalytic converters are extensively used. The metal of choice for methane combustion is palladium. Its most active form in an oxidising environment is PdO. For three-way operation close to stoichiometric conditions and at high temperatures, PdO is unstable and tends to decompose into its inactive metallic form. An alternative approach is to disperse the palladium on an oxide support capable of producing active oxygen species in a medium depleted of gaseous oxygen, or even to replace the palladium completely with a metal oxide such as Co₃O₄ or Mn₃O₄ known for its good intrinsic activity comparable, under certain operating conditions, to that of noble metals.

However, this type of oxide has poor thermal stability. We therefore developed mixed oxides by introducing an iron heteroatom to improve their performance in methane combustion. The structural study of mixed oxides of composition Co_xFe_{3-x}O₄ and Mn_xFe_{3-x}O₄ by X-ray diffraction, Raman and Mössbauer spectroscopies revealed the presence of different phases enriched in iron, cobalt or manganese and identified different interstitial sites with octahedral or tetrahedral symmetry. Surface analysis by X-ray induced photoelectron spectroscopy, nitrogen physisorption and oxygen thermodesorption provided insights to explain their catalytic behaviour and, more specifically, to characterise the catalyst pre-treatment conditions conducive to enhancing their activity.

In the second part, the influence of the addition of palladium was studied, looking more specifically at the method of addition, sequential by impregnation, or during the spinel production process. The first method, which disperses the palladium on the surface, proved to be the most effective, producing more active catalysts that are more resistant to deactivation at high temperatures.

Finally, the kinetic study of the methane combustion reaction with O₂ enabled the functionalities of the catalyst to be identified, in particular the role of the metal-support

interface in the development of catalytic activity. The reaction rate measurements were compared with two reaction mechanisms that differ in the nature of the reactive oxygen, which comes either from the gas phase or from the spinel lattice, and their contribution was examined under different operating conditions, particularly in an oxygen-depleted environment.

Keywords : Spinel / Catalytic combustion / Methane / Palladium / Cobalt / Manganese / Post-combustion / Greenhouse gas

Remerciement

Le parcours de thèse est une aventure longue, jalonnée à la fois de doutes et de moments de satisfaction, d'incompréhensions et de résilience face aux nombreux défis scientifiques rencontrés. Pour moi, cette expérience doctorale a été une source inépuisable de savoir et d'inspiration, nourrie par les divers acteurs du monde académique. Tout cela a débuté avec la passion et l'engagement de mon directeur de thèse, Monsieur Pascal Granger, Professeur des Universités.

C'est au cours de mon master de chimie à l'Université de Lille que j'ai rencontré Monsieur Pascal Granger, qui fut d'abord pour moi un professeur dont l'enseignement suscitait mon intérêt. Cependant, à travers les différents stages de recherche réalisés sous sa direction, j'ai eu l'occasion d'apprécier pleinement sa curiosité intellectuelle et le professionnalisme avec lesquels il abordait la recherche. Cette expérience a ravivé et renforcé ma propre curiosité pour les sciences, présente depuis mon enfance, et m'a convaincu de poursuivre une thèse au sein de son équipe de recherche REMCAT.

Le soutien et l'écoute bienveillante dont j'ai bénéficié tout au long de ces trois années de thèse ont été essentiels, notamment dans les moments où les difficultés de la recherche se faisaient sentir. Vous avez toujours su poser les bonnes questions, m'encourageant à approfondir ma réflexion. C'est pour cela que je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Pascal Granger.

Cependant, la réalisation d'une thèse ne repose pas uniquement sur le travail du doctorant et de son directeur de thèse. Le succès de ces travaux de recherche est aussi le fruit de discussions, de solidarité entre collègues doctorants, ainsi que des conseils avisés et de l'expertise des membres permanents du laboratoire de recherche, l'UCCS.

En effet, qui n'a jamais sollicité M. Olivier Gardoll notre ingénieur en chef des analyses TPR ou BET, de notre experte en analyse XPS Mme Pardis Simon, de Mme Martine Trentesaux pour les analyses RAMAN, de Mme Mélanie Dubois sans qui on ne saurait comment gérer nos déchets chimiques et maintenir une salle de labo opérationnel. Je remercie particulièrement Mme Catherine Cordier pour son aide précieuse dans l'interprétation et la compréhension des analyses Mössbauer. Je souhaite également exprimer ma sincère gratitude envers notre équipe administrative et

financière, sans qui ni les commandes ni les congrès ne pourraient être organisés : M. David Poirier, Mme Barbara Declerck-Boulanger et Mme Sandrine Berton. Enfin, je remercie chaleureusement mon co-encadrant M. Fabien Dhainaut, les différents professeurs et personnels du laboratoire pour leur soutien : Mme Mélissandre Richard, M. Christophe Dujardin, M. Stéphane Chambrey, Mme Elise Barrier, le Professeur Sébastien Royer, le M. Jérémy Dhainaut, M. Jean-Philippe Dacquin, M. Jean-François Paul, notre responsable d'axe CH M. Axel Löfberg et notre directeur de laboratoire M. Jean-François Lamonier.

Un laboratoire n'est pas seulement un lieu de recherche et de progrès technologique, c'est avant tout un espace de rencontres, d'échanges et d'amitiés. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes deux collègues de bureau, le Dr Ana Katiuce Fellenberg et le Dr Paola Arango, pour leur soutien, leur écoute et les moments de joie qu'elles m'ont apportés tout au long de ma thèse. Je remercie également M. Yuanshuang Zheng pour ses précieuses explications et son aide indispensable à mes débuts.

Je souhaite aussi remercier tous mes autres collègues doctorants pour leur soutien et les nombreux moments partagés, que ce soit lors de conférences ou d'événements : le Dr Teddy Roy, M. Nabil Nassar, Mme Amira Djaafri, M. Maher Hallal, le Dr Taha Elgayyar, le Dr Ibrahim Hatoum, la Dr Grâce Abdallah, la Dr Bertha Farah, le Dr Nicolas Montroussier, le Dr Julien Dupont, M. Andrea Osti, la Dr Jianying Deng, Mme Valérie Theuns, le Dr Massimo Corda et le Dr Alan Barrios.

En dehors de notre cercle scientifique, notre premier soutien vient de notre famille, qui tente, tant bien que mal, de comprendre nos difficultés de recherche et la passion qui nous anime. Je souhaite remercier ma mère pour son soutien indéfectible tout au long de ces huit années d'études universitaires. Enfin, je voudrais exprimer toute ma gratitude à ma merveilleuse épouse, dont le soutien inconditionnel et la patience infinie ont rendu cette thèse possible. À travers les moments de doute, de stress et de fatigue, tu as toujours été là pour m'encourager et me reconforter. Merci pour ta compréhension, ta force et ta confiance en moi, même lorsque j'avais du mal à croire en moi-même. Cette thèse est autant la tienne que la mienne, car sans toi, je n'aurais jamais pu aller aussi loin.

Sommaire

Chapitre 1 : Introduction générale.....	P1
Références.....	P5
Chapitre 2 : Etat de l'art.....	P8
1. Introduction.....	P8
2. Gaz naturel comme carburant alternatif.....	P9
2.1. Différent type de carburant (le gaz naturel dans tous ses états).....	P10
2.2. Background-histoire.....	P11
2.3. Composition du gaz naturel.....	P12
2.4. Avantages et inconvénients.....	P12
2.5. Méthane : Un gaz à effet de serre.....	P14
3. Catalyse de post-combustion automobile.....	P16
3.1. Réglementation Européenne.....	P16
3.2. Premières approches réglementaires et technologies de réduction des émissions de polluants.....	P17
3.3. La technologies trois voies.....	P19
3.4. Comportement au cours du démarrage à froid « Cold start ».....	P23
4. Catalyse trois voies pour les véhicules alimentés au gaz naturel.....	P25
5. Spinelle.....	P29
5.1. Structure cristalochimique.....	P29
5.2. Méthode de préparation.....	P30
5.2.1. Co-précipitation.....	P30
5.2.2. Hydrothermale ou solvothermale.....	P31
5.2.3. Micro-émulsion.....	P31
5.2.4. Sol-gel et auto-combustion sol-gel.....	P31
5.2.5. Electrochimique.....	P32
5.2.6. Sonolyse.....	P32
5.2.7. Synthèse assistée par micro-onde.....	P33
5.2.8. Bio-synthèse.....	P33
5.2.9. Méthode physique.....	P33
5.3. Spinelle ferrite de cobalt.....	P33
5.3.1. Effet de la composition sur la répartition cationique.....	P33
5.3.2. Etude thermodynamique - diagrammes de phases.....	P36
5.4. Spinelle ferrite de manganèse.....	P37
5.4.1. Effet de la composition sur la répartition cationique.....	P37
5.4.2. Etude thermodynamique - diagrammes de phases.....	P40
5.5. Application des spinelles à la réaction de combustion du méthane.....	P43
Références.....	P47

Chapitre 3 : Matériels et méthodes.....	P59
1. Méthodes de synthèse.....	P59
1.1. Introduction – Coprécipitation.....	P59
1.2. Coprécipitation avec surfactant.....	P59
1.3. Préparation des spinelles.....	P60
1.4. Imprégnation du palladium.....	P62
2. Caractérisation physico-chimique.....	P64
2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC).....	P64
2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	P64
2.3. Spectrométrie Raman.....	P65
2.4. Spectrométrie Mössbauer.....	P66
2.5. Analyse de réduction à température programmé (H ₂ -TPR).....	P70
2.6. Analyse d'oxydation à température programmé (O ₂ -TPO).....	P71
2.7. Désorption d'oxygène sous température programmée (O ₂ -TPD).....	P72
2.8. Physisorption-N ₂ (BET).....	P73
2.9. Chimisorption d'hydrogène.....	P75
2.10. Microscopie électronique en transmission et Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDX).....	P75
2.11. Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	P76
2.12. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	P77
3. Performance catalytique.....	P78
3.1. Montage expérimentale.....	P78
3.2. Tests catalytiques.....	P80
3.3. Tests cinétique.....	P82
Références.....	P84
Partie A : Relations structure propriétés catalytiques de spinelles Co _x Fe _{3-x} O ₄ dopés au palladium.....	P87
Chapitre 4 : Etude des propriétés physicochimiques et catalytiques de Co _x Fe _{3-x} O ₄	P88
1. Introduction.....	P88
2. Influence de la composition en cobalt.....	P89
2.1. Propriétés structurale et massique.....	P89
2.1.1. Analyse thermogravimétrique et calorimétrie à balayage différentiel (ATG-DSC).....	P89
2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	P94
2.1.3. Spectrométrie vibrationnelle Raman.....	P96
2.1.4. Spectroscopie Mössbauer.....	P104
2.1.5. Réduction en température programmée sous hydrogène (H ₂ -TPR).....	P110

2.2. Propriétés texturales et surfaciques.....	P114
2.2.1. Physisorption diazote (BET).....	P114
2.2.2. Microscopie électronique en transmission et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDX).....	P117
2.2.3. Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	P119
3. Etude des performances catalytiques de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dans la réaction CH_4/O_2 : Influence de la composition en cobalt.....	P121
4. Influence du prétraitement thermique sur les performances du catalyseur Co_2FeO_4	P126
4.1. Performance en conversion du méthane du catalyseur Co_2FeO_4 pré-réduit.....	P126
4.1.1. Impact de la pré-réduction sur la structure de Co_2FeO_4 observé par Spectrométrie Raman in situ.....	P129
4.1.2. Impact de la pré-réduction sur les propriétés surfaciques de Co_2FeO_4	P132
4.1.3. Oxydation en température programmée (TPO).....	P134
5. Conclusion.....	P136
Chapitre 5 : Etude de l'impact de l'ajout à palladium à Co_2FeO_4 sur les performances catalytiques en oxydation du méthane.....	
1. Introduction.....	P139
2. Propriétés structurales et massiques.....	P141
2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	P141
2.2. Spectrométrie Raman.....	P143
2.3. Réduction en température programmée (H_2 -TPR).....	P143
2.4. Oxydation en température programmée (TPO).....	P147
2.5. Désorption d'oxygène à température programmée (O_2 -TPD).....	P149
3. Propriétés de surface : texture et composition.....	P150
3.1. Physisorption N_2 (BET).....	P151
3.2. Chimisorption d'hydrogène.....	P153
3.3. Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	P153
4. Etude in situ de l'influence d'un pré-traitement réducteur sur la composition de surface de $\text{Pd}/\text{Co}_2\text{FeO}_4$ imprégné.....	P157
5. Impact de l'ajout de palladium sur les propriétés catalytiques de Co_2FeO_4 en oxydation de CH_4 par O_2	P160
6. Conclusion.....	P162
Références.....	P165
Partie B : Relation structure propriétés catalytiques de spinelles $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dopés au palladium.....	
	P175

Chapitre 6 : Etude des propriétés physicochimiques et catalytiques de $Mn_xFe_{3-x}O_4$	P176
1. Introduction.....	P176
2. Influence de la composition.....	P177
2.1. Propriétés structurales et massiques.....	P177
2.1.1. Analyse thermogravimétrique et calorimétrie à balayage différentiel (ATG-DSC).....	P177
2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	P182
2.1.3. Spectrométrie vibrationnelle Raman.....	P184
2.1.4. Spectroscopie Mössbauer.....	P186
2.1.5. Réduction en température programmée sous hydrogène (H_2 -TPR).....	P193
2.2. Propriétés texturales et surfacique.....	P196
2.2.1. Etude des propriétés texturales par physisorption diazote (BET).....	P196
2.2.2. Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	P197
2.3. Etude des performances catalytiques de $Mn_xFe_{3-x}O_4$ dans la réaction CH_4/O_2 : Influence de la composition en manganèse.....	P200
3. Influence du prétraitement thermique sur les performances du catalyseur $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$	P203
4. Conclusion.....	P205
Chapitre 7 : Etude de l'impact de l'ajout de Palladium à $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ sur les performances catalytiques en oxydation du méthane.....	P207
1. Introduction.....	P207
2. Propriétés structurales et massiques des catalyseurs $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ dopés par ajout de palladium.....	P207
2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	P208
2.2. Spectrométrie Raman.....	P210
2.3. Réduction en température programmé (H_2 -TPR).....	P211
2.4. Oxydation en température programmé (TPO).....	P213
2.5. Désorption d'oxygène à température programmée (O_2 -TPD).....	P216
3. Propriétés texturale et surfacique.....	P217
3.1. Physisorption N_2 (BET).....	P217
3.2. Chimisorption.....	P219
3.3. Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	P220
4. Etude in situ de l'influence d'un pré-traitement réducteur sur la composition de surface de Pd/MnFe imprégné.....	P223
5. Impact de l'ajout de palladium sur les propriétés catalytiques de $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ en oxydation de CH_4 par O_2	P225
6. Conclusion.....	P227
Références.....	P229

Partie C : Etude cinétique de la réaction d'oxydation du méthane par l'oxygène : impact de l'ajout de palladium.....	P236
Chapitre 8 : Mécanisme de réaction et modèles de prédiction.....	P237
1. Introduction.....	P237
2. Approche expérimentale.....	P239
3. Mécanismes d'oxydation du méthane.....	P240
3.1. Propositions consistant à considérer l'intervention de deux espèces oxygène réactive provenant de la dissociation de l'oxygène gazeux ou du spinelle.....	P240
3.2. Impact de l'ajout de palladium sur le mécanisme de réaction.....	P245
4. Etude cinétique et mécanisme de la réaction d'oxydation du méthane.....	P247
4.1. Système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en présence et en absence de Pd.....	P247
4.1.1. Effet du prétraitement du spinelle sur la cinétique.....	P247
4.1.2. Influence de l'ajout de palladium.....	P254
4.1.2.1. Catalyseurs « Imprégnation ».....	P255
4.1.2.2. Catalyseurs « One-pot ».....	P258
4.2. Système $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en présence et en absence de Pd.....	P260
4.2.1. Effet du prétraitement du spinelle sur la cinétique.....	P260
4.2.2. Influence de l'ajout de palladium.....	P263
4.2.2.1. Catalyseurs « Imprégnation ».....	P263
4.2.2.2. Catalyseurs « One-pot ».....	P265
5. Conclusion.....	P267
Références.....	P271
Conclusion générale.....	P275
Perspectives de recherche.....	P278

Chapitre 1 : Introduction générale

Les fondements de notre société moderne reposent sur l'utilisation des énergies fossiles comme vecteur de mobilité et de production d'énergie, avec l'emploi de carburants liquides tels que l'essence et le diesel dans le secteur automobile. Leur combustion génère des émissions importantes de gaz à effet de serre (Green house gaz: GHG) contribuant au réchauffement climatique et d'autres polluants atmosphériques présentant une toxicité intrinsèque. Ces émissions de gaz à effet de serre liées à l'activité anthropique ont provoqué de manière unanime une augmentation de la température de la surface terrestre de 1,1°C supplémentaire sur la période 2011-2020 par rapport à la période 1850-1900 [1], [2]. Les émissions de gaz à effet de serre ont atteint 59 Giga tonnes en équivalent CO₂ en 2019 [1].

Dans l'objectif de réduire ces émissions et de maintenir une élévation de température inférieure à 2°C, les politiques et les lois à travers le monde se sont considérablement renforcées depuis l'accord de Paris [3] et le protocole de Kyoto [4]. Dernièrement, un nouvel accord en Europe a été conclu concernant la nouvelle norme Européenne Euro 7 pour le secteur routier [5], [6]. Ces normes de plus en plus restrictives ont stimulé le développement de moteurs thermiques et de systèmes de post-traitement des gaz d'échappement plus performants (Tableau 1).

Tableau 1 : Normes Européennes d'émissions de polluants pour véhicules légers [6], [7].

Norme euro	Date d'application	Essence					Diesel				
		CO	HC	NO _x	PM	PN	CO	HC	NO _x	PM	PN
Euro 1	1992	2,72	0,97		-	-	2,72	0,97	0,87	0,1400	-
Euro 2	1996	2,30	0,5		-	-	1,00	0,70	0,63	0,0800	-
Euro 3	2000	2,30	0,2	0,15	-	-	0,64	0,56	0,50	0,0500	-
Euro 4	2005	1,00	0,1	0,08	-	-	0,50	0,30	0,25	0,0250	-
Euro 5a	2009	1,00	0,1	0,06	0,0050	-	0,50	0,23	0,18	0,0050	-
Euro 5b	2011	1,00	0,1	0,06	0,0045	-	0,50	0,23	0,18	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 6b	2014	1,00	0,1	0,06	0,0050	6,00.10 ^{12*}	0,50	0,17	0,08	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 6d-TEMP (2,1**)	2017	1,00	0,1	0,06	0,0045	6,00.10 ^{12*}	0,50	0,17	0,08	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 6c (2,1**)	2018	1,00	0,1	0,06	0,0045	6,00.10 ^{11*}	0,50	0,17	0,08	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 6d (1,5**)	2020	1,00	0,1	0,06	0,0045	6,00.10 ^{11*}	0,50	0,17	0,08	0,0050	6,00.10 ¹¹
Euro 7 (***)	2025	0,50	0,1	0,06	0,0045	6,00.10 ^{11*}	0,50	0,1	0,06	0,0045	6,00.10 ^{11*}

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

(*) Uniquement pour les moteurs essence avec injection directe

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

(***) Harmonisation des normes d'émission des polluants : CO, HC, NO_x, PM et PN à la conformité RDE (Real Driving Emission)

Cependant d'après les projections des émissions générées à partir des législations et des normes mises en place actuellement (Figure 1) la diminution des émissions dans les

différents secteurs énergétiques semble complexe et nécessite un engagement complet et profond des différentes politiques [8], [9], [10] .

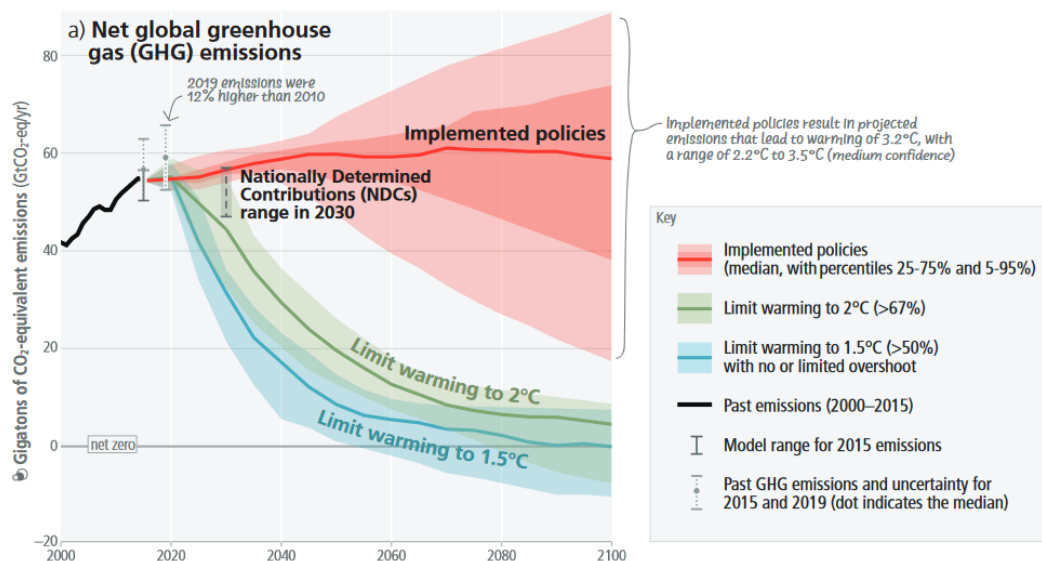


Figure 1 : Projections des émissions de gaz à effet de serre net global [1].

Ces engagements ou réglementations portent en partie sur une limitation des polluants rejetés par le secteur routier, où ce dernier compte pour 70% des émissions de gaz à effet de serre dans le secteur mobile et 20% pour les émissions totales en Europe [11]. A ce jour, il existe différentes manières de réduire ces émissions soit en utilisant des carburants ne provenant pas de ressources fossiles tel que l'hydrogène (issu de ressource solaire, éolienne et hydraulique), le biodiesel (FAME) et Biogaz, Bioéthanol, ETBE ; soit par l'utilisation de carburant plus propre : GPL, GNC, GNL, H₂ (fossile), méthanol et MTBE. [12], [13].

Dans ce contexte de réduction des émissions de polluants du secteur routier, une transition vers le gaz naturel (GNV : gaz naturel pour véhicule) sous la forme de GNC (Gaz naturel comprimé) comme carburant alternatif semble offrir une solution à court terme pour réduire les effets du réchauffement climatique. Cela est dû à l'abondance de cette ressource, à son prix attractif et son impact environnemental plus faible, car sa combustion produit moins de CO₂, CO, particules et NO_x [14], [15], [16]. Néanmoins, le recours à un post-traitement catalytique est toujours nécessaire en particulier pour post-traiter les émissions de méthane imbrûlé reconnu pour être un gaz à effet de serre 28 fois plus puissant que CO₂ [17]

Le traitement du méthane résiduel après combustion est réalisé par une technologie appelée « catalyseur trois-voies » (Three Ways Catalysts = TWC) étant nommé par son utilisation permettant de réduire : (1) le méthane imbrûlé, (2) les NO_x et (3) CO . [14] Aujourd'hui de nombreux catalyseurs sont utilisés dans la combustion catalytique du méthane. Parmi ceux-ci, les catalyseurs à base de métaux nobles, en particulier le palladium, démontrent une efficacité supérieure [18]. Cependant, certains inconvénients liés à leur coût, leurs faible stabilité à haute température et leur désactivation accentuée par la présence de vapeur d'eau et de soufre, ont orienté les recherche vers les métaux de transitions et leurs oxydes [19].

En effet les métaux de transition constituent une bonne alternative à l'utilisation des métaux nobles au regard de leurs propriétés rédox intéressantes dans les réactions d'oxydation [20]. Par ailleurs, les méthodes de synthèse sont faciles à mettre en œuvre. En outre, ils offrent une meilleure résistance à haute température et aux poisons. Parmi ces métaux de transitions, les structures de type spinelle de formule AB_2O_4 présentent des performances pouvant rivaliser dans certaines conditions à celles obtenues sur les métaux nobles [21]. Le composé Co_3O_4 est reconnu dans la littérature comme présentant une grande activité pour la combustion du méthane en conditions pauvres (excès d'oxygène) en raison de la mobilité des espèces oxygène de réseau reliée à une faible énergie de liaison Co-O , conférant au catalyseur une capacité à stocker l'oxygène, et du potentiel rédox du cobalt [22], [23]. Un autre composé d'intérêt est Mn_3O_4 qui est décrit comme présentant une grande résistance thermique et où les oxydes de manganèse sont reconnus pour être de bons substituts aux métaux nobles [24], [25].

Afin d'améliorer les performances de ces deux oxydes pour la réaction du combustion du méthane différentes stratégies ont été envisagées, par exemple, une modification de leur surface ou de leur structure, une réduction de la taille cristallites ou un dopage par un hétéroatome. L'introduction du fer comme hétéroatome modifie les propriétés électroniques du système conduisant à affaiblir la liaison Co-O et Mn-O et, par conséquent, d'augmenter l'activité catalytique intrinsèque [26], [27], [28].

Cependant l'efficacité de ces catalyseurs trois voies au regard de la réaction d'oxydation du méthane est limitée en raison de la grande stabilité de la molécule de CH_4 , où la rupture de la première liaison C-H est l'étape limitante avec une énergie d'activation

E_a de l'ordre de 440 kJ/mol. Ceci qui rend l'activation du méthane difficile à basse température [15].

C'est dans ce cadre de réduction d'émission de méthane et d'amélioration des performances de conversion que ma thèse s'inscrit, où différentes voies d'étude ont été envisagées telles que : (i) L'étude de la composition des systèmes spinelle $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, suivie (ii) d'une étude de l'étape de prétraitement afin d'activer le catalyseur et enfin (iii) l'étude de l'impact de l'ajout de palladium comme élément actif selon différentes méthodes de préparation : « *One-pot vs Imprégnation* ».

Il sera présenté au travers de 8 chapitres un état de l'art concernant l'utilisation du gaz naturel comme carburant alternatif et de l'utilisation des catalyseurs trois voies comme solution à la réduction des émissions de méthane, suivi d'une description détaillée des protocoles de synthèse des matériaux catalytiques et des techniques d'analyse les permettant de les caractériser. Les résultats sont décrits et discutés dans 3 parties différentes. La partie A constituée de deux chapitres est dédiée à l'étude des systèmes $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pour la réaction CH_4/O_2 en absence et en présence de palladium introduit selon les deux protocoles évoqués précédemment. La partie B présente une structure semblable cette fois pour l'étude des performances de $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dopé ou pas par ajout de palladium. Une dernière partie sera dédiée à l'étude cinétique et aux mécanismes de la réaction CH_4/O_2 . Cette étude se limitera aux catalyseurs les plus performants identifiés dans les parties A et B. Finalement, une conclusion générale résumera les observations les plus marquantes permettant la proposition de futurs axes de recherche pour la combustion du méthane.

Références

- [1] K. Calvin *et al.*, « IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland. », Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), juill. 2023. doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [2] Y. Qiao, Y. Wang, S. Zhang, A. M. K. Stoner, et J. Santos, « Effects of 1.5 °C global warming on pavement climatic factors and performance », *Transp. Res. Part Transp. Environ.*, vol. 136, p. 104393, nov. 2024, doi: 10.1016/j.trd.2024.104393.
- [3] « Accord de Paris sur le changement climatique », Consilium. Consulté le: 24 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.consilium.europa.eu/fr/policies/climate-change/paris-agreement/>
- [4] « What is the Kyoto Protocol? | UNFCCC ». Consulté le: 24 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://unfccc.int/kyoto_protocol
- [5] *RÈGLEMENT DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL relatif à la réception par type des véhicules à moteur et des moteurs, ainsi que des systèmes, des composants et des entités techniques distinctes destinés à ces véhicules, en ce qui concerne leurs émissions et la durabilité de leurs batteries (Euro 7), modifiant le règlement (UE) 2018/858 du Parlement européen et du Conseil, et abrogeant les règlements (CE) n° 715/2007 et (CE) n° 595/2009 du Parlement européen et du Conseil, le règlement (UE) n° 582/2011 de la Commission, le règlement (UE) 2017/1151 de la Commission, le règlement (UE) 2017/2400 de la Commission et le règlement d'exécution (UE) 2022/1362 de la Commission.* Consulté le: 18 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/PE-109-2023-INIT/fr/pdf>
- [6] « Réglementation : future norme d'émissions Euro 7 », Guillaume Darding. Consulté le: 21 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.guillaumedarding.fr/reglementation-future-norme-d-emissions-euro-7-8904983.html>
- [7] « Norme européenne d'émissions », *Wikipédia*. 15 mars 2024. Consulté le: 24 septembre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Norme_europ%C3%A9enne_d%27%C3%A9missions&oldid=213374191
- [8] Q.-J. Wang, G.-F. Feng, H.-J. Wang, et C.-P. Chang, « The influence of political ideology on greenhouse gas emissions », *Glob. Environ. Change*, vol. 74, p. 102496, mai 2022, doi: 10.1016/j.gloenvcha.2022.102496.

- [9] B. Oyewo, V. Tauringana, V. Tawiah, et O. Aju, « Impact of country governance mechanisms on carbon emissions performance of multinational entities », *J. Environ. Manage.*, vol. 352, p. 120000, févr. 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.120000.
- [10] A. Omri et S. Boubaker, « When do climate change legislation and clean energy policies matter for net-zero emissions? », *J. Environ. Manage.*, vol. 354, p. 120275, mars 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.120275.
- [11] « CO₂ emission abatement costs of gas mobility and other road transport options ».
- [12] C. Bae et J. Kim, « Alternative fuels for internal combustion engines », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, n° 3, p. 3389-3413, janv. 2017, doi: 10.1016/j.proci.2016.09.009.
- [13] J. Benajes, A. García, J. Monsalve-Serrano, et M. Guzmán-Mendoza, « A review on low carbon fuels for road vehicles: The good, the bad and the energy potential for the transport sector », *Fuel*, vol. 361, p. 130647, avr. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.130647.
- [14] C. Huang, W. Shan, Z. Lian, Y. Zhang, et H. He, « Recent advances in three-way catalysts of natural gas vehicles », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, n° 19, p. 6407-6419, 2020, doi: 10.1039/D0CY01320J.
- [15] P. Lott, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, et O. Deutschmann, « A review on exhaust gas after-treatment of lean-burn natural gas engines – From fundamentals to application », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 340, p. 123241, janv. 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123241.
- [16] S. J. M. Algayyim, K. Saleh, A. P. Wandel, I. M. R. Fattah, T. Yusaf, et H. A. Alrazen, « Influence of natural gas and hydrogen properties on internal combustion engine performance, combustion, and emissions: A review », *Fuel*, vol. 362, p. 130844, avr. 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2023.130844.
- [17] L. Wang, X. Yu, Y. Wei, J. Liu, et Z. Zhao, « Research advances of rare earth catalysts for catalytic purification of vehicle exhausts – Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu », *J. Rare Earths*, vol. 39, n° 10, p. 1151-1180, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jre.2021.05.001.
- [18] J. Song, S. Wang, Y. Xu, Q. Liu, et Y. Zhao, « LDH derived MgAl₂O₄ spinel supported Pd catalyst for the low-temperature methane combustion: Roles of interaction between spinel and PdO », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 621, n° May, p. 118211, 2021, doi: 10.1016/j.apcata.2021.118211.
- [19] A. I. M. Rabee, C. B. A. Gaid, G. A. H. Mekhemer, et M. I. Zaki, « Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co₃O₄ », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 289, n° June, p. 126367, 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126367.

- [20] X. Feng *et al.*, «Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane», *J. Energy Chem.*, vol. 75, p. 173-215, déc. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.08.001.
- [21] X. Zhang *et al.*, «Progress and challenges of spinel materials for catalytic combustion of methane», *Fuel*, vol. 379, p. 133090, janv. 2025, doi: 10.1016/j.fuel.2024.133090.
- [22] L. B. Ngema *et al.*, «In situ construction of a highly active surface interface for a Co₃O₄|ZrO₂ catalyst enhancing the CO-PrOx activity», *Surf. Interfaces*, vol. 38, p. 102826, juin 2023, doi: 10.1016/j.surfin.2023.102826.
- [23] P. Zhang *et al.*, «Catalytic combustion of lean methane over different Co₃O₄ nanoparticle catalysts», *Heliyon*, vol. 9, n° 11, p. e21994, nov. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e21994.
- [24] P. N. Ndouka *et al.*, «Low-temperature catalytic methane deep oxidation over sol-gel derived mesoporous hausmannite (Mn₃O₄) spherical particles», *ChemPhysMater*, vol. 3, n° 3, p. 329-340, juill. 2024, doi: 10.1016/j.chphma.2024.06.003.
- [25] X. Wang *et al.*, «Structural requirements of manganese oxides for methane oxidation: XAS spectroscopy and transition-state studies», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 229, p. 52-62, août 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.02.007.
- [26] H. Wu *et al.*, «Compositing of Co₃O₄ with boron nitride to promote the catalytic performance for methane oxidation», *Fuel*, vol. 369, p. 131786, août 2024, doi: 10.1016/j.fuel.2024.131786.
- [27] W. Meng *et al.*, «Engineering defective Co₃O₄ containing both metal doping and vacancy in octahedral cobalt site as high performance catalyst for methane oxidation», *Mol. Catal.*, vol. 553, p. 113768, janv. 2024, doi: 10.1016/j.mcat.2023.113768.
- [28] L. Song *et al.*, «Doped Mn modulates the local charge distribution of cobalt-based spinel catalysts to promote the availability of ligand lattice oxygen for complete oxidation of methane», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 343, p. 123547, avr. 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123547.

Chapitre 2 : Etat de l'art

1. Introduction

Le dérèglement climatique causé par une augmentation continue des émissions de CO₂ d'origine anthropique (Figure 2) a forcé le développement de différents types de carburants alternatifs : (i) sans empreinte carbone, tels que l'électricité, l'hydrogène et l'ammoniac ou (ii) produits à partir de sources renouvelables (biomasse et biocarburants), (iii) d'origine fossile mais produisant à la combustion moins d'émission de CO₂. Il s'agit de gaz de pétrole liquéfiés (GPL), gaz naturel comprimé ou liquéfié (GNC et GNL) et les carburants synthétiques et paraffiniques issus de ressources non renouvelables) [1].

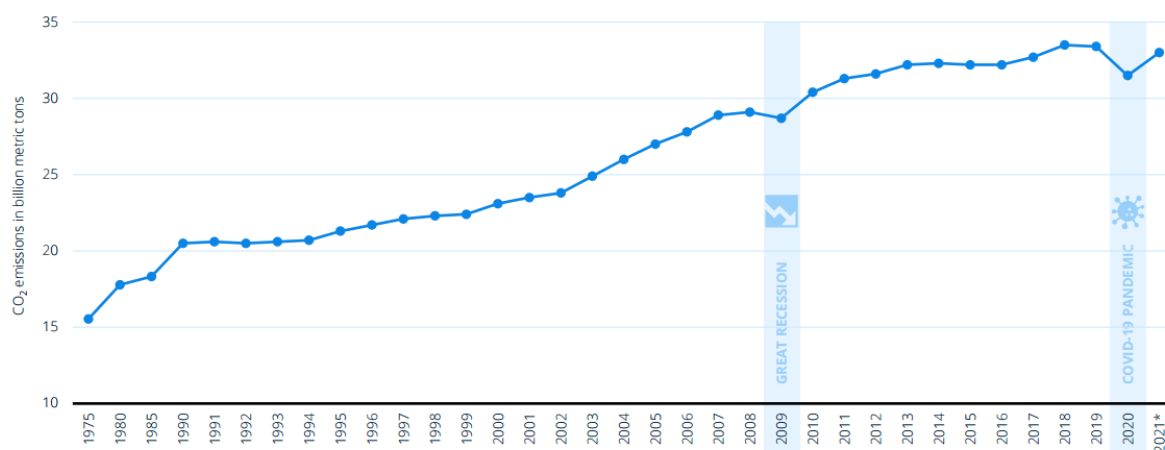


Figure 2 : Evolution des émissions de CO₂ suivant les années [2].

Le gaz naturel comprimé (GNC) a été largement utilisé pendant les dernières décennies par les pays souhaitant mettre en œuvre une transition énergétique visant une réduction de la pollution atmosphérique [3]. Cependant à cause de la crise énergétique provoquée par une reprise soudaine de l'économie consécutive de l'épidémie de Covid en 2019 et le conflit entre l'Ukraine par la Russie en 2022, le paysage de cette transition s'en est trouvé modifié par une augmentation des prix des carburants fossiles liquides tels que l'essence et le diesel mais aussi celui du gaz naturel [4], [5] indexé sur le prix du baril de pétrole. Malgré cette conjoncture défavorable, le gaz naturel continue à être considéré comme un carburant alternatif pour une transition énergétique et environnementale en réduisant notamment les émissions particulières.

2. Gaz naturel comme carburant alternatif

L'utilisation du gaz naturel comme carburant alternatif à l'essence et au diesel est une voie efficace pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et l'impact sur le réchauffement climatique. En effet, il peut être utilisé dans les moteurs à combustion interne à allumage commandé tels que les véhicules type essence [3]. Il est aussi compatible pour alimenter les moteurs type diesel où l'auto-inflammation du mélange carburé s'effectue par compression [6].

Ce système de motorisation utilisant le gaz naturel carburant est disponible depuis des décennies [3], [7] avec une présence de 11,4 millions de véhicules à travers le monde, représentant un pourcentage non négligeable de la flotte de véhicules mondiale comme l'illustre la Figure 3 où les plus importants utilisateurs sont le Pakistan, l'Iran, l'Argentine, le Brésil et l'Inde [8], avec une flotte de véhicules atteignant 4,07 millions pour l'Iran et 3,99 millions pour la Chine [7].

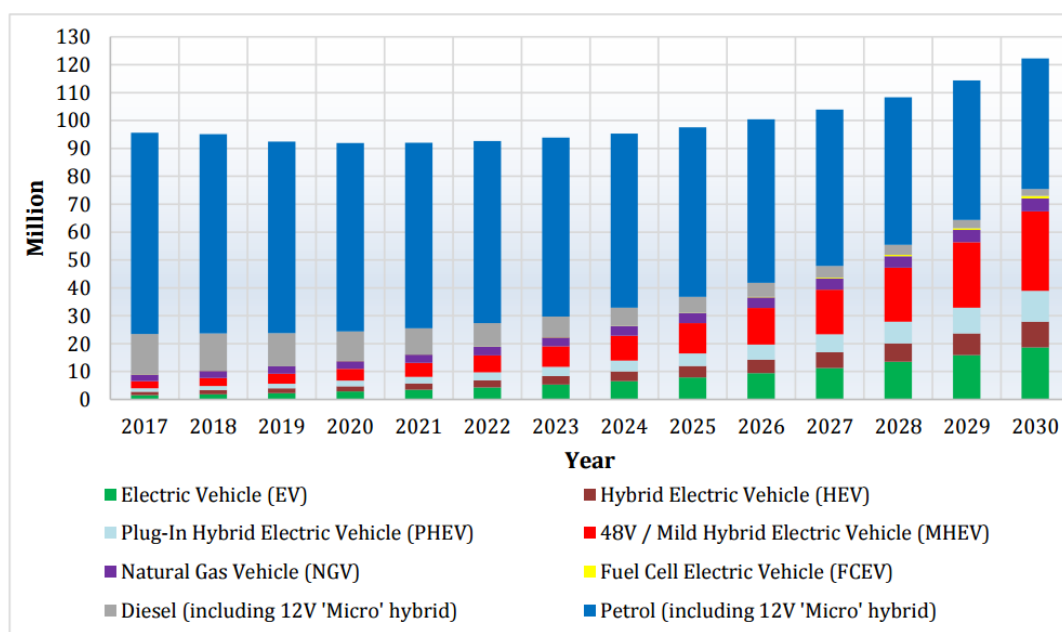


Figure 3 : Prévision du nombre de véhicules selon le type de motorisation. Données en 2019 [9].

Par ailleurs, la proportion de véhicules équipés d'un moteur alimenté au GNV devrait augmenter à courts termes (Figure 3). Néanmoins cette tendance générale n'est pas applicable en Europe où, au contraire, une diminution est prévisible (Figure 4).

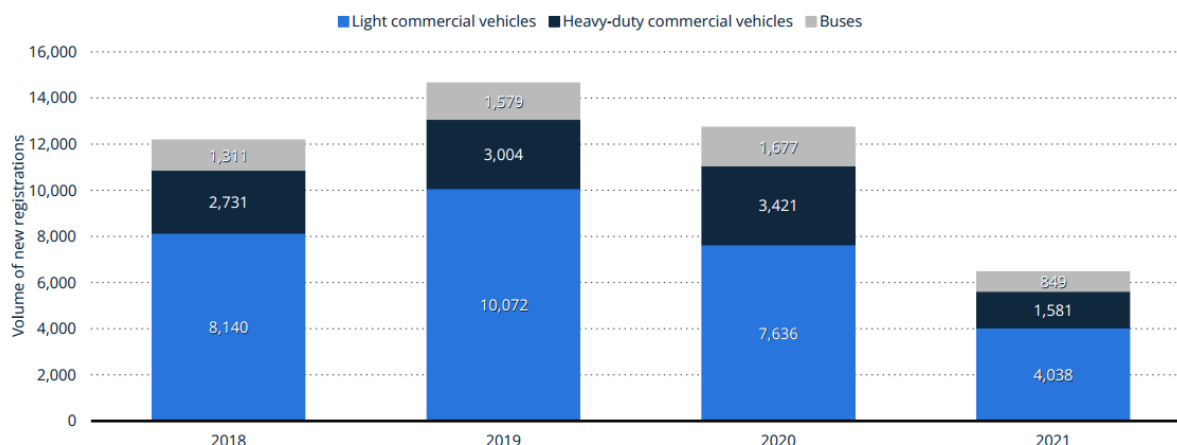


Figure 4 : Nombre de vente de nouveau véhicule GNC en Europe entre 2018 et 2021 [10].

Au cours des dernières années, la fluctuation du prix de baril de pétrole et le renforcement des réglementations environnementales ont permis le développement de carburants de substitution notamment du gaz naturel, se plaçant en seconde position parmi les carburants alternatifs les plus utilisés dans le monde derrière le GPL. Les sources de gaz naturel sont abondantes partout dans le monde permettant de stabiliser des prix attractifs [11]. Une particularité intéressante est qu'il peut être utilisé à l'état pur dans les moteurs ou mélangé au carburant diesel ou essence [11]. Enfin, le GN, peut être produit à partir du biogaz ou du procédé power-to-gas permettant de diminuer encore plus son empreinte environnementale [12].

2.1. Différents types de carburants (le gaz naturel dans tous ses états)

Le GNV (ou NGVs natural gas vehicles en anglais) est généralement utilisé sous deux formes physiques, soit comprimé GNC (ou CNG : compressed natural gas), soit liquéfié GNL (ou LNG : liquefied natural gas) [8].

Le GNC est un mélange gazeux d'hydrocarbures issu de l'extraction de pétrole [8], composé essentiellement de méthane (80 à 90%). Sa densité énergétique en volume est faible ce qui impose son utilisation sous forme comprimée à des pressions élevées de l'ordre de 200 à 250 bars [13]. Il est plus adapté pour alimenter les moteurs à allumage commandé.

L'autre forme du gaz naturel, le GNL, se caractérise par une plus haute teneur en méthane avec des pourcentages pouvant atteindre 98%. Il est condensé à des températures inférieures à -162°C, réduisant son volume par un facteur de 600. Le GNL

peut être utilisé dans les moteurs à allumage par compression et donc associé aux véhicules type diesel [8].

La Figure 5 représente diverses applications du gaz naturel dans le secteur du transport. Il apparaît que le GNC est plutôt utilisé pour alimenter les véhicules légers et le GNL pour les véhicules lourds. De plus, le gaz naturel, sous ses deux formes GNC et GNL, peut être aussi utilisé en mélange avec de l'essence ou du diesel [3]. Il existe différents types de motorisation offrant une certaine flexibilité utilisant uniquement du gaz naturel appelé « Dedicated », permettant un fonctionnement alternatif avec une alimentation d'un carburant liquide ou gazeux appelé « Bi-fuel » et enfin les véhicules ayant besoin d'un système d'assistance au démarrage effectué par le diesel appelé « Dual-Fuel » [6].

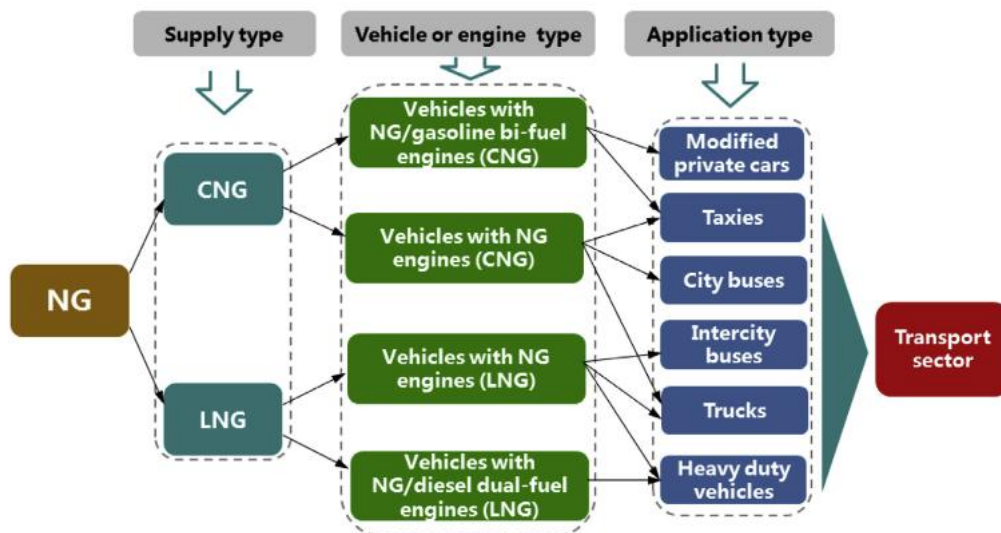


Figure 5 : Représentation de l'application du gaz naturel comme carburant et les modes de déplacements utilisés [14].

2.2. Background-histoire

Intéressons-nous plus particulièrement au GNC utilisé dans les véhicules légers et donc, dans des proportions plus importantes que le GNL (Figure 6). La première utilisation du GNC date des années 1930 où le premier véhicule alimenté au GNC a été introduit en Italie. Cependant, son utilisation s'est réellement démocratisée qu'à partir des années 1970 à la suite de la première crise pétrolière. Ceci dit l'attrait dans l'usage du GNC est resté modéré. Néanmoins depuis les années 2000, il tend à regagner des

parts de marché et cette tendance pourrait s'accroître face au déclin progressif des carburants liquides [3], [7].

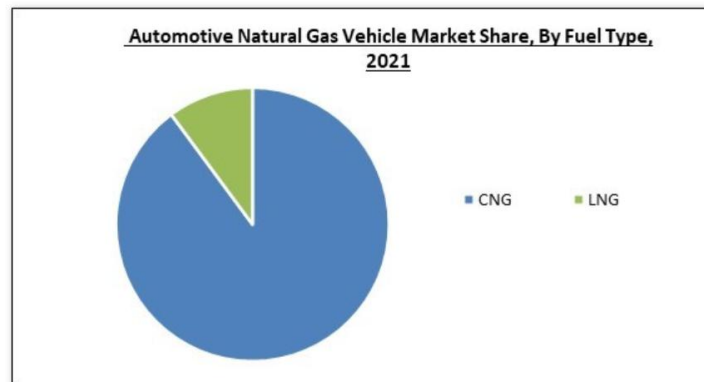


Figure 6 : Représentation de la proportion de véhicule CNG versus LNG [15].

2.3. Composition du gaz naturel

La composition du gaz naturel peut inclure d'autres gaz minoritaires tels que l'éthane, le propane et le butane. Ainsi que des hydrocarbures tels que l'éthylène en plus du CO_2 , de H_2S et de l'azote.[8], [11], [13]. La composition du gaz naturel diffère suivant la zone géographique où il est extrait, la saison et le climat [11].

2.4. Avantages et inconvénients

La composition du gaz naturel lui confère plusieurs propriétés d'intérêt. Tout d'abord, la comparaison de ses caractéristiques physicochimiques avec celles associées à d'autres carburants (Cf. Tableau 2) met en évidence un indice d'octane élevé le rendant compatible avec les moteurs nécessitant un haut taux de compression (véhicule diesel). Sa température d'auto inflammation assez élevée nécessitera l'utilisation d'une source d'énergie intense pour l'allumage du mélange carburé dans les moteurs de véhicules type essence [11]. Ceci montre la capacité du gaz naturel à être un substitut.

Tableau 2 : Comparaison des propriétés du gaz naturel, de l'essence et du diesel [11].

Fuel property	Gasoline	Diesel	CNG
Chemical formula	C ₄ -C ₁₂	C ₄ -C ₁₂	CH ₄
Molar mass (g/mole)	114	170	19
Carbon content (%)	85	86	75
Hydrogen content (%)	15	14	25
Oxygen content (%)	0	0	0
Carbon-to-hydrogen ratio	0.54	0.516	0.25
Cetane number	5-20	40-50	-
Octane number	86-94	-	> 120
Auto-ignition temperature (K)	533	483	853
Stoichiometric air/fuel mass ratio	14.7	14.6	17.2
Boiling point at 1 atm (K)	300-498	450-643	111.4
Lower heating value (MJ/kg)	43.44	42.5	47.14
Liquid density (kg/m ³)	737	831	465

D'après une analyse de son cycle de vie, appelé aussi du puit à la roue (well-to-wheels en anglais), le GNC est le carburant de combustion le plus propre du marché aujourd'hui (Figure 7). Ce dernier permet en effet de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 29% comparées à celles de véhicules type essence et de 22% par rapport au diesel [3], [6]. En raison de la haute valeur du rapport H/C égale à 4, le gaz naturel permet de réduire à l'échappement les émissions de CO₂ par comparaison aux autres carburants présentant des valeurs pour ce rapport inférieures : (i) gaz naturel (4/ 1), (ii) essence (2,3/ 1) et (iii) le diesel (1,95/1) [3], [6].

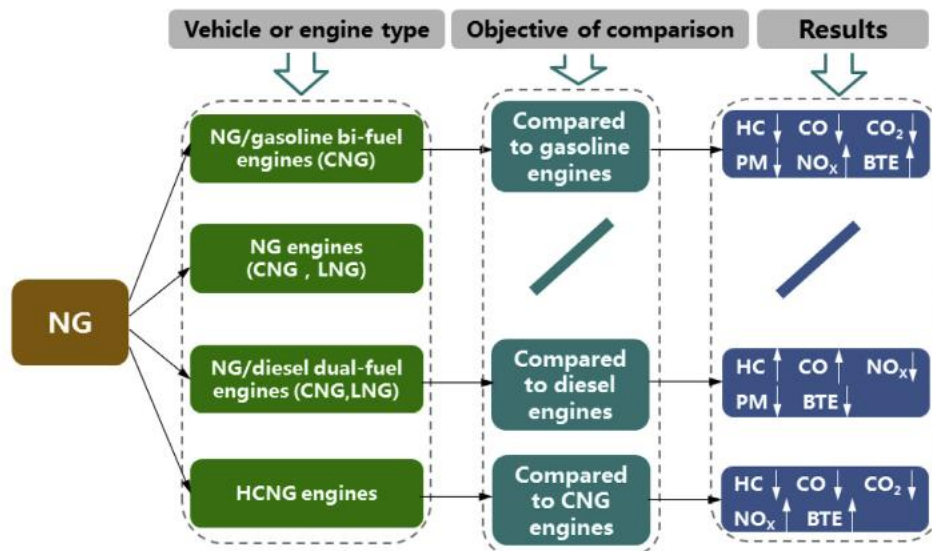


Figure 7 : Comparaison des émissions de véhicules alimentés au gaz naturel ou bi-fuel aux autres carburants [14].

De plus le gaz naturel présente aussi une température de flamme adiabatique faible et une vitesse de propagation de flamme également faible par rapport aux autres

carburants, ce qui induit une diminution de la température dans la chambre de combustion. Ceci a pour effet bénéfique de diminuer les émissions de CO en défavorisant la cinétique de la réaction de dissociation de CO₂ en CO [3]. Une diminution de la température résiduelle dans la chambre de combustion permet également d'atténuer la formation de NO_x thermique avec une réduction significative de l'ordre de 50 à 80% pour les véhicules lourds alimentés au gaz naturel par comparaison à un carburant diesel [3].

Concernant les émissions de particules fines, celles-ci sont réduites en raison de la composition du gaz naturel qui ne contient pas de composés aromatiques, polyaromatiques et moins de composés soufrés par rapport aux autres carburants. Par conséquent, la contribution du GNV à la formation de *smog* est plus faible [3]. A noter que l'utilisation d'un carburant gazeux permet une combustion plus homogène réduisant les émissions de particules fines [6]. Un autre bénéfice du GNV est associé à sa composition riche en méthane, rendant les émissions d'hydrocarbure non méthanique (NMHC) plus faible. En effet, l'absence de liaisons C-C, contribue à réduire les émissions de benzène, d'hydrocarbures poly-aromatiques cancérogènes et de suie [3]. Néanmoins, plusieurs points sont limitants liés à l'usage du gaz naturel associés à son faible pouvoir calorifique limitant l'autonomie du véhicule et un système de distribution sous dimensionné privilégiant son usage en zone urbaine sur des distances courtes où les points d'approvisionnement sont plus nombreux. Concernant le GNL, sa densité énergétique en volume beaucoup plus importante permet son usage pour des distances plus longues [6]. Un point de vigilance est associé aux émissions de méthane imbrulé. Le pouvoir de réchauffement global de CH₄, calculé sur une période de 100 ans, est très supérieur à celui de CO₂ [12]. Sa contribution au réchauffement de l'atmosphère sera donc très importante.

2.5. Méthane : Un gaz à effet de serre

Considéré comme le second gaz à effet de serre le plus présent derrière CO₂ (Figure 8), la concentration du méthane ne fait qu'augmenter (Figure 9) et a plus que doublé sur une période de 200 ans. En 2022, celui-ci représentée 21% des émissions des gaz à effets générés par l'homme [16], [17].

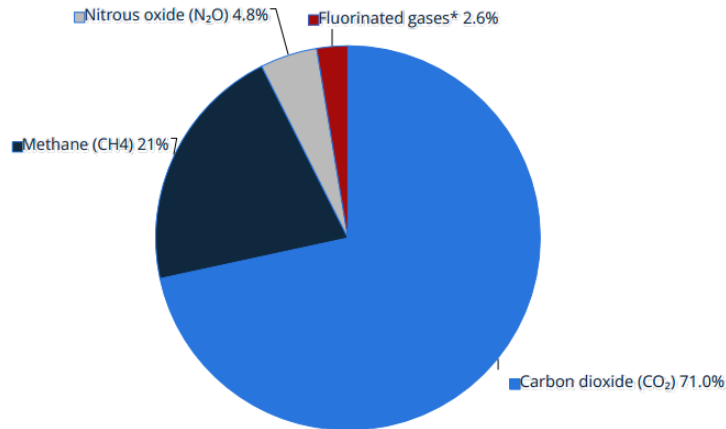


Figure 8 : Emissions globales de gaz à effet de serre (données 2022) [18].

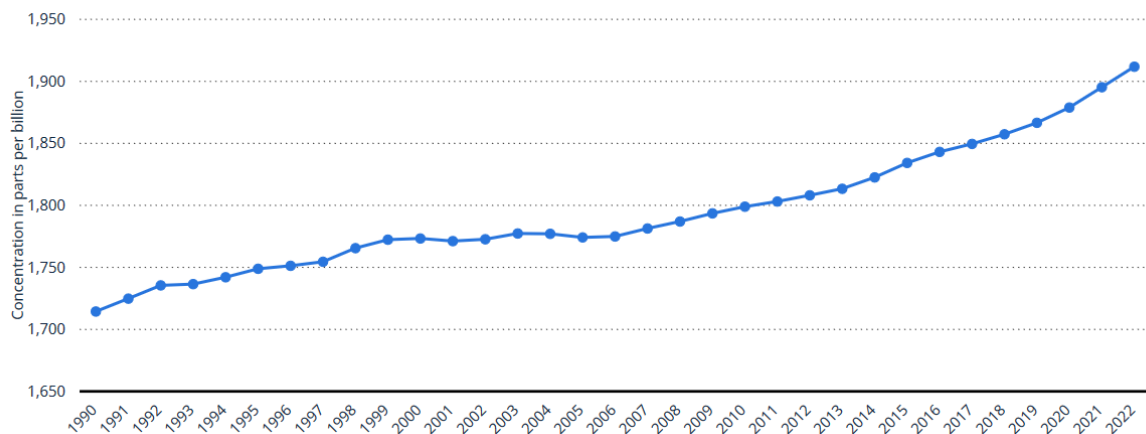


Figure 9 : Evolution de la concentration moyenne de méthane dans l'atmosphère [18].

Etant un absorbeur de la lumière infra-rouge, le méthane provoque le réchauffement de la surface de la terre en empêchant les radiations de s'échapper vers l'espace. La force d'un gaz à effet de serre est généralement comparée au CO₂ car l'effet de réchauffement climatique est principalement dû au CO₂. La valeur de l'impact du méthane sur son pouvoir de réchauffement dépend de la période considérée [17]. Il est généralement considéré une période de 100 ans où l'impact du méthane est de l'ordre de 28 à 36 fois supérieurs l'effet de serre de CO₂ [17].

En connaissance de cause il est donc nécessaire de réduire les émissions de méthane, suivant des technologies de purification et de traitement des effluents gazeux qui seront introduites dans la partie suivante.

3. Catalyse de post-combustion automobile

3.1. Réglementation Européenne

La prise en compte du réchauffement climatique causé par les émissions anthropiques continues (Figure 10) des gaz à effet de serre a conduit la Communauté Européenne à adopter des normes d'émission plus restrictives, provoquant la mise en place de systèmes de post-traitement catalytique des gaz de combustion des véhicules lourds et légers de plus en plus performants et sophistiqués. Les premiers systèmes de traitement des effluents gazeux des véhicules ont été imposés aux véhicules essence en 1993 et aux véhicules diesel en 1997 [19].

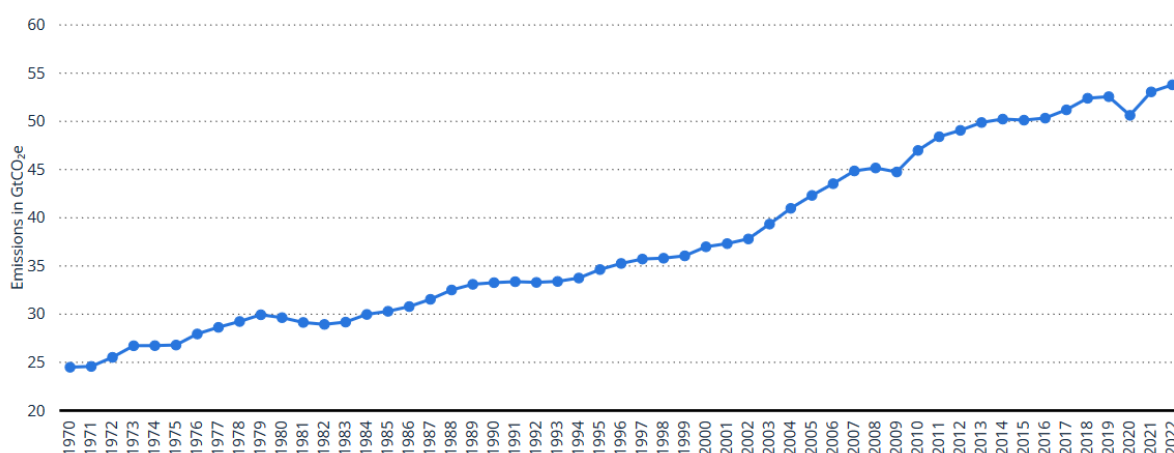


Figure 10 : Evolution des émissions de gaz à effet de serre de 1970 à 2022 [18].

La ligne de post-traitement diffère selon le type de motorisation. Pour les véhicules type essence l'adoption d'un catalyseur trois-voies permet d'éliminer simultanément les trois polluants principaux, NO_x, CO et hydrocarbures imbrûlés (HC) proche des conditions stœchiométriques. Pour les véhicules type diesel, le régime de fonctionnement est différent en présence d'un large excès d'oxygène et s'ajoutent aux polluants précédents les émissions de particules. Dans ce cas, la ligne est plus complexe avec l'introduction d'un catalyseur d'oxydation, d'un filtre à particules et d'un système propre à l'élimination des NO_x. L'adoption d'un système de réglementations appelé « Euro » de plus en plus restrictif (Cf. Tableau 3) a permis d'améliorer la qualité de l'air. La dernière norme Euro 6 a contribué à diviser les émissions de NO_x par 36, celles des hydrocarbures imbrûlés par 18 et des particules par 35 par comparaison aux valeurs initiales édictées dans norme Euro 0 [20]. Pour l'année 2035 une nouvelle norme Euro 7 vise à réduire les émissions de

NO_x de 35% pour les véhicules légers et de 56% pour les véhicules lourds par comparaison à la norme Euro 6. Les émissions de particules seraient réduites de 13% et de 39% pour les véhicules légers et lourds respectivement [20].

Tableau 3 : Différentes réglementations appliquées par la communauté européenne [20].

Standard	European directive	Implementation date	NO _x ^a	CO ^a	HC ^a	PMs ^{a,b}
Euro 0	88/77	01/10/1990	14.4	11.2	2.4	-
Euro 1	91/542 (B)	02/10/1993	9	4.9	1.23	0.36
Euro 2	91/542 (A)	03/10/1996	7	4.0	1.1	0.15
Euro 3	1999/96	04/10/2001	5	2.1	0.66	0.13
Euro 4	1999/97	05/10/2006	3.5	1.5	0.46	0.02
Euro 5	1999/98	06/10/2009	2	1.5	0.46	0.02
Euro 6	595/2009	31/12/2013	0.4	1.5	0.13	0.01

^ag/kWh – ^b Particulate Matter

3.2. Premières approches réglementaires et technologies de réduction des émissions de polluants

La pollution de l'air, causée par l'activité humaine et l'industrie, a été un sujet préoccupant dans les zones urbaines où l'impact était le plus grand [21]. La reconnaissance de ce problème a conduit à l'introduction de législations et l'imposition de limitations d'émissions des gaz d'échappement des véhicules dans les différents pays du monde (Figure 11).

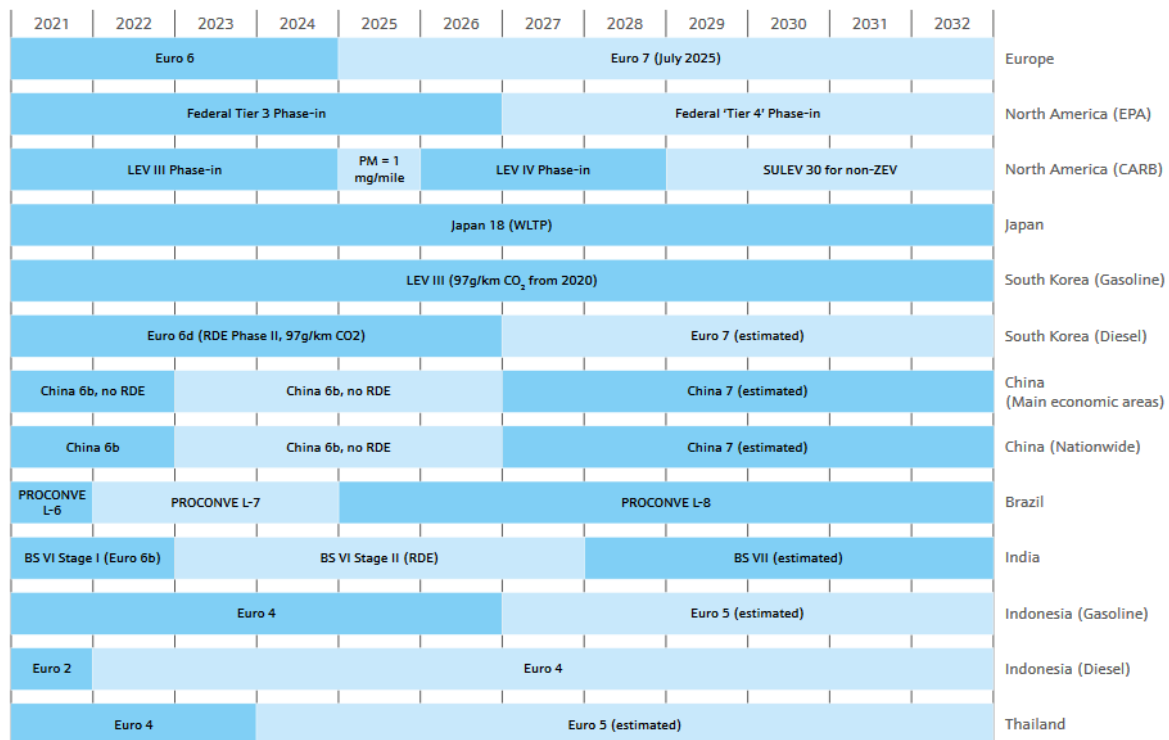


Figure 11 : Représentation des législations appliquées sur les véhicules légers [22].

Ces réglementations ont conduit au développement de la technologie de convertisseur de post-traitement catalytique au début des années 1970 [23] aux Etats-Unis et, plus particulièrement, dans l'état de Californie où les problèmes de qualité de l'air en zone urbaine sont apparus dès 1960 provoqués par les polluants issus des gaz d'échappement automobile entraînant la formation de polluants secondaires (ozone troposphérique). Ce constat a provoqué la promulgation de directives environnementales « *Clean Air Amendments* » en 1970 et ont rendu effectif la mise en place d'une technologie de post-traitement catalytique en 1975 [24]. L'effort pour réduire les émissions de polluants a été progressif consistant dans un premier temps à mieux régler les paramètres de fonctionnement du moteur avant l'introduction d'une ligne de post-traitement des fumées. Ceci a obligé à revoir la composition des carburants notamment en retirant un additif pour rehausser l'indice d'octane : le plomb tétraéthyle. En effet, il empoisonnait les sites actifs des catalyseurs les rendant inactifs. Il a été remplacé par du méthyl-tert-butyl-éther (MTBE) [24]. Ainsi les catalyseurs ont donc pour la première fois été utilisés aux USA au début de l'année 1975. Après un retour positif, leur utilisation s'est étendue au Japon et à l'Europe en 1986 [25].

Les premiers développements des catalyseurs automobile (catalyseur deux-voies) avaient pour objet de réduire les émissions de CO et d'hydrocarbures imbrulés par une étape d'oxydation. Les émissions de NO_x étaient traitées par recirculation des gaz d'échappement (Exhaust Gas Recirculation « EGR »). Cependant, au début des années 1980 les émissions de NO_x ont été considérées aux Etat Unis comme problématique et conduit à l'ajout d'un nouveau type catalyseur dans le but de réduire ces émissions et c'est ainsi que l'appellation « catalyseurs trois-voies » a été introduite [13], [25].

3.3. La technologies *trois voies*

Les catalyseurs trois voies (Three-Way Catalyst ou TWC) permettent de contrôler les émissions de CO, d'hydrocarbures imbrulés et de NO_x simultanément dans un même système fonctionnant soit en conditions légèrement sous-stœchiométriques soit en excès de carburant (conditions riches). L'efficacité du catalyseur dépend du rapport air/carburant (A/F) (Figure 12), et de la composition des catalyseurs [13], [25]. Cette technologie reste d'actualité pour les moteurs alimentés au gaz naturel avec la problématique d'abattre le méthane beaucoup plus stable chimiquement que tout autre hydrocarbure imbrûlé. Comme vu auparavant la composition du gaz naturel peut varier ce qui entraîne une modification du rapport A/F stœchiométrique en conditions riche (excès de carburant) ou pauvre (excès d'oxygène) [11].

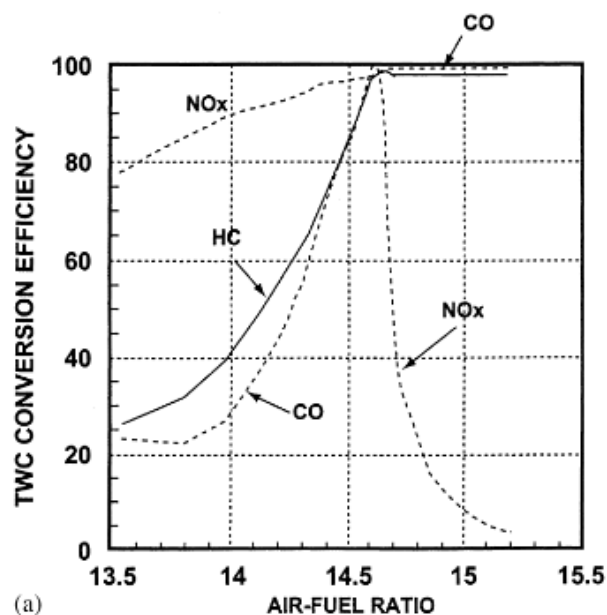
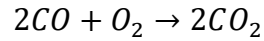
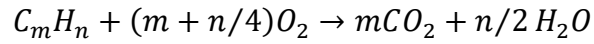


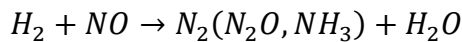
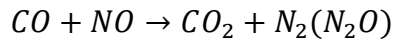
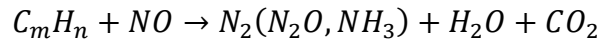
Figure 12 : Efficacité du catalyseur trois voies en fonction du rapport Air – Carburant [25].

Les principales réactions rencontrées dans un catalyseur trois voies [26] peuvent être décrites de la façon suivant :

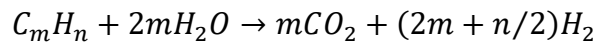
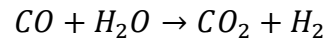
Les réactions d'oxydation :



Les réactions de réduction de NO :



Les réactions de production d'hydrogène :



L'architecture d'un catalyseur trois-voies (Figure 13) repose sur un monolithe en céramique ou métallique (Figure 14). La céramique est en cordiérite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) avec une structure alvéolaire qui s'apparente à un nid d'abeille. Cette structure favorise l'hydrodynamique des fluides entrants caractérisés par une vitesse volumique horaire très élevée évitant les pertes de charge. Elle présente une bonne résistance mécanique et thermique [23], [24]. En revanche, le monolithe ne développe pas de surface spécifique. Les parois des canaux seront donc enduites par un wash-coat où les éléments actifs pourront se retrouver bien dispersés dans la structure poreuse du wash-coat.

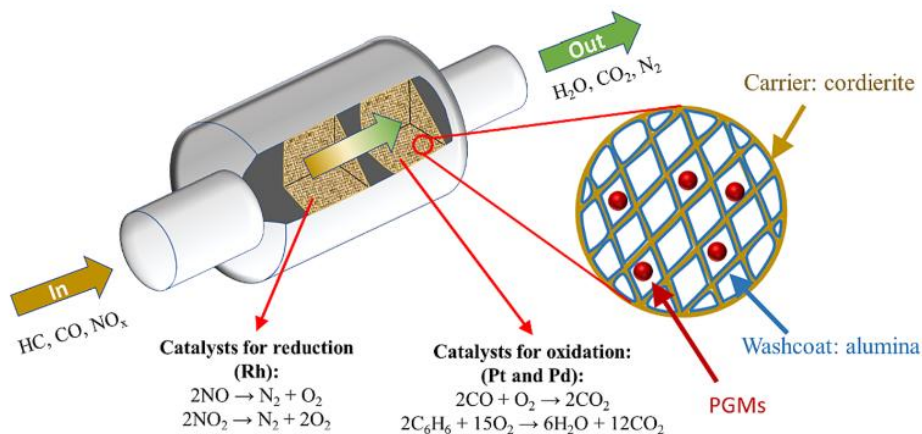


Figure 13 : Schéma d'un catalyseur trois voies [27].

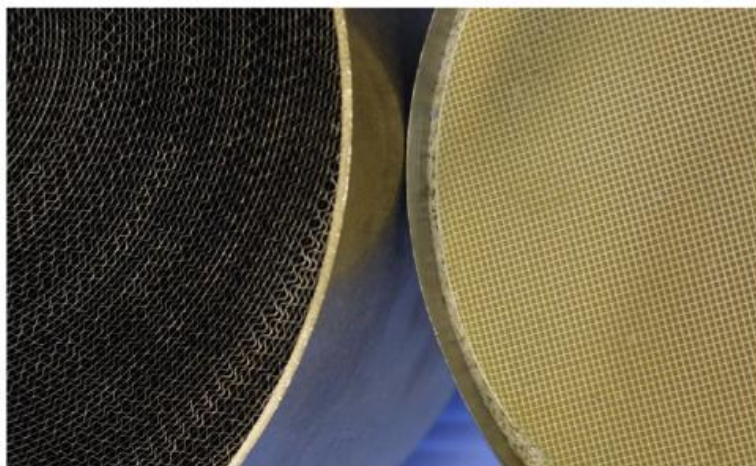


Figure 14 : Différents types de supports de catalyseurs trois voies. Cordiérite à droite et métallique à gauche [24].

Le wash-coat doit présenter également une porosité stable dans les conditions de température de fonctionnement du pot catalytique pouvant atteindre 800 à 1000°C. Typiquement un alliage d'alumine et de cérium complété avec du zirconium sert de washcoat permettant d'obtenir une grande capacité de stockage d'oxygène (Oxygen storage capacity = OSC). L'OSC est associée au couple redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Lors d'un passage en phase riche l'oxygène de CeO_2 fournit le manque d'oxygène gazeux pour oxyder CO et HC. Le basculement en phase pauvre (excès d'oxygène) permet de réoxyder Ce^{3+} et restaurer CeO_2 . Sans OSC un contrôle précis du rapport Air/Carburant n'est pas possible et affecte l'efficacité du pot catalytique [23]. A noter que la stabilité thermique du wash-coat peut être améliorée par l'introduction de métaux alcalins ou des terres rares. Cela contribue également à stabiliser la surface spécifique et les propriétés OSC [23]. L'introduction de platine Pt et palladium Pd favorise les réactions d'oxydation tandis que le rhodium facilite la réaction de réduction des NO_x . Un catalyseur pour équiper un véhicule standard contient typiquement 2 à 6 g de métaux nobles alors que pour une version sportive il contiendra 6 à 30 g [23], [27]. Le choix des métaux nobles comme phase active résultent de 3 facteurs : (i) ce sont des éléments présentant une activité intrinsèque sans équivalent pour éliminer efficacement CO, NO_x et HC pour des temps de résidence faibles correspondant à des vitesses de flux gazeux extrêmement élevées. (ii) Ils sont les seuls matériaux catalytiques présentant une bonne résistance aux poisons tels que les résidus d'oxyde de soufre. (iii) Les métaux nobles sont moins enclins à la désactivation à haute température grâce à la forte interaction avec le Washcoat [25].

Le Platine, le Palladium et le Rhodium sont les principaux métaux nobles utilisés dans les catalyseurs trois-voies. Cela dit leur composition peut fluctuer selon l'évolution des cours de marché. Dans les années 90, celui-ci était plutôt favorable à l'usage de Pd. La situation s'est ensuite équilibrée au profit du platine (Figure 15). Le rhodium se distingue car il est substantiellement plus cher avec une demande globale de 80% pour combler les besoins en catalyse de postcombustion [23]. Il se retrouve dans des concentrations beaucoup plus faibles. Le défi le plus important est sans doute de trouver un substitut au rhodium.

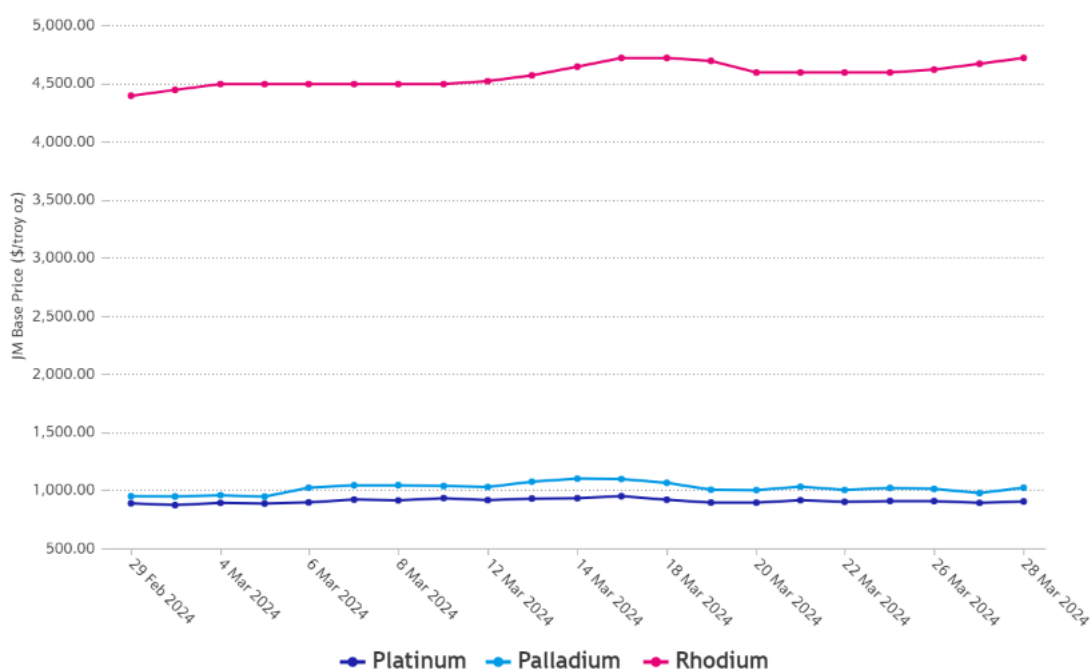


Figure 15 : Evolution du prix du Platine, du Palladium et du Rhodium au niveau du marché en Mars 2024 [28].

Initialement, la combinaison des métaux nobles, Pt/Rh ou Pd/Rh, dépendait du type d'application selon la composition des émissions rejetées. En effet, le palladium étant plus sensible à la présence du Plomb et du Soufre celui-ci était moins utilisé. Aujourd'hui, la qualité des carburants sans plomb et avec des teneurs en soufre réduites permet l'usage intensif du Palladium. La composition des catalyseurs modernes associe désormais Pd et Rh [24]. Les autres métaux nobles tels que le Ruthénium et l'Osmium ne peuvent pas être utilisés dans les catalyseurs trois voies car leurs oxydes ne sont pas stables et occasionnent une désactivation consécutive à la perte de l'élément actifs [29]. Etant donné que le marché automobile est un marché très important, la production de

métaux nobles est essentiellement dédiée à la postcombustion automobile (Figure 16) [27].

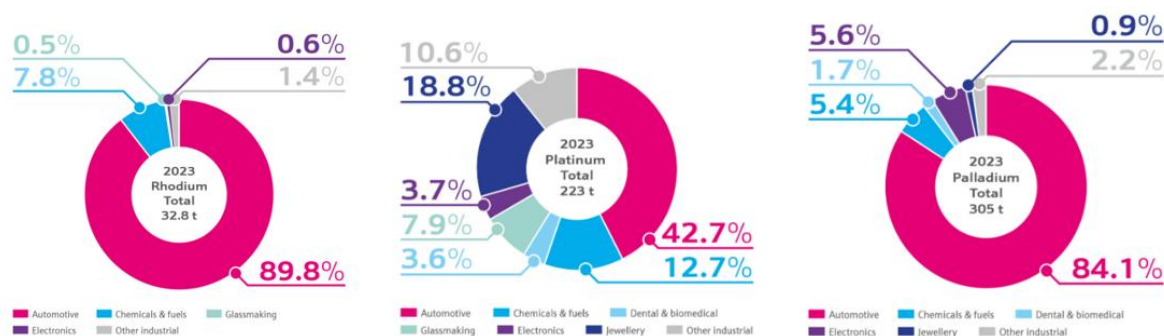


Figure 16 : Représentation de la consommation de Rhodium, de Platine et de Palladium dans les différents secteurs [30], [31], [32].

Ainsi les formulations actuelles des catalyseurs trois voies peuvent soit contenir une combinaison de Pt/Rh, Pt/Pd/Rh (trimétal), Pd seule et Pd/Rh. La Figure 17 montre la demande de métaux nobles des catalyseurs des véhicules légers. De plus il est généralement commun de retrouver deux formulations de catalyseurs dans un même système catalytique. De plus, des stabilisateurs, des boosters d'activités et des promoteurs pour améliorer la sélectivité sont généralement incorporés dans la composition tels que le fer, le nickel, le manganèse, le calcium, le strontium [24].

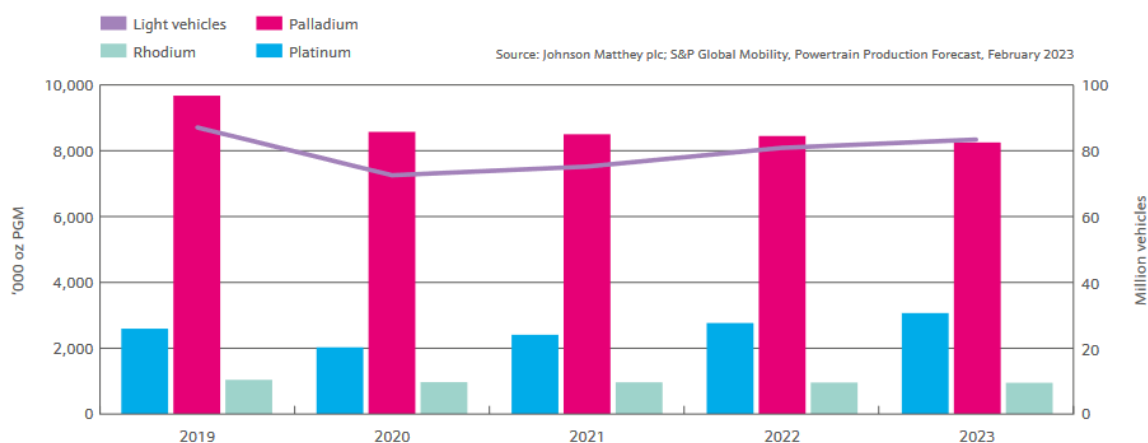


Figure 17 : Demande de métaux nobles pour les véhicules légers [22].

3.4. Comportement au cours du démarrage à froid « Cold start »

L'un des principaux objectifs dans l'amélioration des performances des catalyseurs est de réduire les émissions créées dans la période de démarrage à froid, c'est à dire dans une période de 30 à 60 s après le démarrage du véhicule. En effet, comme l'illustre la

Figure 18, au cours de ce laps de temps le catalyseur n'atteint pas une température suffisante (environ 300°C) pour convertir les polluants [25].

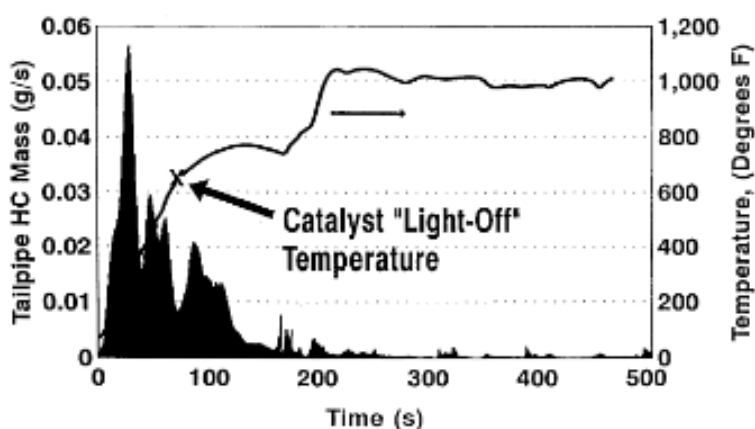


Figure 18 : Vitesse d'émissions d'hydrocarbures imbrulés (g/s) et de la température du catalyseur (°F) en fonction du temps lors d'un démarrage à froid US FTP pour un véhicule Ford de 4.6 L [25].

Ainsi les émissions observées lors du démarrage à froid compte parfois pour 50% des émissions globales lors de court trajet observé dans les zones urbaines. Par conséquent, des stratégies de développement de catalyseurs performants à basse température et de systèmes permettant un chauffage rapide du catalyseur sont nécessaires pour réduire ces émissions [23].

Une stratégie permettant de lutter contre les émissions lors du démarrage à froid consiste à ajouter une zéolite dans le wash-coat jouant le rôle d'absorbant pour piéger les polluants à basse température de façon qu'ils puissent être convertis ultérieurement à plus haute température. Cette stratégie a été pour la première fois utilisée dans les années 90. Les paramètres limitant l'adsorption sont la stabilité thermique, la désorption à des températures inférieures à 200°C et un comportement variant selon la structure de l'hydrocarbure. En effet, les hydrocarbures présentant un poids moléculaire élevé sont bien piégés tel que le toluène. En revanche, les hydrocarbures caractérisés par une masse molaire plus faible, tel que le propène, sont faiblement adsorbés et peuvent désorber à des températures inférieures au light off. L'utilisation des zéolites comme piègeur de NO_x au démarrage à froid a fait l'objet d'études récentes [23].

Aujourd'hui les performances des catalyseurs trois voies ont été très nettement améliorées par comparaison aux catalyseurs développés il y a 50 ans. En effet, ceux-ci ont dorénavant une grande activité catalytique en plus d'une grande stabilité thermique.

De plus l'emplacement des catalyseurs sur la ligne d'échappement a été optimisé pour permettre un chauffage rapide et ainsi réduire la teneur en métaux précieux. Un système de capteur d'oxygène appelé « sonde lambda » est placé en amont et en aval du pot catalytique et permet de surveiller et de modifier la teneur en oxygène dans les gaz d'échappement. Il permet également de vérifier les bonnes performances du catalyseur en veillant que sa capacité de stockage d'oxygène soit optimale [24].

4. Catalyse trois-voies pour les véhicules alimentés au gaz naturel

La conversion des émissions de méthane, issues de la combustion incomplète du gaz naturel, est le plus grand défi dans la réduction des émissions issus des véhicules alimentés au gaz naturel. Cela est dû à la haute valeur d'enthalpie de dissociation de la liaison C-H : 440 kJ/mol dans la molécule de CH_4 . De plus, le méthane a une configuration tétraédrique et est l'alcane le plus stable et le plus difficile à activer à faible température. Dans le but de réduire ces émissions, une grande variété de compositions de catalyseurs a été investiguée dans le passé, telles que les structures spinelles, pérovskites et les oxydes mixtes. Cependant ces matériaux sont généralement combinés avec un métal noble. Le palladium est reconnu comme le métal noble le plus performant à basse température et en conditions pauvres (excès d'oxygène) [12].

Les conditions opératoires des moteurs alimentés au gaz naturel sont soit à la stœchiométrie soit en excès d'oxygène (Lean) [12]. En conditions stœchiométriques (généralement en légère sous stœchiométrie donc en conditions légèrement riches = excès de méthane) on augmente au maximum les émissions de méthane. Au contraire de la condition Lean, qui diminue ses émissions [16], [33]. De plus, cette dernière permet aussi de diminuer les pertes de chaleur, la consommation de carburant, de maximiser l'efficacité du moteur et tout en abaissant les émissions de CO_2 et de NO_x par comparaison aux conditions stœchiométriques [12]. Le Tableau 4 représente les émissions d'un moteur en condition Lean.

En effet, dans le cas des moteurs fonctionnant en condition pauvre la température des gaz d'échappement est typiquement de l'ordre de 500 à 550°C. Ces températures

permettent une production limitée de NO_x thermique. En effet, la recombinaison entre N₂ en O₂ intervient à plus haute selon le mécanisme de réaction proposé par Zeldovich [12].

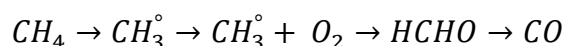
Tableau 4 : Représentation des émissions des moteurs alimentés au gaz naturel en condition Lean [12].

Species	O ₂	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	HCHO	CO	NMHC	NO	NO ₂	SO ₂
	[vol.-%]			[ppm]						
Conc.	10	6	12	500-3500	50-120	500	250	120	30	< 5



Figure 19 : Représentation d'un pot catalytique d'un véhicule alimenté au gaz naturel [12].

Le premier élément d'un système de post-traitement catalytique pour les moteurs alimentés au gaz naturel fonctionnant en condition pauvre est un catalyseur d'oxydation (Figure 19). Il permet d'oxyder complètement les hydrocarbures imbrulés en CO₂ et H₂O et d'éviter l'accumulation de produits intermédiaires issus d'une oxydation incomplète tels que CO et formaldéhyde HCHO [13].



Il est nécessaire de réduire les émissions de formaldéhyde car cette molécule présente une forte toxicité agissant comme neurotoxique, hématotoxique, reprotoxique et génotoxique. Elle est considérée comme une substance cancérigène par l'Union Européenne [12]. Dans le cas de CO, sa grande toxicité est associée à la complexation du fer de l'hémoglobine bloquant le transfert de l'oxygène. Enfin pour les émissions d'hydrocarbures et de NO_x celles-ci doivent être réduites car elles interviennent dans la formation de smog en présence de la lumière du soleil [23]. Dans le cas particulier des

émissions de NO_x la technologie mise en œuvre dépend de la richesse. En régime pauvre la technologie la plus adaptée sera la réduction catalytique sélective (SCR) nécessitant l'introduction d'un agent réducteur (l'urée) pour réduire les NO_x . En pratique, la solution d'urée injectée va dans un premier temps être thermiquement décomposée pour libérer une molécule d'ammoniac. L'acide isocyanique produit intermédiairement sera hydrolysé au contact du catalyseur SCR pour libérer une seconde molécule d'ammoniac. L'ammoniac formé est un réducteur très sélectif pour convertir les NO_x en diazote. Cette technologie sophistiquée nécessite une stratégie de dosage complexe pour l'injection d'urée pour éviter tout rejet d'ammoniac. Le système de dépollution est généralement complété par un catalyseur pour oxyder l'ammoniac résiduel en diazote [12].

Généralement les moteurs GNC fonctionnent en excès d'oxygène pour maintenir une température de combustion faible pour réduire les émissions de CO. Les émissions totales de ce type de moteur sont gouvernées par la richesse, les accélérations/décélérations, les conditions de trafic routier, etc. Par conséquent, les moteurs fonctionnant en régime pauvre sont privilégiés par rapport au régime stœchiométrique en terme de puissance, de couple moteur et de niveau d'émission de polluants atmosphériques (Figure 20) [13].

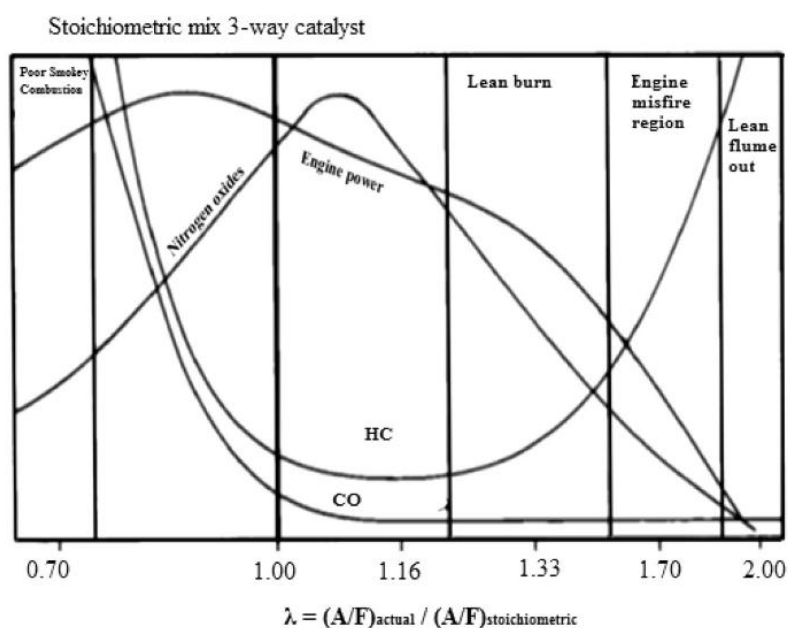
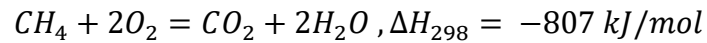


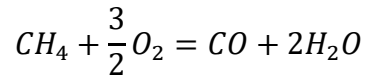
Figure 20 : Représentation des émissions de moteur à combustion interne [13].

Les principales réactions faisant intervenir le méthane [16], [34] sont les suivantes :

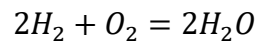
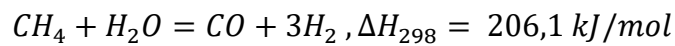
Oxydation complète du méthane



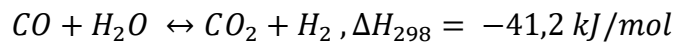
Oxydation partielle du méthane



Steam reforming



Water gas shift



En raison de la concentration de CO et de CH₄ dans les gaz d'échappement qui est inférieure à leurs limites d'inflammabilité, 4,3 et 12% respectivement, il est impossible de les brûler à l'aide d'une flamme. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur d'oxydation. Dans le passé plusieurs techniques de contrôle de ces polluants ont été évaluées et réparties en deux catégories [13].

Les techniques de « Précombustion » constituent la première catégorie. Elles incluent une modification de l'architecture des moteurs, et des modifications dans la composition des carburants avec l'ajout d'additifs, ... Ces modifications trop coûteuses n'ont pas été retenues. La seconde catégorie a été privilégiée, plus connue sous le nom de « techniques de post-traitement ». Ce type d'approche plus économique a été introduite par un ingénieur mécanique français Eugène Houdry par l'introduction d'un convertisseur catalytique en 1952. Dans le passé les vecteurs de la recherche automobile ont toujours été l'amélioration des performances tandis que le coût était mis de côté [24]. Cependant, pour des raisons de rareté et de prix élevé la recherche de substituts aux métaux nobles comme phase active a rendu l'utilisation des métaux de transition intéressante. Ainsi les structures pérovskites, les oxydes mixtes et les spinelles ont été étudiées dans l'élaboration de catalyseurs automobile de nouvelle génération [13], [35].

5. Spinelle

La structure spinelle présente une bonne durabilité et une bonne stabilité dans l'activation de réactions d'oxydation. La présence de cations dans les sites tétraédrique et octaédrique permet une variation de valence utile pour faciliter les réactions de surface. Sa structure lui confère de bonnes propriétés catalytique, électrique, magnétique et photonique [13]. Toutes ses propriétés peuvent être mises à profit dans différents domaines de sciences et d'ingénierie.

5.1. Structure cristallographique

La structure spinelle (Figure 21) a été pour la première fois résolue par Bragg en 1915. Elle peut être décrite par un empilement compact cubique à faces centrées d'oxygène (empilement ABC selon la direction [111] de la maille spinelle). 50% des sites octaédriques sont occupés par des cations trivalents (noté B) et 1/8 des sites tétraédriques sont occupés par des cations divalents (noté A). Chaque maille contient 8 unités formulaires, donc 32 anions oxygène sont associés à 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques. Les spinelles appartiennent au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les cations usuels entrant dans leur composition sont les suivants : Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} et Mg^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} . Par ailleurs, l'insertion de cations tétravalents comme Si^{4+} ou Ti^{4+} , ou hexavalents comme W^{6+} a été reportée par ailleurs [36], [37], [38].

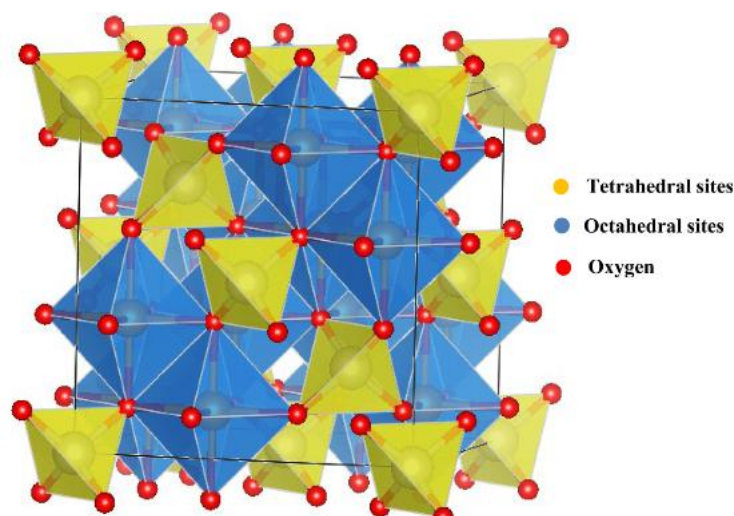


Figure 21: Représentation de la structure spinelle [39].

Dans la réalité, il n'existe non pas un seul type de structure spinelle mais plutôt trois qui se différencient par la répartition de leurs cations dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B):

- Les spinelles directes : $[M^{2+}]_A[2Fe^{3+}]_BO_4$
- Les spinelles inverses : $[Fe^{3+}]_A[M^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$
- Les spinelles intermédiaires ou mixte : $[M_{1-\lambda}^{2+}Fe_{\lambda}^{3+}]_A[M_{\lambda}^{2+}Fe_{2-\lambda}^{3+}]_BO_4$,
où λ représente le taux ou paramètre d'inversion.

La répartition des ions entre les sites A et B, correspondant à différents types de structures spinelle, dépend de différents paramètres tels que le rayon ionique des cations, la taille des sites interstitiels, la température et la stabilisation du champ cristallin [40]. A noter que la valeur du paramètre d'inversion λ dans un nanocristal de spinelle ferrite peut être différent de la valeur pour l'échantillon massique et cela pour une même composition. En effet, l'augmentation des degrés de liberté structuraux conférés aux nanocristaux en vertu de leur grand rapport surface/volume permet au nanocristal d'accéder à une gamme plus large de paramètres d'inversion que les spinelles massiques correspondants [40].

5.2. Méthode de préparation

Les méthodes de synthèse de nanoparticules de spinelle peuvent être catégorisées suivant deux types: celles utilisant des solvants aqueux et celles qui n'y ont pas recours. Une méthode de synthèse par voie aqueuse est généralement peu onéreuse, mais ne permet pas un contrôle de la taille et de la morphologie des particules. Dans le cas des synthèses en absence de solvant aqueux, un meilleur contrôle de la taille des particules et de la forme peut être obtenu mais pour des coûts plus élevés [41].

5.2.1. Co-précipitation

La synthèse par coprécipitation est simple et peu coûteuse à mettre en œuvre. Les nanoparticules de spinelle obtenues par cette méthode sont globalement de structure homogène, très pures et le contrôle de la taille de particule nécessite l'ajout d'un surfactant (ex : Bromure de cetyltriméthylammonium CTAB) [42], [43]. Dans ce type de synthèse, une solution aqueuse contenant le précurseur du métal (chlorure, nitrate ou

sulfate) est mélangée, à une température adéquate, à un agent précipitant telle qu'une base [44], [45], [46]. Plusieurs paramètres opératoires tels que la température, le pH, le temps de réaction ainsi que la concentration du sel précurseur peuvent influencer la taille, la forme et les propriétés des spinelles formés. Le précipité formé sous formes hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde est ensuite récupéré, lavé et séché avant de subir un traitement thermique à haute température appelé « calcination » qui permet d'obtenir la structure cristalline. La possibilité d'un changement d'échelle pour une production industrielle peut être correctement appréhendée. Cependant, le principal défaut associé à cette méthode est la difficulté pour contrôler la morphologie, la cristallinité et la distribution de taille des cristallites [47], [48].

5.2.2. Hydrothermale ou solvothermale

Le principe de ces deux méthodes de synthèse est l'utilisation d'un solvant (aqueux = hydrothermale et non aqueux = solvothermale) confiné dans un réacteur à température et pression élevées [49], [50], [51]. Ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des nanoparticules de morphologie contrôlable.

5.2.3. Micro-émulsion

Cette méthode de synthèse utilise des surfactants pour faciliter la coexistence de deux phases immiscibles en une seule phase telle que de l'eau et de l'huile [52], [53], [54]. Il existe deux méthodes de synthèse par microémulsion, la première correspond à la dispersion d'eau dans de l'huile et la seconde correspond à la dispersion d'huile dans de l'eau. L'utilisation d'un surfactant entraîne la formation de micelles dans le solvant, la phase dispersée se retrouve confinée. Ces micelles agissent comme un nano réacteur permettant de contrôler les étapes de nucléation, de développement et d'agglomération. Une étape de précipitation est ensuite exécutée par l'ajout d'une seconde émulsion. L'avantage de cette méthode de synthèse est l'ajustement précis de la taille des particules formées, avec un contrôle de la distribution de taille mais aussi de la morphologie des particules.

5.2.4. Sol-gel et auto-combustion sol-gel

La méthode de synthèse par voie sol-gel [55], [56], [57] est peu coûteuse et facile d'application avec la possibilité de contrôler la taille et la forme des particules.

Cependant le principal défaut réside dans le manque de pureté du composé obtenu. La forme et la cristallinité des particules sont largement influencées par le type de précurseur (alcooolates) initialement présent dans la solution colloïdale. Le principe repose sur l'intervention de réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs une fois mis en contact avec l'eau pour l'obtention d'un gel. Dans une seconde étape de vieillissement intervient un processus de polymérisation, de murissement et de transformation de phases ou synérèse. La méthode présente comme avantage l'utilisation d'un dispositif simple pour la synthèse et l'application de températures basses permettant un bon contrôle des paramètres opératoires de la synthèse. Ceci permet d'obtenir une bonne homogénéité en composition, peu d'impuretés, une bonne cristallinité, avec une taille de particules faible ainsi qu'un contrôle de la stœchiométrie dans le cas de synthèse de spinelle. L'ajustement des proportions de réactifs, du pH, des conditions de réactions, du type de chauffage rend possible la préparation de solides présentant une grande diversité de morphologie, par exemple, les nanosphères, nanotubes, ...

5.2.5. Electrochimique

Le principe de cette méthode de synthèse est le transfert d'un courant électrique dans une solution électrolytique entre deux ou plusieurs électrodes (anode et cathode) [58], [59]. L'anode permet de produire des espèces ioniques et la cathode les réduit en métal avec l'assistance de stabilisateurs.

5.2.6. Sonolyse

La méthode de synthèse sonolyse ou sonochimie utilise des ultrasons de haute intensité produisant un phénomène physique de cavitation [60], [61], [62]. Ce phénomène conduit à la création de petites bulles de gaz dont les températures et les pressions sont extrêmes. L'énergie accumulée dans ces bulles entraînent l'explosion de ces dernières libérant une énergie permettant de réaliser des réactions chimiques à proximité des bulles. Ainsi chaque bulle est assimilable à un microréacteur travaillant à haute température.

5.2.7. Synthèse assistée par micro-ondes

Ce type de synthèse [63], [64] utilise des ondes de fréquence de l'ordre de 2,45 GHz et dont l'énergie est de 103-105 eV correspondant à l'énergie de rotation des molécules. Ces micro-ondes permettent de chauffer toutes substances ayant des charges électriques mobiles, tels que des molécules polaires ou les ions contenus soit dans un liquide ou un solide. La chaleur est produite par la rotation, la friction et la collision des molécules. Cette méthode plus économe permet de chauffer de manière plus rapide, et augmenter notablement la vitesse des réactions chimiques par rapport aux autres méthodes conventionnelles caractérisées par une inertie thermique importante. Ainsi, cette méthode, considérée comme *eco-friendly* permet de contrôler la taille et la forme des particules.

5.2.8. Bio-synthèse

Ce type de synthèse de nanoparticules [65], [66], [67] consiste dans l'utilisation d'enzymes microbiologiques ou de plantes phytochimiques avec des propriétés stabilisantes et réductrices. Cette méthode est considérée comme *eco-friendly*.

5.2.9. Méthode physique

La grande majorité des méthodes de synthèse dites physiques consistent à décomposer le matériau brut en nanoparticules. Pour citer quelques exemples de méthodes physiques de synthèse nous pouvons retrouver le broyage dit mécanique [68], [69] ou electrical wire explosions [70], [71] et l'évaporation par laser [72], [73].

5.3. Spinelles ferrite de cobalt

Intéressons-nous plus particulièrement au système spinelle cobalt ferrite $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ où les propriétés résultent de la répartition cationique au sein des sites tétraédriques et octaédriques.

5.3.1. Effet de la composition sur la répartition cationique

La répartition des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques au sein de la structure spinelle est fortement influencée par leurs rayons ioniques, leurs énergies de

stabilisation et leurs configurations électroniques. De plus, elle est également influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitements thermiques. Par exemple d'après la théorie, le ferrite de cobalt stœchiométrique CoFe_2O_4 possède une structure inverse. Cependant en raison de l'effet du traitement thermique appliqué en fin de synthèse la structure résultante est le plus souvent partiellement inverse [74].

La composition est l'un des vecteurs de changement de la distribution cationique. En effet, selon la valeur de x représentant la teneur en cobalt dans la ferrite $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, la distribution des cations dans les sites tétraédriques A et octaédriques B va être modifiée. Par exemple, pour $x = 1$ (CoFe_2O_4) il n'est pas possible théoriquement d'avoir la présence simultanée des cations Fe^{2+} et Co^{3+} (CoFe_2O_4) [75]. D'après la littérature Fe^{2+} n'est censé exister que pour des valeurs de $x < 1$ et Co^{3+} que pour des valeurs de $x > 1$. Ainsi, Fe^{2+} occupera préférentiellement les sites B pour $x < 1$ donnant l'existence de la structure spinelle inverse observable pour des compositions proches de Fe_3O_4 . Co^{3+} occupera quant à lui préférentiellement les sites octaédriques pour $x > 1$ traduisant la transition progressive vers une structure spinelle normale observable pour des compositions s'approchant de Co_3O_4 . Il est vrai que Co^{3+} a un rayon ionique plus faible que Co^{2+} , cependant Co^{3+} préfère aller dans les sites octaédriques en raison de la stabilité de leur configuration électronique $3d^6$ dans un environnement octaédrique comme le décrit la théorie du champ cristallin. Cependant, une faible fraction de Co^{3+} peut néanmoins se retrouver dans les sites tétraédriques quand x est grand ($x=2$) [75]. Par ailleurs, les cations Co^{2+} ont une très faible préférence pour les sites A pour $x \leq 1$, alors que les cations Fe^{3+} ont une faible attirance pour les sites A, justifiant la formation de spinelle inverse à faible teneur en cobalt $x \leq 1$.

D'après la littérature, les cations Co^{2+} s'oxydent en Co^{3+} quand la fraction x augmente au-delà de 1 pour compenser le déficit en fer. Où Co^{3+} remplace progressivement Fe^{3+} en sites octaédriques et provoque la migration de Co^{2+} des sites octaédriques vers les sites tétraédriques. Ce phénomène est d'une grande importance car Co^{3+} est diamagnétique et lorsqu'il est localisé dans les sites octaédriques il va perturber les propriétés magnétiques telles que la magnétisation, l'anisotropie magnétocristalline et le champ coercitif. Pour $x < 1$ le cation Co^{2+} est majoritairement localisé dans les sites octaédriques et le pourcentage tétraédrique est faible pour les faibles concentrations en cobalt. Ce dernier rapport augmente avec l'augmentation de x [75].

Ainsi théoriquement la distribution cationique normalement observable peut être décrite de la façon suivante et représentée dans la Figure 22 :

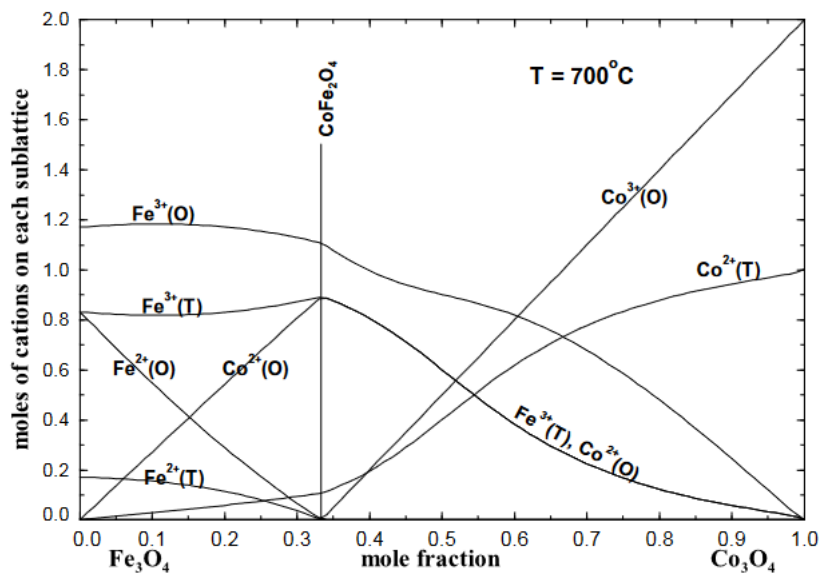
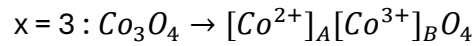
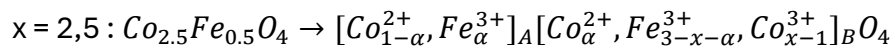
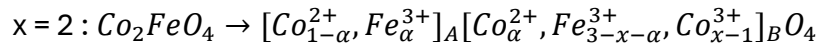
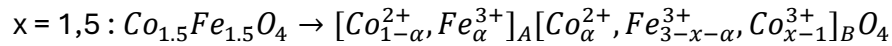
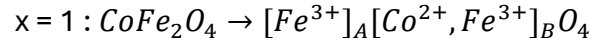
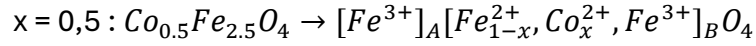
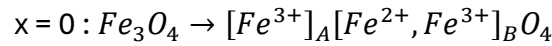


Figure 22 : Représentation de la distribution cationique attendue au sein du système Fe_3O_4 - Co_3O_4 à $700^\circ C$ [76].

L'intérêt de former des spinelles de compositions non stœchiométriques $A_xB_{3-x}O_4$ est d'ajuster les propriétés catalytiques, électroniques et magnétiques selon l'application envisagée. La non-stœchiométrie des spinelles contribue à la formation de défauts dans le réseau cristallin (lacunes anioniques ou cationiques) conférant au solide des propriétés singulières.

5.3.2. Etude thermodynamique - diagrammes de phases

L'étude du système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ repose sur sa thermodynamique représentée par le diagramme de phases dans la Figure 23. Il montre la multiplicité des phases obtenues pour le système $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ [76], [77], [78], [79], [80].

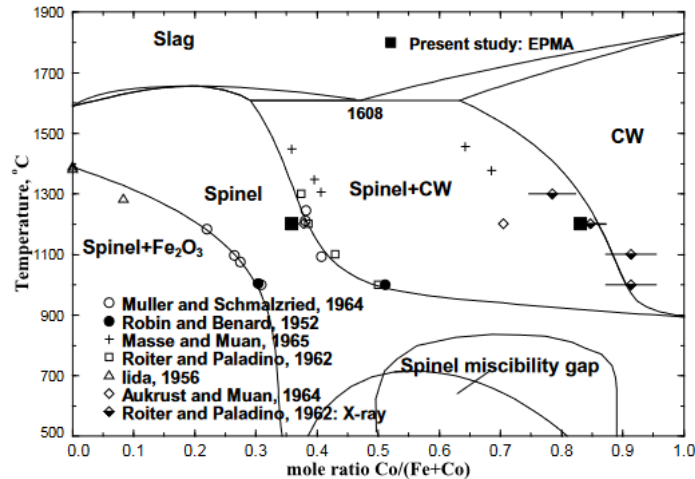


Figure 23: Représentation du diagramme de phases du système $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ sous air [76].

Le diagramme de phases ci-dessus peut être décomposé en différents domaines :

- ❖ Pour un rapport molaire $\text{Co}/(\text{Fe}+\text{Co})$ variant jusqu'à 0,35, on retrouve un mélange de phases de type corindon $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (hématite) et spinelle CoFe_2O_4 pour une gamme de température de 500°C à 1400°C. A plus haute température la phase hématite se dissout dans la phase spinelle.
- ❖ Pour un rapport molaire $\text{Co}/(\text{Fe}+\text{Co})$ variant de 0,35 à 1, on observe la formation d'une ou deux phases spinelles causée par la présence d'une lacune de miscibilité.
- ❖ A haute température la phase spinelle commence à se décomposer pour former une phase cobaltowustite noté CW correspondant au mélange d'oxydes simples $\text{CoO-FeO-FeO}_{1.5}$. Pour des températures extrêmes ce mélange devient un mélange d'oxydes simples fondus noté Slag.

Ainsi dans le diagramme de phases nous constatons la présence de lacunes de miscibilité qui correspond à une zone du diagramme de phases où coexistent deux phases de même structure et de même symétrie mais de compositions différentes. Il s'agit de deux phases distinctes, mais en termes de structure et de symétrie il s'agit d'une phase unique. Généralement la présence d'une lacune de miscibilité dans le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ est observée dans une gamme de composition de 1,1 à 2,7 [81], [82].

Dans une lacune de miscibilité, deux phases coexistent lors du refroidissement d'une solution solide continue au-dessous d'une température critique. Le phénomène de séparation des phases peut se produire de manière que la croissance ne soit pas en expansion spatiale mais plutôt avec une variation de l'amplitude locale de composition. La séparation de phases n'est pas forcément provoquée par la modification des dispositions atomiques ou moléculaires, celle-ci peut être en effet due à une modification des propriétés électroniques dans le cas du ferromagnétisme et de la supraconductivité. Par ailleurs, il existe deux types de mécanismes de séparation de phases : (1) la décomposition binodale qui correspond à la séparation d'une phase uniforme en deux phases en équilibre selon un processus de nucléation et de croissance ; (2) la décomposition spinodale où la barrière thermodynamique développe une nouvelle phase [74].

5.4. Spinelle ferrite de manganèse

Intéressons-nous maintenant au système manganèse ferrite $Mn_xFe_{3-x}O_4$ qui comme pour le précédent système les propriétés physico-chimiques résultantes dépendent de la distribution cationique et d'autres paramètres.

5.4.1. Effet de la composition sur la répartition cationique

Les oxydes $Mn_xFe_{3-x}O_4$ avec une structure spinelle ont été largement étudiés [83]. Leurs propriétés électroniques et magnétiques sont d'intérêt pour des compositions $x > 1,5$, tandis que pour $x < 1,5$ les études sont plutôt focalisées sur les propriétés cristallographiques, i.e. distorsions de la symétrie cubique dues à l'effet Jahn-Teller. L'interprétation des propriétés magnétiques, électriques, structurales et catalytiques, repose sur la connaissance de la distribution cationique et des états de valence des cations Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} entre les sites octaédriques et tétraédriques. Pour connaître la configuration de la distribution cationique résultante lors d'un changement de composition (Figure 24), il est important de connaître les affinités des cations pour se stabiliser dans différents sites de coordination (Figure 25). La relation entre la valence des cations et leurs coordination dans les sites tétraédriques ou octaédriques peut être décrite par la théorie du champ cristallin. Une erreur communément commise est de considérer que le cation ayant le rayon ionique le plus grand se placera dans les sites

tétraédriques disposant plus d'espace et les cations de rayon ionique plus faible dans les sites octaédriques spatialement plus contraints. Cependant, il est nécessaire de prendre en compte les forces électrostatiques et les énergies de stabilisation dans les différents sites de symétrie. En effet, dans le cas de Fe_3O_4 présentant une structure spinelle inverse, nous pouvons noter la présence des ions Fe^{2+} dans les octaèdres et les ions Fe^{3+} répartis entre les sites A et B. Cela peut être expliqué par le fait que les ions Fe^{3+} n'ont pas de préférence entre les différents sites et que les ions Fe^{2+} sont plus stables dans les sites octaédriques d'après l'énergie de stabilisation calculée suivant la théorie du champ cristallin.

Prenons l'exemple du composé Mn_3O_4 présentant une structure spinelle normale avec Mn^{2+} dans les sites tétraédriques et Mn^{3+} dans les sites octaédriques. En dépit du fait que les ions Mn^{2+} se comportent comme les ions Fe^{3+} ne présentant aucune affinité pour une symétrie particulière, l'ordre sera imposé par les ions Mn^{3+} qui privilégieront les sites octaédriques avec une meilleure énergie de stabilisation.

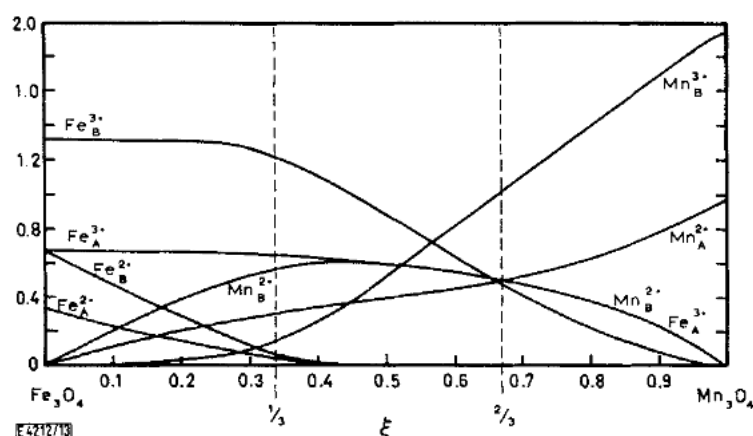


Figure 24 : Représentation de la distribution cationique suivant la composition pour une température de 1173 K [84].

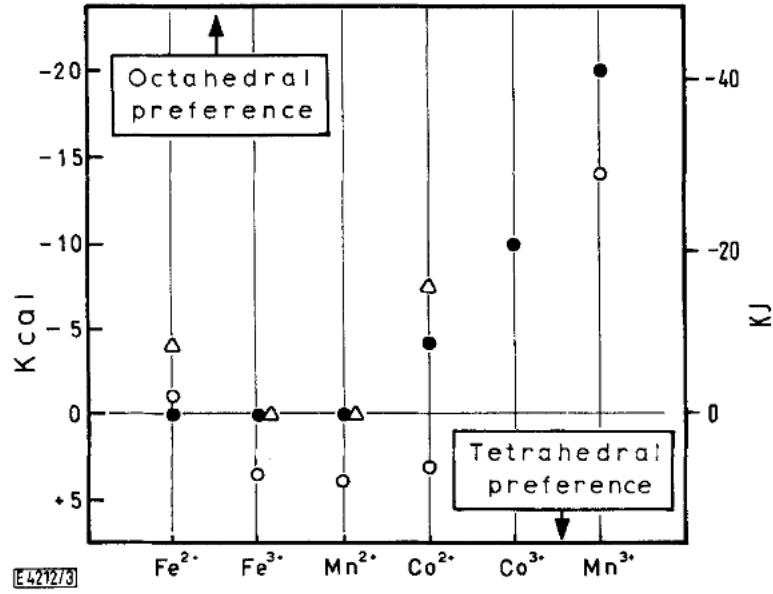


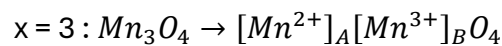
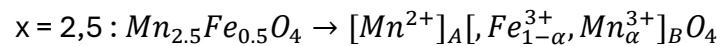
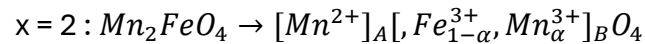
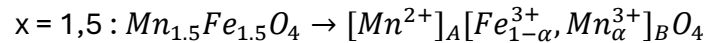
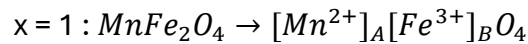
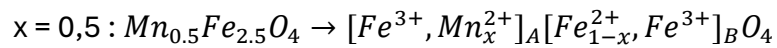
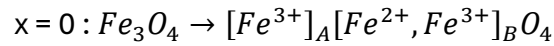
Figure 25 : Représentation de la préférence cationique énergétique suivant les sites de symétrie [84].

La composition et la distribution des cations dans un système mixte $Mn_xFe_{3-x}O_4$ est généralement décrit suivant 2 formules [85]:

Si x est compris entre 0 et 1 : $(Mn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})_A[Fe_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]_BO_4$

Si x est compris entre 1 et 3 : $(Mn^{2+})_A[Fe_{3-x}^{3+}Mn_{x-1}^{3+}]_BO_4$

- Distributions cationiques théoriques suivant x pour $Mn_xFe_{3-x}O_4$:



5.4.2. Etude thermodynamique - diagrammes de phases

De la même façon la compréhension du système $Mn_xFe_{3-x}O_4$ repose sur sa thermodynamique illustrée dans le diagramme de phases représenté dans la Figure 26. D'après la littérature il existe une multitude de diagrammes de phases [84], [85], [86], [87], [88] décrivant le système Mn_3O_4 - Fe_3O_4 .

Le système Mn_3O_4 - Fe_3O_4 a été décrit par Mason [89] suivant 4 domaines de compositions : (1) magnétite ou manganomagnetite pour $0 \leq x \leq 0,5$; (2) jacobsite pour $0,5 \leq x \leq 1,62$; (3) Vredenburgite pour $1,62 \leq x \leq 2,73$ et (4) hausmannite pour $2,73 \leq x \leq 3$. Les domaines magnétite et jacobsite présentent une seule phase cubique spinelle et le domaine hausmannite présente également une seule phase spinelle hexagonale (quadratique). Le domaine de Vredenburgite (nom plus utilisé aujourd'hui) contient quant à lui deux phases, une phase cubique et une phase hexagonale indiquant l'existence d'une lacune de miscibilité.

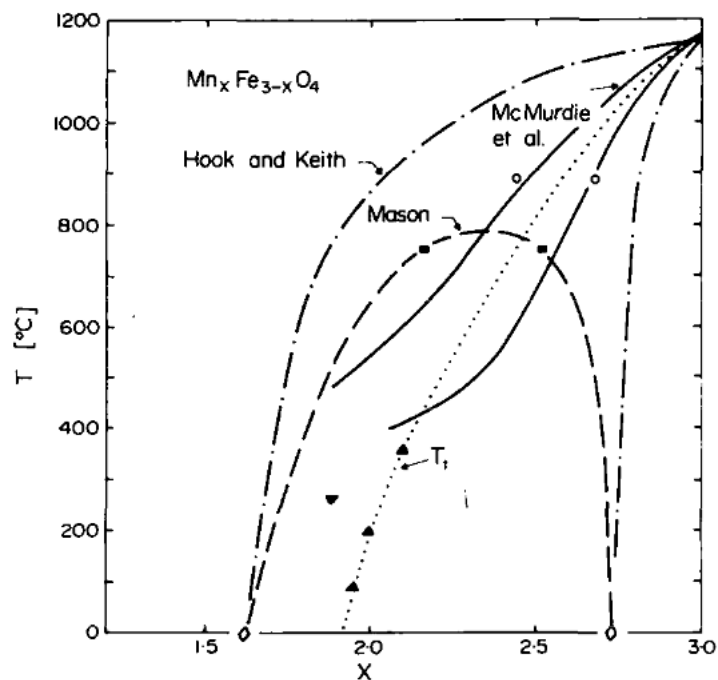


Figure 26 : Représentation des différentes limites de la zone de lacune de miscibilité pour le diagramme de phases du système $Mn_xFe_{3-x}O_4$ [90].

Dans le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$ deux structures cristallines de type spinelle peuvent coexister à température ambiante, une structure spinelle cubique pour $x < 1,9$ et une structure quadratique déformée pour $x > 1,9$. Cette déformation de la structure quadratique provient de l'effet Jahn-Teller [91].

L'effet Jahn-Teller [92] se manifeste dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition tels que le cuivre(II), le chrome(II) et le manganèse (III) ($[Ar] 3d^4$) dans la structure spinelle Mn_3O_4 . Dans un champ de ligands octaédrique, les cinq orbitales d dégénérées d'un métal de transition (Figure 27) se subdivisent en deux groupes d'orbitales, notées T_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et E_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). Les orbitales T_{2g} sont donc triplement dégénérées tandis que les orbitales E_g sont doublement dégénérées.

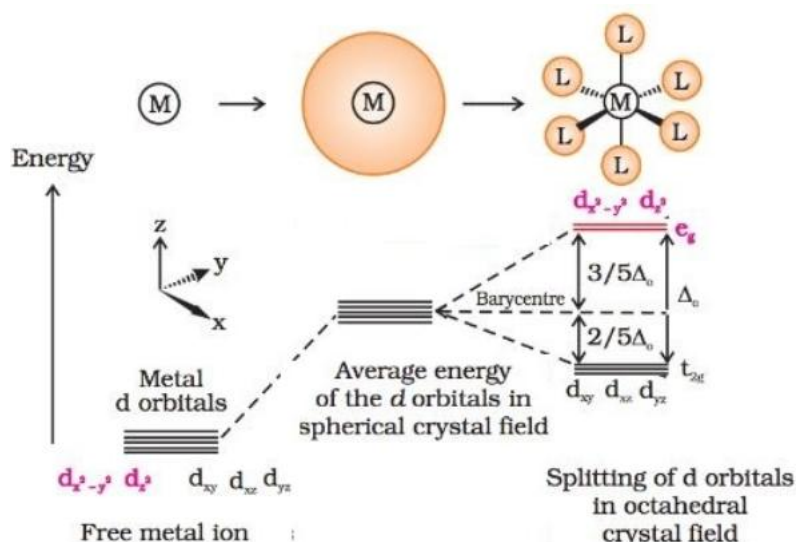


Figure 27: Représentation de la décomposition des orbitales d dans un champ octaédrique [93].

L'effet Jahn-Teller est principalement observable lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau E_g (Figure 28). Cette condition est vérifiée lorsque le métal possède une configuration d^9 ou d^4 haut spin (champ faible). Dans le cas de Mn^{3+} présentant une configuration d^7 bas spin (champ fort) l'état fondamental du complexe octaédrique théorique est dégénéré (E_g^3 ou E_g^1). Ce type de complexe subit une distorsion le long d'un des axes de symétrie quaternaire (que l'on désigne comme étant l'axe « z »), ce qui a pour effet de lever la dégénérescence orbitalaire et de diminuer l'énergie totale du complexe. Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances métal–ligand le long de l'axe z, mais peut occasionnellement provoquer un raccourcissement de cette liaison (le théorème de Jahn-Teller ne prédit pas la direction de la distorsion, mais l'existence de géométries instables). Dans le cas de Mn^{3+} cela induit une élongation (Figure 29).

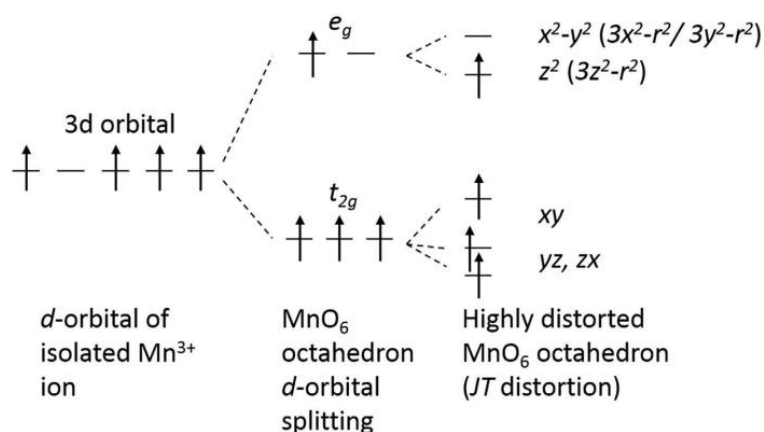


Figure 28 : Représentation de l'effet Jahn-Teller au niveau des orbitales moléculaires dans le cas du cation Mn^{3+} [94].

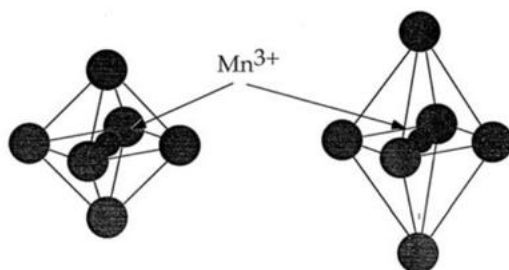


Figure 29 : Représentation de la distorsion de l'effet Jahn-Teller dans le cas du cation Mn^{3+} [95].

Les effets attendus pour les complexes de coordination octaédriques sont présentés dans le Tableau 5 ci-dessous avec f : faible effet Jahn-Teller attendu (dégénérescence des orbitales T_{2g}) ; F : fort effet Jahn-Teller attendu (dégénérescence des orbitales E_g) ; 0 : pas d'effet Jahn-Teller. * bas spin et haut spin ne sont pas définis pour d^1 , d^2 , d^3 , d^8 et d^9 .

Tableau 5 : L'existence et la force de l'effet Jahn-Teller suivant le nombre d'électron de valence et de l'état de spin du cation [92].

Nombre d'électrons d	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Haut spin*	–	–	–	F	0	f	f	–	–
	f	f	0	–	–	–	–	0	F
Bas spin*	–	–	–	f	f	0	F	–	–

5.5. Application des spinelles à la réaction de combustion du méthane

La réaction de combustion catalytique du méthane (CCM) est une technologie prometteuse dans la réduction des émissions de méthane provenant des gaz d'échappement des véhicules alimentés au gaz naturel. Les catalyseurs à base de métaux nobles, spécialement le palladium présentent les meilleures performances [96].

Néanmoins, les catalyseurs à base de métaux de transition tels que Mn, Cu, Cr, Fe, Co et In deviennent de plus en plus attractifs en raison de leur faible coût et de leur grande disponibilité par rapport aux métaux nobles et cela malgré une activité catalytique plus faible à basse température [29], [97], [98].

Parmi tous les oxydes de métaux de transition, le spinelle Co_3O_4 présente les performances les plus intéressantes (Figure 30) avec une température de light-off en conditions pauvres la plus faible et donc une activité catalytique la plus importante : $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{NiO}$ [13], [99], [100], [101].

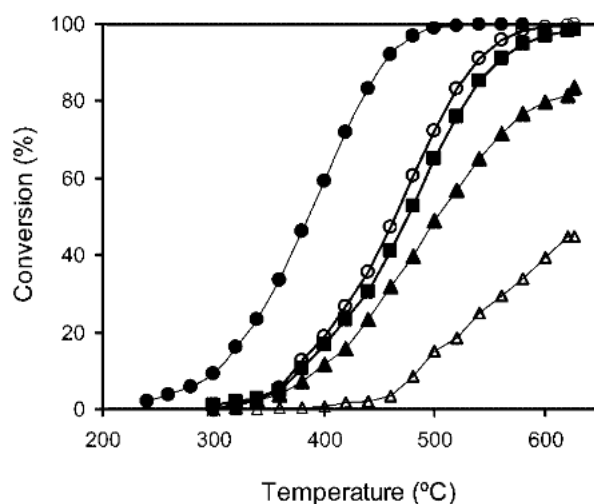


Figure 30 : Courbes de light-off pour la combustion du méthane pour différents métaux de transition : (●) Co_3O_4 , (○) Mn_2O_3 , (■) Cr_2O_3 , (▲) CuO et (△) NiO . Conditions opératoires : 2000 ppm de CH_4 sous air et WHSV 62 h^{-1} [101].

En effet, ce dernier présente une grande activité catalytique justifiée par ses propriétés redox, une valence variable et des espèces oxygène de réseau présentant une grande mobilité justifiée par une énergie de liaison Co-O faible [102], [103], [104], [105], [106]. Dans le cas de Mn_3O_4 celui-ci a été plusieurs fois étudié dans la réaction d'oxydation du méthane plutôt en que support pour métaux nobles [99], [107], [108], [109], [110]. Néanmoins, Mn_3O_4 est souvent étudié comme matériau présentant une grande OSC (oxygen storage capacity), où Mn est supposé présenter une OSC supérieur

au cérium [111], ce qui lui permet d'effectuer des réactions d'oxydation même en absence d'oxygène gazeux, permettant un élargissement de la fenêtre de travail guidé par les valeurs du rapport Air sur carburant A/F. Enfin l'utilisation du fer dans la réaction de combustion du méthane trouve son origine dans l'utilisation de Fe_2O_3 où ce dernier présent sous sa forme $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présente des performances intéressantes [110]. De plus, ce composé présente comme avantage d'être très abondant et peu cher, de ne présenter aucune toxicité justifiant son utilisation dans les réactions de water gas shift, chemical looping, etc [112].

La réaction de combustion du méthane sur les oxydes mixtes de transition est souvent décrite à partir d'un mécanisme Mars van Krevelen Mv-K [113], où l'activation de la liaison C-H et de sa rupture à la surface des spinelles se produit via une interaction directe des orbitales σ et σ^* C-H avec les orbitales de type d des cations de métaux de transition [114], [115]. En effet, le choix du métal de transition est crucial en raison du caractère des orbitales de type d, où l'activité du composé Co_3O_4 est une résultante du remplissage partiel des orbitales d des ions Co^{3+} et Co^{2+} (d^6 et d^7 respectivement) [97]. D'après la littérature et la théorie du champ cristallin l'activité catalytique des oxydes de métaux de transition est déterminée par la configuration électronique des couches d. Le maximum d'activité est généralement observé pour les cations présentant 3, 6 et 8 électrons d et le minimum d'activité pour les cations présentant 0, 5 et 10 électrons d [29].

Par ailleurs, dans la structure spinelle Co_3O_4 les ions Co^{3+} de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^6$ sont positionnés dans les sites octaédriques et sont supposés être les espèces les plus actives [116]. La position octaédrique est le site de symétrie avec le plus d'interaction avec son environnement. Il en va de même pour le composé Mn_3O_4 où les ions Mn^{3+} de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^4$ sont positionnés dans les sites octa. Ainsi une stratégie d'amélioration des performances consisterait à moduler les espèces Co^{3+} et Mn^{3+} dans les sites B par l'insertion d'hétéroatomes tel que le fer.

Les principales limitations dans l'utilisation de Co_3O_4 et Mn_3O_4 comme catalyseurs sont leur faible stabilité thermique comparée à d'autres catalyseurs comme les pérovskites. De plus, ils présentent des valeurs de conversion intéressantes qu'à haute température [98]. Par conséquent, l'intégration d'autres éléments tels que le fer, évoqué

précédemment, dans leur structure pourrait être une solution à ces limitations [13], [117].

Cependant la réaction d'oxydation du méthane sur les ferrites à base de cobalt et de manganèse n'a été que très peu étudiée jusqu'à maintenant [118], [119], [120]. En effet, les catalyseurs à base de cobalt et de manganèse ferrite sont généralement étudiés en raison de leurs propriétés magnétiques [121], [122].

L'intégration de palladium à faible teneur massique à la surface ou au sein de la structure spinelle semble aussi être axe de recherche prometteur [123], [124]. En effet, suivant la disposition du palladium par rapport au support spinelle plusieurs effets sont attendus. Dans le cas du composé Pd/Co₃O₄, avec du palladium en surface, le support permettrait de limiter la formation d'hydroxydes à la surface de PdO et ainsi d'améliorer la conversion. Enfin dans le cas d'une intégration de Pd dans la structure spinelle l'ajout de ce dernier permettrait d'accélérer les processus d'échange électronique et de faciliter la migration des espèces oxygène de réseau utilisées dans la réaction d'oxydation du méthane [113].

Le Tableau 6 présente les performances obtenues pour des supports à base de métaux de transition dopés en palladium. Leurs activités sont comparés à celles des catalyseurs habituellement utilisés dans la réaction de combustion du méthane [110], [113], [124], [125], [126], [127].

Tableau 6 : Etude paramétrique des performances de catalyseurs pour la réaction d'oxydation du méthane.

Catalyseurs	GHSV (mL.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Composition du mélange réactionnel	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	Références
Pd/ZrO ₂	150000	2000 ppm CH ₄ 4% O ₂ , avec N ₂	225	-	[113]
Pd/Al ₂ O ₃	180000	2000 ppm CH ₄ , 4% O ₂ , avec N ₂	380	456	[113]
Pd/H-ZSM-5	30000	10000 ppm CH ₄ , air	-	379	[125]
Pd(0.95wt%)/CeO ₂ -ZrO ₂	600000	10000 ppm CH ₄ , 20% O ₂ , avec N ₂	-	345	[125]
Pd(1.0wt%)/Co ₃ O ₄	600000	10000 ppm CH ₄ , excès d'oxygène : λ=8	420	525	[123]
Pd(1.4wt%)/MnO ₂	180000	1000 ppm CH ₄ , 10% O ₂ , avec He	-	310	[127]
Pd(1.0wt%)/Co ₃ O ₄	30000	1000 ppm CH ₄ , 20% O ₂ , avec N ₂	315	337	[124]
Pd(1.0wt%)-Co ₃ O ₄	30000	1000 ppm CH ₄ , 20% O ₂ , avec N ₂	291	361	[124]
Co ₃ O ₄ -NW	30000	10000 ppm CH ₄ 20% O ₂ , avec N ₂	308	366	[113]
CoFe ₂ O ₄	14000	4000 ppm CH ₄ , 8% mol O ₂	-	520	[125]
Mn ₃ O ₄	72000	1000 ppm CH ₄ , 20% O ₂ , avec Ar	377	398	[110]
α-Fe ₂ O ₃	10000	5000 ppm CH ₄ , 20% O ₂ , avec Ar	394	-	[110]
α-MnO ₂	90000	1000 ppm CH ₄ , air	356	463	[110]

Nous pouvons voir que les catalyseurs à base de métaux de transition dopés en palladium tels que Pd(1.0wt%)/ Co₃O₄ et Pd(1.4wt%)/ MnO₂ présentent des performances intéressantes par rapport aux catalyseurs de référence Pd/ZrO₂ ou Pd/Al₂O₃ mais restent néanmoins moins actifs que ces derniers. De plus, l'intégration du palladium au sein de la structure spinelle semble un point important dans l'amélioration des performances. Pd(1.0wt%)-Co₃O₄ intégrant Pd dans sa structure voit sa température de demi-conversion inférieure à son homologue imprégné démontrant une meilleure activité à faible température.

Par conséquent, la combinaison de l'intégration de palladium à faible teneur massique à la surface ou au sein de la structure spinelle en plus de l'intégration d'hétéroatomes tel que le fer permettrait d'améliorer possiblement les performances de conversion du méthane sur les composés Co₃O₄ et Mn₃O₄.

Références

- [1] « Alternative fuels | European Alternative Fuels Observatory ». Consulté le: 1 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://alternative-fuels-observatory.ec.europa.eu/general-information/alternative-fuels>
- [2] « Minerals and the energy transition », Statista. Consulté le: 28 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.statista.com/study/102836/minerals-and-the-energy-transition/>
- [3] M. I. Khan, T. Yasmin, et A. Shakoor, « Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, p. 785-797, nov. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.06.053.
- [4] M. Podstawka, « Crise du carburant et ventes de voitures électriques | Knauf », Knauf Industries Automotive. Consulté le: 1 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://knaufautomotive.com/fr/crise-du-carburant-et-ventes-de-voitures-electriques/>
- [5] « Crise Énergétique Mondiale – Topics », IEA. Consulté le: 1 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iea.org/topics/global-energy-crisis>
- [6] C. Bae et J. Kim, « Alternative fuels for internal combustion engines », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, n° 3, p. 3389-3413, janv. 2017, doi: 10.1016/j.proci.2016.09.009.
- [7] H. A. Alrazen et K. A. Ahmad, « HCNG fueled spark-ignition (SI) engine with its effects on performance and emissions », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, p. 324-342, févr. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.035.
- [8] S. Kumar *et al.*, « LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development », *Appl. Energy*, vol. 88, n° 12, p. 4264-4273, déc. 2011, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.06.035.
- [9] Ultimamedia, « Automotive Powertrain forecast 2020 - 2030 ». 2019.
- [10] « New energy commercial vehicles in Europe », Statista. Consulté le: 28 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.statista.com/study/89318/zero-emission-commercial-vehicles-in-europe/>
- [11] A.-H. Kakaee, A. Paykani, et M. Ghajar, « The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, p. 64-78, oct. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.05.080.
- [12] P. Lott, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, et O. Deutschmann, « A review on exhaust gas after-treatment of lean-burn natural gas engines – From fundamentals to application », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 340, p. 123241, janv. 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123241.

- [13] S. Trivedi, R. Prasad, A. Mishra, A. Kalam, et P. Yadav, « Current scenario of CNG vehicular pollution and their possible abatement technologies: an overview », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, n° 32, p. 39977-40000, nov. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-10361-7.
- [14] H. Chen, J. He, et X. Zhong, « Engine combustion and emission fuelled with natural gas: A review », *J. Energy Inst.*, vol. 92, n° 4, p. 1123-1136, août 2019, doi: 10.1016/j.joei.2018.06.005.
- [15] R. and M. Ltd, « Global Automotive Natural Gas Vehicle Market Size, Share & Industry Trends Analysis Report by Vehicle Type (Passenger Vehicles, Light-duty & Heavy-duty Buses & Trucks and Three-wheelers), Fuel Type, Regional Outlook and Forecast, 2022-2028 ». Consulté le: 26 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5694784/global-automotive-natural-gas-vehicle-market>
- [16] A. Huonder et D. Olsen, « Methane Emission Reduction Technologies for Natural Gas Engines: A Review », *Energies*, vol. 16, n° 20, Art. n° 20, janv. 2023, doi: 10.3390/en16207054.
- [17] X. Chai, D. J. Tonjes, et D. Mahajan, « Methane emissions as energy reservoir: Context, scope, causes and mitigation strategies », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 56, p. 33-70, sept. 2016, doi: 10.1016/j.pecs.2016.05.001.
- [18] Statista, « Methane emissions worldwide ». Statista, 2023.
- [19] E. Universalis, « POT CATALYTIQUE OBLIGATOIRE EN EUROPE », Encyclopædia Universalis. Consulté le: 29 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.universalis.fr/encyclopedie/pot-catalytique-obligatoire-en-europe/>
- [20] Y. Zheng, A. Decoster, V. Parvulescu, et P. Granger, « What about the development of catalytic after-treatment processes as part of the transition from vehicles powered by liquid fuels to gaseous fuels ».
- [21] T. Feng, Y. Sun, Y. Shi, J. Ma, C. Feng, et Z. Chen, « Air pollution control policies and impacts: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 191, p. 114071, mars 2024, doi: 10.1016/j.rser.2023.114071.
- [22] J. Matthey, « PGM Market Report May 2023 », 2023.
- [23] S. Rood, S. Eslava, A. Manigrasso, et C. Bannister, « Recent advances in gasoline three-way catalyst formulation: A review », *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Automob. Eng.*, vol. 234, n° 4, p. 936-949, mars 2020, doi: 10.1177/0954407019859822.
- [24] M. V. Twigg, « Catalytic control of emissions from cars », *Catal. Today*, vol. 163, n° 1, p. 33-41, avr. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.12.044.

- [25] M. Shelef et R. W. McCabe, « Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? », *Catal. Today*, vol. 62, n° 1, p. 35-50, sept. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00407-7.
- [26] Y. Cao, R. Ran, X. Wu, Z. Si, F. Kang, et D. Weng, « Progress on metal-support interactions in Pd-based catalysts for automobile emission control », *J. Environ. Sci.*, vol. 125, p. 401-426, mars 2023, doi: 10.1016/j.jes.2022.01.011.
- [27] J. Xia et A. Ghahreman, « Platinum group metals recycling from spent automotive catalysts: metallurgical extraction and recovery technologies », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 311, p. 123357, avr. 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123357.
- [28] « PGM prices and trading », matthey.com. Consulté le: 30 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management>
- [29] A. Kalantar Neyestanaki, « Catalysts for complete oxidation of gaseous fuels », 1995.
- [30] « Palladium », matthey.com. Consulté le: 30 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-markets/palladium>
- [31] « Platinum », matthey.com. Consulté le: 30 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-markets/pgm-platinum>
- [32] « Rhodium », matthey.com. Consulté le: 30 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-markets/rhodium>
- [33] T. L. Vaughn, B. Luck, L. Williams, A. J. Marchese, et D. Zimmerle, « Methane Exhaust Measurements at Gathering Compressor Stations in the United States », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, n° 2, p. 1190-1196, janv. 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c05492.
- [34] J. H. Lee et D. L. Trimm, « Catalytic combustion of methane », *Fuel Process. Technol.*, vol. 42, n° 2, p. 339-359, avr. 1995, doi: 10.1016/0378-3820(94)00091-7.
- [35] A. I. M. Rabee, C. B. A. Gaid, G. A. H. Mekhemer, et M. I. Zaki, « Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co₃O₄ », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 289, n° June, p. 126367, 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126367.
- [36] V. Gavrilov-isaac et V. G. Synthèse, « Synthèse de nanoparticules magnétiques à énergie d'anisotropie modulable », 2016.

- [37] Gary J. Long and Fernande Grandjean, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science Volume 2*, vol. 2. 1996.
- [38] Gary J. Long and Fernande Grandjean, *Mössbauer spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry Volume 3*, vol. 3. 1984.
- [39] H. Qin, Y. Yang, W. Shi, et Y. She, « Heterogeneous Fenton degradation of ofloxacin catalyzed by magnetic nanostructured MnFe₂O₄ with different morphologies », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, n° 21, Art. n° 21, juin 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12548-y.
- [40] K. R. Sanchez-lievanos, J. L. Stair, et K. E. Knowles, « Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control », 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00040.
- [41] S. J. Salih et W. M. Mahmood, « Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application », *Heliyon*, vol. 9, n° 6, p. e16601, juin 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e16601.
- [42] J.-L. Cao *et al.*, « CTAB-assisted synthesis of mesoporous CoFe₂O₄ with high carbon monoxide oxidation activity », *Mater. Lett.*, vol. 106, p. 322-325, sept. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.05.054.
- [43] M. Vadivel, R. R. Babu, K. Ramamurthi, et M. Arivanandhan, « CTAB cationic surfactant assisted synthesis of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 16, Art. n° 16, déc. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.101.
- [44] P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, et A. Thakur, « A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 10, Part B, p. 15740-15763, juill. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.287.
- [45] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, et F. M. Costa, « Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a coprecipitation method », *Solid State Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 383-392, févr. 2003, doi: 10.1016/S1293-2558(03)00011-6.
- [46] F. Giovannelli, C. Autret-Lambert, C. Mathieu, T. Chartier, F. Delorme, et A. Seron, « Synthesis of manganese spinel nanoparticles at room temperature by coprecipitation », *J. Solid State Chem.*, vol. 192, p. 109-112, août 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2012.04.006.
- [47] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, et H. Cong, « Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, p. 102165, juill. 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102165.

- [48] M. R. Z. Kouhpanji et B. J. H. Stadler, « A Guideline for Effectively Synthesizing and Characterizing Magnetic Nanoparticles for Advancing Nanobiotechnology: A Review », *Sensors*, vol. 20, n° 9, p. 2554, avr. 2020, doi: 10.3390/s20092554.
- [49] M. Sanna Angotzi, V. Mameli, D. Zákutná, N. Rusta, et C. Cannas, « On the thermal and hydrothermal stability of spinel iron oxide nanoparticles as single and core-shell hard-soft phases », *J. Alloys Compd.*, vol. 940, p. 168909, avr. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.168909.
- [50] M. Saha, S. Mukherjee, P. Bera, Md. M. Seikh, et A. Gayen, « Structural, optical, dielectric, and magnetic properties of spinel MFe_2O_4 (M = Co and Zn) nanoparticles synthesized by CTAB-assisted hydrothermal method », *Ceram. Int.*, vol. 48, n° 23, Art. n° 23, déc. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.058.
- [51] Y. Su, H. Liu, C. Li, J. Liu, Y. Song, et F. Wang, « Hydrothermal-assisted defect engineering in spinel Co_3O_4 nanostructures as bifunctional catalysts for oxygen electrode », *J. Alloys Compd.*, vol. 799, p. 160-168, août 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.331.
- [52] A. A. Rodríguez-Rodríguez *et al.*, « Spinel-type ferrite nanoparticles: Synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n° 24, p. 12421-12429, mai 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.183.
- [53] D. S. Mathew et R.-S. Juang, « An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions », *Chem. Eng. J.*, vol. 129, n° 1, p. 51-65, mai 2007, doi: 10.1016/j.cej.2006.11.001.
- [54] F. Meyer *et al.*, « Size-controlled synthesis of nanoscaled aluminium spinels using heterobimetallic alkoxide precursors via water/oil microemulsions », *Nanostructured Mater.*, vol. 12, n° 1, p. 71-74, janv. 1999, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00068-9.
- [55] L. S. Ferreira *et al.*, « Spinel ferrite MFe_2O_4 (M = Ni, Co, or Cu) nanoparticles prepared by a proteic sol-gel route for oxygen evolution reaction », *Adv. Powder Technol.*, vol. 33, n° 1, p. 103391, janv. 2022, doi: 10.1016/j.appt.2021.12.010.
- [56] J. Venturini, R. Y. S. Zampiva, S. Arcaro, et C. P. Bergmann, « Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe_2O_4) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 11, p. 12381-12388, août 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.026.
- [57] L. E. Caldeira, W. C. Guaglianoni, J. Venturini, S. Arcaro, C. P. Bergmann, et S. R. Bragança, « Sintering-dependent mechanical and magnetic properties of spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) ceramics prepared via sol-gel synthesis », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 2, p. 2465-2472, févr. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.240.

- [58] N. Sanpo, J. Tharajak, Y. Li, C. C. Berndt, C. Wen, et J. Wang, « Biocompatibility of transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, n° 7, p. 2510, juin 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2510-3.
- [59] S. B. Somvanshi, M. V. Khedkar, P. B. Kharat, et K. M. Jadhav, « Influential diamagnetic magnesium (Mg^{2+}) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$): Thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 7, p. 8640-8650, mai 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.12.097.
- [60] R. S. Yadav *et al.*, « Sonochemical synthesis of Gd^{3+} doped $CoFe_2O_4$ spinel ferrite nanoparticles and its physical properties », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, p. 773-783, janv. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.08.024.
- [61] K. Patil, S. Kadam, P. Lokhande, S. Balgude, et P. More, « The effects of cobalt and magnesium co-doping on the structural and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ synthesized using a sonochemical process », *Solid State Commun.*, vol. 337, p. 114435, oct. 2021, doi: 10.1016/j.ssc.2021.114435.
- [62] M. A. Almessiere *et al.*, « Structural, optical and magnetic properties of Tm^{3+} substituted cobalt spinel ferrites synthesized via sonochemical approach », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 54, p. 1-10, juin 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.02.022.
- [63] G. Liu, B. Dai, Y. Ren, et W. Zhang, « Rapid synthesis and characterization of spinel manganese ferrite nanopowder by microwave-assisted hydrothermal method », *Results Phys.*, vol. 26, p. 104441, juill. 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.104441.
- [64] M. M. Naik, H. J. Yashwanth, M. Vinuth, G. Nagaraju, K. Hareesh, et H. S. B. Naik, « Microwave radiation assisted synthesis of $NiFe_2O_4$ - $CoFe_2O_4$ nanocomposites for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting applications », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 160, p. 111898, févr. 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111898.
- [65] S. Kalia, A. Kumar, N. Munjal, et N. Prasad, « Synthesis of ferrites using various parts of plants: a mini review », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1964, n° 3, p. 032003, juill. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1964/3/032003.
- [66] Y. P. Yew *et al.*, « Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe_3O_4 nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review », *Arab. J. Chem.*, vol. 13, n° 1, p. 2287-2308, janv. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.04.013.
- [67] T. A. Wani et G. Suresh, « Plant-Mediated Green Synthesis of Magnetic Spinel Ferrite Nanoparticles: A Sustainable Trend in Nanotechnology », *Adv. Sustain. Syst.*, vol. 6, n° 6, p. 2200035, 2022, doi: 10.1002/adsu.202200035.

- [68] S. Pawłowska *et al.*, « Tailoring a low-energy ball milled MnCo₂O₄ spinel catalyst to boost oxygen evolution reaction performance », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 619, p. 156720, mai 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.156720.
- [69] O. Lapshin, A. Nevmyvaka, V. Itin, et O. Ivanova, « Mechanochemical synthesis of spinel cobalt ferrite nanopowders: Mathematical modeling and experiment », *Ceram. Int.*, vol. 49, n° 18, p. 29838-29848, sept. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.06.241.
- [70] A. N. Fomenko, A. M. Kondranova, S. O. Kazantsev, A. S. Lozkomoev, et A. V. Pervikov, « Antimicrobial activity of CuFe₂O₄ nanoparticles obtained by electric explosion of Fe and Cu wires », *AIP Conf. Proc.*, vol. 2167, n° 1, p. 020106, nov. 2019, doi: 10.1063/1.5131973.
- [71] E. A. Glazkova *et al.*, « Copper ferrite/copper oxides (I, II) nanoparticles synthesized by electric explosion of wires for high performance photocatalytic and antibacterial applications », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 283, p. 115845, sept. 2022, doi: 10.1016/j.mseb.2022.115845.
- [72] A. P. Safronov *et al.*, « Spherical magnetic nanoparticles fabricated by laser target evaporation », *AIP Adv.*, vol. 3, n° 5, p. 052135, mai 2013, doi: 10.1063/1.4808368.
- [73] « Laser Synthesis of Magnetic Nanoparticles in Liquids and Application in the Fabrication of Polymer–Nanoparticle Composites | ACS Applied Nano Materials ». Consulté le: 18 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs-acrs-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/doi/10.1021/acsanm.1c00715>
- [74] D. T. M. CAM, « Influence des conditions d'élaboration sur les transformations de phases dans les couches minces de cobaltites de fer à structure spinelle », 2021.
- [75] M. Saidani, W. Belkacem, et N. Mliki, « Chemical charge neutrality coupled to low temperature magnetic measurements method to estimate the cationic distribution for spinel ferrites », *J. Alloys Compd.*, vol. 729, p. 1177-1182, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.235.
- [76] I. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, H. Kim, et Y. Kang, « Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe – Co – O system », vol. 52, p. 507-519, 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2003.09.034.
- [77] M. Takahashi, J. R. C. Guimaraes, et M. E. Fine, « Spinodal Decomposition in the System CoFe₂O₄-Co₃O₄ », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, n° 6, Art. n° 6, juin 1971, doi: 10.1111/j.1151-2916.1971.tb12293.x.
- [78] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, E. Asai, K. Sugiyama, et H. Yamamoto, « Preparation and Phase Separation Behavior of (Co,Fe)₃O₄ Films », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, n° 7, Art. n° 7, juill. 1993, doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb06648.x.

- [79] « Cobalt and cobalt-iron spinel oxides as bulk and silica supported catalysts in the ethanol combustion reaction », *J. Appl. Phys.*, vol. 130, n° 21, Art. n° 21, déc. 2021, doi: 10.1063/5.0059311.
- [80] M. P.J et L. J.W, « Mössbauer studies in the spinel system $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ », vol. 37, p. 619-624, 1975.
- [81] N. Debnath *et al.*, « As-grown enhancement of spinodal decomposition in spinel cobalt ferrite thin films by Dynamic Aurora pulsed laser deposition », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 432, p. 391-395, juin 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.02.023.
- [82] H. Le Trong, L. Presmanes, E. De Grave, A. Barnabé, C. Bonningue, et P. Tailhades, « Mössbauer characterisations and magnetic properties of iron cobaltites $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($1 \leq x \leq 2.46$) before and after spinodal decomposition », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 334, p. 66-73, 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.01.007.
- [83] B. Gillot, « Reactivity towards oxygen and cation distribution of manganese iron spinel $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) fine powders studied by thermogravimetry and IR spectroscopy ».
- [84] A. D. Pelton, H. Schmalzried, et J. Sticher, « Thermodynamics of Mn_3O_4 — Co_3O_4 , Fe_3O_4 — Mn_3O_4 , and Fe_3O_4 — Co_3O_4 Spinel by Phase Diagram Analysis », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 83, n° 3, p. 241-252, 1979, doi: 10.1002/bbpc.19790830311.
- [85] D. G. Wickham, « The chemical composition of spinels in the system Fe_3O_4 - Mn_3O_4 », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 31, n° 2, p. 313-320, févr. 1969, doi: 10.1016/0022-1902(69)80474-4.
- [86] H. Weiming, « An assessment of the Fe-Mn system ». Royal Institute of Technology, 1989.
- [87] A. Muan et S. Somiya, « The system iron oxide-manganese oxide in air », *Am. J. Sci.*, vol. 260, n° 3, p. 230-240, mars 1962, doi: 10.2475/ajs.260.3.230.
- [88] Y.-B. Kang et I.-H. Jung, « Thermodynamic modeling of oxide phases in the Fe-Mn-O system », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 98, p. 237-246, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jpcs.2016.07.017.
- [89] B. Mason, « Mineralogical aspects of the system FeO — Fe_2O_3 — MnO — Mn_2O_3 », *Geol. Fören. Stockh. Förh.*, vol. 65, n° 2, p. 97-180, janv. 1943, doi: 10.1080/11035894309447142.
- [90] P. Holba, M. A. Killa, et S. Krupička, « On the miscibility gap of spinels $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, n° 3, p. 387-395, janv. 1973, doi: 10.1016/0022-3697(73)90030-9.

- [91] V. A. M. Brabers, « Cation migration, cation valencies and the cubic-tetragonal transition in $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, n° 9, p. 2181-2191, janv. 1971, doi: 10.1016/S0022-3697(71)80396-7.
- [92] « Effet Jahn-Teller », *Wikipédia*. 18 juillet 2022. Consulté le: 25 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Effet_Jahn-Teller&oldid=195409320
- [93] « Draw figure to show the splitting of d orbitals in an octahedral crystal field. » Consulté le: 25 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://byjus.com/question-answer/draw-figure-to-show-the-splitting-of-d-orbitals-in-an-octahedral-crystal-field/>
- [94] V. Markovich, A. Wisniewski, et H. Szymczak, « Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications », in *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 22, 2014, p. 1-20. doi: 10.1016/B978-0-444-63291-3.00001-5.
- [95] G. Ceder, A. Ven, C. Marianetti, et D. Morgan, « First-principles alloy theory in oxides », *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 8, p. 311, mai 2000, doi: 10.1088/0965-0393/8/3/311.
- [96] L. He, Y. Fan, J. Bellettre, J. Yue, et L. Luo, « A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 119, p. 109589, mars 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109589.
- [97] L. F. Liotta, H. Wu, G. Pantaleo, et A. M. Venezia, « Co_3O_4 nanocrystals and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MO}_x$ binary oxides for CO, CH_4 and VOC oxidation at low temperatures: a review », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, n° 12, p. 3085-3102, nov. 2013, doi: 10.1039/C3CY00193H.
- [98] X. Feng *et al.*, « Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane », *J. Energy Chem.*, vol. 75, p. 173-215, déc. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.08.001.
- [99] J. Li, X. Liang, S. Xu, et J. Hao, « Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 90, n° 1-2, p. 307-312, juill. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.03.027.
- [100] L. Hu, Q. Peng, et Y. Li, « Selective Synthesis of Co_3O_4 Nanocrystal with Different Shape and Crystal Plane Effect on Catalytic Property for Methane Combustion », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 48, p. 16136-16137, déc. 2008, doi: 10.1021/ja806400e.
- [101] J. R. Paredes, E. Díaz, F. V. Díez, et S. Ordóñez, « Combustion of Methane in Lean Mixtures over Bulk Transition-Metal Oxides: Evaluation of the Activity and Self-Deactivation », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 1, p. 86-93, janv. 2009, doi: 10.1021/ef800704e.

- [102] Neha, R. Prasad, et S. Vir Singh, « Catalytic abatement of CO, HCs and soot emissions over spinel-based catalysts from diesel engines: An overview », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 2, p. 103627, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103627.
- [103] G. Ercolino, S. Karimi, P. Stelmachowski, et S. Specchia, « Catalytic combustion of residual methane on alumina monoliths and open cell foams coated with Pd/Co₃O₄ », *Chem. Eng. J.*, vol. 326, p. 339-349, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.149.
- [104] N. Bahlawane, « Kinetics of methane combustion over CVD-made cobalt oxide catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, n° 3, p. 168-176, oct. 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.03.024.
- [105] N. Bahlawane, E. Fischer Rivera, K. Kohse-Höinghaus, A. Brechling, et U. Kleineberg, « Characterization and tests of planar Co₃O₄ model catalysts prepared by chemical vapor deposition », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 53, n° 4, p. 245-255, nov. 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.06.001.
- [106] X. Zhang *et al.*, « Progress and challenges of spinel materials for catalytic combustion of methane », *Fuel*, vol. 379, p. 133090, janv. 2025, doi: 10.1016/j.fuel.2024.133090.
- [107] E. R. Stobbe, B. A. de Boer, et J. W. Geus, « The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides », *Catal. Today*, vol. 47, n° 1, p. 161-167, janv. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00296-X.
- [108] G. Laugel, J. Arichi, M. Molière, A. Kiennemann, F. Garin, et B. Louis, « Metal oxides nanoparticles on SBA-15: Efficient catalyst for methane combustion », *Catal. Today*, vol. 138, n° 1, p. 38-42, oct. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2008.04.027.
- [109] S. Arnone, G. Busca, L. Lisi, F. Milella, G. Russo, et M. Turco, « Catalytic combustion of methane over LaMnO₃ perovskite supported on La₂O₃ stabilized alumina. A comparative study with Mn₃O₄, Mn₃O₄-Al₂O₃ spinel oxides », *Symp. Int. Combust.*, vol. 27, n° 2, p. 2293-2299, janv. 1998, doi: 10.1016/S0082-0784(98)80079-9.
- [110] P. N. Ndouka *et al.*, « Low-temperature catalytic methane deep oxidation over sol-gel derived mesoporous hausmannite (Mn₃O₄) spherical particles », *ChemPhysMater*, vol. 3, n° 3, p. 329-340, juill. 2024, doi: 10.1016/j.chphma.2024.06.003.
- [111] Y. Chang et J. G. McCarty, « Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles », *Catal. Today*, vol. 30, n° 1, p. 163-170, juin 1996, doi: 10.1016/0920-5861(95)00007-0.

- [112] Y. Gao, M. Jiang, L. Yang, Z. Li, F.-X. Tian, et Y. He, « Recent progress of catalytic methane combustion over transition metal oxide catalysts », *Front. Chem.*, vol. 10, août 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.959422.
- [113] X. Zhang *et al.*, « Progress and challenges of spinel materials for catalytic combustion of methane », *Fuel*, vol. 379, p. 133090, janv. 2025, doi: 10.1016/j.fuel.2024.133090.
- [114] J. Xiong *et al.*, « Applied Catalysis B : Environmental Pd-Promoted Co₂NiO₄ with lattice Co – O – Ni and interfacial Pd – O activation for highly efficient methane oxidation », vol. 292, n° March, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120201.
- [115] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, et R. J. Willey, « The Activation of Hydrocarbon CH Bonds over Transition Metal Oxide Catalysts: A FTIR Study of Hydrocarbon Catalytic Combustion over MgCr₂O₄ », *J. Catal.*, vol. 151, n° 1, p. 204-215, janv. 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1022.
- [116] W. Meng *et al.*, « Engineering defective Co₃O₄ containing both metal doping and vacancy in octahedral cobalt site as high performance catalyst for methane oxidation », *Mol. Catal.*, vol. 553, p. 113768, janv. 2024, doi: 10.1016/j.mcat.2023.113768.
- [117] R. Qiu, W. Wang, Z. Wang, et H. Wang, « Advancement of modification engineering in lean methane combustion catalysts based on defect chemistry », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 13, n° 8, p. 2566-2584, avr. 2023, doi: 10.1039/D3CY00087G.
- [118] R. Dumitru *et al.*, « Mesoporous cobalt ferrite : A rival of platinum catalyst in methane combustion reaction », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 467, n° x, p. 178-186, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.07.013.
- [119] L. Ajroudi, S. Villain, V. Madigou, N. Mliki, et C. H. Leroux, « Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 16-17, p. 2465-2471, 2010, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.05.024.
- [120] M. D. Farahani, M. Wolf, T. P.O. Mkhwanazi, M. Claeys, et H. B. Friedrich, « Operando experimental evidence on the central role of oxygen vacancies during methane combustion », *J. Catal.*, vol. 390, p. 184-195, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.07.024.
- [121] O. Dehghani Dastjerdi, H. Shokrollahi, et S. Mirshekari, « A review of synthesis, characterization, and magnetic properties of soft spinel ferrites », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 153, p. 110797, juill. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110797.
- [122] S. Amiri et H. Shokrollahi, « The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, n° 1, Art. n° 1, janv. 2013, doi: 10.1016/j.msec.2012.09.003.

- [123] Z. Li et G. B. Hoflund, « Catalytic oxidation of methane over Pd/Co₃O₄ », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 66, n° 2, p. 367-374, mars 1999, doi: 10.1007/BF02475814.
- [124] J. Xiong *et al.*, « The effect of existence states of PdOx supported by Co₃O₄ nanoplatelets on catalytic oxidation of methane », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 539, p. 148211, févr. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148211.
- [125] Y. Zheng, A. Decoster, V. Parvulescu, et P. Granger, « What about the development of catalytic after-treatment processes as part of the transition from vehicles powered by liquid fuels to gaseous fuels », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 14, n° 15, p. 4106-4126, juill. 2024, doi: 10.1039/D4CY00151F.
- [126] G. Ercolino, G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Specchia, A. Kotarba, et V. Specchia, « Pd/Co₃O₄-based catalysts prepared by solution combustion synthesis for residual methane oxidation in lean conditions », *Catal. Today*, vol. 257, p. 66-71, nov. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.006.
- [127] X. Wang, Y. Liu, W. Ge, Y. Xu, H. Jia, et Q. Li, « Complete oxidation of lean methane over metal oxide supported Pd catalysts: Current advancement and future perspectives », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, n° 5, p. 110712, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.110712.

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

Ce chapitre se décompose en trois parties. La première partie décrit les méthodes de préparation des catalyseurs mises en œuvre. Dans la seconde partie, les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées seront décrites incluant les principes et les modes d'application. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux mesures d'activité catalytique et à l'étude cinétique. Le dispositif expérimental sera décrit ainsi que les conditions opératoires et de pré-traitement du catalyseurs avant réaction.

1. Méthodes de synthèse

Pour la préparation des catalyseurs de structure type spinelle de composition $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, la méthode de synthèse par précipitation a été privilégiée par sa mise en œuvre plus simple, une contrôlabilité de la stœchiométrie et de la morphologie tout en conservant des conditions douces de synthèse comparée à d'autres méthodes [1], [2], [3].

1.1. Introduction - Coprécipitation

La méthode de synthèse par précipitation consiste à précipiter complètement des sels précurseurs grâce à l'ajout d'une solution basique. Le précipité sous forme oxyhydroxyde hydraté est ensuite séché en conditions statiques à l'étuve puis décomposé au cours d'une calcination sous air à une température permettant l'obtention de la structure. Cette méthode simple dans sa mise en œuvre présente quelques inconvénients associés à la ségrégation possible d'impuretés, si la température de calcination n'est pas bien optimisée, et au mauvais contrôle de la taille cristallites. Toutefois, le recours à un surfactant, tel que le CTAB ou Bromure de cétyltriméthylammonium [4] permet de s'affranchir de ces inconvénients.

1.2. Coprécipitation avec surfactant

Le CTAB [4] joue un rôle clé dans les étapes de nucléation et de croissance des particules. En effet, son utilisation entraîne une diminution de la tension superficielle de la solution facilitant la création d'une nouvelle phase. Le surfactant CTAB est un composé ionique qui s'ionise complètement dans l'eau sous la forme cationique CTA^+

avec une longue chaîne hydrophobe. Ce dernier réagit, par exemple, avec l'unité de croissance Co-Fe-OH^- dans le cas du système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, formant un assemblage complexe. Le surfactant agit ici comme un contrôleur de croissance des particules; mais aussi comme un inhibiteur de l'agglomération. Cependant les mécanismes associés ne sont pas bien décrits dans la littérature scientifique. La méthode de préparation des catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ a été inspiré du protocole décrit dans l'article [4].

1.3. Préparation des spinelles

Pour la synthèse des phases de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (Figure 31), les précurseurs suivants ont été utilisés : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, 98%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, 98%) et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, 98%) provenant du fournisseur Sigma-Aldrich. La synthèse se décompose en plusieurs parties : (i) préparation des solutions de précurseurs, de CTAB et de NaOH, (ii) synthèse dans un montage à reflux, (iii) filtration, (iv) séchage et (v) calcination.

- (i) Pour la préparation de la solution de précurseur ces derniers ont été dissous dans de l'eau distillé dans les proportions choisies avec $x = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5$. De l'acide nitrique HNO_3 concentré à 68% est ajouté pour solubiliser complètement les précurseurs. La solution est ensuite chauffée à reflux à 80°C pendant 1h. Cela est suivi de la préparation de la solution de CTAB, où est dissous la quantité requise de CTAB dans de l'eau distillée et mis à chauffer à 80°C pendant 1h. La couleur de la solution passant de blanche à transparente au cours du chauffage. Enfin, la préparation de la solution de soude ou NaOH est réalisée par ajout de quantité nécessaire de pastille de soude dans de l'eau distillée. On chauffera cette solution elle aussi à 80°C pendant 1h.
- (ii) A la suite de la préparation des différentes solutions, la synthèse s'effectuera dans un montage à reflux, où sera mis en premier la solution de précurseurs aqueuse dans le ballon, suivi de la solution de CTAB afin de bien homogénéiser le mélange. Ce mélange sera mis sous agitation à la vitesse de 500 rpm et à une température de 80°C constante. Une fois la température stabilisée, la solution de soude (préalablement stabilisé à 80°C aussi) est ajoutée directement dans le ballon. La réaction est laissée pendant 2h. A la fin de la réaction, une mesure du pH est effectuée (pH attendu environ 12).

- (iii) Une étape de filtration est ensuite réalisée dans un montage sous vide et plusieurs étapes de lavage sont réalisées à l'éthanol puis à l'eau distillée. L'utilisation de l'éthanol en premier permet d'éviter la formation de mousse dans le montage de filtration sur Büchner et ainsi éviter l'endommagement de l'appareil de mise sous vide.
- (iv) Le composé obtenu sur le papier filtre est mis ensuite à sécher dans une étuve à pression atmosphérique à une température de 80°C pendant 8h minimum.
- (v) Une analyse ATG-DSC sur le précurseur séché permet de visualiser les étapes de décomposition du précurseur et donc de sélectionner une température de calcination. Les thermogrammes reportés sur les Figures 54 à 58 du chapitre 4 ne montrent plus de perte de masse au-delà de 600°C. Nous avons donc sélectionné cette température pour l'étape de calcination. Le précurseur est calciné sous air en conditions statique dans un four à moufle à pression atmosphérique. La montée en température est réglée avec une vitesse de chauffe de 2°C/min puis stabilisée à 600°C pendant 8h (Cf. Figure 32).

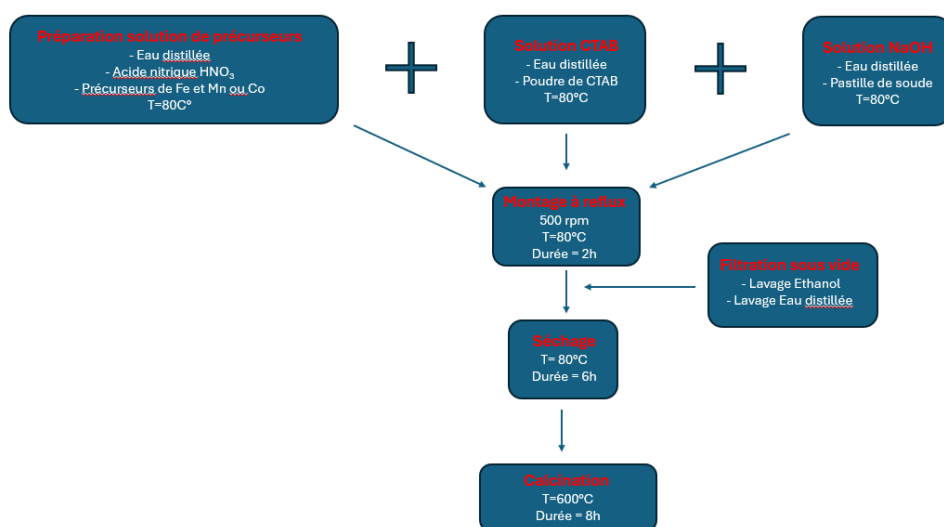


Figure 31 : Représentation schématique du protocole de préparation des catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

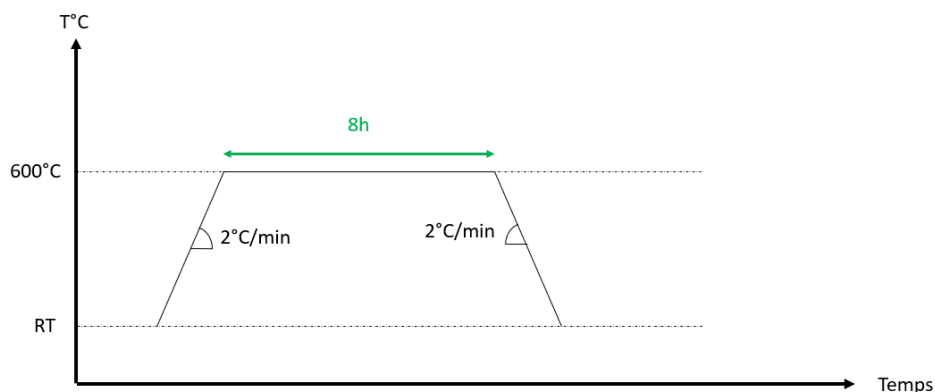


Figure 32: Protocole de calcination des catalyseurs sous air et dans un four à moufle.

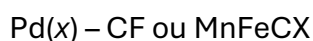
1.4. Imprégnation du palladium

Deux méthodes d'ajout du palladium ont été expérimentées :

- De façon séquentielle par imprégnation en présence d'excès de solvant noté « **Imprégnation** ». Avec la nomenclature suivante pour nommer les catalyseurs imprégnés :



- Au cours d'une seule étape notée « **One-pot** » avec la nomenclature suivante :



où x correspond au pourcentage massique en palladium dans le catalyseur (exemple 1.0 signifie 1% massique de palladium) et CX désigne la température de calcination (exemple C600 pour calcination à 600°C).

Le précurseur de palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (commercialisé par Sigma-Aldrich degré de pureté égale à 40%) est dissout dans l'eau distillée puis homogénéiser sous agitation.

Pour la fabrication d'un catalyseur par la méthode « **Imprégnation** » (Figure 33) avec un pourcentage massique de palladium défini, une masse X g d'un support préalablement réalisé avec le protocole d'avant est nécessaire. L'imprégnation du support est réalisée par l'ajout d'un volume V de concentration C de la solution de Pd pour une masse m de support et pour un pourcentage x massique de Pd. Ce mélange est mis sous agitation pendant 1h puis sous ultrasons pendant 1h. Une évaporation par évaporateur rotatif est réalisée à une pression de 100 mBar et à une température de 60°C pendant environ 6h.

Ensuite une étape de séchage à l'étuve est réalisée à 80°C pendant 8h et une calcination (CY) à 400°C (C400) pendant 6h dans un four à moufle.

Pour la méthode « **One-pot** » (Cf. Figure 34), il suffit d'ajouter un volume précis de solution contenant le palladium au mélange de précurseur. La poursuite du protocole de synthèse restant inchangé par rapport à celle du support.

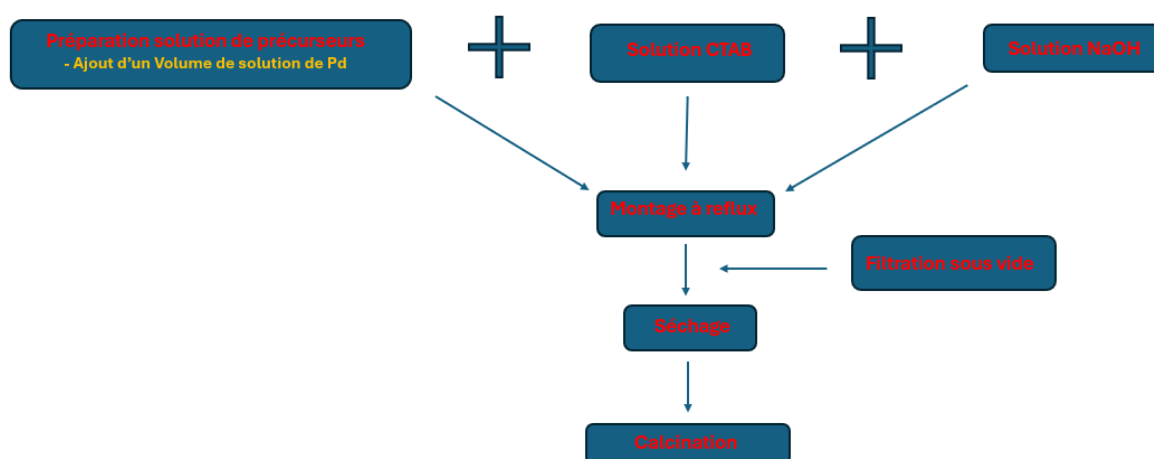


Figure 33 : Représentation du protocole de préparation des catalyseurs fait par la méthode d'ajout « **Impregnation** ».

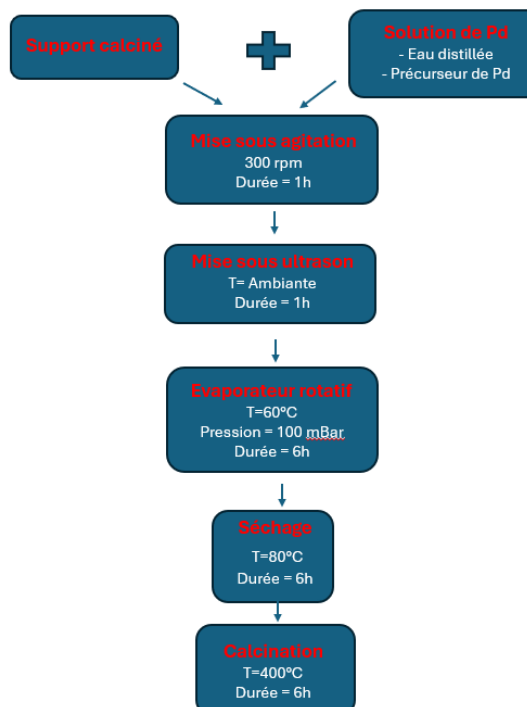


Figure 34 : Représentation du protocole de préparation des catalyseurs fait par la méthode d'ajout « **One-pot** ».

2. Caractérisation physico-chimique

2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste mesurer la variation de masse d'un échantillon au cours d'une élévation contrôlée de la température. L'analyse ATG sera dans notre cas couplée à une analyse DSC qui permet de déterminer le flux de chaleur associé aux transformations physicochimiques qui opèrent au cours du chauffage. Cette information permet notamment de visualiser les changements d'état qui ne s'accompagne pas de variation de masse.

Un premier aperçu (Cf. Figures 54 à 58 chap 4) a permis de voir l'utilité de cette technique, par exemple pour déterminer la température de calcination. Plus précisément, ces analyses permettront de visualiser la décomposition des nitrates issues des précurseurs des matériaux de synthèse des spinelles et du CTAB et de valider selon le métal de transition la température de calcination adéquate. Les analyses ATG-DSC ont été effectuées sur un appareil TA Instrument DSC-TGA SDT 2960 thermal analyser et cela dans une gamme de température comprise entre la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une élévation de température de 10°C/min dans l'air et à une pression de 1 atm avec une valeur de débit de 100 mL/min.

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale de la matière ordonnée ou cristalline. Le principe de l'analyse repose sur la diffusion élastique de rayons X à la surface d'un matériau dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde λ des rayons X, les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. La mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés permet d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille.[5]

Ainsi le principe de la DRX est décrit suivant l'équation de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

où d est la distance inter-réticulaire ; θ est l'angle incident de l'onde ; λ est la longueur d'onde et n est un nombre entier.

Les analyses de diffraction de rayon X ont été réalisées à température ambiante en utilisant un appareil diffractomètre Bruker AXS D8 (Source Cu K α , $\lambda=0,154$ nm) avec les paramètres suivant d'analyse : gamme d'analyse en 2θ de 10-100 degré ; un pas de 0,02 degré tous les 0,5 seconde.

2.3. Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur la détection des photons diffusés par effet Raman, à la suite de l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de nombre d'onde entre un photon excitateur et un photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Cette technique présente comme avantage premier l'utilisation de l'échantillon sans préparation particulière et permet de caractériser les phases amorphes non détectées en DRX en plus des phases cristallines. Cette technique est donc complémentaire à l'analyse DRX limitée à la caractérisation de phases bien cristallisées. En revanche, elle a l'inconvénient de ne pas être immédiatement quantitative.

Des analyses Raman *ex situ* ont été réalisées sur l'appareil spectromètre Raman Renishaw 2000 Laser. Les spectres Raman ont été collectés en utilisant un laser ion Ar⁺ en mode confocal (onde excitatrice de 532 nm) combiné avec détecteur CCD refroidi. Les paramètres d'acquisition sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7: Paramètres d'acquisition des spectres Raman.

Paramètres d'acquisition			
Objectif	x100_vis	Spectro	
Réseau	1800 (450-850nm)	Gamme	100-1000
Filtre	1%	Niveau AE	5000
Laser	532 nm_edge	Temps d'acq (s)	60
Fente	100 microm	Accumulation	1
Trou	500 microm	Temps RTD (s)	1
Fibre	Off	Autofocus	Off

Des analyses Raman *in situ* sous hydrogène à différentes températures ont été réalisées selon les protocoles illustrés dans les Figures 35 et 36. Ces analyses ont été réalisées sur le même appareil décrit auparavant avec l'ajout ici d'une cellule Harrick environnementale permettant d'effectuer l'expériences sous atmosphère contrôlée jusqu'à 900°C. Cette cellule présente comme avantage d'être compatible avec tout type de gaz mais nécessite l'emploi d'une lentille de distance focale plus importante. Cette distance focale plus grande induit une analyse multi grains.

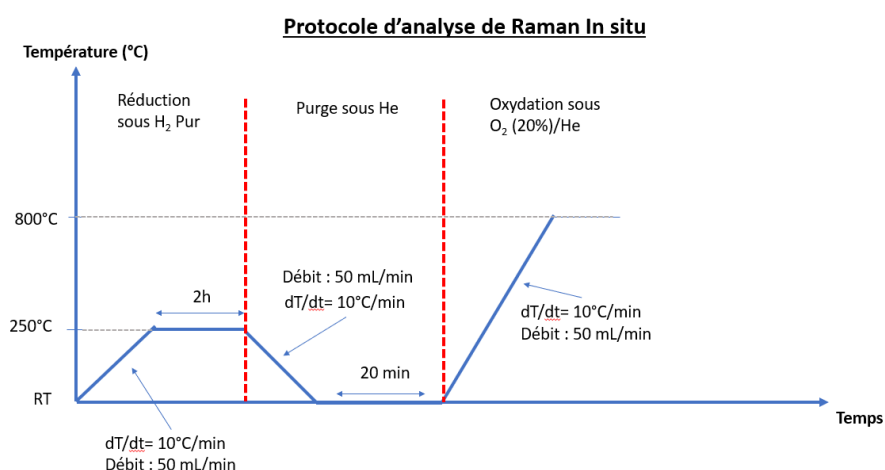


Figure 35 : Illustration du protocole employé lors des analyses Raman In situ Partie 1.

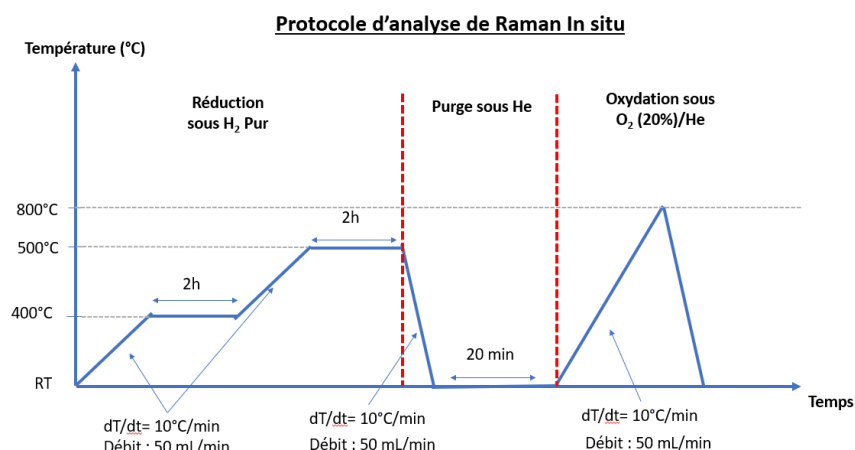


Figure 36 : Illustration du protocole employé lors des analyses Raman In situ Partie 2.

2.4. Spectrométrie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'analyse basée sur l'absorption de rayons gamma par les noyaux atomiques dans un solide. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation du fer, sa configuration électronique, sa

symétrie dans le réseau cristallin, la présence ou l'absence d'ordre magnétique et l'environnement local des atomes.[6]

Lors de l'émission d'un photon gamma par un noyau, un recul de ce dernier est observé. Par le principe de la conservation de la quantité de mouvement, cela implique que l'énergie du photon émis est légèrement inférieure à l'énergie de transition. Par conséquent, dans le cas de l'absorption d'un photon par un noyau identique, il faut que l'énergie du photon soit légèrement supérieure à l'énergie de transition à cause de l'effet de recul observé lors de l'absorption du photon par le noyau. Dans l'exemple de noyaux libres dans l'espace, le phénomène de résonance nucléaire (émission et absorption d'un même photon par des noyaux identiques) n'est pas observable car la perte d'énergie est trop importante par rapport à la largeur spectrale et ainsi les spectres d'absorption et d'émission ne se recouvrent pas. [7], [8], [9], [10]

En revanche, dans le cas de solides, les noyaux étant immobiles dans le réseau cristallin, l'énergie de recul lors de l'émission ou l'absorption ne peut prendre que certaines valeurs précises, étant des multiples de l'énergie de vibration du réseau cristallin appelé aussi phonon. Ainsi, un phonon ne peut prendre que des valeurs entières et dans le cas où celle-ci est nulle cela signifie qu'il n'y a pas de *recul*, ce qu'on quantifie par le facteur de Lamb-Mössbauer. Par conséquent un photon gamma émis par un noyau ne peut être absorbé de façon résonante que par un échantillon contenant le même isotope.[7], [8], [9], [11]

Dans la situation où les noyaux émetteur et absorbeur ont des environnements chimiques similaires, leurs énergies de transitions sont égales. En revanche, si les environnements chimiques sont différents, de léger changement d'énergies de transitions sont observables et entraînent des variations d'absorbance. Ces variations d'énergies sont repérées par des pics d'absorbance et caractérisent l'environnement chimique de l'atome.

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électrique et magnétique créés par son environnement, qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Ces perturbations, appelées interactions hyperfines, sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV.[12]

Il existe trois types d'interactions nucléaires ou interactions hyperfines visibles en spectroscopie Mössbauer qui sont représentées dans la Figure 37: (a) le déplacement

isomérique ou chimique (δ), (b) le couplage quadrupolaire (ΔE_Q) et (c) la structure hyperfine ou effet Zeeman (ΔE_M).

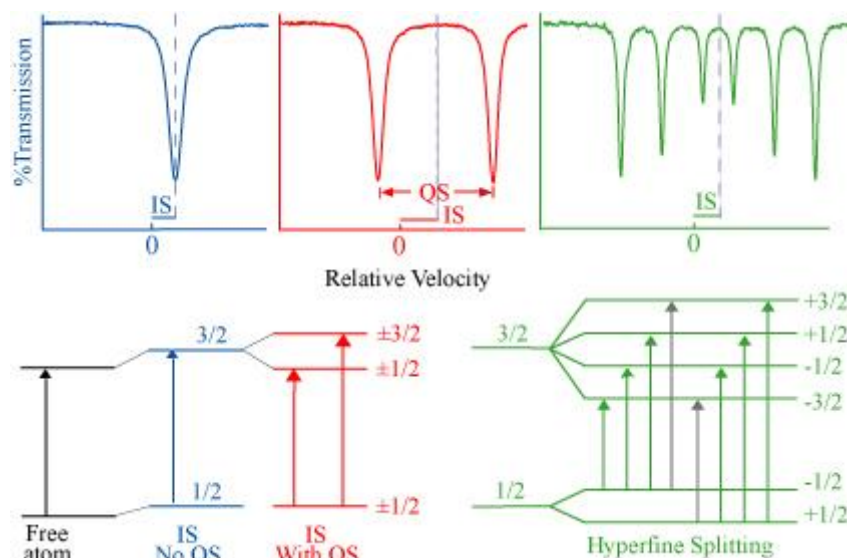


Figure 37 : Illustration des différentes interactions hyperfines dans une analyse Mössbauer. [13]

Le premier, le déplacement isomérique (Figure 38) nommé aussi déplacement chimique ou interaction monopolaire électrique noté δ décrit le décalage d'énergie de résonance due à l'interaction électrostatique entre le noyau et la densité électronique à l'emplacement du noyau. L'interaction électrique monopolaire δ est une interaction coulombienne entre les protons du noyau et les électrons (principalement les électrons s) pénétrant le champ nucléaire. Le déplacement chimique ou isomérique dépend directement de la densité des électrons s (de la somme de la contribution provenant de tous les électrons s des sous-couches), mais peut être influencé indirectement par l'effet d'écran des électrons p, d et f, lesquelles ne sont pas capable de pénétrer le champ nucléaire. [8], [9], [14]

Le déplacement isomérique se manifeste par un décalage de l'ensemble du spectre dans un sens ou dans l'autre. L'environnement chimique i.e. la coordinance et la covalence et l'état d'oxydation affecte δ . Le déplacement chimique peut être exprimé de la manière suivante :

$$\delta = K(R_e^2 - R_g^2)(\rho_{source} - \rho_{echantillon})$$

Où K est une constante pour un noyau donné, la première parenthèse représente la différence effective de rayon nucléaire entre l'état excité et l'état fondamental, la

deuxième parenthèse illustre quant à elle la différence de densité électronique à l'emplacement du noyau entre la source et l'échantillon.

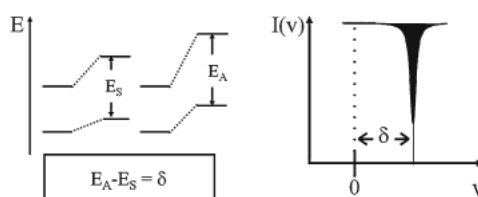


Figure 38 : Interaction électrique monopolaire entre les électrons et les protons perturbant les niveaux d'énergies nucléaires fondamentales et excitée (avec différent rayon). La différence d'énergie est différente entre la source S et l'absorbant A, ce qui résulte d'une différence de densité d'électrons et le résultat se manifeste par un déplacement isomérique.[8]

En second nous avons le couplage quadrupolaire ou interaction quadrupolaire électrique noté QS qui décrit quant à lui l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et un gradient de champ électrique (Figure 39). Cette interaction est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entoure le noyau Mössbauer. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. [8], [10], [14]

Ce couplage provoque partiellement une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du noyau et dans le cas de ^{57}Fe , la levée partielle de dégénérescence conduit à 2 niveaux séparés visibles par la présence d'un doublet. Ce phénomène apparaît sur le spectre seulement si le noyau possède un moment quadrupolaire $I > 1/2$ donc une densité de charges non sphérique. Le couplage quadrupolaire est quantifié comme la séparation entre les pics. Le gradient de champ électrique provient de la densité de charge électronique au voisinage de l'atome, soit celle des électrons de valence de l'atome concerné, soit celle des électrons des atomes environnants. Ainsi ΔE_Q communique des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome, sur les populations des différentes orbitales, les phénomènes d'isomérisation, les structures des ligands, les intermédiaires de réaction à vie courte, les propriétés semiconductrices et les structures de défauts des solides. [9], [10], [14].

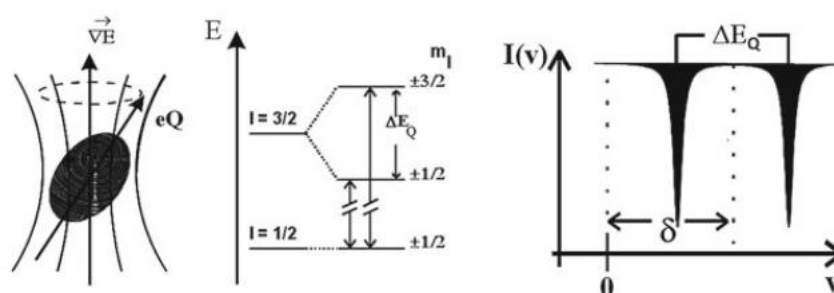


Figure 39 : Illustration du cas d'un gradient de champ électrique non nul (figure de gauche), l'interaction quadrupolaire électrique est représentée comme la précession du vecteur moment quadrupolaire sur l'axe du gradient de champ.[8]

Enfin en dernier nous avons l'effet Zeeman ou interaction dipolaire magnétique noté ΔE_M qui décrit l'interaction du noyau avec un champ magnétique provoquant une dégénérescence complète des niveaux d'énergies du noyau (Figure 40). Cette interaction est due à l'induction magnétique B créée au noyau par son environnement électronique [appelée induction magnétique hyperfine (Bhf)] à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique externe (B_{app}). Un noyau de spin I produira $2I+1$ sous-niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique. ΔE_M nous renseigne sur l'état de spin du fer et l'ordre magnétique dans l'échantillon. [9], [14], [15], [16]

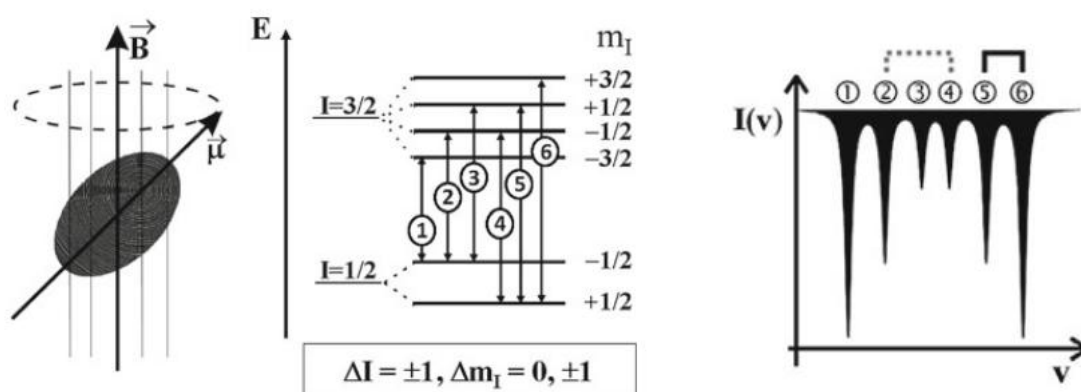


Figure 40 : Visualisation de l'interaction magnétique dipolaire illustré à gauche, de la levée de la dégénérescence totale au milieu et de la représentation de l'interaction sur le spectre Mössbauer. [8]

2.5. Analyse de réduction à température programmée (H_2 -TPR)

La réductibilité des catalyseurs a été étudiée par réduction à température programmée sous hydrogène en utilisant l'appareil Micromeritics Autochem 2920. Le

principe de l'analyse consiste à balayé par un flux d'hydrogène dilué sous hélium le catalyseur tout en effectuant une élévation de température à une température donnée. Un détecteur TCD est utilisé pour mesurer la concentration d'hydrogène consommée en fonction de la température. Cette consommation d'hydrogène est calculée à partir de la déviation d'intensité lorsqu'il n'y a plus équilibre des concentrations H_2 entre le circuit de référence et de mesure du détecteur consécutivement à une consommation. A partir d'une calibration, la mesure de l'aire du profil permet de déterminer la quantité d'hydrogène consommée. Un piège à froid (azote liquide) permet de piéger l'eau formée pour éviter tout interférence.

Le protocole appliqué lors des analyses est décrit dans la Figure 41.

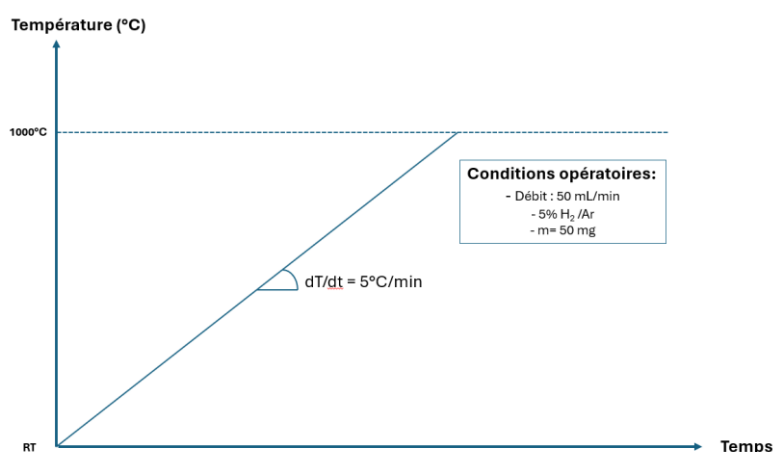


Figure 41 : Protocole opératoire des analyses H_2 -TPR

2.6. Analyse d'oxydation à température programmée (O_2 -TPO)

L'oxydabilité des catalyseurs a été étudiée par oxydation en température programmée sous oxygène dilué en utilisant l'appareil Micromeritics Autochem 2920. Le principe consiste ici dans une étape de prétraitement sous hydrogène à 250°C suivit d'une purge sous hélium. Enfin l'échantillon est balayé par un flux d'oxygène dilué et un détecteur TCD est utilisé pour contrôler l'évolution du signal associé à la consommation de O_2 .

Le protocole appliqué est décrit dans la Figure 42. L'échantillon est préalablement réduit sous H_2 pur à 250°C selon dans les mêmes conditions opératoires appliquées lors des tests catalytiques.

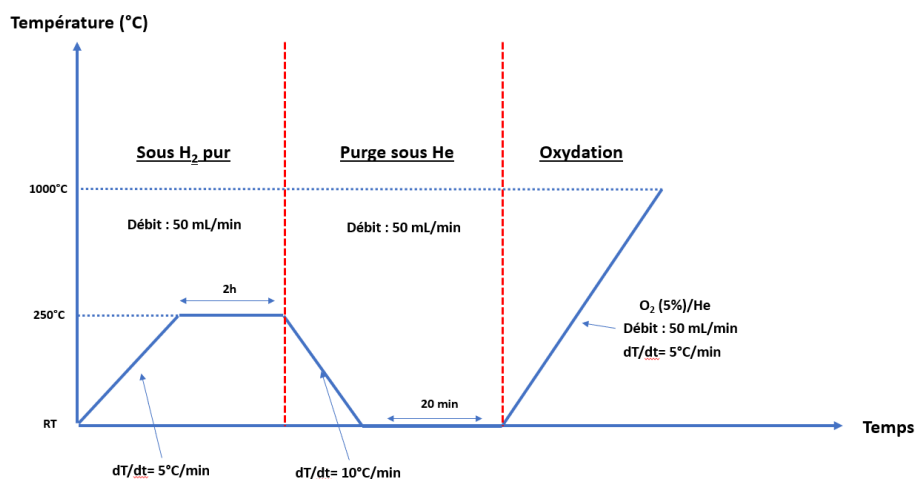


Figure 42: Protocole d'analyse O_2 -TPO.

2.7. Désorption d'oxygène sous température programmée (O_2 -TPD)

La désorption d'oxygène en température programmée permet d'étudier la mobilité des espèces oxygène massique et surfacique du catalyseur. Nous utilisons le même appareil que pour les analyses O_2 -TPO ou H_2 -TPR. Le protocole est illustré par la Figure 43. Pratiquement, 50 mg d'échantillon sont exposés sous un flux d'oxygène pure (5 mL/min) et chauffés jusqu'à 600°C avec une élévation en température de 10°C/min. Un palier est réalisé à cette dernière température pendant 1h. Après refroidissement l'échantillon est purgé sous un flux d'hélium pur pendant 30 minutes et soumis à une rampe de température ($dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 1000°C.

L'oxygène désorbé est mesuré par spectrométrie de masse en contrôlant l'évolution la masse relative $m/z = 32$. En effet, détecteur de conductivité thermique TCD, n'est pas suffisamment sélectif pour distinguer les traces d'autres gaz.

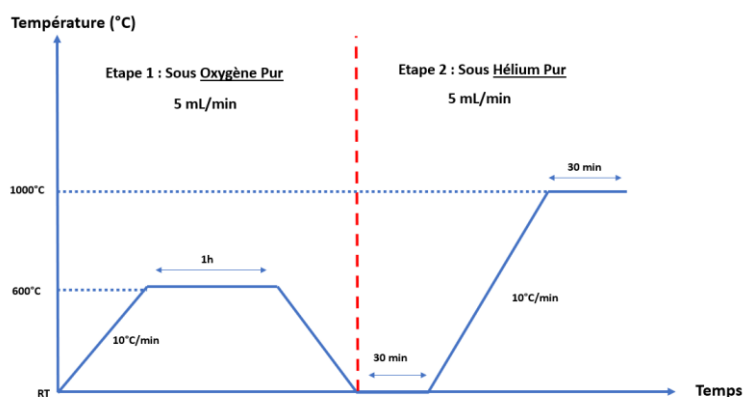


Figure 43 : Protocole d'analyse O_2 -TPD.

2.8. Physisorption-N₂ (BET)

Les propriétés texturales des catalyseurs ont été examinées par physisorption de diazote N₂ à -196°C en utilisant un analyseur micrométrique Tristar. Les mesures de surface spécifique ont été calculées d'après la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) et la distribution de taille de pore à partir de la théorie de Barret-Joyner-Halenda (BJH). Il est important de noter que la distribution de taille de pores, de volume de pores et de la taille de pores moyenne ont été déterminés à partir du processus de désorption. Par ailleurs, une étape de dégazage sous vide est réalisée pendant 4h à une température 120°C au préalable de toutes mesures BET dans le but d'optimiser les résultats et d'apprécier au maximum les valeurs réelles.

D'après la notation IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les matériaux poreux peuvent être classés selon trois catégories suivant la taille de pores (d) :

- Les matériaux microporeux ($d < 2\text{nm}$) ;
- Les matériaux mésoporeux ($2\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$) ;
- Les matériaux macroporeux ($d > 50\text{ nm}$).

La classification IUPAC [17] des isothermes de physisorption est présentée dans le Figure 44. L'axe des abscisses correspond à la pression relative et l'axe des ordonnées correspond à la capacité d'adsorption d'azote. L'axe des x peuvent être divisé en trois zones : la zone de faible pression (0,0-0,1), de pression moyenne (0,3-0,8) et de grande pression (0,9-1,0). La déviation sur l'axe des y sur la courbe d'adsorption à faible pression indique qu'il y a une forte interaction entre le matériaux et l'azote (type I, II, IV). L'isotherme de type I est représentatif d'un matériaux essentiellement microporeux présentant un fort potentiel d'adsorption. Les isothermes de types III et V présentent le même comportement aux faibles pressions traduisant une faible interaction entre le solide et l'adsorbat favorable à la formation de multicouches même à faible pression. Lorsque la pression tend vers la pression de vapeur saturante la condensation capillaire prévaut (remplissage des pores).

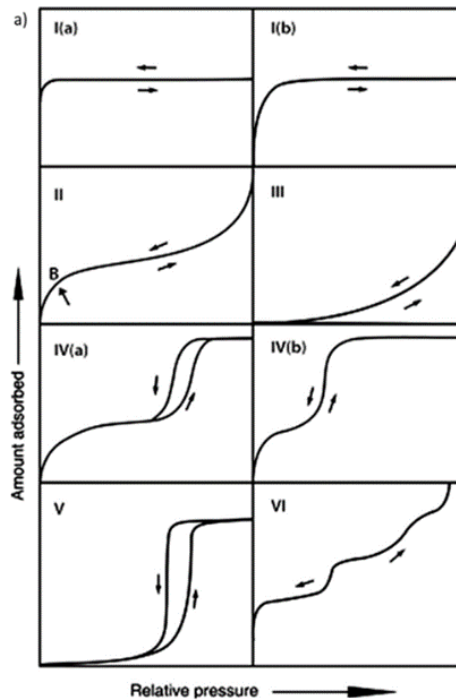


Figure 44: Classification IUPAC des isothermes de physisorption.[17]

On constate que le comportement à la désorption diffère avec l'apparition d'une d'hystérèse représentative de matériaux mésoporeux. La Figure 45 représente les 4 types de courbes d'hystérésis d'isotherme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption des boucles d'hystérésis H1 et H2 présentent des plateaux d'adsorption saturés, ce qui indique que la distribution de la taille des pores est relativement uniforme. H1 est un modèle de pore uniforme, tandis que H2 reflète une structure de pore complexe. Les isothermes des boucles d'hystérésis de type H3 et H4 ne présentent pas de plateaux d'adsorption à saturation évidents, ce qui indique que la structure des pores est très irrégulière.

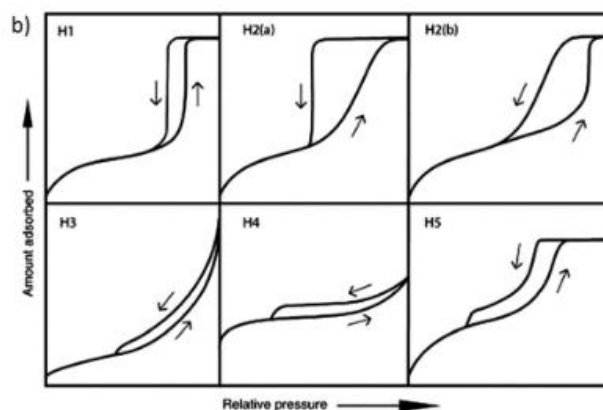


Figure 45 : Classification IUPAC des courbes d'hystérésis.[6]

2.9. Chimisorption d'hydrogène

L'analyse de chimisorption d'hydrogène a pour objectif de déterminer la dispersion en palladium à la surface du catalyseur. Le protocole d'analyse est le suivant : - (i) Chauffage de température ambiante jusqu'à 250°C sous un flux H₂ (5%)/ Ar avec une élévation de température de 10°C/min suivi d'un palier de 2h à 250°C - (ii) Purge sous argon à 300°C pendant 1h- (ii) Refroidissement et stabilisation de la température à 100°C sous un débit d'argon de 50 mL/min - (ii) chimisorption d'hydrogène en mode pulsé : 10 pulses avec un intervalle de 5 minutes. La quantité d'hydrogène adsorbée à saturation permet de calculer la dispersion en supposant un rapport H/Pd = 1. La taille de particule peut être déduite de cette mesure en admettant géométrie sphérique pour les particules de palladium.

2.10. Microscopie électronique en transmission et Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDX)

L'analyse de microscopie électronique en transmission notée aussi MET [18], [19] (transmission electron microscopy noté TEM en anglais) est une technique de microscopie permettant, via l'interaction d'un faisceau d'électron envoyé sur un échantillon, d'obtenir une image de ce dernier à l'échelle nanométrique avec une résolution de l'ordre 0,08 nm.

Le principe de la technique consiste dans l'envoi d'électrons générés par un filament de tungstène ou d'une cathode d'émission de champ sous l'effet de la chaleur ou d'un champ électrique, suivi d'une accélération de ces électrons par un canon d'électrons leur donnant suffisamment d'énergie pour traverser l'échantillon et qui seront ensuite focalisés par des lentilles magnétiques ou électrostatiques avant d'atteindre l'échantillon. Une fois que le faisceau d'électrons à traverser l'échantillon celui-ci est détecté par un capteur CCD donnant naissance à une image contrastée.

Lors de ce type d'analyse différents modes peuvent être utilisés tel que le mode EDX [20] pour effectuer des analyses dispersives en énergie de rayons X afin de visualiser (cartographie chimique) et de déterminer la composition chimique locale de l'échantillon étudié. Le principe repose dans l'analyse des photons X caractéristiques des éléments

de l'échantillon issu de l'interaction du précédent faisceau d'électron avec le matériau étudié.

Enfin l'analyse par microscopie électronique en transmission peut être mise en mode balayage notée STEM [21] combinant les principes de l'analyse MET et de la microscopie à balayage MEB. Ce type d'analyse permet d'obtenir des images de meilleure résolution. Les analyses MET-EDX ou STEM ont été réalisées au cours de la thèse sur le microscope électronique en transmission FEI Tecnai 200 kV.

2.11. Spectrométrie photoélectronique X : XPS

L'analyse de spectrométrie de photoélectrons de rayons X (XPS) est une technique de détection qui permet d'obtenir des informations relatives aux états de valence des composés chimiques du matériau étudié. Le principe de l'XPS est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par effet photoélectrique d'un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$ illustré par la Figure 46 (a). [22]

Plus précisément, l'énergie cinétique E_c des électrons analysés est définie par la relation suivante :

$$E_c = h\nu - E_l - \varphi_s$$

Où h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence du photon X, E_l l'énergie de liaison et φ_s la fonction de travail du spectromètre.

Les sources de photons X les plus couramment utilisées sont issu des sources K α de Al ($h\nu = 1486,6$ eV), de Mg ($h\nu = 1253,6$ eV) et de L α de Ag ($h\nu = 2984,3$ eV). Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. [22] La profondeur des rayons X (1-3 keV) dans une analyse XPS est de l'ordre de 1 à 100 nm dépendant du matériau analysé, de l'énergie de la source de rayon X et de l'angle d'incidence d'analyse. Cependant, la sensibilité de surface de l'analyse XPS est de l'ordre de 10 nm à cause de la probabilité de d'émission des photoélectrons provoqué par leur libre parcours moyen (Figure 46 (b)). [22]

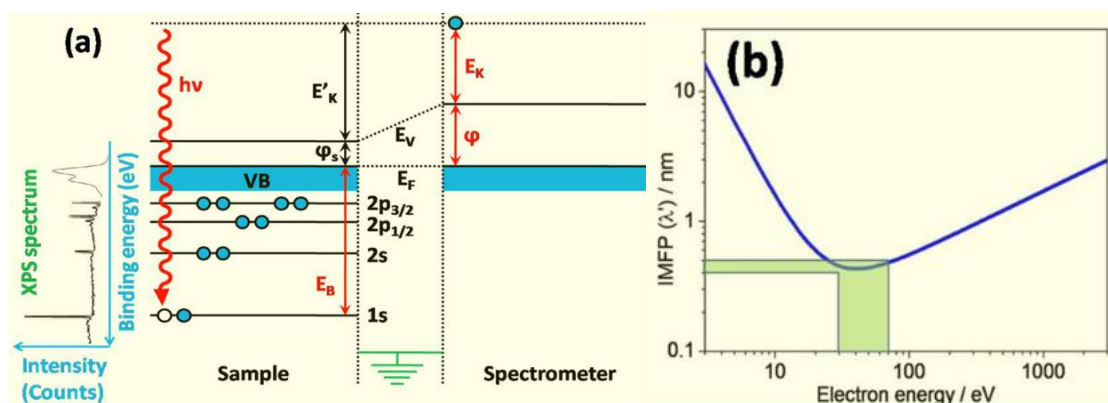


Figure 46 : (a) Illustration du principe XPS lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ et (b) Illustration du libre parcours moyen d'un électron en fonction de son énergie cinétique..[22]

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra hébergé par l'institut Chevreul et équipé d'une source monochromatique et d'un canon de compensation de charge. La fonction de travail de l'instrument est calibrée en utilisant l'orbitale de Au métallique 4f_{7/2}. Les deux sources monochromatiques émettrices de rayons X : K α de Al ($h\nu = 1486,6$ eV) et de Mg ($h\nu = 1253,6$ eV) ont été utilisées suivant le système étudié. En effet, dans le cas du système Co_xFe_{3-x}O₄ les orbitales Fe 2p et Co 2p sont affectées respectivement par les pics Auger du Co et de Fe, ce qui ne permet pas d'effectuer une étude quantitative des éléments mais seulement une étude qualitative du degré d'oxydation moyen des éléments. Pour résoudre ce problème un changement vers une source de Mg K α a été nécessaire, où la position des pics Auger est décalée dans une gamme d'énergie de liaison n'affectant pas l'analyse des éléments voulus. Ce problème n'a pas été rencontré dans le cas du système Mn_xFe_{3-x}O₄ d'où l'utilisation de la source Al K α pour ce système.

2.12. Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

L'analyse de spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif noté ICP-OES [23] est une technique permettant de quantifier de manière précise les éléments constitutif des catalyseurs. La technique s'applique aux poudres, solides, liquides et suspensions. Le principe repose dans le cas d'une poudre dans sa dissolution par un mélange d'acide, suivit de sa nébulisation du mélange obtenu au cœur d'un plasma d'argon à couplage inductif à très haute température. A ces températures, la solution est vaporisée provoquant l'atomisation et l'ionisation des espèces dans le plasma. Ces

dernières sont ensuite détectées et quantifiées au moyen d'un spectromètre d'émission optique (OES), qui mesure l'intensité du rayonnement émis à la longueur d'onde caractéristique spécifique à l'élément à partir de l'atome ou de l'ion. Les intensités obtenues sont converties en concentration élémentaire par comparaison à des étalons. Dans notre cas d'étude nos différents catalyseurs ont été dissous grâce à une solution d'eau régale, permettant de mesurer les concentrations relatives en cobalt, fer, manganèse et palladium.

3. Performance catalytique

Les performances sur la réaction d'oxydation du méthane par les structures $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ avec et sans ajout de palladium ont été étudiées dans le même montage expérimental décrit dans la section suivante.

3.1. Montage expérimentale

Les mesures catalytiques ont été réalisées dans un réacteur dynamique à lit fixe en quartz à pression atmosphérique. Le dispositif est illustré dans la Figure 47. 200 mg de catalyseurs sous forme de poudre, avec une granulométrie $< 100 \mu\text{m}$, dilués dans 0.2g d'alumine α afin de dissiper plus rapidement la chaleur produite par la réaction sont déposés sur le fritté du réacteur. La granulométrie supérieure de l'alumine α permet en fin de réaction de récupérer les catalyseurs par simple tamisage. Une mesure de température est faite grâce à un thermocouple localisé dans un puit thermométrique à proximité du lit catalytique. Un second thermocouple de commande accolé à la paroi du four est relié à un régulateur de température permettant soit de programmer une montée linéaire en température ou de travailler à température constante. De la laine de verre est utilisée pour isoler au maximum le réacteur et permettre une bonne régulation de la température. Avant chaque test catalytique, une étape de prétraitement *in situ* est généralement effectuée pour activer les catalyseurs soit sous hydrogène pour réduire ou sous air synthétique pour oxyder. Les débits des gaz sont régulés à l'aide de débitmètres massiques calibrés pour chaque composition gazeuse. Les différents gaz réactifs sont ensuite admis dans un mélangeur avant d'être envoyé dans le réacteur. De la vapeur d'eau peut être produite à l'aide d'un débitmètre massique, l'eau est ensuite évaporée et introduite dans le réacteur par un circuit distinct des gaz. En sortie de réacteur, la vapeur

d'eau est récupérée grâce à un condenseur à effet Peltier. Le mélange gazeux est ensuite analysé par μ GC « Agilent Technologies 490 Micro Gas Chromatography » pour la détection et la quantification des molécules de CH_4 , CO , H_2 et CO_2 .

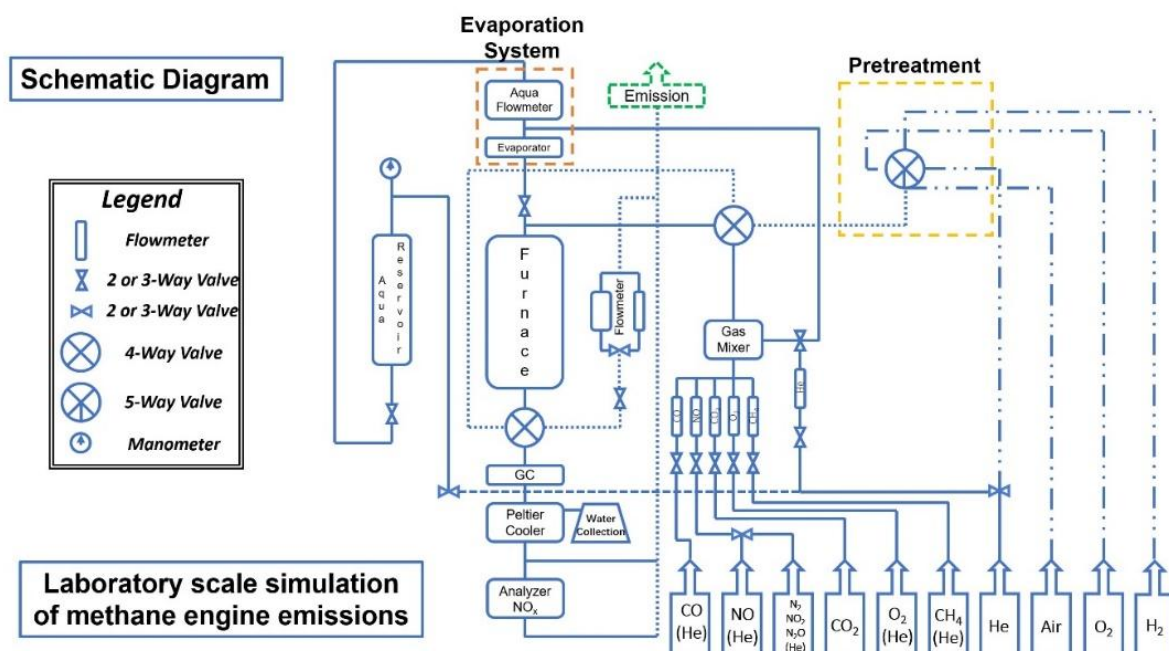
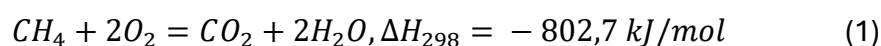


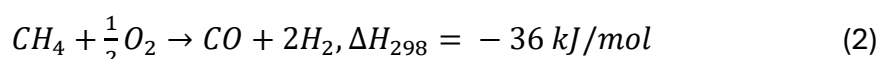
Figure 47: Schéma du bâti catalytique utilisé lors des tests catalytique et cinétique.

Selon la composition du mélange à l'entrée du réacteur plusieurs réactions parallèles et/ou successives peuvent intervenir. En conditions pauvre, en présence d'un large excès d'oxygène excès, l'oxydation totale du méthane selon la réaction (1) prédomine. En revanche, proche des conditions stœchiométriques ou en milieu appauvri en oxygène la formation de CO peut intervenir (réactions (2)-(4)). La vapeur d'eau peut avoir un effet bénéfique via la réaction de Water-Gas-Shift. L'utilisation de plusieurs réactifs en même rend l'investigation des performances catalytiques complexes. Il est donc nécessaire de définir auparavant les différentes réactions pouvant possiblement avoir lieu dans nos conditions opératoires.

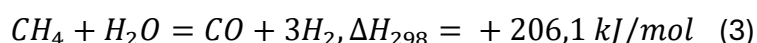
Réaction d'oxydation totale du méthane :



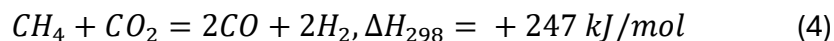
Réaction d'oxydation partielle du méthane :



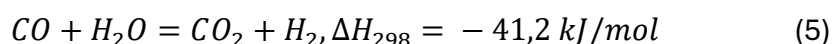
Réaction de Steam Reforming :



Réaction de Reformage à sec du méthane :



Réaction de Water Gas Shift :



La conversion du méthane en fonction du temps a été calculée à partir de l'Eq. (6) :

$$\tau_{CH_4}(s) = \frac{[CH_4]_0 - [CH_4]_s}{[CH_4]_0} \quad (6)$$

Avec $\tau_{CH_4}(s)$ la valeur de conversion du méthane en sortie de réacteur, $[CH_4]_0$ la valeur de concentration de CH_4 à l'entrée du réacteur et $[CH_4]_s$ la concentration de CH_4 mesurée en sortie de réacteur.

Les tests ont été menés à temps de contact constant (Gas Hourly Space Velocity) défini par l'Eq. (7):

$$GHSV = \frac{Q_0}{m_{catalyst}} (\text{L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}) \quad (7)$$

Q_0 est la valeur du débit total (L/h), $m_{catalyst}$ la masse de catalyseur (g) introduit dans le réacteur. Dans l'ensemble des tests catalytique la masse de catalyseur choisi était de 0,200 g avec un débit total de 13,3 L/h. Ce qui nous donne un temps de contact égale à 66,6 $\text{L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

3.2. Tests catalytiques

Les tests catalytiques ont pour objectif premier d'évaluer les performances catalytiques des différentes compositions des systèmes de spinelle et d'en déduire la composition présentant les meilleures performances. Mais aussi d'étudier l'impact du prétraitement sur les valeurs de conversion de méthane.

Lors des tests catalytiques plusieurs conditions (1 à 5) décrites dans le Tableau 8 ont été appliquées lors d'un même test catalytique. Le déroulé de l'étude est schématisé dans les Figures 48 et 49. Un vieillissement hydrothermal est réalisé entre l'étape 4 et 5 en présence de vapeur d'eau et en présence d'un excès d'oxygène à une température de 750°C pendant 1h.

Tableau 8 : Résumé des conditions opératoire lors des tests catalytiques. STO = Stœchiométrique, LEAN= excès d'oxygène et STEAM = vapeur d'eau.

Gaz de prétraitement	Température de Prétraitement (°C)	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
H ₂	250					
	500	STO	STO	LEAN	LEAN	STO
AIR	600	+ STEAM	+ NO STEAM	+ NO STEAM	+ STEAM	+ STEAM
	250					

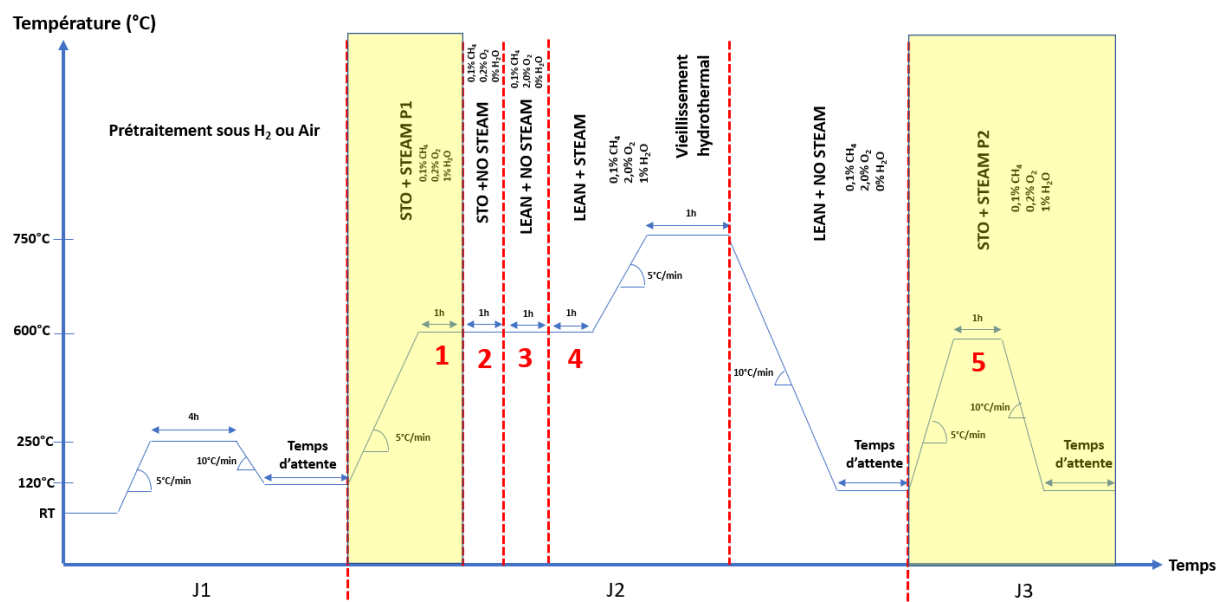


Figure 48: Programme des tests catalytique avec prétraitement à 600°C. STO = Stœchiométrique, LEAN= excès d'oxygène et STEAM = vapeur d'eau.

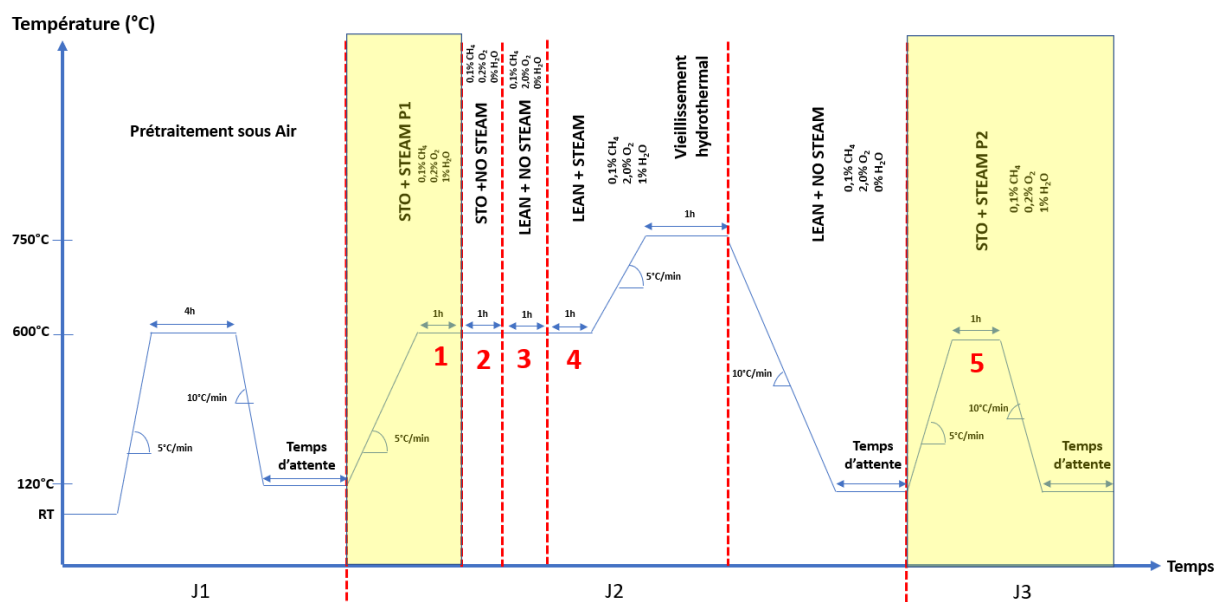


Figure 49: Programme des tests catalytiques avec prétraitement à 250°C sous H₂ ou AIR. STO = Stœchiométrique, LEAN= excès d'oxygène et STEAM = vapeur d'eau.

3.3. Etude cinétique

L'étude cinétique a pour objectif de déterminer l'énergie d'activation et les ordres partiels des réactifs, mais aussi de discuter ces paramètres cinétiques en les confrontant à différents mécanismes extraits de la littérature. Les tests cinétiques ont été réalisés pour des valeurs de conversion de méthane inférieure ou égale à 20%, pour minimiser les processus de diffusion. Ainsi deux types de test cinétique (Figure 50 et Tableau 9) ont été réalisés, un premier en condition stœchiométrique (STO) sans présence de vapeur d'eau et un second en condition pauvre (excès d'oxygène) et toujours sans la présence de vapeur d'eau.

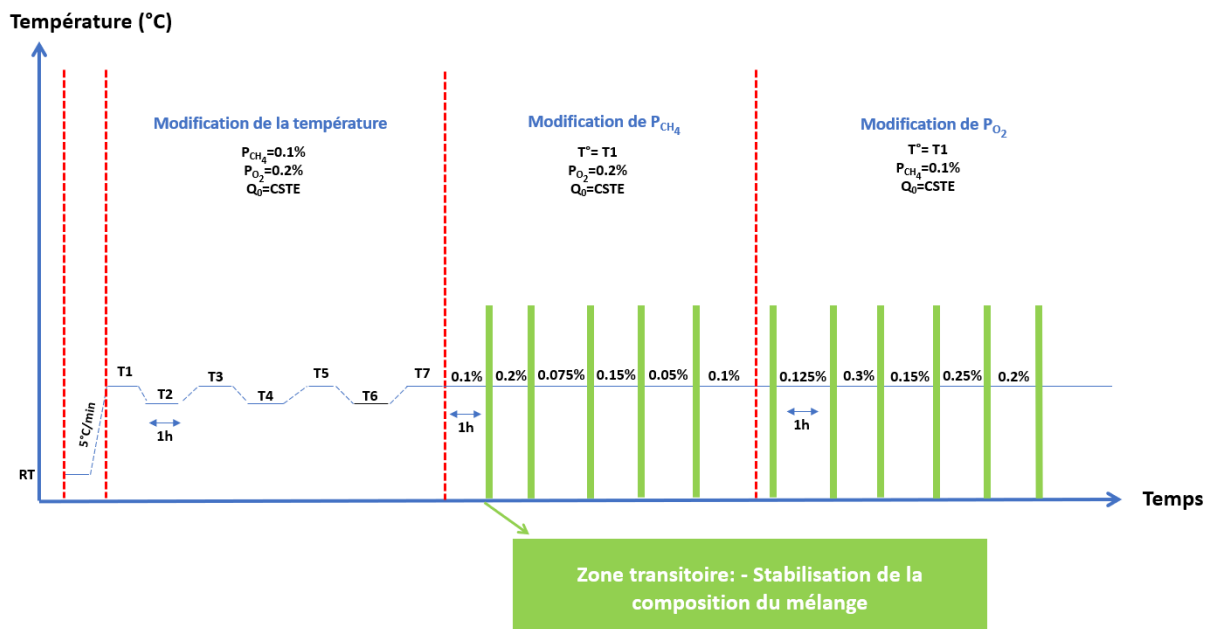


Figure 50 : Illustration de protocole d'un test cinétique en condition stœchiométrique ou LEAN.

Tableau 9 : Résumé des conditions opératoires des tests cinétiques en condition stœchiométrique et LEAN.

		Modification de la température							Modification de P_{CH_4}						Modification de P_{O_2}				
Condition Stoechiométrique	Etape	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
	P_{CH_4} (%)				0,1				0,1	0,2	0,075	0,15	0,05	0,1			0,1		
	P_{O_2} (%)				0,2						0,2				0,125	0,3	0,15	0,25	0,2
	Q_0 (L.h ⁻¹ .g ⁻¹)				65						65						65		
	Température (°C)	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T1						T1				
Condition LEAN	Etape	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
	P_{CH_4} (%)				0,1				0,1	0,2	0,075	0,15	0,05	0,1			0,1		
	P_{O_2} (%)				2,0						2,0				1	0,5	1,5	1,75	2,25
	Q_0 (L.h ⁻¹ .g ⁻¹)				65						65						65		
	Température (°C)	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T1						T1				

La vitesse de réaction d'oxydation du méthane r est calculée à une température définie. L'équation bilan de matière permettant d'établir l' Eq. (8) suppose un réacteur à

écoulement piston et une cinétique d'ordre 1 en accord avec la littérature [24]. On en déduit aisément l'expression de vitesse (Eq. (8)).

$$r = k[CH_4] \quad (8)$$

$$k = \frac{Q_0}{m} \ln \frac{1}{1-X_{CH_4}} \quad (9)$$

Avec k la constante de vitesse à une température donnée ($L.g^{-1}.s^{-1}$), Q_0 le débit volumique totale initial (L/h), m la masse de catalyseur (g) et X_{CH_4} la valeur de conversion du méthane à la température donnée (%).

La vitesse de réaction d'oxydation du méthane peut donc s'écrire :

$$r = k[CH_4]_0(1 - X_{CH_4}) = \frac{F_{CH_4,0}}{m} (1 - X_{CH_4}) \ln \frac{1}{1-X_{CH_4}} \quad (10)$$

Avec k la constante de vitesse à une température donnée ($L.g^{-1}.s^{-1}$), $[CH_4]_0$ la valeur de la concentration de méthane à l'entrée du réacteur, X_{CH_4} la valeur de conversion de méthane en sortie de réacteur, $F_{CH_4,0}$ le débit molaire de méthane à l'entrée ($mol.min^{-1}$) et m la masse de catalyseur (g).

L'énergie d'activation a été calculé d'après la loi d'Arrhénius (Eq. 11) :

$$k = A \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (11)$$

Avec k la constante de vitesse, A le facteur pré-exponentiel, E_{app} l'énergie d'activation apparente ($J.mol^{-1}$), R la constante universelle des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température en Kelvin. En linéarisant la formule précédente nous pouvons obtenir les valeurs d'énergies d'activation et de A (Eq. (12)).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{app}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

Références

- [1] A. SOUFI, H. HAJJAOU, R. ELMOUBARKI, M. ABDENNOURI, S. QOURZAL, et N. BARKA, « Spinel ferrites nanoparticles : Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants - A review », *Appl. Surface Sci. Adv.*, 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100145.
- [2] S. J. Salih et W. M. Mahmood, « Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application », *Heliyon*, vol. 9, n° 6, p. e16601, juin 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e16601.
- [3] G. Katoch *et al.*, « Crystal structure, synthesis, properties and potential applications of cobalt spinel ferrite: A brief review », *Mater. Today Proc.*, avr. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.03.585.
- [4] M. Haneef, I. H. Gul, M. Hussain, et I. Hassan, « Investigation of Magnetic and Dielectric Properties of Cobalt Cubic Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized by CTAB-Assisted Co-precipitation Method », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 34, n° 5, p. 1467-1476, mai 2021, doi: 10.1007/s10948-021-05869-z.
- [5] « Cristallographie aux rayons X », *Wikipédia*. 29 décembre 2023. Consulté le: 6 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Cristallographie_aux_rayons_X&oldid=210966401
- [6] K. R. Sanchez-lievanos, J. L. Stair, et K. E. Knowles, « Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control », 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00040.
- [7] I. Czako-Nagy et A. Vértes, « Mössbauer spectroscopy as an analytical tool », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 7, n° 8, p. 305-310, sept. 1988, doi: 10.1016/0165-9936(88)80011-6.
- [8] Y. Yoshida et G. Langouche, *Mössbauer Spectroscopy tutorial Book*. 2013. doi: 10.1007/978-3-642-32220-4.
- [9] N. N. Greenwood et T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1971. doi: 10.1007/978-94-009-5697-1.
- [10] T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. Boston, MA: Springer US, 1976. doi: 10.1007/978-1-4899-3023-1.
- [11] H.-D. Pfannes, J. Dias Filho, R. Paniago, J. López, et R. Paniago, « Mössbauer spectroscopy, superparamagnetism and ferrofluids », *Braz. J. Phys.*, vol. 31, p. 1, sept. 2001, doi: 10.1590/S0103-97332001000300011.
- [12] J. Eymery et J. Teillet, « Spectrométrie Mössbauer », vol. 33, n° 0, 2022.

- [13] « Mössbauer Spectroscopy », Techniques. Consulté le: 6 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/mossbauer.html
- [14] P. Gütlich, R. Link, et A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, vol. 3. in *Inorganic Chemistry Concepts*, vol. 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1978. doi: 10.1007/978-3-662-12545-8.
- [15] « Spectroscopie Mössbauer — Wikipédia ». Consulté le: 20 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_Mössbauer
- [16] Y. Yoshida et G. Langouche, Éd., *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-32220-4.
- [17] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, et M. Thommes, « Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n° 2, p. 389-414, 2017, doi: 10.1039/C6CS00391E.
- [18] « Microscopie électronique en transmission », *Wikipédia*. 22 novembre 2023. Consulté le: 15 octobre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscopie_%C3%A9lectronique_en_transmission&oldid=209882328
- [19] « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) », Techniques de l'Ingénieur. Consulté le: 15 octobre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/etude-des-metaux-par-microscopie-electronique-en-transmission-met-m4135/>
- [20] « Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie », *Wikipédia*. 12 avril 2023. Consulté le: 15 octobre 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Spectroscopie_de_rayons_X_%C3%A0_dispersion_d%27%C3%A9nergie&oldid=203241581
- [21] M. Serege, « Développement d'une nouvelle technique d'analyse pour les nanostructures gravées par plasmas : (S)TEM EDX quasi in-situ », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2017. Consulté le: 15 octobre 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01798252>
- [22] D. N. G. Krishna et J. Philip, « Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges », *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 12, p. 100332, déc. 2022, doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100332.

[23] « ICP-OES », Eurofins Scientific. Consulté le: 7 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.eurofins.fr/materials-and-engineering-sciences/nos-techniques/icp-oes/>

[24] M. V. den Bossche et H. Grönbeck, « Methane Oxidation over PdO(101) Revealed by First-Principles Kinetic Modeling », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 37, p. 12035-12044, sept. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b06069.

Partie A

Relation structure propriétés catalytiques de spinelles $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dopés au palladium

Chapitre 4 : Etude des propriétés physicochimiques et catalytiques de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

1. Introduction

L'intérêt de la structure spinelle de référence Co_3O_4 en oxydation totale du méthane par O_2 est lié au faible coût du matériau et à son activité catalytique significative lui permettant d'être compétitive par rapport aux métaux nobles [1], [2]. Ses performances catalytiques peuvent être améliorées en substituant les cations Co^{2+} dans les sites tétraédriques du réseau par d'autres cations de métaux de transition tels que, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} . Ce type de substitution peut aboutir à des effets de synergie sur l'activité catalytique reliés à une augmentation de la mobilité des espèces oxygène de réseau (O^{2-}). D'autres effets bénéfiques ont été signalés, associés à un gain de stabilité thermique et une atténuation de l'effet inhibiteur de la vapeur d'eau sur l'activité catalytique à basse température [3]. D'une manière générale, la structure spinelle offre un environnement protecteur pour l'élément actif le rendant moins sensible aux effets d'empoisonnement [4]. Son activité catalytique peut être renforcée grâce à la formation de lacunes anioniques, de distorsions du réseau cristallin, d'un gain de surface spécifique. Finalement, la substitution de Co^{2+} par un autre cation de la famille des métaux de transition affaiblirait la liaison $\text{Co}^{3+}\text{-O}$ à l'origine des différents effets susmentionnés. L'introduction d'éléments dopants dans la structure spinelle Co_3O_4 permettrait donc de rivaliser avec les catalyseurs supportés à base de métaux nobles décrits dans la littérature comme les catalyseurs ayant l'activité catalytique la plus importante en oxydation complète du méthane [5].

L'étude cinétique de la réaction CH_4/O_2 sur Co_3O_4 a montré l'importance du rôle joué par les espèces oxygène réactives à la surface et abouti à la proposition d'un mécanisme de type Mars et van Krevelen (Mv-K) [2]. Hu et coll. ont démontré, grâce à une approche combinée théorie-expérience, que les cations Co^{3+} dans les sites octaédriques liés aux anions O^{2-} sont à l'origine de l'activation de la liaison C-H dans la molécule CH_4 . La modulation de la structure $\text{Co}^{3+}(\text{Octa})\text{-O}$ pourrait ainsi améliorer les performances de conversion [2], [6], [7].

L'étude du système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, se décline en deux parties (chapitres 4 et 5). La première partie examine les modifications induites par une variation de composition élémentaire en cobalt et en fer sur les propriétés structurales, texturales et surfaciques et les conséquences sur les performances catalytiques dans la réaction CH_4/O_2 . Dans ce contexte, l'effet d'un traitement thermique oxydo-réducteur préalablement à l'étude de la réaction sera examiné. La seconde partie sera consacrée à l'effet de l'ajout du palladium. Nous verrons que la méthode d'ajout du palladium au support peut impacter les propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique de différentes manières. En conclusion de cette étude nous tenterons de relier les propriétés catalytiques aux propriétés physicochimiques dans l'optique d'identifier le/les principaux descripteurs à l'origine des performances des catalyseurs.

2. Influence de la composition en cobalt

2.1. Propriétés structurale et massique

Dans cette partie nous étudierons les propriétés massique et structurale de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. L'analyse ATG-DSC, DRX, Raman, Mössbauer et H_2 -TPR permettront de discuter des effets de structure résultant de la substitution du cobalt par le fer notamment sur leur environnement chimique et leur valence et de leur réductibilité.

2.1.1. Analyse thermogravimétrique et calorimétrie à balayage différentiel (ATG-DSC)

La préparation de l'oxyde mixte cobalt-ferrite met en œuvre un traitement thermique sous air du précurseur oxy-hydroxyde séché après coprécipitation pour finalement former et stabiliser la structure spinelle. La température de calcination choisie doit, en principe, permettre l'obtention de la structure et éviter la formation d'impuretés structurales. Cette température doit être, si possible, optimisée pour éviter à haute température les processus de frittage à l'origine de la perte de surface spécifique.

L'analyse ATG-DSC permet de suivre les différents événements survenant au cours d'une élévation de température entre 25°C et 1000°C lorsque le précurseur est exposé sous air. Les thermogrammes obtenus sont reportés dans les Figures 51-58. Le flux

thermique enregistré au cours de cette analyse permet de discuter, dans la mesure du possible, la thermicité des processus physicochimiques : un signal positif est associé à une transformation exothermique. Elle sera endothermique pour un signal négatif. La courbe dérivée de la perte de masse complète l'identification.

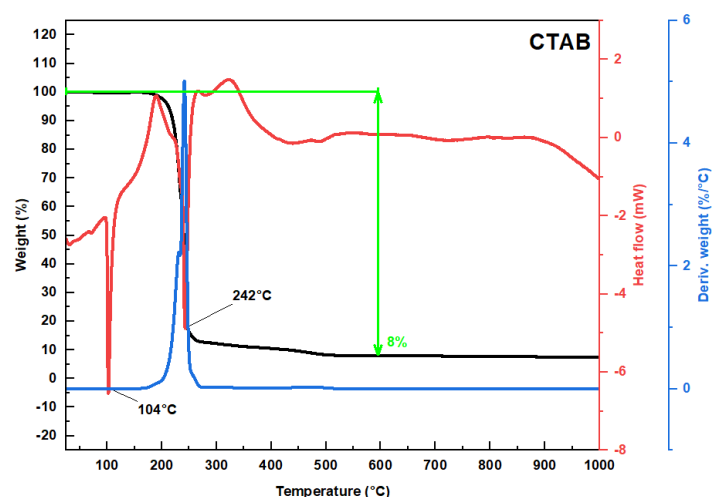


Figure 51 : Analyse ATG-DSC du surfactant CTAB. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), courbe dérivée du profil de perte de masse (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

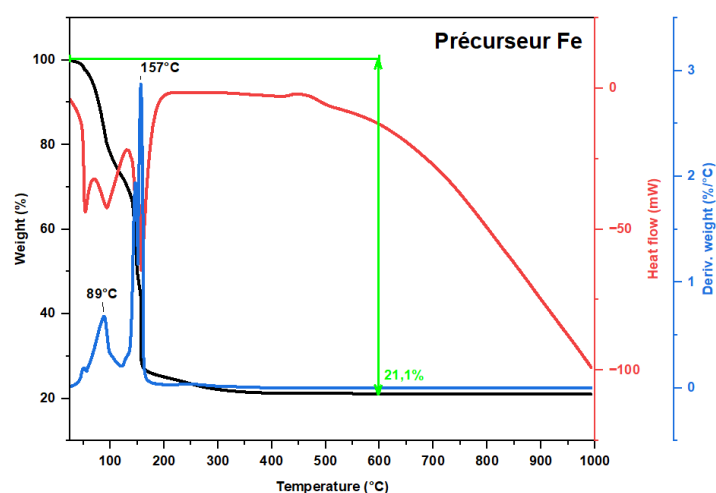


Figure 52 : Analyses ATG-DSC du sel précurseur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), courbe dérivée du profil de perte de masse (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

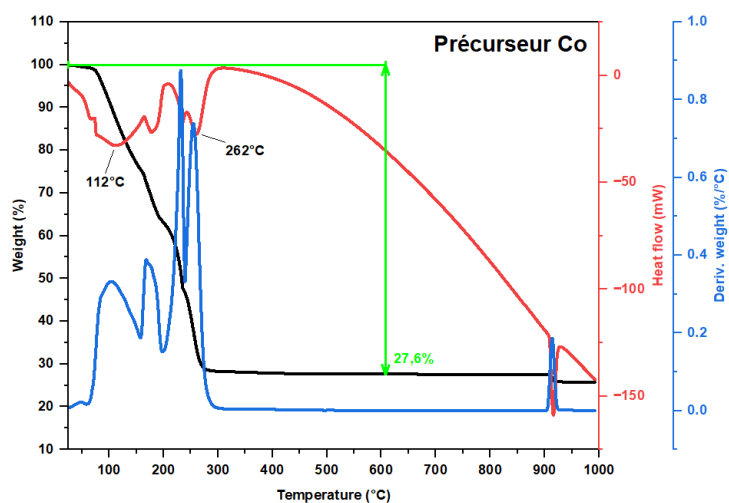


Figure 53 : Analyses ATG-DSC du sel précurseur $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), courbe dérivée du profil de perte de masse (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

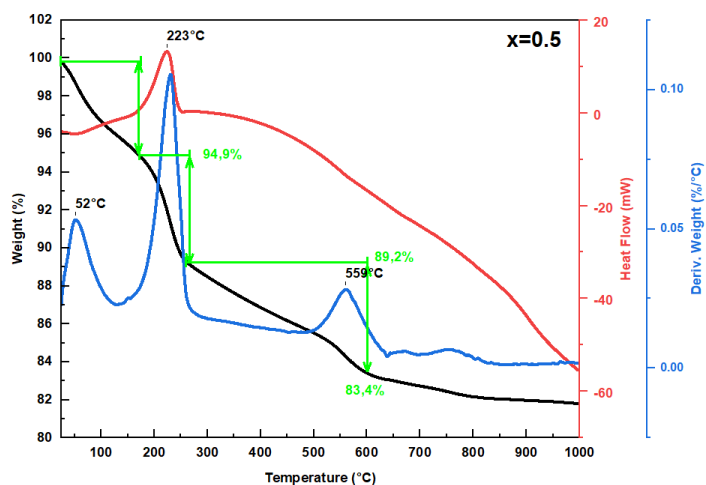


Figure 54 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), courbe dérivée du profil de perte de masse (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

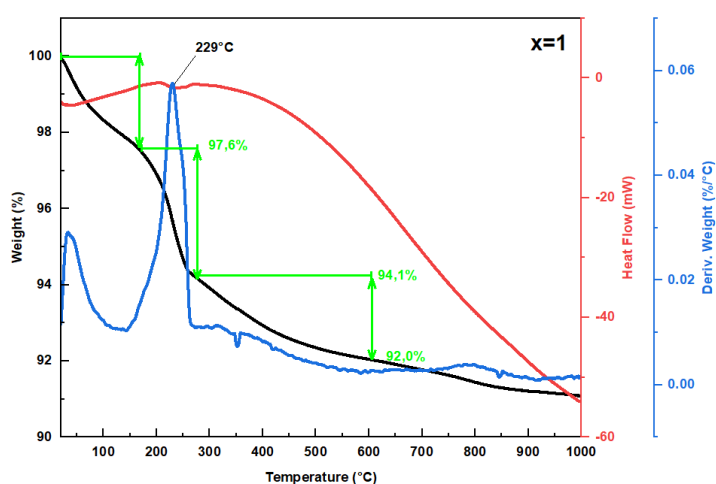


Figure 55 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition CoFe_2O_4 . Pourcentage de perte de masse (courbe noire), courbe dérivée du profil de perte de masse (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

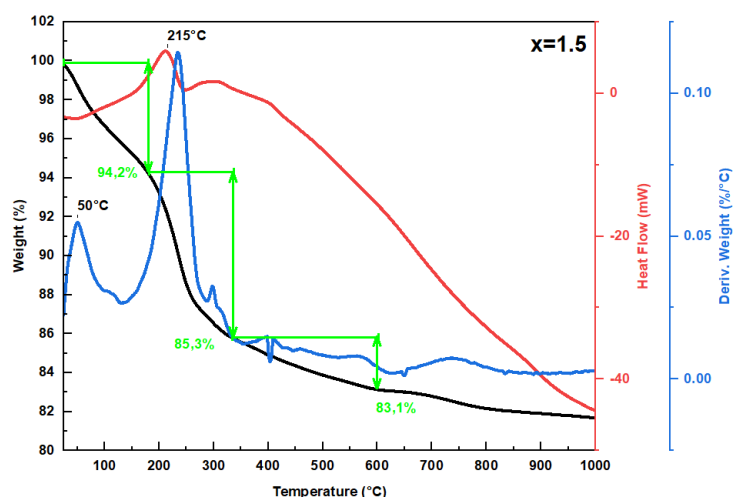


Figure 56 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), courbe dérivée du profil de perte de masse ($\text{\%/}^\circ\text{C}$) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

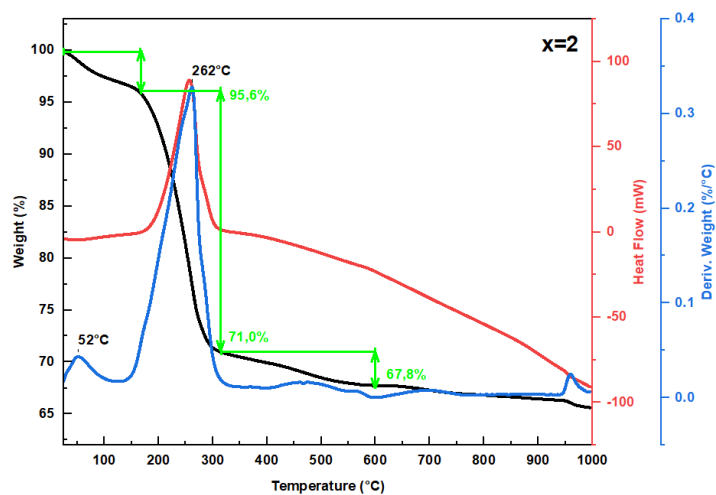


Figure 57 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition Co_2FeO_4 . Pourcentage de perte de masse (courbe noire), courbe dérivée du profil de perte de masse ($\text{\%/}^\circ\text{C}$) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

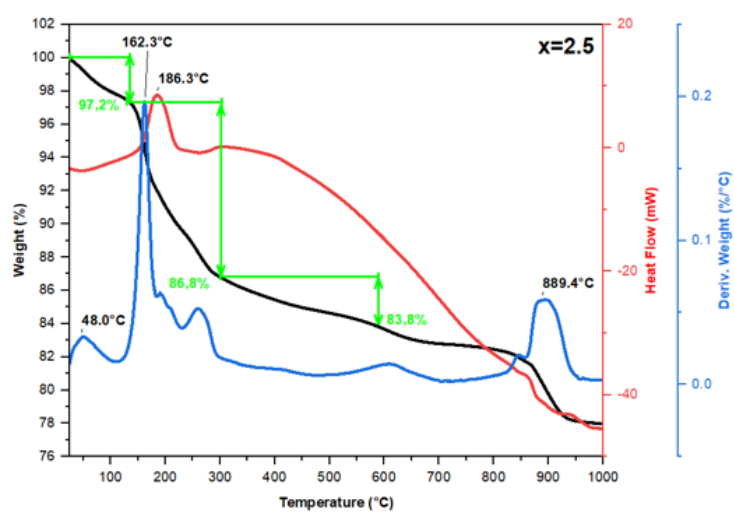


Figure 58 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition $\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), courbe dérivée du profil de perte de masse ($\text{\%/}^\circ\text{C}$) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

Les Figures 54 à 58 montrent les résultats des analyses ATG-DSC des catalyseurs de compositions $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en présence de surfactant : Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Pour faciliter les attributions, l'analyse ATG-DSC a été réalisée sur le CTAB seul (Figure 51) et, également sur les sels précurseurs hydratés $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figures 52 et 53) pour visualiser la perte d'eau de constitution et la décomposition des nitrates. La combustion/décomposition sous air du CTAB opère à basse température entre 200°C et 260°C. Pour les sels précurseurs hydratés, la perte de masse enregistrée à des températures inférieures à 100°C peut être attribuée à l'évaporation d'eau physisorbée [8]. Au-delà de 100°C, nous constatons la présence d'un signal intense à 157°C attribué à la décomposition $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et deux signaux entre 200°C et 300°C pour $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La décomposition des nitrates peut s'effectuer avec ou sans le départ simultanée de l'eau de constitution [9]. Dans le cas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, on constate bien deux processus consécutifs avec une perte d'eau de constitution et dans un second temps la décomposition des nitrates. En revanche, les deux processus sont simultanés pour le sel précurseur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Nous pouvons examiner maintenant les thermogrammes correspondant aux oxydes mixtes $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. On distingue pour $x \leq 2,0$ le départ d'eau physisorbé en deçà de 100°C. Une perte de masse enregistrée entre 150°C et 320°C correspond à la perte d'eau de constitution, la décomposition/combustion du CTAB et la décomposition des nitrates apparaît distinctement. Au-delà de 300°C la masse reste quasiment inchangée ce qui correspond à la stabilisation de la phase spinelle [8], [10]. Sur cette base nous avons fixé la température de calcination sous air à 600°C. Notons pour la composition $x = 2,5$ que la perte de masse s'établit sur le même domaine de température mais l'examen de la courbe dérivée, mieux résolue, permet d'identifier trois processus. En fait cette composition se distingue des deux autres par son comportement à haute température au-delà de 800°C avec l'apparition d'une perte de masse supplémentaire. Cette contribution apparaît dans une moindre mesure pour la composition $x = 2,0$. Pour les compositions riches en cobalt, la phase spinelle se décompose pour former CoO et libérer du dioxygène occasionnant une perte de masse [11]. Notons que cette perte de masse est également détectée au cours de la décomposition du précurseur $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en CoO_x confirmant que l'oxyde de cobalt est bien à l'origine de ce processus (Cf. Figure 57).

2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les clichés de diffraction de rayons X ont été enregistrés sur $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ calciné sous air à 600°C. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 59. Les informations structurales extraites de leur analyse sont résumées dans le Tableau 10.

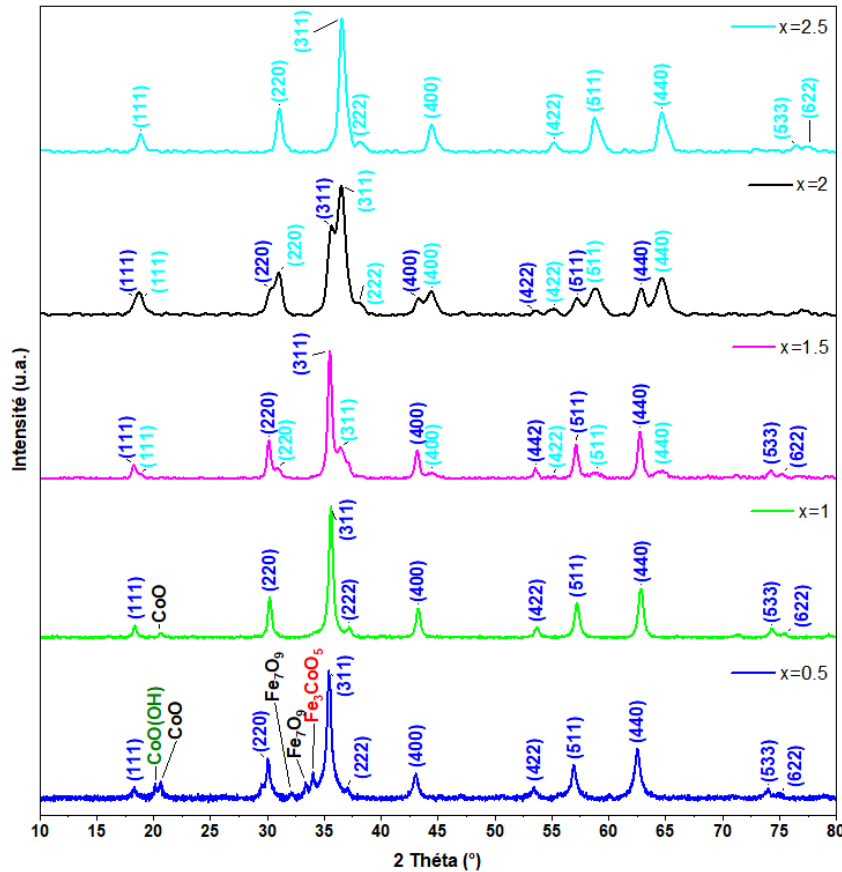


Figure 59 : Diffractogrammes enregistrés sur le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Indexation des pics en bleu foncé : phase spinelle riche en fer (REF : PDF 01-087-4882), Indexation des pics en bleu clair : phase spinelle riche en cobalt (REF : PDF 01-090-5089).

L'examen des diffractogrammes (Figure 59) montre la coexistence de différentes phases suivant la composition x en cobalt. Nous observons les réflexions caractéristiques d'une phase spinelle de type AB_2O_4 correspondant à un empilement cubique à faces centrées où les cations A et B se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques. Premièrement, pour $x = 0.5$ nous avons les paramètres de réseau proches d'une phase riche en fer telle que Fe_3O_4 cristallisant dans un réseau cubique. La détection des phases CoO , $\text{CoO}(\text{OH})$, Fe_7O_9 et Fe_3CoO_5 suggère une mauvaise miscibilité entre le fer et le cobalt pour cette composition. Pour la composition $x = 1$, la phase spinelle est principalement observée avec cependant la présence résiduelle de CoO , ce qui démontre une amélioration de la miscibilité du fer et du cobalt. En revanche, la

présence de deux phases spinelles est observée pour les compositions $x = 1.5$ et 2 , où l'une présente les caractéristiques d'une phase riche en fer avec un réseau cubique et l'autre des caractéristiques semblables à celle d'une phase riche en cobalt présentant un réseau quadratique. La formation d'une phase cristallisant dans un réseau quadratique rend compte d'une déformation du réseau cubique qui peut être possiblement provoquée par le phénomène de décomposition spinodale [6], [7]. La coexistence de ces deux phases type spinelle résulte d'un phénomène appelé « *décomposition spinodale* », qui est attendu dans cette gamme de composition [6], [7]. Pour finir, la composition $x = 2.5$ présente une seule phase spinelle présentant des caractéristiques similaires à celles d'une phase spinelle riche en cobalt telle que Co_3O_4 caractérisée par un réseau cubique.

Tableau 10: Résumé des résultats DRX sur le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Composition théorique en x	Réseau spinelle détectés	Taille de cristallite (nm)	Phases détectées
0.5	Cubique	20,0	Spinelle, CoO, CoO(OH), Fe_3CoO_5 , Fe_7O_9
1	Cubique	22,0	Spinelle, CoO
1.5	Cubique	21,9	Spinelles
	Quadratique	13,5	
2	Cubique	12,3	Spinelles
	Quadratique	12,3	
2.5	Cubique	14,1	Spinelle

La taille des cristallites pour chaque composition a été calculée d'après l'équation de Debye-Scherrer [12], [13] qui relie la taille des cristallites aux largeurs des pics de diffraction.

$$d = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos\theta} \quad \text{Eq. 1}$$

d représente la taille des cristallites, λ la longueur de l'onde incidente, ε la largeur intégrale d'un pic et θ est la moitié de la position du pic sur le diffractogramme. En pratique [14], on utilise la largeur à mi-hauteur H du pic avec l'ajout d'un facteur correctif k souvent égale 0,9.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos\theta}$$

La taille moyenne des cristallites a été calculée en utilisant les réflexions suivante (111), (220), (311), (400), (422) et (440) pour chaque phase spinelle et pour chaque composition. D'après les résultats présentés dans le Tableau 10 nous observons une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la teneur cobalt. En effet, la substitution des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} de rayons ionique plus importants ($r(\text{Fe}^{2+}) = 76 \text{ pm}$ et $r(\text{Fe}^{3+}) = 64 \text{ pm}$) par les cations Co^{2+} et Co^{3+} caractérisés par un rayon ionique plus faible ($r(\text{Co}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $r(\text{Co}^{3+}) = 63 \text{ pm}$) provoque une diminution naturelle de la taille de cristallite [15]. Nous pouvons remarquer que pour la composition $x = 1,5$ correspond une taille de cristallites différente montrant l'existence d'une variation de composition entre chaque phase. En revanche cette tendance n'est pas observée pour la composition $x = 2$, le calcul conduisant à des tailles de cristallite comparables pour les deux phases spinelle considérées.

2.1.3. Spectrométrie vibrationnelle Raman

L'analyse par spectrométrie Raman est complémentaire de l'analyse DRX. Elle permet de caractériser des phases amorphes non identifiables par diffraction des rayons X. Les spectres Raman enregistrés sur $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ calcinés à 600°C sous air sont représentés dans la Figure 60. Les spectres enregistrés dans différentes zones (Cf. Figures 61-63) ne montrent pas de fortes disparités témoignant d'une composition a priori plutôt homogène. L'attribution des raies Raman et des modes de vibrations pour chaque composition a pu être réalisée grâce aux données spectrales collectées dans le Tableau 11.

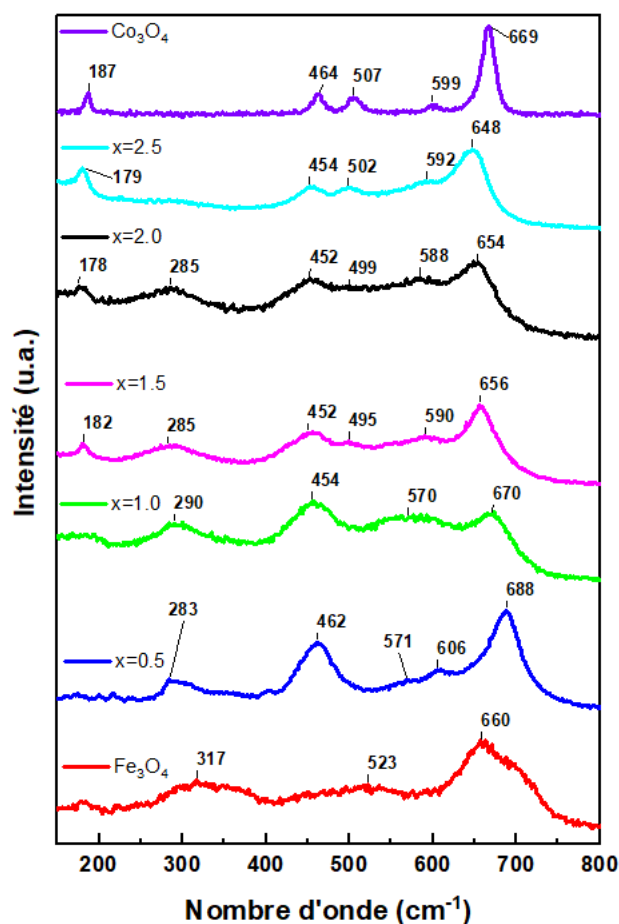


Figure 60 : Représentation des spectres Raman $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

La Figure 60 montrent les spectres Raman du système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Ils sont comparés aux spectres obtenus sur les oxydes de référence Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}; 2\text{Fe}^{3+}; 4\text{O}^{2-}$) et Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+}; 2\text{Co}^{3+}; 4\text{O}^{2-}$) présentant également une structure type spinelle. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 se caractérise par une structure spinelle normale où les cations Co^{2+} occupent les sites tétraédriques et les cations Co^{3+} occupent les sites octaédriques. Cependant, un spinelle inverse est attendu pour la magnétite Fe_3O_4 où Fe^{2+} occupent les sites octaédriques et Fe^{3+} occupant respectivement les sites tétraédriques et octaédriques. Cette particularité s'applique également aux oxydes mixtes. Dans une structure spinelle normale le cation A associé au cobalt occupe 1 site tétraédrique sur 8 et le cation B associé au fer occupera un site octaédrique sur 2. Dans le cas particulier de la structure spinelle inverse, les cations A et la moitié des cations B occuperont un site octaédrique sur 2 et l'autre moitié des cations B va occuper 1 site tétraédrique sur 8. Enfin dans certains cas nous pouvons retrouver des spinelles de type mixte présentant une

distribution aléatoire des cations au travers des sites tétraédriques et octaédriques [16]. L'augmentation de la teneur en cobalt influence différemment l'allure des spectres, rendant compte d'une modification structurale visible en Raman. Pour comprendre ce phénomène et donc expliquer l'évolution observée sur l'allure des spectres, il est nécessaire d'introduire quelques éléments théoriques.

D'après la littérature, la structure spinelle des nanoparticules de ferrite cobalt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ cristallisent généralement dans une structure cubique avec pour groupe d'espace $O_h^7(\text{fd}3\text{m})$. La théorie des groupes donne accès aux différents modes de vibration optique (phonons). C'est ainsi que la représentation irréductible des modes de vibration s'obtient grâce au théorème de Wigner [17] et s'écrit :

$$1A_{1g} + 1E_g + 3T_{2g} + 4T_{1u} + 2A_{2u} + 1T_{1g} + 2F_{2u}$$

Parmi tous ces modes seulement 5 sont actifs en Raman ($1A_{1g}$, $1E_g$ et $3T_{2g}$) donnant naissance à des raies Raman détectables. Leur intensité dépend de plusieurs facteurs associés : (i) à la concentration des ions et leur répartition dans les sites intersticiels tétraédriques ou octaédriques, (ii) aux rayons ioniques des cations métalliques et (iii) aux conditions opératoires de préparation, notamment l'historique des traitements thermiques subis par l'échantillon qui peut influencer la tailles des cristallites [18], [19].

L'attribution des modes de vibrations actifs aux différents centres de symétrie du réseau cristallin ne fait pas consensus dans la littérature [20], [21], [22]. En effet, le mode A_{1g} peut être est assigné dans certains cas à un processus de respiration de l'unité AO_4 donc associés aux sites tétraédriques dans la structure spinelle correspondant à une elongation de la liaison chimique entre le cation métallique et l'anion O^{2-} dans le cas d'un spinelle inverse tel que Fe_3O_4 [22]. Dans d'autres cas, le mode A_{1g} est associé aux sites octaédriques pour le composé Co_3O_4 caractérisé par une structure spinelle normale [23], [24]. Cette différence d'attribution du mode A_{1g} pour les structures spinelles provient d'une mauvaise compréhension. En effet, l'attribution du mode A_{1g} aux différents sites de symétrie dépend de la contribution des différents sites de symétrie aux hautes valeurs de vibrations caractéristique du mode A_{1g} . Ces valeurs de vibrations sont influencées par la force de liaison et la masse des cations présent dans les différents sites de symétrie [21], [25], [26].

Par conséquent, suivant le type de structure spinelle étudié normale, inverse ou mixte l'attribution du mode A_{1g} change [20], [27], [28]. Ceci conduit aussi à un changement d'attribution des différents modes de vibration inférieurs à 600 cm^{-1} suivant le type de structure spinelle examiné [28], [29].

Par ailleurs des modes de vibrations non prédits par la théorie peuvent apparaitre résultant de distorsions locales du réseau cristallin. Ceux-ci n'affectent pas l'ordre à grande distance. Ils ne sont pas détectables en DRX, mais uniquement en spectrométrie Raman entraînant des modes de vibration dits *locaux* [20].

Par ailleurs, le mode A_{1g} peut subir quelquefois une division et donner naissance à deux modes $A_{1g}(1)$ et $A_{1g}(2)$, en raison de la présence simultanée de plusieurs ions dans les sites octaédriques caractéristiques d'une spinelle mixte et inverse [11]. La présence de ces 2 modes de vibrations A_{1g} contredit la théorie des groupes qui prédit un mode unique. Cela peut s'expliquer par la non-stœchiométrie, la présence de lacunes, de cations interstitiels et de défauts en général qui peuvent entraîner l'activation de nouveaux modes phonons [30].

Enfin les modes de vibrations présents en dessous de 600 cm^{-1} sont assignés de manière générale aux déformations symétrique et antisymétrique des anions O^{2-} liés aux cations métalliques et sont nommées E_g vers 290 cm^{-1} et $T_{2g}(1)$ vers 180 cm^{-1} , $T_{2g}(2)$ vers 460 cm^{-1} et $T_{2g}(3)$ vers 580 cm^{-1} [31] où le mode T_{2g} correspond au mouvement de translation des ions métalliques, le mode E_g correspond au balancement symétrique de la liaison oxygène-métal et enfin 2 modes T_{2g} qui sont associés à l'étirement et au balancement antisymétrique de la liaison métal-oxygène [32].

Les nombres d'onde associés aux différents modes de vibration sont inventoriés dans le Tableau 11. Ces données peuvent permettre d'attribuer chaque raie Raman apparaissant sur les spectres collectés dans la Figure 60 à un mode de vibration et un centre de symétrie.

Tableau 11 : Attribution des pics Raman observés pour le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ aux modes vibrations.

x	Position des pics (cm^{-1})				
Fe_3O_4	$T_1(\gamma)$ 317	$E(\gamma)$ 523			$A_1(\gamma)$ 660
0.5	E_g 283	$T_{2g}(2)$ 462	$T_{2g}(3)$ 571	$A_{1g}\text{-sub}$ 606	A_{1g} 688
1	E_g 290	$T_{2g}(2)$ 454	$T_{2g}(3)$ 570		A_{1g} 670
1.5	$T_{2g}(1)$ 182	E_g 285	$T_{2g}(2)$ 452	$T_{2g}(3)$ 590	A_{1g} 656
2	$T_{2g}(1)$ 178	E_g 285	$T_{2g}(2)$ 452	$T_{2g}(3)$ 588	A_{1g} 654
2.5	$T_{2g}(1)$ 179	E_g 454	$T_{2g}(2)$ 502	$T_{2g}(3)$ 592	A_{1g} 648
Co_3O_4	$T_{2g}(1)$ 187	E_g 464	$T_{2g}(2)$ 507	$T_{2g}(3)$ 599	A_{1g} 669

γ : Phase Maghémite

D'après la forme des spectres (Cf. Figure 60), la position des raies (Tableau 11) et la théorie, nous pouvons tenter d'identifier différentes phases pour chaque composition en cobalt et décrire les évolutions structurales et de composition engendrées par la substitution du fer par le cobalt dans la structure spinelle. Commençons par le spectre Raman ayant pour composition $x = 0$, correspondant à Fe_3O_4 . On constate que ce composé de référence ne présente pas les modes de vibrations caractéristiques associés à une phase magnétite [33], [34], [35]. En effet, le spectre est plus représentatif d'une phase maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ résultant d'une oxydation des ions Fe^{2+} présents dans la magnétite à l'état Fe^{3+} [35]. Cela peut être expliqué comme une conséquence du chauffage surfacique de l'échantillon sous irradiation du laser. Sa puissance trop importante conjuguée à un temps d'acquisition trop long pourrait être responsable d'une dégradation de l'échantillon conduisant à la formation de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ voire d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figure 61) [33], [35]. Ainsi, la Figure 61 permet de visualiser différentes phases possibles pour la référence Fe_3O_4 . Nous pouvons noter la présence d'un spectre Raman d'une maghémite seule (A), d'une phase hématite seule (C), mais aussi d'un spectre Raman résultant de la coexistence des deux phases (B). L'existence de toutes ces phases confirme l'hypothèse d'une oxydation d'une phase magnétite en maghémite voir hématite induite par le laser.

Pour la référence Co_3O_4 ($x = 3$), les raies observées correspondent bien à une structure spinelle normale [23], [36].

Nous pouvons maintenant interpréter les spectres associés aux oxydes mixtes $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

- ✓ Pour $x = 0.5$, le spectre diffère totalement de celui observé pour Fe_3O_4 . Nous pouvons voir l'apparition de différents modes de vibration caractéristiques d'une phase spinelle inverse. En effet, la présence d'un pic à 283 cm^{-1} caractérise cette phase, tandis que les autres raies correspondent à différents modes de vibration caractéristiques des différents centres de symétrie [37], [38]. A noter qu'ici nous n'avons pas observé la présence des phases CoO et $\text{CoO}(\text{OH})$ [39], [40]. En effet, l'analyse Raman est une analyse de surface localisée contrairement à l'analyse DRX qui est quant à elle massique. A noter que l'épaule à 606 cm^{-1} pourrait indiquer aussi la présence d'une structure spinelle inverse avec la présence de Co^{2+} en site octa.
- ✓ Pour $x = 1.5$ et 2 , la particularité associée à ces deux compositions repose sur la coexistence de deux phases spinelles pour chaque composition, une riche en cobalt et l'autre riche en fer. Ceci ajoute de la complexité dans l'interprétation des spectres Raman. Une raie Raman apparaît vers 495 cm^{-1} attribuable au mode T_{2g} d'une phase spinelle riche en cobalt.
- ✓ Pour $x = 2$ nous observons une raie supplémentaire vers 200 cm^{-1} attribuée à l'occupation partielle des sites tétraédriques par les ions Co^{2+} [41], [42]. Toutes ces modifications traduisent la transition d'une phase spinelle inverse prévalente pour $x = 1$ vers une phase spinelle normale via l'apparition d'un spectre Raman résultant d'une structure spinelle mixte.

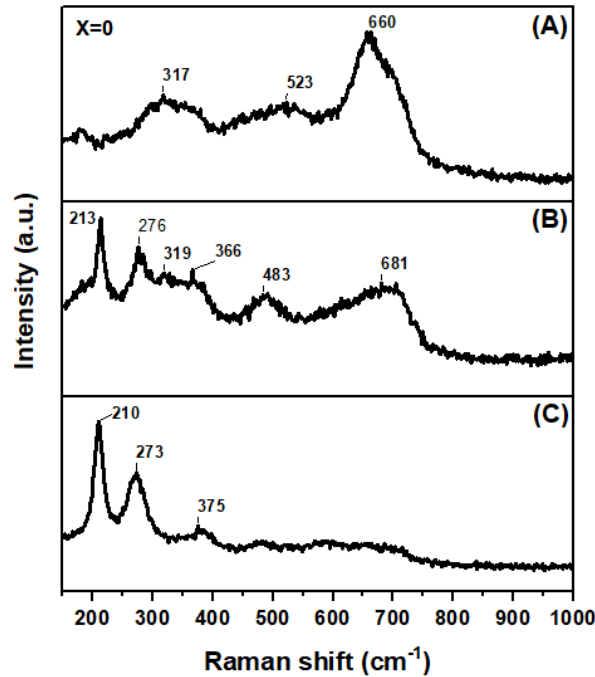


Figure 61 : Spectres Raman de la référence Fe_3O_4 ($x=0$). (A) : phase maghémite ; (B) : phase maghémite + phase hématite et (C) : phase hématite.

- ✓ Enfin pour $x = 2.5$, les caractéristiques spectrales s'apparentent à celles observées pour le composé de référence Co_3O_4 (spinelle normale) conformément aux mesures par diffraction des rayons X [41]. La disparition de la raie vers 285 cm^{-1} , caractéristique d'une phase spinelle inverse, confirme la formation unique d'une structure spinelle normale.

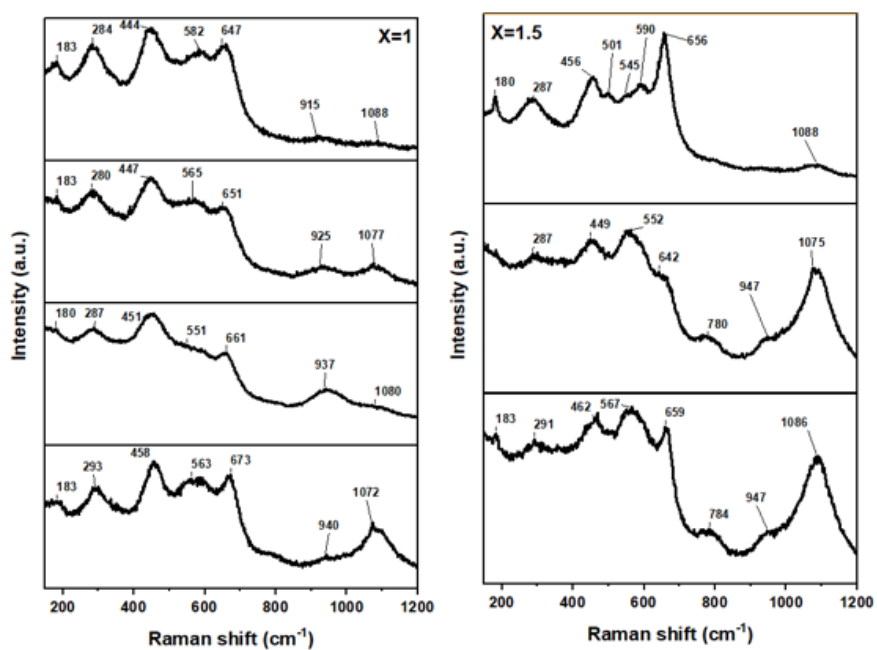
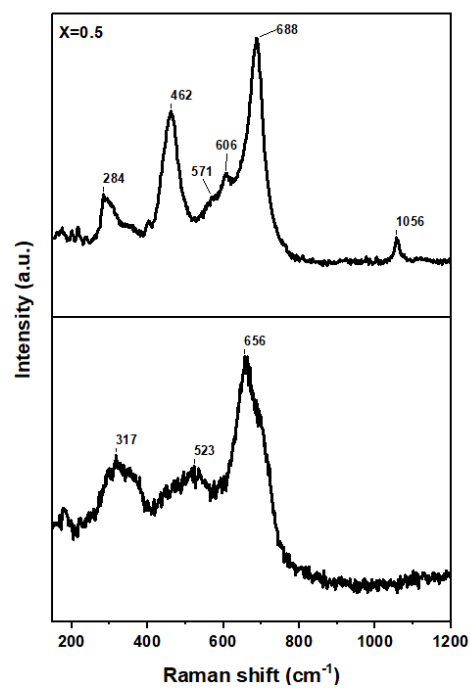


Figure 62 : Spectres Raman des compositions $x=0.5$ à $x=1.5$.

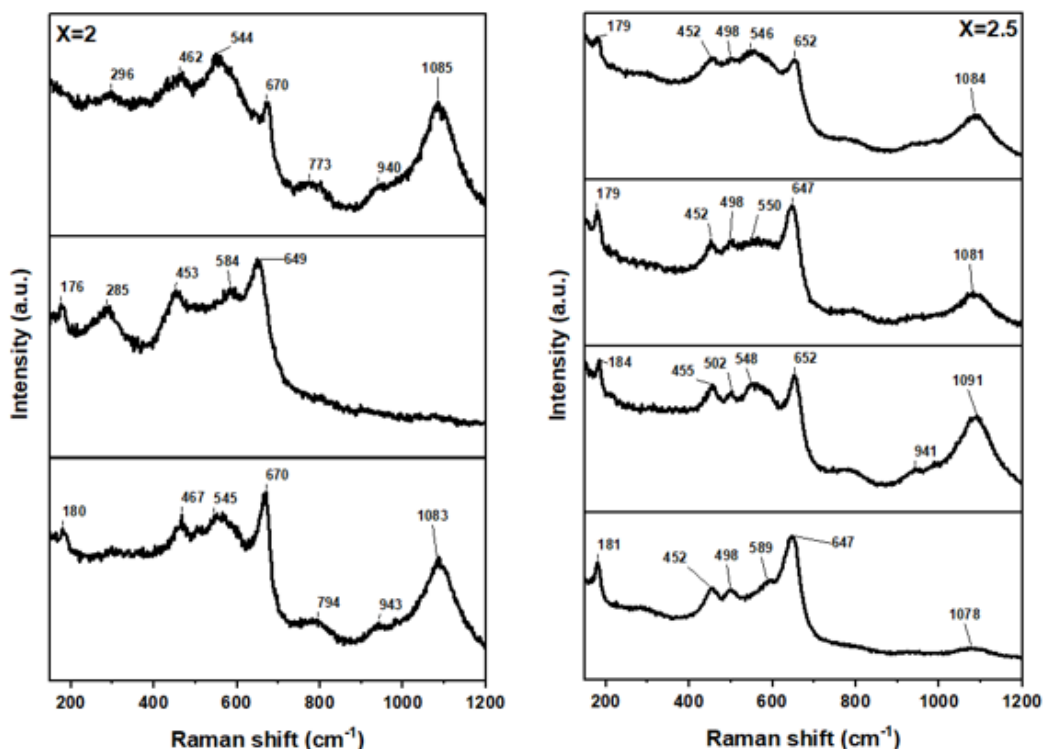


Figure 63 : Spectres Raman des compositions $x=2$ et $x=2.5$.

Les différences observées sur les spectres Raman montrent que cette technique d'analyse est sensible aux variations de distribution cationique. Il s'agit d'une analyse locale mais l'examen de différentes zones ne montre pas de profonds changements dans les caractéristiques spectrales témoignant une forte hétérogénéité structurale et de composition. Nous pouvons noter qu'ici la gamme d'analyse Raman a été élargie jusqu'à 1200 cm^{-1} . Cet élargissement nous a permis d'expliquer l'apparition ou la disparition du pic vers 540 cm^{-1} . En effet, l'apparition de ce dernier pic coïncide toujours avec l'apparition du pic vers 1080 cm^{-1} attribué à la présence d'une phase CoO et/ou FeO ou bien $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ [43].

2.1.4. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer repose sur l'absorption de rayons gamma par les atomes contenus dans une matrice solide. La mesure des transitions entre les niveaux d'énergie des noyaux permet d'accéder à différentes informations structurales, l'environnement local d'un atome et son degré d'oxydation. Des analyses Mössbauer (Figure 64) ont été réalisées en vue d'étudier plus en détail la distribution cationique au

sein des spinelles en complément des analyses Raman. Ces analyses ont aussi permis d'étudier le degré d'oxydation du fer et la pureté des échantillons dont l'interprétation est résumée dans le Tableau 13. Les analyses Mössbauer ont été réalisées à température ambiante et sans application d'un champ magnétique externe sur les spinelles de composition $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

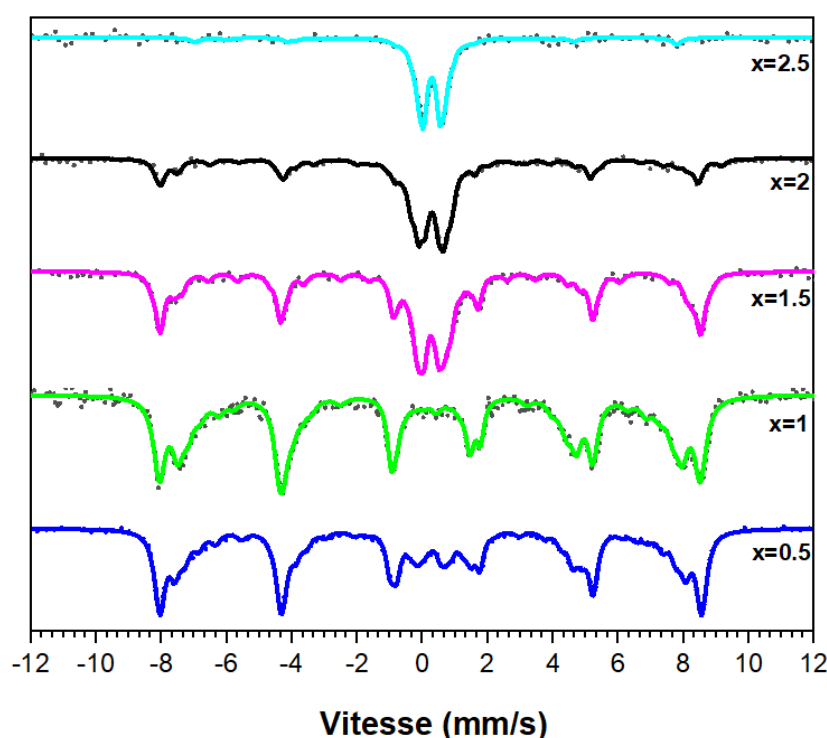


Figure 64 : Spectres Mössbauer du système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à température ambiante et sans application de champ magnétique externe.

Pour débiter l'interprétation des résultats Mössbauer (Figure 64), nous pouvons faire plusieurs observations générales. Premièrement, il y a la présence de sextets caractéristiques d'une phase spinelle attribués aux cations fer en sites tétraédriques et octaédriques sur l'ensemble des compositions [6], [44], [45], [46], [47], [48]. Nous distinguons également l'existence d'un doublet paramagnétique ou super paramagnétique avec une augmentation de ce caractère pour des teneurs croissantes en cobalt [49]. L'exploitation des spectres consiste à superposer les spectres associés au fer stabilisé dans différents environnements chimiques jusqu'à l'obtention du meilleur accord avec l'empreinte du spectre expérimental. De cette façon nous constatons la présence de 3 à 6% d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Tableaux 12 et 13) pour les compositions $x = 0.5, 1.5$ et 2 . Le traitement des spectres permet d'accéder aux paramètres hyperfins associés : (i) au déplacement isomérique ou déplacement

chimique (IS ou δ en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation (Figure 65), son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants – (ii) à la séparation quadripolaire (QS en mm/s) qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes (Figure 65) – (iii) au champ hyperfin (H en Tesla) qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique, voire d'un champ magnétique extérieur – (iv) à la largeur à mi-hauteur (W ou FWHM en mm/s). L'absorption résonnante permet de connaître la variété des sites cristallographiques occupés par l'atome sondé.

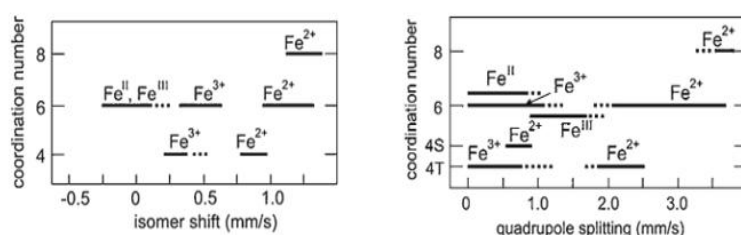


Figure 65 : Présentation des paramètres Mössbauer pour des espèces Fe présentes dans des composés spinelles. Le graphique de gauche décrit le déplacement isomérique et celui de droite le couplage quadripolaire en fonction du nombre de coordination, de l'état d'oxydation du fer et de son état de spin [48].

Tableau 12 : Présentation des paramètres Mössbauer des oxydes de fer et des hydroxydes [47].

Compound	T/K	Δ /(mm s ⁻¹)	H/kG	δ /(mm s ⁻¹)	δ (Fe) /(mm s ⁻¹)	Reference
α -Fe ₂ O ₃	298	0.12*	515	0.47 (SS)	0.38	1
	80	-0.22*	—	—	—	2
	(0)	—	(544)	—	—	3
γ -Fe ₂ O ₃	RT	—	{488 499}	{0.36 (SS) 0.50 (SS)}	{0.27 0.41}	19
Fe _{0.93} O	297	{0.46 0.78}	0	{0.68 (Cu) 0.63 (Cu)}	{0.91 0.86}	22
Fe ₃ O ₄	300	{— —}	{491 453}	{A site B site}	{— —}	26
		{-0.05 0.50 -0.02}	{511 533 516}	{A site Fe ³⁺ B site Fe ³⁺ }	{0.37 0.77 0.59}	
	82	{-0.02 0.95 -2.62}	{516 473 374}	{B site Fe ²⁺ B site Fe ²⁺ }	{0.71 1.20}	31
α -FeOOH	405	0.6	0	—	—	44
	291	-0.15*	384	0.35 (Fe)	0.35	44
	4.2	—	504	—	—	44
β -FeOOH	(0)	-0.10*	475	—	—	47
γ -FeOOH	RT	0.55	0	0.30 (Fe)	0.30	48
	4.2	<0.1*	460	—	—	48
δ -FeOOH	80	—	525, 505	—	—	47
Fe(OH) ₂	90	3.00	0	—	—	49
	4.2	3.06	200	—	—	49
FeOF	(0)	—	(485)	—	—	50

$$* \varepsilon = (e^2 q Q / 8) (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

Le Tableau 13 collecte les valeurs associées aux paramètres hyperfins extraits du traitement des spectres Mössbauer. Ils permettent de discuter l'état d'oxydation du fer, la coordination des cations Fe³⁺ dans les sites interstitiels de la structure cubique du spinelle et la distribution cationique au regard d'éléments reportés dans la littérature.

Tableau 13 : Présentation des résultats Mössbauer des spinelles $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

x	Assignment	Peak feature	Magnetic behavior	H (Testla)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	Site	Oxidation state
0.5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sextuplets	Weak ferromagnetic	52.4±0.5	0.49±0.05	-0.26±0.05	0.36±0.02	3.2±1.5	Octa	3+
	Spinel-B1	Sextuplets	Ferrimagnetic	51.6±0.5	0.35±0.05	-0.09±0.05	0.36±0.02	38.7±1.5	Octa	3+
	Spinel-A	Sextuplets	Ferrimagnetic	48.7±0.5	0.21±0.05	0.03±0.05	0.36±0.02	19.6±1	Tetra	3+
	Spinel-B2	Sextuplets	Ferrimagnetic	46.9±0.5	0.37±0.05	-0.12±0.05	0.36±0.02	12.4±1	Octa	3+
	Spinel-B3	Sextuplets	Ferrimagnetic	44.3±0.5	0.30±0.05	-0.05±0.05	0.36±0.02	8.0±1	Octa	3+
	Spinel-B4	Sextuplets	Ferrimagnetic	41.2±0.5	0.33±0.05	-0.05±0.05	0.36±0.02	5.0±0.5	Octa	3+
	Spinel-B5	Sextuplets	Ferrimagnetic	37.7±1	0.48±0.05	0.04±0.05	0.36±0.02	3.8±0.5	Octa	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.30±0.05	1.18±0.05	0.31±0.02	2.3±0.7	/	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.20±0.05	0.67±0.05	0.31±0.02	3.8±1	/	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.38±0.05	0.65±0.05	0.31±0.02	2.7±1	/	3+
1	Spinel	Singulet	Superparamagnetic	-	0.23±0.05	0±0	0.28±0.02	0.5±0.5	/	3+
	Spinel-B1	Sextuplets	Ferrimagnetic	51.6±0.5	0.32±0.05	-0.10±0.05	0.41±0.02	39.3±1.5	Octa	3+
	Spinel-A1	Sextuplets	Ferrimagnetic	48.1±0.5	0.23±0.05	-0.00±0.05	0.41±0.02	26.5±1.5	Tetra	3+
	Spinel-A2	Sextuplets	Ferrimagnetic	46.3±0.5	0.24±0.05	0.00±0.05	0.41±0.02	13.6±1	Tetra	3+
	Spinel-A3	Sextuplets	Ferrimagnetic	43.9±0.5	0.27±0.05	-0.04±0.05	0.41±0.02	7.1±0.5	Tetra	3+
	Spinel-B2	Sextuplets	Ferrimagnetic	40.8±0.5	0.29±0.05	0.01±0.05	0.41±0.02	6.6±0.5	Octa	3+
	Spinel-B3	Sextuplets	Ferrimagnetic	37.6±1	0.30±0.05	-0.05±0.05	0.41±0.02	4.3±0.5	Octa	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.34±0.05	0.92±0.05	0.29±0.02	0.75±0.5	/	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.29±0.05	0.45±0.05	0.29±0.02	1.1±0.5	/	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.50±0.05	0.25±0.05	0.32±0.02	0.75±0.5	/	3+
1.5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sextuplet	Weak ferromagnetic	53.3±0.5	0.33±0.05	-0.05±0.05	0.31±0.02	4.9±0.5	Octa	3+
	Spinel-B1	Sextuplet	Ferrimagnetic	51.6±0.5	0.34±0.05	-0.10±0.05	0.31±0.02	32.8±1	Octa	3+
	Spinel-B2	Sextuplet	Ferrimagnetic	49.4±0.5	0.33±0.05	0.00±0.05	0.31±0.02	8.9±0.5	Octa	3+
	Spinel-B3	Sextuplet	Ferrimagnetic	48.1±0.5	0.37±0.05	-0.02±0.05	0.31±0.02	8.4±0.5	Octa	3+
	Spinel-B4	Sextuplet	Ferrimagnetic	44.0±0.5	0.48±0.05	0.01±0.05	0.31±0.02	4.8±0.5	Octa	3+
	Spinel-B5	Sextuplet	Ferrimagnetic	36.5±0.5	0.33±0.05	-0.14±0.05	0.31±0.02	4.85±0.5	Octa	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.33±0.05	1.09±0.05	0.31±0.02	8.9±0.5	/	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.28±0.05	0.76±0.05	0.31±0.02	10.9±0.5	/	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.27±0.05	0.44±0.05	0.31±0.02	14.25±0.5	/	3+
	Spinel	Singulet	Superparamagnetic	-	0.33±0.05	0±0	0.28±0.02	1.3±0.5	/	3+
2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sextuplet	Weak ferromagnetic	54.0±0.5	0.49±0.05	0.00±0.05	0.30±0.02	5.9±0.5	Octa	3+
	Spinel-B1	Sextuplet	Ferrimagnetic	51.3±0.5	0.33±0.05	-0.11±0.05	0.33±0.02	21.7±1	Octa	3+
	Spinel-B2	Sextuplet	Ferrimagnetic	48.18±0.5	0.34±0.05	-0.05±0.05	0.33±0.02	6.9±0.5	Octa	3+
	Spinel-A	Sextuplet	Ferrimagnetic	47.5±0.5	0.23±0.05	-0.07±0.05	0.33±0.02	5.5±0.5	Tetra	3+
	Spinel-B3	Sextuplet	Ferrimagnetic	43.2±0.5	0.51±0.05	-0.08±0.05	0.33±0.02	5.2±0.5	Octa	3+
	Spinel-B4	Sextuplet	Ferrimagnetic	38.4±0.5	0.59±0.05	-0.05±0.05	0.37±0.02	3.4±0.5	Octa	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.27±0.05	1.23±0.05	0.29±0.02	12.6±0.5	/	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.27±0.05	0.78±0.05	0.29±0.02	20.6±1	/	3+
	Spinel	Doublet	Superparamagnetic	-	0.28±0.05	0.42±0.05	0.29±0.02	16.7±1	/	3+
	Spinel	Singulet	Superparamagnetic	-	0.23±0.05	0±0	0.29±0.02	1.5±0.5	/	3+
2.5	Spinel-B1	Sextuplet	Ferrimagnetic	46.0±0.5	0.33±0.05	0.08±0.05	0.33±0.02	9.6±1	Octa	3+
	Spinel-B2	Sextuplet	Ferrimagnetic	42.8±1	0.48±0.10	0.40±0.10	0.33±0.02	4.6±1	Octa	3+
	Spinel	Doublet	Paramagnetic	-	0.30±0.05	1.24±0.05	0.28±0.02	8.9±1	/	3+
	Spinel	Doublet	Paramagnetic	-	0.29±0.05	0.79±0.05	0.28±0.02	28.0±1	/	3+
	Spinel	Doublet	Paramagnetic	-	0.28±0.05	0.50±0.05	0.28±0.02	48.9±1	/	3+

• Etude du degré d'oxydation

D'après les valeurs des déplacements isomériques δ (noté aussi IS) obtenues pour $x < 1$, nous pouvons en conclure qu'il y a, alors, absence d'ions Fe^{2+} . En effet, nous pouvons observer des environnements (sites) Mössbauer dont les paramètres hyperfins sont caractéristiques d'une phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (présence du sextet à champ hyperfin compris entre 51 et 52,6 T) (Tableau 12) [50], [51] et la formation d'une phase spinelle incorporant le cation Co^{2+} dans la structure donnant ainsi l'existence de sextets caractéristiques d'une structure spinelle et donc l'existence unique de l'ion Fe^{3+} [52],

[53]. Sur les compositions restantes les valeurs de déplacement isomérique indiquent la présence unique de l'ion Fe^{3+} , ce qui est attendu théoriquement pour $x \geq 1$ [54].

- ***Etude de l'incorporation du cobalt***

L'augmentation de la teneur en cobalt dans le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ entraîne une diminution de la quantité de sites A et de sites B. Cela peut s'expliquer par la substitution progressive du fer par le cobalt dans les sites tétraédriques A et octaédriques B. En effet, l'analyse Mössbauer n'est sensible qu'à l'atome de fer et donc une diminution de ce dernier engendre naturellement une diminution d'intensité des spectres.

Pour chaque composition chimique x , il y a existence de nombreux sextets pour un même site A et/ou B des phases spinelles. Par exemple, pour $x = 0.5$, la présence unique d'un sextet caractérise un site tétraédrique noté A. En revanche, une multitude de sextets caractérise un site octaédrique noté B1, B2, B3, B4 et B5. A noter que pour ces derniers sextets (associés au site octaédrique) la valeur du champ hyperfin (H) diminue. Ce phénomène peut être justifié comme une réponse des cations Fe^{3+} à l'incorporation du cobalt dans la structure. En effet, comme cela est expliqué par ailleurs [55], [56], [57], l'intégration des ions cobalt dans la structure cristalline entraîne un changement d'électronégativité de la structure. Afin de compenser et conserver l'électroneutralité du système, les ions Fe^{3+} vont se répartir différemment dans les sites interstitiels selon la quantité de cobalt incorporé. Ceci entraîne la création d'environnements chimiques différents (les configurations possibles des proches voisins des ions Fe^{3+} augmentent, chacune correspondant à un site de coordination pour le fer distinct) et, par conséquent, s'accompagne d'une multiplication des sextets caractéristiques de chaque environnement contribuant au signal global des spectres Mössbauer. La diminution de la valeur du champ hyperfin indique une plus grande proportion de cobalt à proximité du fer [57]. Par ailleurs, l'existence de ces multiples sextets dans les sites tétraédriques et octaédriques permettrait d'expliquer les différents spectres Raman pour chaque composition, démontrant la sensibilité de la technique Raman à la variation de la distribution cationique.

- ***Etude de la distribution cationique***

D'après les valeurs des différents paramètres Mössbauer, nous avons tenté d'estimer la distribution cationique en fer au sein des structures spinelles pour chaque

composition (Cf. Tableau 14). Nous pouvons voir que le fer se trouve sous la forme de cations Fe^{3+} et qu'il est principalement localisé dans les sites octaédriques, excepté pour la composition $x = 1$ caractérisée par une structure spinelle inverse où les cations Fe^{3+} se répartissent dans les deux sites tétraédriques et octaédriques. La présence de Fe^{3+} préférentiellement en site octaédrique pour $x > 1$ s'explique par une occupation préférentielle des sites tétraédriques par les cations Co^{2+} , tandis que Fe^{3+} ne présente pas d'affinité particulière [58]. Nous pouvons noter pour la composition $x = 2$ la présence de Fe^{3+} en position tétraédrique et octaédrique ce qui démontre la formation d'une phase spinelle mixte.

Tableau 14 : Estimation de la distribution cationique du fer dans le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

x	0.5	1	1.5	2	2.5
Octa	77,6	51,5	100	87,1	100
Tetra	22,4	48,5		12,9	

• Etude du comportement magnétique

D'après les résultats du Tableau 13, le caractère super paramagnétique ou paramagnétique associé à la présence de doublets sur les spectres devient prédominant, en effet en additionnant les contributions individuelles nous passons de 8,8 à 85,8% avec l'augmentation de la composition en cobalt x . Cela est tout à fait normal car l'augmentation de la teneur en cobalt fait diminuer la température de Curie et donc rend plus facile l'apparition d'un comportement paramagnétique à température ambiante [45]. Concernant le comportement ferrimagnétique, représenté par la prééminence d'un sextet, on constate la tendance inverse passant de 87,5% à 14,2% quand x croît. On peut aussi noter que le comportement faiblement ferromagnétique associé à l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ reste minoritaire (0 à 6%) dans l'ensemble des compositions. Nous observons aussi la présence de singulet pour certaines compositions à très faible pourcentage (de 0,5 à 1,5%). Une hypothèse déjà proposée associe ces singulets à un spinelle de structure cubique idéale ($QS = 0$) et un comportement super paramagnétique ($HF = 0$) [59].

Les résultats d'analyse Mössbauer obtenus sur la gamme de composition sont en adéquation avec la littérature. Néanmoins, étant donné que les analyses ont été réalisées à température ambiante et en l'absence d'application de champ magnétique

externe sur les échantillons lors de l'acquisition des spectres Mössbauer, la détermination des distributions cationiques perd en précision. En effet, comme expliqué dans la littérature [60], l'utilisation d'un champ magnétique externe permet de mieux différencier les composantes d'un même site et, par conséquent, d'examiner avec une plus grande précision l'impact de l'introduction du cobalt dans la structure sur la distribution cationique dans les sites A et B.

2.1.5. Réduction en température programmée sous hydrogène (H₂-TPR)

La réaction de combustion du méthane sur des oxydes mixtes réductibles est couramment décrite par un mécanisme type Mars Van Krevelen de type redox [61]. L'activité catalytique sera donc associée à un couple oxydo-réducteur. Dans le cas particulier de l'oxyde $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ deux couples redox peuvent *a priori* être considérés associés à $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Au cours du cycle catalytique une réduction du cation métallique interviendra et l'oxygène de l'air permettra sa réoxydation pour retrouver son état initial et perpétuer le cycle catalytique. La réductibilité des cations métalliques Co^{3+} et Fe^{3+} peut évoluer selon la structure de l'oxyde mixte $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. En effet, leur coordination et leur distribution peuvent varier dans le cas de l'obtention d'une solution solide susceptible de modifier leur réductibilité et leurs propriétés catalytiques résiduelles. Au contraire, on peut supposer que leurs propriétés intrinsèques seraient plutôt conservées dans le cas d'une ségrégation de phases. L'étude de la réduction en température programmée peut aider à la compréhension des mécanismes de réduction et des perturbations induites par l'ajout d'un élément. Pour faciliter l'analyse qualitative des thermogrammes, ces analyses ont été reproduites sur les oxydes métalliques simples Co_3O_4 et Fe_3O_4 également caractérisés une structure spinelle mais avec des distributions cationiques différentes comme discuté précédemment. Les profils de consommation d'hydrogène en fonction de la température sont reportés dans la Figure 66.

Examinons dans un premier temps les courbes obtenues sur les références. Dans le cas de Co_3O_4 on distingue deux domaines de réduction correspondant aux maximums apparents à 294°C et 360°C. Ces observations concordent avec les études précédentes [62], [63] montrant une réduction selon les deux étapes successives suivantes :



Notons que pour chaque domaine les valeurs théoriques H/Co respectivement égales à 0,7 et 2,0 semblent en accord avec les rapports d'intensité observés. La valeur H/Co calculée après intégration du signal global proche de 2,8 est en bon accord au regard de l'incertitude de mesure estimée à $\pm 5\%$. Pour Fe_3O_4 le profil est beaucoup moins résolu s'établissant sur un domaine de température entre 380°C et 780°C et traduisant une moins bonne réductibilité nettement retardée par rapport à Co_3O_4 . Une information importante est associée à la détection d'un processus de réduction minoritaire avec un maximum vers 405°C qui confirme la présence d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ détectée par spectroscopie Raman. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est réduit en Fe_3O_4 finalement réduit à l'état métallique. Le rapport H/Fe expérimental pour le composé de référence est proche de la valeur théorique mais légèrement plus élevée avec une valeur égale à 2,85 comparée à la valeur théorique égale à 2,7. Cette légère surconsommation d'hydrogène est cohérente avec la contribution de Fe_2O_3 au processus de réduction globale de l'oxyde de référence Fe_3O_4 . En effet, la réduction de Fe_2O_3 en Fe^0 occasionne une consommation d'hydrogène plus importante que pour Fe_3O_4 (18,79 mmol/g contre 17,28 mmol/g, Fe_3O_4).

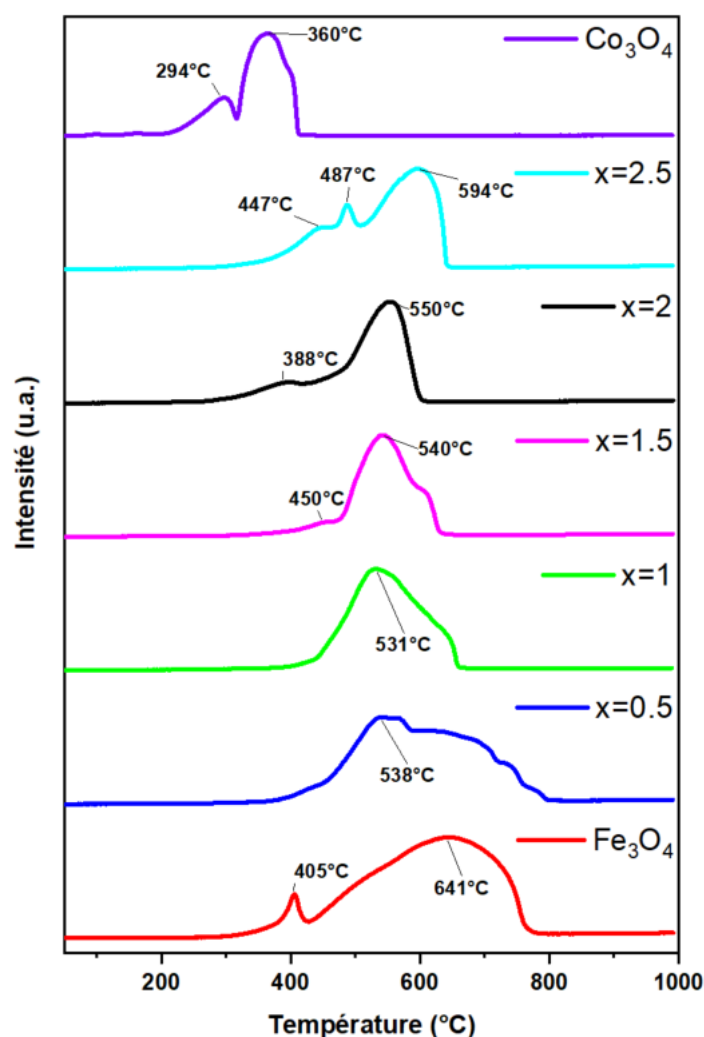
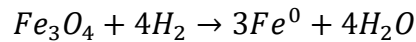
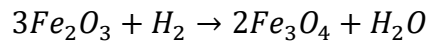
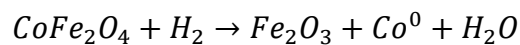


Figure 66 : Représentation des résultats H_2 -TPR pour le système $Co_xFe_{3-x}O_4$.

Nous pouvons décrire maintenant le comportement à la réduction des oxydes mixtes $Co_xFe_{3-x}O_4$. Les profils de consommation d'hydrogène sont regroupés dans la Figure 66. Une tendance se dégage lorsqu'on compare l'évolution des profils à teneur croissante en cobalt. On observe un rétrécissement du domaine de réduction progressivement décalé vers les basses températures suggérant un effet bénéfique du cobalt sur la réduction des cations Fe^{3+} . En revanche, l'échantillon le plus chargé en cobalt fait exception. D'une part, on n'observe pas le même comportement décrit sur Co_3O_4 , la réduction des cations Co^{3+} étant retardée lorsqu'ils sont stabilisés dans les sites interstitiels de $Co_xFe_{3-x}O_4$. D'autre part, et c'est sans doute le point singulier rompant avec la tendance précédemment décrite, la réduction de Fe^{3+} se décale vers les hautes températures. Il est intéressant de comparer ces observations avec les propriétés structurales déduites de la spectrométrie Raman montrant un basculement de

configuration structurale pour la composition $x = 2,5$. En effet, pour les compositions $x = 1,5$ et 2 , deux phases spinelles inverses coexistent l'une riche en cobalt l'autre riche en fer. En revanche une seule structure spinelle normale est observée pour $x = 2,5$. Rappelons que dans le cas d'une structure spinelle normale le cation A associé au cobalt occupe 1 site tétraédrique sur 8 et le cation B associé au Fer occupera un site octaédrique sur 2. Dans le cas particulier de la structure spinelle inverse, les cations A et la moitié des cations B occuperont un site octaédrique sur 2 et l'autre moitié des cations B va occuper 1 site tétraédrique sur 8. On peut *a priori* faire l'hypothèse que les cations Fe^{3+} stabilisés dans les sites tétraédriques seraient plus facilement réductibles que Fe^{3+} stabilisés dans les sites octaédriques. Ceci rend plus complexe l'attribution des différentes composantes contribuant à l'enveloppe globale du profil de réduction en fonction de la température.

Prenons pour exemple, l'étude reportées par Chagas et coll. [53] sur la réduction d'oxyde mixte cobalt ferrite Co_2FeO_4 . Ces auteurs en déduisent le mécanisme de réduction suivant en deux étapes :



Ce mécanisme est fondé sur l'observation de deux domaines de réduction qu'ils attribuent à la formation intermédiaire hypothétique de Fe_2O_3 et/ou CoO . Or, le mécanisme qu'ils proposent ne suggère pas formellement l'intervention de CoO . Le profil de consommation observé pour cette composition dans la Figure 66 s'apparente, dans une certaine mesure, à celui observé par Chagas avec deux composantes présentant des maximums apparents à $388^\circ C$ et $550^\circ C$ décalées vers les plus hautes températures. Strictement, le mécanisme proposé n'est pas invalidé mais nous ne pouvons pas exclure l'intervention de CoO . Dans le cas particulier des compositions $x = 1,5$ et 2 , caractérisées par des structures spinelles mixtes avec des distributions cationiques plus complexes pour les ions Fe^{3+} répartis indifféremment dans les sites tétraédriques et octaédriques, la réductibilité différentes des cations selon le site interstitiel considéré laisse supposer deux processus de réduction décalés en

température plutôt que simultanés introduisant de la complexité dans l'interprétation détaillée des thermogrammes.

Tableau 15 : Calcul du rapport H/M dans le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

x	H/(Co+Fe) _(exp)	H/(Co+Fe) _(theo)	Consommation total de H ₂ (mmol/g) _(exp)	Consommation total de H ₂ (mmol/g) _(theo)	Surface spécifique (m ² /g)	Consommation normalisée (mmol/m ²)
Fe ₃ O ₄	2,85	2,7	18,5	17,3	5,7	3,2
0,5	2,41	2,7	15,5	17,1	32,1	0,5
1	2,53	2,7	16,2	17,1	49,1	0,3
1,5	2,69	2,7	17,1	16,9	33,7	0,5
2	2,75	2,7	17,4	16,8	54,8	0,3
2,5	2,77	2,7	17,4	16,6	35,2	0,5
Co ₃ O ₄	2,80	2,7	17,4	16,6	43,4	0,4

D'après le Tableau 15 nous pouvons voir que les valeurs H/(Co+Fe) pour les oxydes mixtes riches en fer sont anormalement faibles par rapport à la valeur obtenue pour Fe₃O₄. Elles tendent vers la valeur théorique pour des teneurs croissantes en cobalt. Cette tendance, observée aux faibles teneurs en cobalt, ne corrobore pas la présence significative de Fe₂O₃ où, au contraire, on s'attendrait à observer une surconsommation d'hydrogène.

2.2. Propriétés texturales et surfaciques

Dans cette partie du système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nous nous intéressons aux propriétés texturales et surfaciques respectivement à partir d'analyses par physisorption de diazote et spectrométrie de photoélectrons (XPS).

2.2.1. Physisorption diazote – Méthode BET

La physisorption de diazote a été étudiée à -196°C et la construction des isothermes de physisorption au cours de l'adsorption et de la désorption révèle la formation d'une hystérèse caractéristique de mésopores (Figure 67). L'exploitation des isothermes obtenues à partir des méthodes de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et Barret-Joyner-Halenda (BJH) permet d'accéder à diverses informations relatives à la surface spécifique, le volume poreux et la distribution du volume poreux.

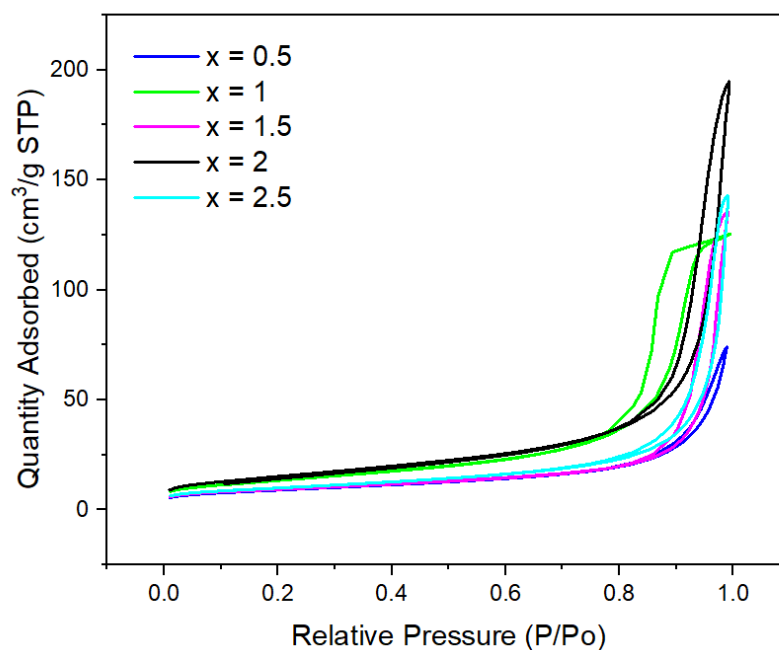


Figure 67 : Isotherme d'adsorption pour le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Les isothermes sont de type IV [64] caractérisés par l'existence d'un palier de saturation décrivant un phénomène de condensation capillaire fréquemment observé dans le cas de matériaux mésoporeux à l'origine de l'observation d'hystérèse.

Nous pouvons remarquer pour la composition $x = 1$ une particularité par rapport aux autres compositions. En effet, celle-ci présente une isotherme d'adsorption de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H1 caractérisée par la présence de branches d'adsorption et de désorption quasi parallèles et verticales décrivant une distribution étroite de mésopores visibles dans la Figure 68. Pour les autres compositions la boucle d'hystérésis est de type H3 décrivant une texture non rigide et, par conséquent, une mésoporosité non définie. La distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores est représentée sur la Figure 68. La composition $x = 1$ fait exception avec une distribution étroite entre 8 et 20 nm. Pour les autres compositions, on observe une structure plus ouverte.

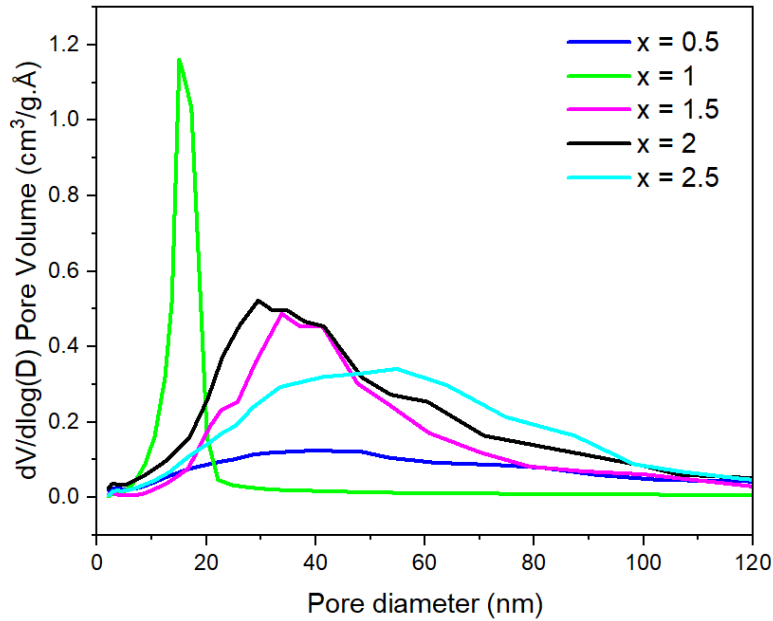


Figure 68 : Distribution de taille de pore pour le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Tableau 16 : Propriétés texturales des supports du système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

x	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre de pore (BJH desorption) (nm)	Volume poreux (BJH desorption) (cm^3/g)	Taille de cristallite (nm)	S_{th} ($\text{m}^2, \text{g}^{-1}$)	S_{th}/S_{BET}
0,5	32	15	0,12	20	84	2,6
1	49	13	0,21	22	76	1,6
1,5	34	25	0,21	21,9 et 13,5	100	3,0
2	55	19	0,31	12,3	136	2,5
2,5	35	23	0,23	14,1	119	3,4

Le Tableau 16 rassemble les informations extraites de l'exploitation des isothermes pour les structures $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Nous pouvons observer qu'il n'y a pas de lien évident entre la valeur de la surface spécifique SSA, du volume poreux et de la taille moyenne des pores avec la composition en cobalt x . Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs calculées à partir de la taille des cristallites déduites de l'analyse par diffraction des rayons X. Les valeurs S_{th} ont été calculées selon la méthode décrite par ailleurs [65] à partir de l'équation suivante :

$$S_{th}(\text{m}^2. \text{g}^{-1}) = \frac{6}{\rho \cdot d_p}$$

où d_p représente la taille des cristallites (nm) et ρ la masse volumique théorique d'un spinelle dont la valeur est égale à $3,58 \text{ g/cm}^3$ [66]. On peut ensuite en déduire le rapport S_{th}/S_{BET} . On constate des évolutions différentes entre S_{BET} et S_{th} qui montrent que l'évolution de la surface BET est indépendante de la croissance des cristallites. Les

divergences observées pourraient être associées à la présence d'impuretés structurales résultant de processus de ségrégation de phases ainsi qu'à la coexistence de deux phases de type spinelle pour les compositions $x = 1.5$ et $x = 2$.

2.2.2. Microscopie électronique en transmission et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MET-EDX)

Des analyses de microscopie électronique en transmission direct (MET) et en balayage (STEM) couplées au mode EDX ont été réalisées sur l'échantillon de composition Co_2FeO_4 sur plusieurs grains (Figures 69-71) afin de visualiser et de confirmer la présence des 2 phases type spinelle détectées en DRX. Pour rappel, ces deux phases spinelles se distinguent par leur richesse respective en cobalt et en fer en raison du phénomène de décomposition spinodale. D'après les Figures 69-71 nous pouvons voir distinctement des régions où la concentration en fer (indiquée en rouge) est plus importante que dans le reste de la particule. Cette région est associée à la présence d'une phase spinelle riche en fer. La concentration en cobalt pour la phase spinelle riche en cobalt est indiquée en bleu. Celle-ci semble plus difficile à dissocier du reste de la particule.

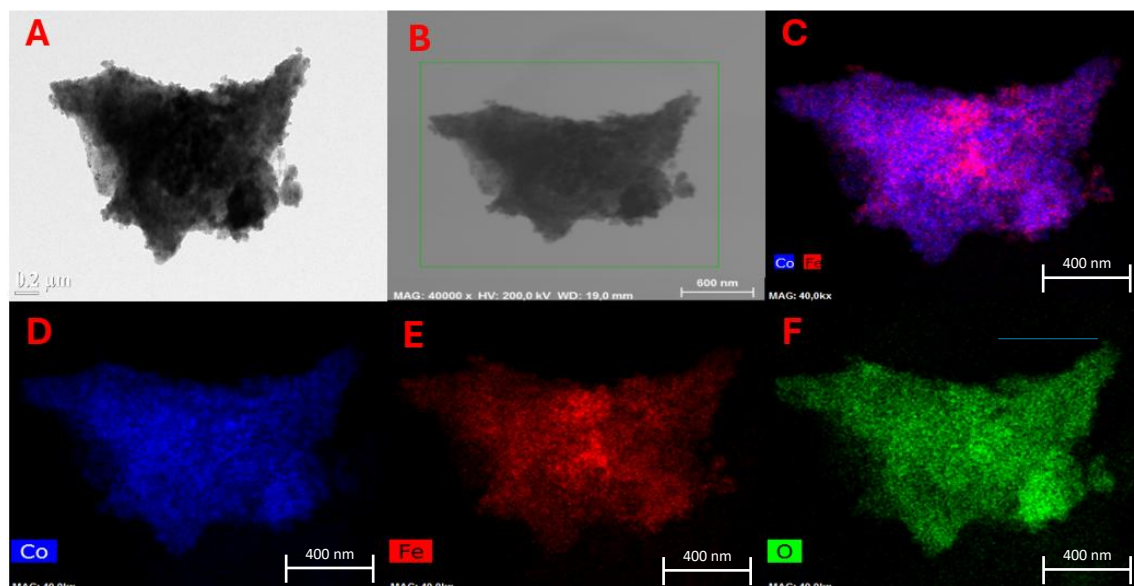


Figure 69 : Résultat de la particule 1 du composé Co_2FeO_4 : (A) par analyse TEM ; (B) par analyse STEM ; (C-F) distribution cationique du cobalt, du fer et de l'oxygène au sein de la particule observée par EDX.

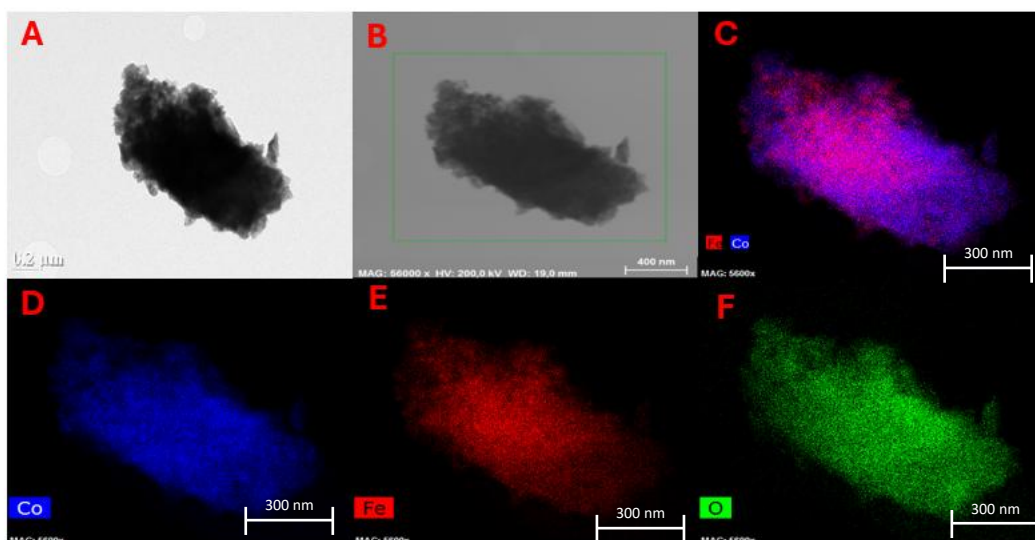


Figure 70 : Résultat de la particule 2 du composé Co_2FeO_4 : (A) par analyse TEM ; (B) par analyse STEM ; (C-F) distribution cationique du cobalt, du fer et de l'oxygène au sein de la particule observée par EDX.

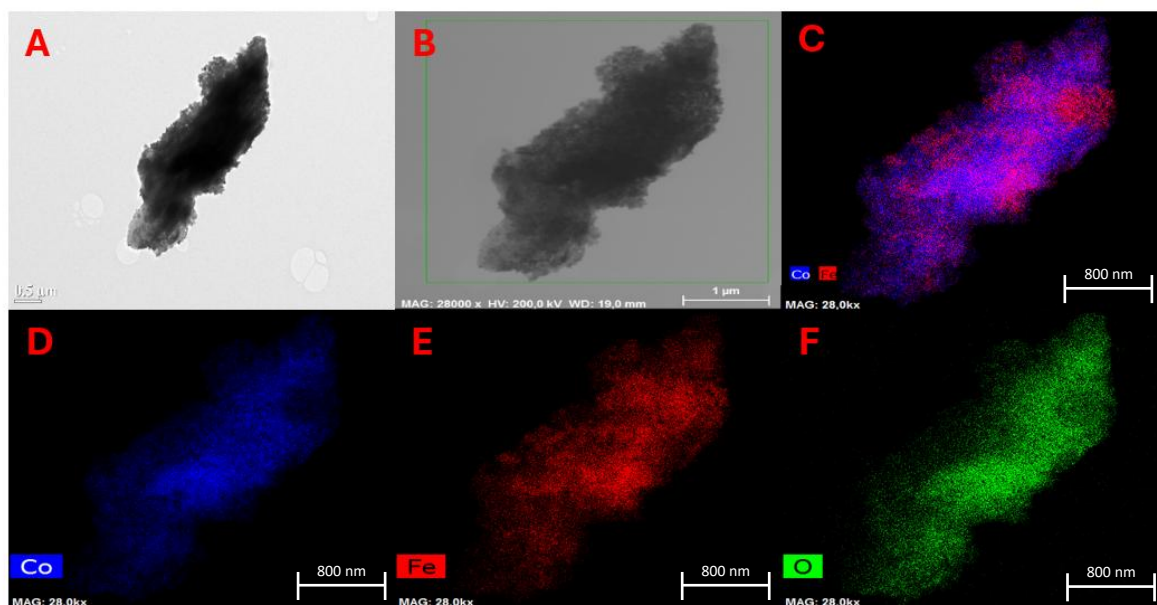


Figure 71 : Résultat de la particule 3 du composé Co_2FeO_4 : (A) par analyse TEM ; (B) par analyse STEM ; (C-F) distribution cationique du cobalt, du fer et de l'oxygène au sein de la particule observée par EDX.

2.2.3. Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'analyse XPS a été réalisée sur l'ensemble des systèmes $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dans l'optique de déterminer la composition de surface et le degré d'oxydation des éléments. Les photopics associés à l'examen des niveaux de cœur O 1s, Co 2p et Fe 2p ont été calibrés en énergie grâce à l'énergie de liaison du niveau C 1s servant de référence interne fixée à 284,8 eV. La source magnésium Mg ka ($h\nu = 1253,6$ eV) a été utilisée plutôt que la source aluminium Al ka ($h\nu = 1486,6$ eV) [67] pour éviter le recouvrement du pic Auger du cobalt avec le photopic Fe 2p et le recouvrement du pic Auger du fer avec le photopic Co 2p. Les résultats sont présentés dans le Tableau 17. Les photopics Fe $2p_{3/2}$ et Co $2p_{3/2}$ et O 1s sont représentés sur la Figure 72.

Le photopic Fe $2p_{3/2}$ (Figure 72(a)) a été décomposé en utilisant les paramètres de déconvolution décrit dans l'article de M.C. Biensinger et coll. [68]. Les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} sont détectés. Le calcul du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ montre une prédominance de Fe^{3+} . Ce rapport reste constant indépendamment de la teneur en cobalt. Notons que Fe^{2+} n'a pas été détecté en spectroscopie Mössbauer. La faible variabilité de ce rapport pourrait s'expliquer par une réduction partielle de Fe^{3+} sous irradiation.

Dans le cas du cobalt (Figure 72(b)), la détermination des états d'oxydation a été réalisée à partir de l'écart d'énergie de liaison observé entre les composantes Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$ du photopic Co 2p noté ΔE et permet d'observer une évolution du degré d'oxydation moyen en accord avec les références bibliographiques suivantes [69], [70]. Ainsi d'après les valeurs observées (Tableau 17), nous pouvons envisager la présence unique de Co^{2+} pour $x \leq 1$ et la présence des deux degrés d'oxydation Co^{2+} et Co^{3+} pour $x > 1$. En effet, l'écart ΔE diminue lorsque x augmente. Pour $x = 0.5$ la valeur est égale à 15.9 eV correspond à la présence fortement majoritaire de Co^{2+} , ce qui est aussi confirmé par la présence d'une composante de forte intensité vers 786 eV. Enfin pour $x=2.5$ la valeur se stabilise à 15 eV correspondant à une valeur proche observée pour Co_3O_4 . Pour la composition la plus faible en cobalt $x = 0,5$, la formation de Co^{2+} peut être attribuée à la phase $\text{Co}(\text{OH})_2$ caractérisée en DRX et la présence d'une quantité importante d'oxygène de surface détecté dans l'étude de l'orbitale O1s. Pour la composition $x = 1$, la formation de Co^{2+} peut être attribuée à la phase CoO caractérisée en DRX. La décomposition des photopics Co $2p_{3/2}$ utilise les paramètres de déconvolution décrit dans l'article de M.C. Biensinger et al. [68]. De la même façon que pour le fer, le rapport

$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ peut être calculé. Les valeurs reportées dans le Tableau 17 montrent une augmentation de la valeur du rapport à teneur croissante en cobalt reflétant la formation d'une structure spinelle enrichie en cobalt Co^{3+} . L'examen du photopic O 1s (Figure 72(c)) montre également une asymétrie. Un maximum apparent apparaît dans un domaine d'énergie de liaison 529-530 eV correspondant à des espèces oxygène de réseau O^{2-} ($\text{O}_{\text{lattice}}$). Un épaulement vers 531-532 eV peut être relié à la formation d'espèces oxygène adsorbées (O_{ads}), telles que O_2^- , O^- ou OH^- . La décomposition du spectre laisse entrevoir une faible contribution supplémentaire vers 533 eV caractéristique de la présence de carbonates sur les échantillons calcinés ensuite stockés à l'air libre.

Tableau 17 : Présentation des résultats d'analyse XPS pour le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

x	$\text{O}_{\text{Surface}}/\text{O}_{\text{Lattice}}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\Delta E \text{ Co2p}$	^(A) $\text{Co}/\text{Fe}_{(\text{exp})}$	^(B) $\text{Co}/\text{Fe}_{(\text{exp})}$	$\text{Co}/\text{Fe}_{(\text{theo})}$	^(C) $\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe})_{(\text{exp})}$	$\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe})_{(\text{theo})}$
0.5	2,5	0,1	≈0	15,9	0,2	0,2	0,2	14,2	1,3
1	0,7	0,2	≈0	15,6	0,6	0,5	0,5	4,8	1,3
1.5	0,6	0,2	0,2	15,4	1,0	1,1	1,0	4,5	1,3
2	0,4	0,2	0,3	15,3	1,7	2,1	2,0	3,7	1,3
2.5	0,2	0,2	0,9	15,1	2,2	5,3	5,0	4,0	1,3

^(A) : analyse XPS ; ^(B) : analyse ICP ; ^(C) : O= composantes des oxygènes de réseau et de surface

Le calcul du rapport $\text{O}_{\text{Surface}}/\text{O}_{\text{Lattice}}$ montre des valeurs qui excèdent fortement les valeurs théoriques. Cette tendance tend à s'atténuer lorsque la teneur en cobalt augmente montrant un rééquilibrage en faveur des espèces oxygène de réseau (Figure 72 (c)). Corrélativement on constate une forte croissance des espèces Co^{3+} . Cette diminution des oxygènes de surface peut s'expliquer par l'oxydation de Co^{2+} en Co^{3+} quand la teneur en cobalt augmente [71]. Cette observation semble aussi conforme au remplacement des ions Co^{2+} par les ions Co^{3+} dans les sites octaédriques [29] [61].

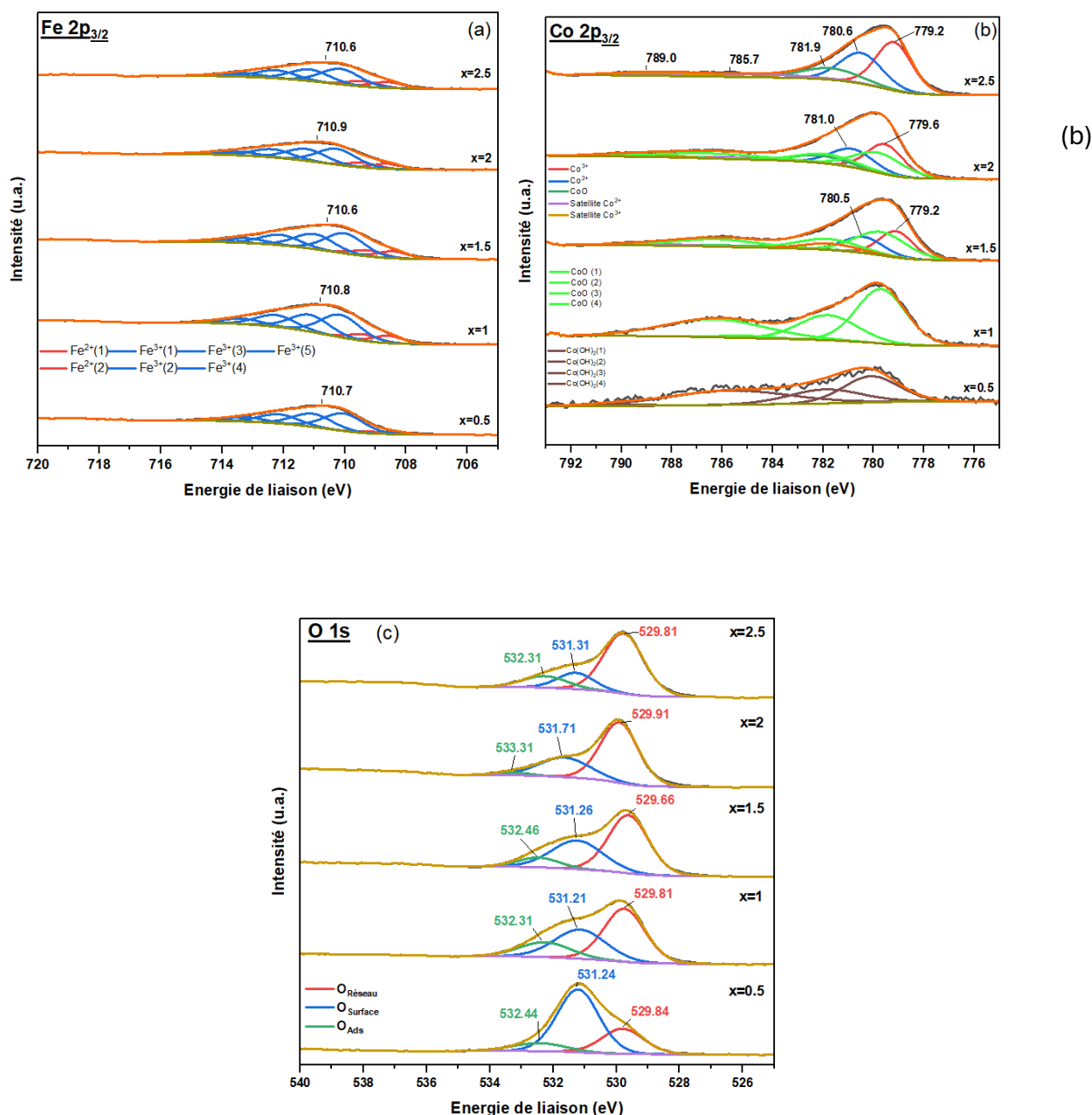


Figure 72 : Spectre XPS sur $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ calciné à 600°C sous air : (a) Photopic Fe 2p_{3/2}, (b) Photopic Co 2p_{3/2}, (c) photopic O 1s).

3. Etude des performances catalytiques de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dans la réaction CH_4/O_2 : Influence de la composition en cobalt.

Les performances catalytiques des systèmes $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pour la réaction d'oxydation du méthane ont été évaluées dans différentes conditions opératoires à la stœchiométrie pour un rapport $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 2$ et en présence d'un large excès d'oxygène $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 20$. L'effet négatif de la vapeur d'eau sur l'activité catalytique en conversion du méthane a été

examiné. En effet, l'eau induit généralement un effet inhibiteur en raison de sa forte adsorption. L'effet conjugué de l'eau et de la température peut également engendrer des reconstructions de surface occasionnant une perte de surface spécifique et une modification de composition dans le cas de phénomènes de démixtion de phases. Concernant le catalyseur, trois paramètres susceptibles de conditionner les performances catalytiques ont été étudiés : (i) la composition en cobalt, (ii) la nature d'un prétraitement avant réaction permettant de stabiliser l'état d'oxydation du cobalt et du fer et (iii) la résistance thermique du catalyseur en présence de vapeur d'eau.

Comme précédemment décrit, les mesures catalytiques ont été réalisées dans un réacteur à lit fixe au cours d'une élévation de température. Le descriptif du protocole expérimental est reporté dans la Figure 73 faisant apparaître les étapes suivantes : – (1) Une étape de prétraitement sous air ou sous hydrogène dilué. – (2) Une première visualisation de l'activité catalytique en présence de vapeur d'eau en programmation de température jusqu'à 600°C. – (3) L'influence de la concentration en oxygène et de la vapeur d'eau sur la cinétique de conversion du méthane en régime stationnaire à 600°C. – (4) Un vieillissement hydrothermal à 750°C – (5) Un réexamen des performances du catalyseur au cours d'une élévation de température dans des conditions opératoires identiques à l'étape (2) suivi d'une mesure de conversion à 600°C en condition stationnaire pour vérifier l'impact du vieillissement sur les performances du catalyseur. Le Tableau 18 résume les conditions opératoires choisies pour l'étude de la réaction en conditions stœchiométriques notées *STO*, en excès d'oxygène notées *LEAN* en présence ou en absence de vapeur d'eau notées *STEAM* ou *NO STEAM*.

Tableau 18 : Présentation de la procédure catalytique. *STO* : Stœchiométrique ; *Lean*=excès d'oxygène et *STEAM*=vapeur d'eau.

Pretreatment gas	Pretreatment temperature (°C)	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
H ₂	250	STO + STEAM	STO + NO STEAM	LEAN + NO STEAM	LEAN + STEAM	STO + STEAM
	500					
AIR	600					
	250					

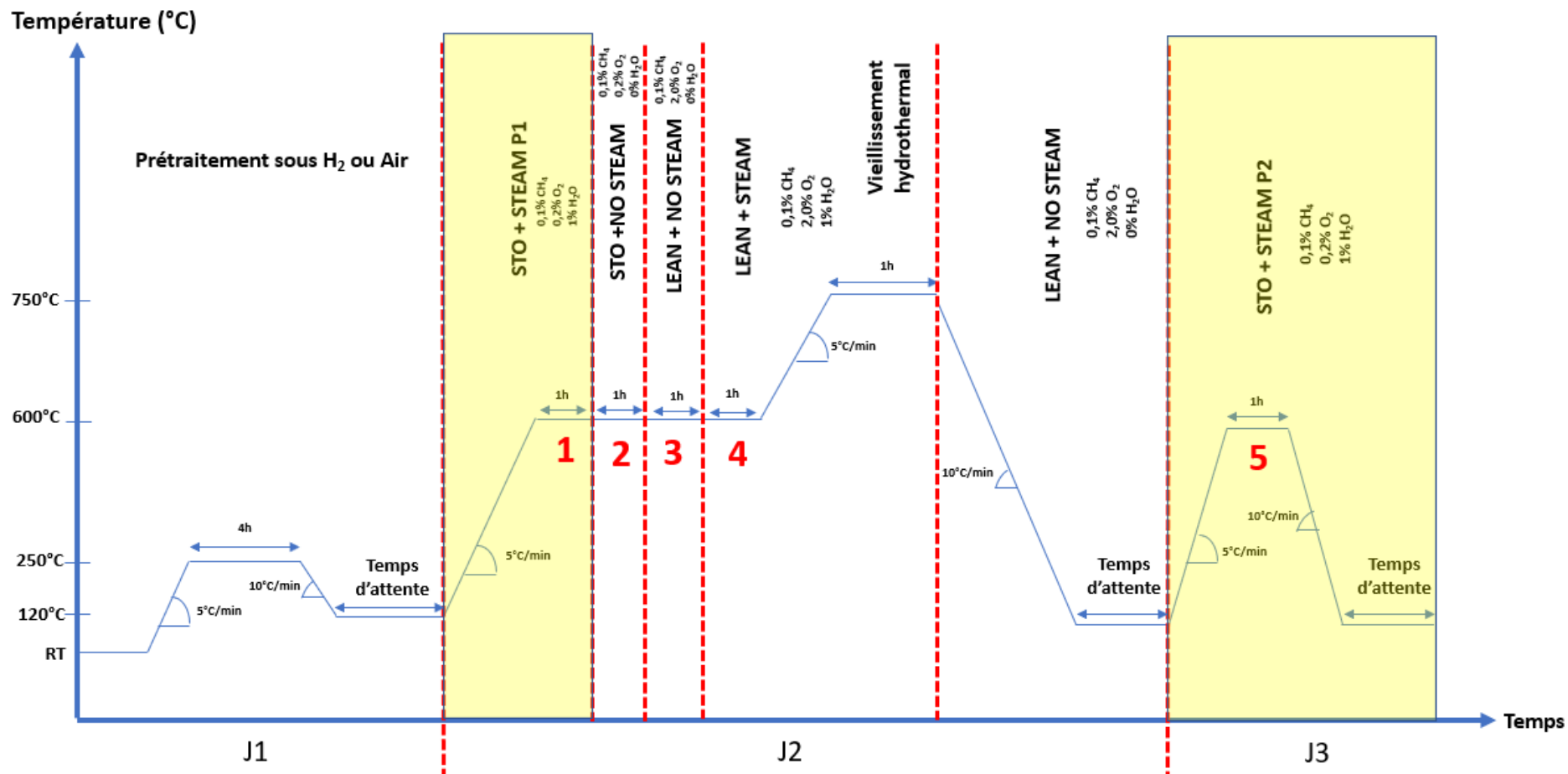


Figure 73 : Schéma représentant le protocole expérimental pour l'étude de l'activité catalytique en oxydation totale du méthane par l'oxygène. STO : Stœchiométrique ; Lean=excès d'oxygène et STEAM=vapeur d'eau.

La Figure 74 représente les profils de conversion du méthane au cours d'une programmation de température dans les conditions (1) sur $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Les catalyseurs ont été prétraités sous air à 600°C. En conditions stœchiométriques, la cinétique de conversion du méthane est généralement défavorisée [72]. On constate effectivement un décalage des courbes de conversion vers les hautes températures. Clairement, la substitution du fer par le cobalt à un effet bénéfique, cependant on n'observe pas une évolution continue. Un optimum est observé pour la composition en cobalt $x = 2$ correspondant à Co_2FeO_4 . Notons que pour la composition $x = 2,5$ un basculement d'une structure inverse vers une structure spinelle normale opère correspondant à un environnement différent pour les cations Co^{3+} . En effet, Co^{3+} occupe 1 site tétraédrique sur 8 et Fe^{3+} un site octaédrique sur 2 dans une structure spinelle normale. Cette distribution diffère dans le cas d'une structure spinelle inverse où Co^{3+} et Fe^{3+} vont occuper un site octaédrique sur 2 et l'autre moitié des cations Fe^{3+} va occuper 1 site tétraédrique sur 8. On peut *a priori* supposer une activité supérieure lorsque les cations Co^{3+} sont stabilisés dans les sites octaédriques du spinelle. L'analyse par spectroscopie Mössbauer concorde avec cette hypothèse. En effet, nous détectons du fer en site tétraédrique et octaédrique pour $x = 2$ alors que pour les autres compositions riches en cobalt $x = 1,5$ et $x = 2,5$ le fer se situe uniquement en position octaédrique, ce qui fait diminuer la proportion de cobalt dans les sites octaédriques naturellement. Ceci semble donc bien confirmer que seuls les cations Co^{3+} en position octaédrique constituent les entités actives dans la réaction d'oxydation du méthane [73]. Hu et coll. ont également conclu que les cations Co^{3+} dans les sites octaédriques liés aux anions O^{2-} sont à l'origine de l'activation de la liaison C-H dans la molécule CH_4 . Les espèces oxygène réactives O^{2-} à la surface jouent un rôle prépondérant car leur consommation et leur régénération sont à la base d'un mécanisme de type Mars et van Krevelen supposé (Mv-K) [2].

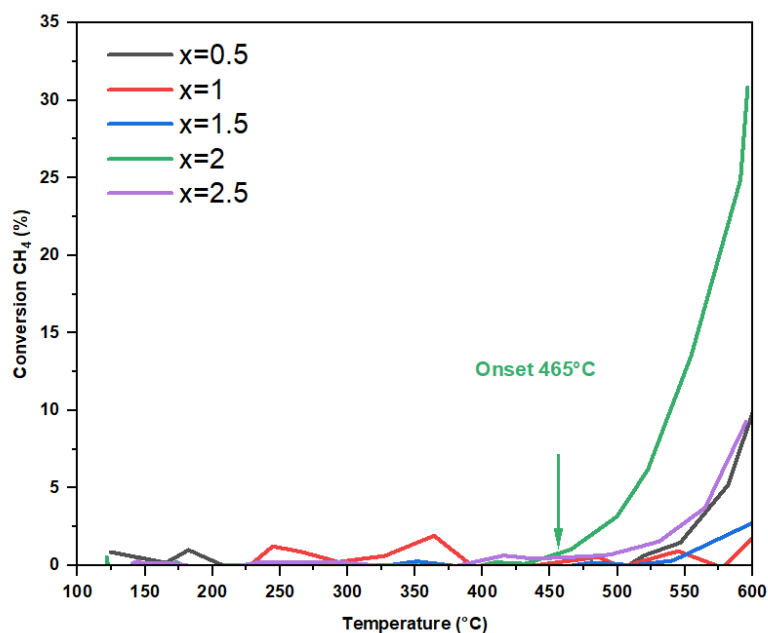


Figure 74 : Profils de conversion en fonction de la température au cours de la réaction d'oxydation du méthane sur le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Prétraitement sous air à 600°C. 1000 ppm de CH_4 et 2000 ppm de O_2 , avec la présence de vapeur d'eau. temps de contact : $65 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Le Tableau 19 compile les conversions en méthane mesurées en conditions stationnaires à 600°C en présence de 1000 ppm de méthane et 2000 ppm O_2 . Quelles que soient les conditions opératoires il apparaît clairement que Co_2FeO_4 est la composition la plus active. Ce résultat semble conforme aux observations de Ajroudi et coll. [74] qui montrent également une meilleure conversion en CH_4 pour $x = 1,8$ comparée à celles mesurées pour $x = 0,6$, $x = 1,0$. On confirme bien un gain de conversion en présence d'un excès d'oxygène qui traduit un ordre positif par rapport à la pression partielle d'oxygène. Cette observation est conforme avec un mécanisme de type Mars van Krevelen où l'étape cinétiquement limitante est généralement associée à la restauration en surface des espèces oxygène réactives O^{2-} [75]. De la même façon on vérifie bien l'effet inhibiteur de l'eau. L'adsorption d'eau peut entraîner la neutralisation des espèces O^{2-} consécutive à la stabilisation de groupements hydroxyle en surface [76]. Notons que cet effet inhibiteur semble plus sensible sur la composition $x = 2$ où les amplitudes de variation de conversion semblent les plus importantes aussi bien en régime stœchiométrique qu'en présence d'un excès d'oxygène. Il semble difficile d'établir une corrélation claire entre les niveaux de conversion observée et la nature des espèces oxygène de surface et leur concentration en surface en comparant les valeurs des rapports $\text{O}_{\text{surf}}/\text{O}_{\text{lattice}}$ et $\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe})$ ainsi que la concentration relative en cobalt et Co^{3+}

à partir des rapports $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ et Co/Fe . En effet, l'activité catalytique ne peut pas être reliée à une concentration plus importante en espèce $\text{O}_{\text{lattice}}$ et/ou Co^{3+} en particulier pour l'optimum observé. La coordinence des ions Co^{3+} en site octaédrique ou tétraédrique semble être un descripteur plus pertinent.

Terminons avec l'influence du vieillissement thermique. L'ensemble des compositions est affecté avec une perte significative d'activité catalytique. D'autres paramètres autres que structuraux entrent en ligne de compte dans l'interprétation des activités catalytiques. Par exemple, la désactivation observée après vieillissement thermique pourrait s'expliquer par un frittage thermique entraînant un grossissement des cristallites et une perte de surface spécifique [3].

Tableau 19 : Résumé des résultats de conversion pour chaque étape des tests catalytique pour l'oxydation du méthane pour le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Température de réaction 600°C. Prétraitement sous Air à 600°C. Space Velocity : 65 $\text{L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Composition in x	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
0.5	10.4	10.7	16.2	14.1	1.5
1.0	3.0	2.5	7.5	6.0	0,0
1.5	3.1	2.6	6.9	6.3	1.1
2.0	28.5	35.8	50.2	39.2	9.7
2.5	13.3	16.0	25.8	21.0	3.4

4. Influence du prétraitement thermique sur les performances du catalyseur Co_2FeO_4

4.1. Performance en conversion du méthane du catalyseur Co_2FeO_4 pré-réduit

Une étude de l'impact du prétraitement sur les valeurs de conversion a été réalisée seulement sur la composition $x = 2$ (Tableau 20) qui présente les meilleures performances dans la réaction CH_4/O_2 . En pratique, nous avons pré-réduit le catalyseur à deux températures déduites de l'étude H_2 -TPR. D'après la Figure 75, une réduction à 250°C ne devrait pas réduire extensivement les cations Co^{3+} et la réduction de Fe^{3+} décalée vers les hautes températures ne devrait pas intervenir. En revanche le choix d'une réduction à 500°C devrait engendrer une réduction extensive de Co^{3+} , indifféremment dans les sites octaédriques et tétraédriques, en Co^{2+} . Dans ces

conditions de température une réduction partielle de Fe^{3+} est susceptible d'intervenir. Ce chapitre sera divisé en deux parties. Une première partie mettra l'accent sur l'impact de ce prétraitement sur l'activité catalytique en conversion du méthane. Une seconde partie sera dédiée à la caractérisation *in situ* et *ex situ* de façon à avoir une représentation fidèle des changements de propriétés massique et surfacique induites par le pré-traitement réducteur.

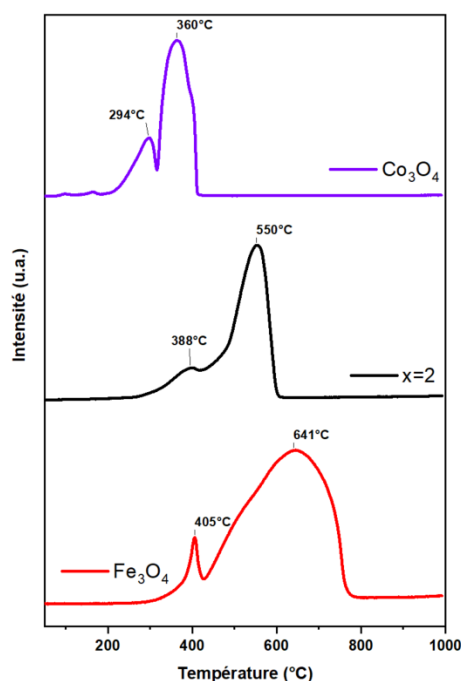


Figure 75 : Courbes H_2 -TPR sur Co_2FeO_4 : comparaison avec Co_3O_4 et Fe_3O_4 .

Excepté le prétraitement du catalyseur exposé sous hydrogène dilué à 5% sous He à deux températures de prétraitement 250°C ou 500°C, le protocole d'étude de la réaction reste inchangé.

Tableau 20 : Conversion en méthane sur Co_2FeO_4 en conditions stationnaire à 600°C. Influence du prétraitement d'activation avant étude de la réaction d'oxydation du méthane pour le support Co_2FeO_4 . Température de réaction 600°C. temps de séjour : $65 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

Pretreatment	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
Air 600°C	28.5	35.8	50.2	39.2	9.7
H_2 250°C	51.9	63.8	74.2	56.7	7.6
H_2 500°C	4.5	8.9	15.3	8.4	1.4

Les profils de conversion en fonction de la température et les valeurs de conversion stationnaire mesurées à 600°C sont comparées à celles discutées précédemment sur Co_2FeO_4 calciné avec un prétraitement sous air à 600°C (Cf. Figure

76 et Tableau 20). Nous pouvons observer un gain substantiel d'activité catalytique en conversion du méthane lorsque le catalyseur est pré-réduit sous hydrogène à 250°C. En revanche, une pré-réduction à 500°C induit l'effet inverse avec une forte désactivation, les niveaux de conversion en méthane devenant inférieurs à ceux mesurés sur le catalyseur calciné. On constate également des performances supérieures en conditions stœchiométriques et en excès d'oxygène lorsque le catalyseur est pré-réduit à 250°C. Notons qu'une variation de la pression partielle de l'oxygène et l'introduction de vapeur d'eau conduisent aux mêmes effets promoteurs ou inhibiteurs décrits précédemment.

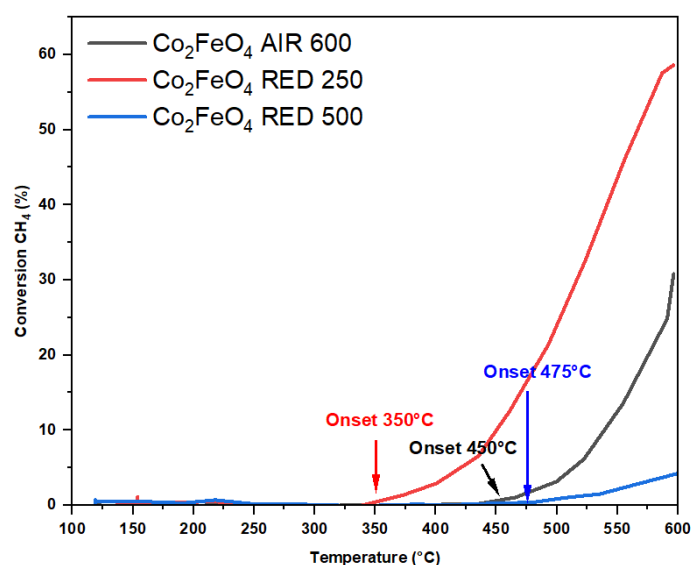


Figure 76 : Impact du prétraitement sur la température de light off du support Co₂FeO₄. 1000 ppm de CH₄ et 2000 ppm de O₂, avec la présence de vapeur d'eau. Temps de contact : 65 L.h⁻¹.g⁻¹

Afin d'expliquer au mieux l'amélioration ou la diminution de la valeur de conversion de CH₄ lors d'un prétraitement sous hydrogène à différentes températures, plusieurs analyses ont été réalisées. Tout d'abord une analyse par spectrométrie Raman *in situ* dans le but d'observer une possible modification structurale occasionnée lors des prétraitements, ensuite une analyse XPS *in situ* pour visualiser l'évolution des états d'oxydation des éléments à la surface du catalyseur et les changements de composition de surface. Finalement, l'étude de l'oxydation en température programmée des catalyseurs pré-réduits à 250°C et 500°C permettra d'examiner la capacité des catalyseurs pré-réduits à se réoxyder en conditions de réaction notamment en présence d'un excès d'oxygène dans le mélange réactionnel.

4.1.1. Impact de la pré-réduction sur la structure de Co_2FeO_4 observé par Spectrométrie Raman *in situ*.

Cette étude a été réalisée sur le catalyseur de composition $x = 2$: Co_2FeO_4 sur une seule zone d'analyse avec un laser d'une longueur d'onde 532 nm, la présence d'un filtre de puissance à 1% et un temps d'acquisition 120 secondes. Le protocole d'analyse s'est déroulé de la manière suivante : (1) Un spectre Raman a été enregistré à température ambiante sur l'échantillon calciné sous air qui servira de référence. (2) Un second spectre Raman a été enregistré en régime stationnaire une fois la température de réduction atteinte à 250°C ou 500°C. (3) Un troisième spectre a été enregistré sur l'échantillon pré-réduit après refroidissement à température ambiante. (4) Un dernier spectre a été enregistré après traitement sous air à 800°C.

La Figure 77 décrit les résultats de l'étude Raman *in situ* lors d'un prétraitement sous H_2 à 250°C. Rappelons succinctement que les modes actifs en Raman présents en deçà de 600 cm^{-1} sont attribués aux déformations symétrique et antisymétrique des anions O^{2-} liées aux cations métalliques et sont nommés E_g vers 300 cm^{-1} et $T_{2g}(1)$ vers 210 cm^{-1} , $T_{2g}(2)$ vers 563 cm^{-1} et $T_{2g}(3)$ vers 470 cm^{-1} [31]. Les raies Raman situées au-delà de 600 cm^{-1} correspondent à une élongation symétrique des anions O^{2-} liés aux ions métalliques (mode A_{1g}). La particularité de Co_2FeO_4 est associée à la coexistence de deux phases spinelles, une riche en cobalt et l'autre riche en fer [24]. La raie Raman vers 190 cm^{-1} a été attribuée au mode T_{2g} d'une phase spinelle riche en cobalt avec la présence de Co^{2+} en site tétraédrique [24]. La raie Raman à 586 cm^{-1} caractérise quant à elle la phase riche en fer [29]. En effet, comme observé dans la Figure 60 et le Tableau 11 pour le composé CoFe_2O_4 celui-ci présente un pic au même nombre d'onde environ soulignant bien la présence d'une phase spinelle riche en fer pour cette composition.

On observe peu de perturbations sur le spectre Raman enregistré après pré-réduction à 250°C. La seule la raie Raman 586 cm^{-1} associée à la phase spinelle inverse riche en fer n'est plus observée. Elle ne réapparaît pas sur le spectre enregistré à température ambiante après réoxydation à 800°C.

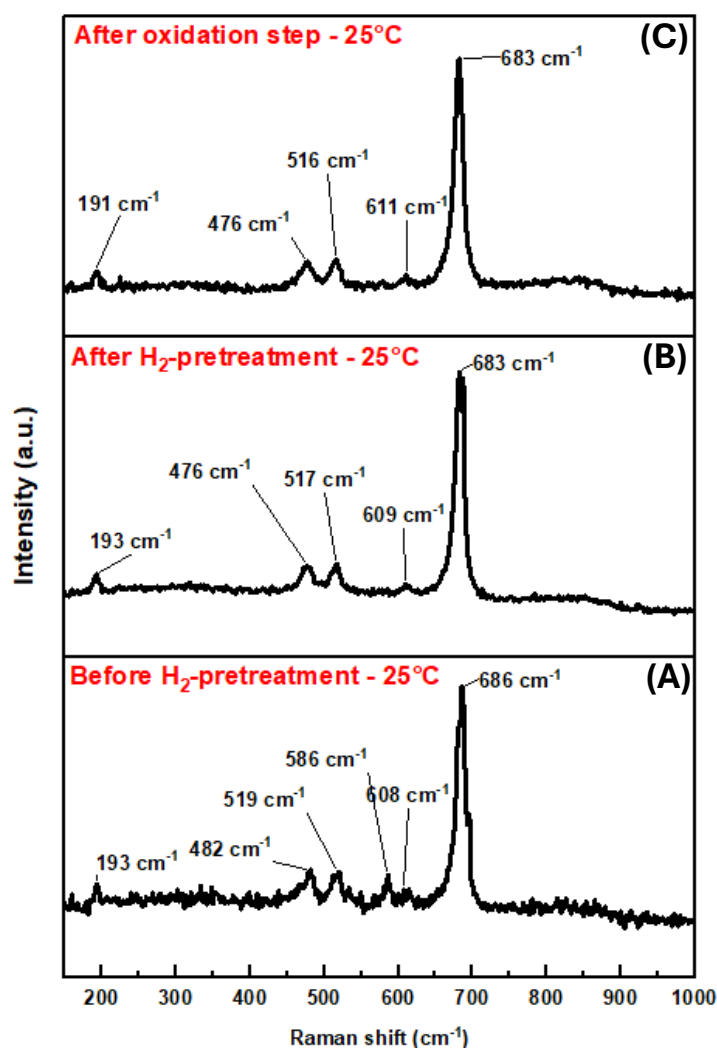


Figure 77 : Spectres Raman *in situ* de Co_2FeO_4 pour l'étude du prétraitement sous H_2 à 250°C. (A) spectre Raman avant prétraitement ; (B) spectre Raman après prétraitement et (C) spectre Raman à température ambiante après l'étape d'oxydation.

La Figure 78 correspond aux spectres Raman enregistrés au cours de la réduction *in situ* sous H_2 à 400°C et 500°C et après refroidissement à température ambiante puis au cours de la réoxydation à 400°C, 600°C et 800°C puis après refroidissement à température ambiante. Deux spectres ont été enregistrés en conditions stationnaires à 400°C. Après 2 heures d'exposition le rapport signal sur bruit augmente pouvant être associé à des interférences dues à la fluorescence. La détection toujours apparente de la raie Raman à 585 cm^{-1} , associée à la phase spinelle riche en fer. Elle est accompagnée de deux raies supplémentaires à 832 cm^{-1} et 1035 cm^{-1} attribuées à CoO sous forme paramagnétique [77]. Ces deux raies persistent lors de l'enregistrement à 500°C. Le spectre enregistré après retour à température est mieux résolu.

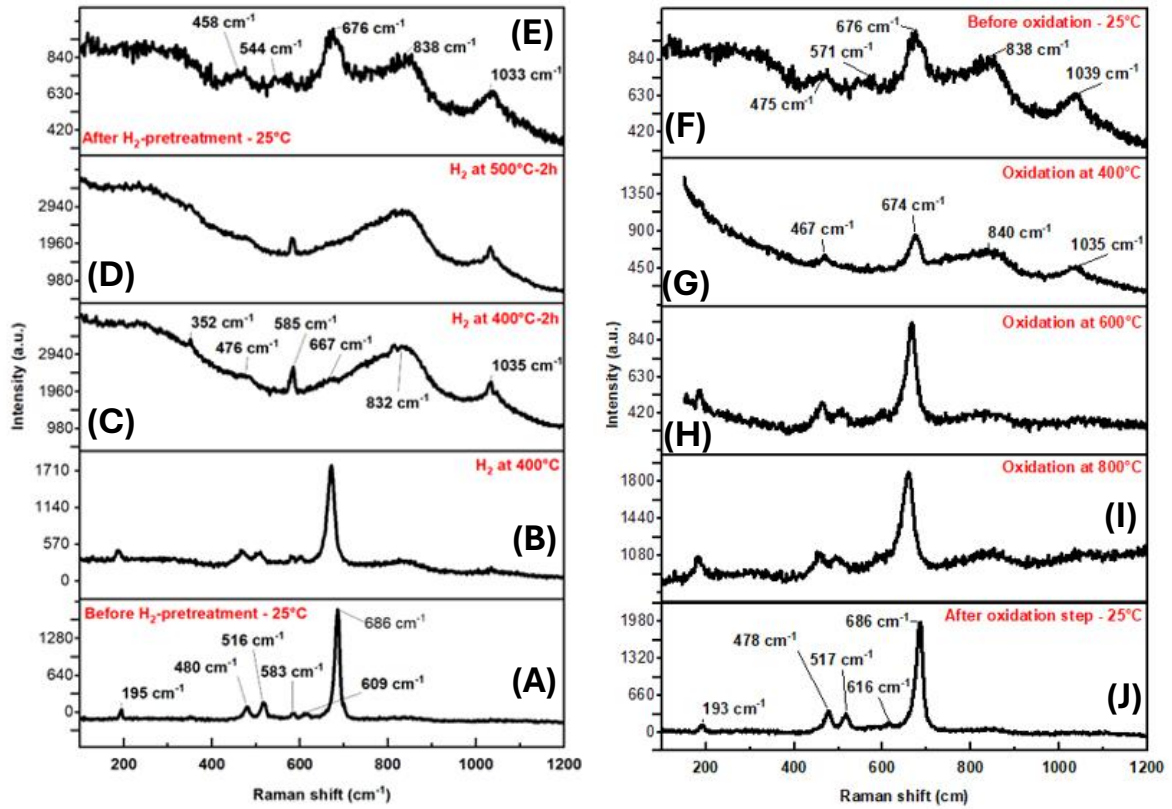


Figure 78 : Spectres Raman *in situ* de Co_2FeO_4 pour l'étude du prétraitement sous H_2 pur à 500°C . (A) avant prétraitement à T ambiante ; (B) à la température de 400°C sous prétraitement H_2 ; (C) après 2h de prétraitement H_2 à 400°C ; (D) après 2h de prétraitement H_2 à 500°C ; (E) au retour à la température ambiante sous He pur ; (F) même condition que (E) après 30 minutes d'attente ; (G) sous oxydation à 400°C ; (H) sous oxydation à 600°C ; (I) sous oxydation à 800°C et (J) au retour à température ambiante après l'étape d'oxydation.

D'après la Figure 78 nous pouvons observer l'apparition de nouvelles phases à la suite de l'application d'un prétraitement sous H_2 à 400°C pendant 2h, qui sont aussi observées à la température de 500°C . De plus, nous pouvons noter qu'ici le domaine de nombre d'onde a été élargi jusqu'à 1200 cm^{-1} . Cet élargissement nous a permis d'expliquer l'apparition de deux nouvelles phases correspondant à l'apparition premièrement d'une phase maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ issue de la réduction d'une phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présente au sein de la structure spinelle [78] et deuxièmement d'une phase monoxyde simple CoO et/ou FeO ou bien d'une phase monoxyde mixte $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ [43] caractérisé par la présence du pic vers 1080 cm^{-1} . Ces nouvelles phases disparaissent lors de l'élévation en température sous Air. Ce qui confirme que ces phases sont une conséquence de la réduction provoquée lors du prétraitement. A noter aussi que nous observons la disparition du pic 586 cm^{-1} à la suite du prétraitement sous H_2 à 500°C suivi de l'oxydation à 800°C .

4.1.2. Impact de la pré-réduction sur les propriétés surfaciques de Co_2FeO_4

A l'instar de l'étude précédente, l'analyse de surface du catalyseur Co_2FeO_4 a été réalisée sous exposition H_2 pur à 250°C et 500°C. Les spectres ont été enregistrés après 1 heure d'exposition. Les valeurs des paramètres extraites de l'analyse des photopics sont regroupées et comparées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Présentation des résultats XPS in situ pour le composé Co_2FeO_4 . SP : sans prétraitement, RED 250 : réduit sous H_2 à 250°C et RED 500°C : réduit sous H_2 à 250°C

Catalyseur	O _{Surface} /O _{réseau}	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ⁰ /Fe ²⁺	Co ³⁺ /Co ²⁺	Co ⁰ /Co ²⁺	ΔE Co2p	Co/Fe	O/(Co+Fe) ^(A)
Co_2FeO_4 SP	1,0	8,8	≈0	3,3	≈0	15,3	1,8	2,2
Co_2FeO_4 RED 250	0,6	6,3	≈0	≈0	≈0	15,9	2,4	2,5
Co_2FeO_4 RED 500	19,7	≈0	1,5	≈0	3,0	15,1	1,5	1,6

^(A) : O = composantes des oxygènes de réseau et de surface ; n.o. = non observé

D'après les valeurs du Tableau 21 et les Figures 79 et 80 nous pouvons constater qu'un prétraitement sous hydrogène à 250°C modifie les états d'oxydation des cations de métaux de transition en surface. Nous avons la formation prononcée de Co^{2+} via la très faible valeur du rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ et une faible réduction du fer via la faible diminution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Cela confirme le mécanisme selon lequel le cobalt se réduit plus facilement que le fer.

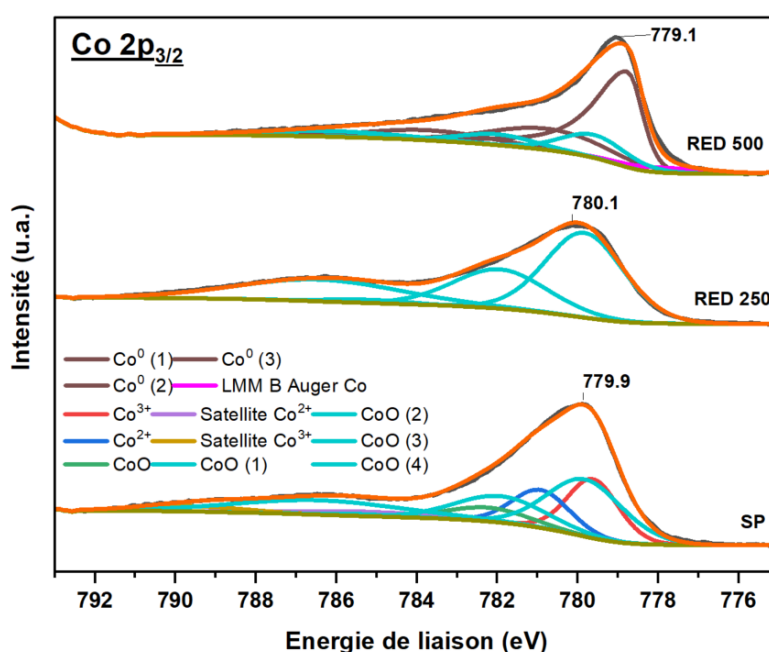


Figure 79 : Photopic Co 2p_{3/2} pour la composition Co_2FeO_4 sans prétraitement (SP), réduit à 250°C (RED 250) et réduit à 500°C (RED 500).

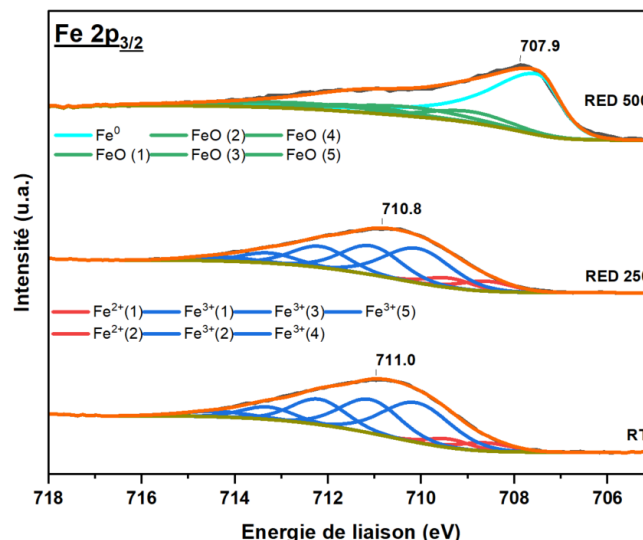


Figure 80 : Photoc Fe $2p_{3/2}$ pour la composition Co_2FeO_4 sans prétraitement (SP), réduit à 250°C (RED 250) et réduit à 500°C (RED 500).

Nous constatons une diminution du rapport $\text{O}_{\text{surface}}/\text{O}_{\text{réseau}}$ à la suite du prétraitement sous H_2 à 250°C expliqué par la consommation des espèces oxygène de réseau. De plus, nous observons une augmentation du rapport Co/Fe traduisant un léger enrichissement de cobalt en surface.

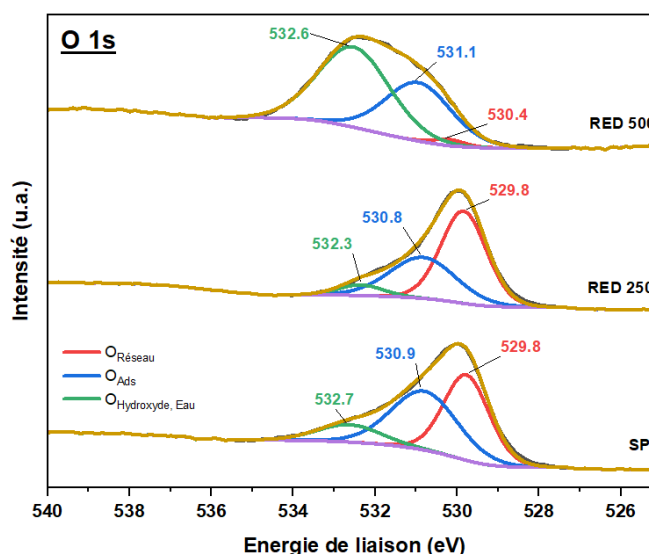


Figure 81 : Spectres des orbitales $\text{O}1s$ pour la composition Co_2FeO_4 sans prétraitement (SP), réduit à 250°C (RED 250) et réduit à 500°C (RED 500).

Avec l'augmentation de la température de prétraitement à 500°C sous hydrogène nous observons un comportement différent. En effet, une réduction prononcée du fer est visible via la valeur du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ proche de zéro et la formation de fer métallique. Nous pouvons aussi observer une valeur du rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ proche de zéro et la détection de cobalt métallique. Ceci démontre bien qu'une fois le cobalt réduit

majoritairement vers un état métallique le processus de réduction du fer peut se réaliser. Nous pouvons aussi noter une perte de la composante des oxygènes de réseau (Figure 81), une augmentation des espèces oxygènes surfaciques, ainsi que d'une migration du fer en surface.

4.1.3. Oxydation en température programmée (TPO)

La réoxydation de Co_2FeO_4 réduit sous hydrogène à 250°C (RED 250) et 500°C (RED 500) a été étudiée à partir d'expériences en balayage de température au contact d'un mélange de 5% O_2/He . L'expérience a été répétée sur Co_2FeO_4 calciné à 600°C noté SP. La consommation d'oxygène est mesurée grâce à un détecteur à conductibilité thermique (TCD) et par spectrométrie de masse en suivant l'évolution du courant ionique à une valeur de $m/z = 32$. D'autres masses relatives ont été sélectionnées à $m/z = 18$ et 44 associées à H_2O et CO_2 . Globalement on observe une bonne concordance entre le signal TCD et le profil obtenu en suivant l'évolution de la masse $m/z = 32$. Des évolutions marginales peuvent être observées associées à la libération de CO_2 et H_2O .

Les profils d'évolution de O_2 en phase gaz (Cf. Figure 82) en fonction de la température sont caractérisés par un signal négatif traduisant une consommation d'oxygène à basse température et au contraire un signal positif correspondant à une libération d'oxygène provenant du solide. Dans le cas de l'échantillon calciné SP aucune prise d'oxygène est observée. Au contraire on détecte essentiellement le dégagement de O_2 au-delà de 850°C correspondant à la décomposition de la phase spinelle occasionnant une perte de masse précédemment observée lors de l'analyse thermogravimétrique.

Pour le catalyseur pré-réduit à 250°C une consommation est observée avec un minimum à 266°C. La quantité d'oxygène consommée est faible correspondant à un rapport $\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe}) = 0,02$ (Cf. Tableau 22). La libération d'oxygène observée au-delà de 850°C apparaît toujours de façon évidente et présente une valeur égale à 0,63 mmol/g, ce qui est assez proche de la valeur mesurée sur l'échantillon calciné SP. Dans le cas d'une réduction à 500°C, les mêmes processus interviennent mais pas avec la même amplitude. La quantité d'oxygène au cours de la réoxydation du matériau est 62 fois supérieure correspondant à un rapport $\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe}) = 1,0$. En revanche le processus de

décomposition à haute température s'atténue fortement. On peut donc conclure que le processus de réoxydation intervenant sur le catalyseur pré-réduit à 500°C ne conduira pas à la reconstruction de la structure spinelle inverse Co_2FeO_4 mais plus probablement à une ségrégation de phases.

Tableau 22 : Résumé des résultats d'analyse TPO suivant le type de prétraitement sur Co_2FeO_4 .

Méthode de préparation	Prétraitement	Consommation		Libération
		totale O_2 (mmol/g)	$\text{O}/(\text{Co}+\text{Fe})$	totale O_2 (mmol/g)
Support	SP	0	0	0,57
	RED 250	0,1	0,02	0,63
	RED 500	6,3	1	0,07

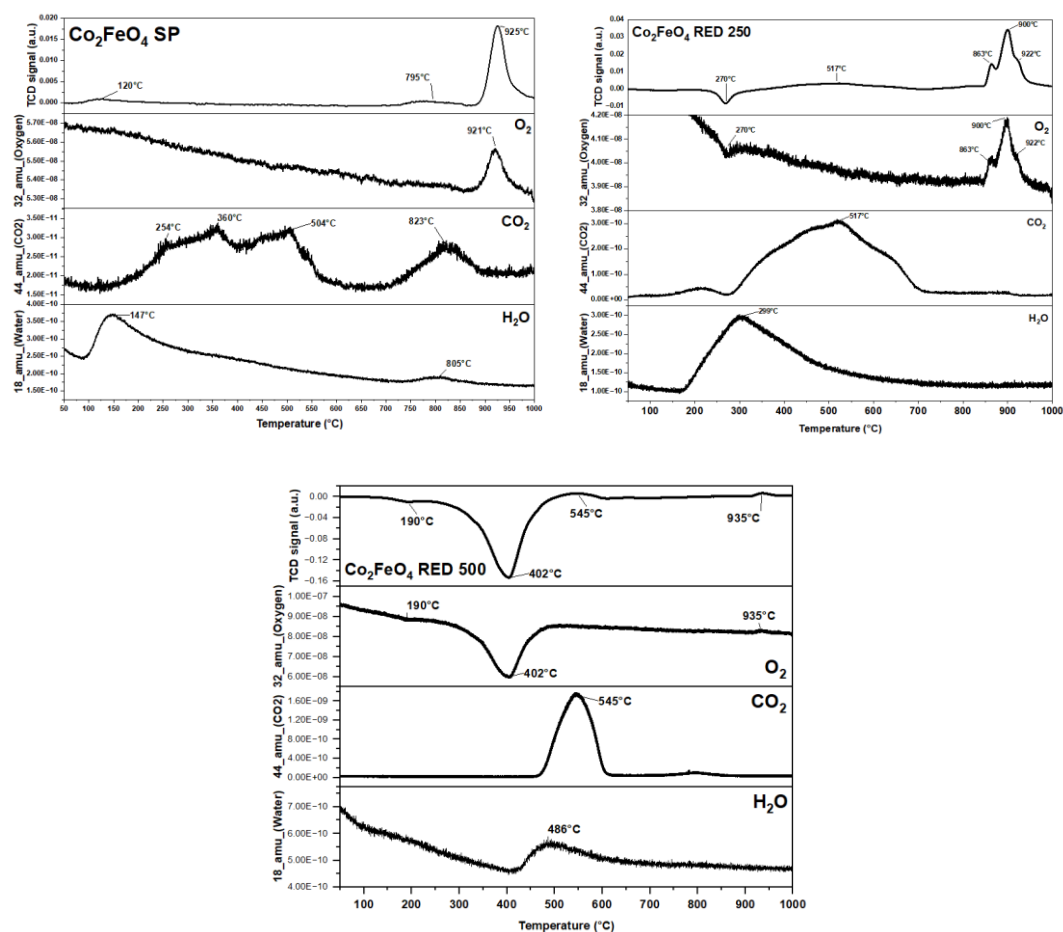


Figure 82 : Evolution du signal TCD et des masses relatives m/z relatives à H_2O , CO_2 et O_2 en fonction de la température au cours de la réoxydation de Co_2FeO_4 , pré-réduit à différentes températures.

5. Conclusion

Dans une première partie, l'étude des propriétés catalytiques des oxydes mixtes $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, calcinés à 600°C sous air, en oxydation totale du méthane montre une forte sensibilité à la composition en cobalt. On observe un gain de conversion en méthane indépendamment de la richesse du milieu réactionnel grâce à la substitution partielle des cations Fe^{3+} par Co^{3+} dans Fe_3O_4 . Cependant il n'apparaît pas de corrélations claires entre la teneur en cobalt et l'activité catalytique. Un optimum d'activité en conversion du méthane apparaît pour la composition $x = 2$ (Co_2FeO_4). Pour des compositions plus élevées, typiquement pour $x = 2,5$, une forte désactivation intervient. Cette perte d'activité n'est pas complètement expliquée par une diminution de surface spécifique, ni relié à un enrichissement de surface en fer moins actif. En revanche la structure du spinelle apparaît être potentiellement un descripteur pertinent correspondant à des sites de coordination différents pour les cations Co^{3+} liés à des espèces oxygène actives O^{2-} . Pour les compositions $x = 1,5$ et 2, deux structures spinelles inverses coexistent, l'une enrichie en fer et l'autre enrichie en cobalt. En revanche, un spinelle normal est plutôt favorisé pour la composition $x = 2,5$. L'étude par spectrométrie Raman et Mössbauer montre des distributions cationiques différentes, avec Co^{3+} stabilisés dans les sites octaédriques du spinelle normal et plutôt répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques pour le spinelle inverse.

L'étude de la réaction montre une forte sensibilité aux variations de pressions partielles d'oxygène. Un excès d'oxygène favorise la réaction conformément à un mécanisme de type Mars et Van Krevelen pour la réaction CH_4/O_2 qui associe l'étape lente à la restauration des espèces oxygène actives O^{2-} par le dioxygène gazeux. La perte d'activité due à l'introduction de vapeur d'eau est également en accord avec ce mécanisme. L'adsorption dissociative de H_2O neutralise les entités O^{2-} stabilisées sous la forme inactive de groupements OH^- . Dans l'ensemble, les cations Co^{3+} stabilisés en sites octaédriques du spinelle inverse semblent favorable au développement de l'activité catalytique.

La seconde partie est consacrée à l'impact d'un prétraitement réducteur sous hydrogène sur les performances en conversion du méthane. La faible sensibilité aux variations de richesse du mélange réactionnel est toujours observée et l'effet promoteur

et inhibiteur, respectivement de l'oxygène et de la vapeur d'eau, prévalent également sur le catalyseur pré-réduit. L'effet de la température de réduction de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ a été uniquement étudié sur la composition $x = 2,0$ présentant les meilleures performances catalytiques. Deux températures ont été sélectionnées sur la base des études H_2 -TPR.

Une pré-réduction à 250°C est supposée occasionner une réduction limitée ce qui est confirmé par l'analyse par spectrométrie Raman *in situ*. A cette température, on caractérise la présence d'une seule phase riche en cobalt. Le spinelle inverse riche en fer n'est plus détectable et cette phase n'est pas restaurée après réoxydation à 800°C . L'étude de réoxydation en température programmée (TPO) montre néanmoins la restauration du processus de décomposition au-delà de 850°C synonyme de la reconstruction du spinelle qui s'accompagne d'une libération d'oxygène associée à la décomposition du spinelle pour former entre autres CoO . Un gain substantiel d'activité en conversion du méthane apparaît. Les résultats de l'analyse XPS *in situ* montrent une diminution du rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ sur le catalyseur pré-réduit à 250°C et corrélativement une diminution du rapport $\text{O}_{\text{Surface}}/\text{O}_{\text{réseau}}$ qu'on peut *a priori* associer à la formation de lacunes anioniques favorables à l'adsorption du méthane. En fait, Song et coll. [73] expliquent que la réduction de Co^{3+} en Co^{2+} en position octaédrique entraîne un affaiblissement de la liaison $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$ rendant plus labile et *a priori* plus réactifs les anions O^{2-} à basse température. Ceci pourrait expliquer le gain d'activité observé.

Une pré-réduction à 500°C entraîne une forte perte d'activité catalytique devenant inférieure à celle mesurée sur le catalyseur calciné. Nous pouvons invoquer qu'une réduction intensive induit des changements structuraux et un changement de degré d'oxydation du fer et du cobalt bloquant son caractère redox. Cela est effectivement vérifié à partir des analyses XPS *in situ* où la formation de fer et cobalt métallique est observée. On constate aussi de profondes modifications structurales irréversibles associées à l'apparition d'une phase maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ issue de la réduction d'une phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ceci illustre une démixtion de phases au cours du traitement réducteur à 500°C . Une réoxydation (CF analyse TPO) ne permettra pas de retrouver l'état initial de la structure spinelle avant réduction. En effet, on n'observe plus la décomposition à haute température qui est un marqueur de cette structure.

Chapitre 5 : Etude de l'impact de l'ajout à palladium à Co_2FeO_4 sur les performances catalytiques en oxydation du méthane

1. Introduction

Le palladium est reconnu pour être un métal de choix en combustion catalytique du méthane par l'oxygène [79], [80], [81]. L'essentiel des études rapporte des résultats obtenus en présence d'un large excès d'oxygène [80]. Dans ces conditions opératoires, on stabilise la phase PdO beaucoup plus active que l'état métallique du palladium [80]. Le gain d'activité est généralement expliqué par une coupure hétérolytique de la liaison C-H correspondant à un abaissement de l'énergie d'activation [82]. Les calculs théoriques sur des surfaces modèles PdO (111) et Pd (111) ont montré un état de transition plus stable sur PdO expliquant cet abaissement d'énergie d'activation. La réaction CH_4/O_2 est reconnue pour être une réaction sensible à la structure, les gros agrégats PdO étant plus actifs que les petites particules PdO. La sensibilité de cette réaction à la taille des particules a été mise en évidence par Robert et coll. [83] qui ont observé une augmentation du TOF de $0,02 \text{ s}^{-1}$ à $1,3 \text{ s}^{-1}$ lorsque la taille de particules passe de 1,4 à 4,0 nm. Ce résultat a été ultérieurement confirmé sur un domaine de variation de tailles de particules plus grand entre 1,5 et 20 nm [84]. Ces observations sont à relier à la stabilité de la liaison Pd-O plus importante dans les petits agrégats PdO les rendant moins actifs.

Le support influe sur la dispersion de PdO et donc sur la réactivité du système. L'effet de support se manifeste dans le cas particulier de matériaux réductibles. En effet, à la lisière de la particule l'interaction avec ce support réductible peut conduire à la création de nouveaux sites actifs qui ne correspondent plus ni à la composition, ni à l'architecture attendue dans PdO. Nous pouvons prendre pour exemple l'étude théorique sur $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (111) [85] aboutissant à une diminution de la barrière d'activation comparée aux valeurs théoriques calculées sur Pd (111) et Pd (111) recouvert par des atomes d'oxygène chimisorbés à la surface. Les auteurs attribuent cette diminution d'énergie d'activation aux propriétés de stockage de Ce au contact du palladium. Des similitudes apparaissent sur d'autres systèmes, par exemple, lorsque Pd est supporté sur des structures type pérovskite où leur interaction aboutit à un effet coopératif sur l'activité catalytique

représenté par un mécanisme bifonctionnel associant les espèces oxygène de réseau de la pérovskites en surface et le métal [76], [86]. En revanche, le comportement cinétique et la prévalence de ce mécanisme sont apparus très sensibles au mode d'introduction du métal et des conditions opératoires de vieillissement.

Au regard de ces différents éléments bibliographiques, le comportement catalytique de structures type spinelle dopées au palladium sera discuté en fonction de différents paramètres opératoires associés au catalyseur et aux conditions de la réaction. Dans cette optique, nous avons sélectionné la composition présentant les meilleures performances catalytiques correspondant à Co_2FeO_4 . Deux méthodes d'ajout de Pd ont été étudiées. Une méthode dite « *One-pot* » consiste à introduire le palladium au cours de la synthèse de la structure spinelle. L'autre méthode dite « *Imprégnation* » est séquentielle consistant à déposer dans une seconde étape le palladium sur la structure spinelle préalablement synthétisée selon le protocole opératoire décrit dans la partie expérimentale (chapitre 3). Concernant, les conditions opératoires de la réaction, les performances catalytiques ont été étudiées à deux richesses différentes, en excès d'oxygène et à la stœchiométrie, comme précédemment décrit. Dans le cas du palladium, la stabilité de PdO pourrait être affaiblie dans les conditions proches de la stœchiométrie où la transition $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}^0$ peut *a priori* intervenir et affecter les propriétés catalytiques. Cet effet peut être minimisé dans le cas où Pd interagit avec un support réductible. Chen et coll. ont montré sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ que PdO est instable selon son état de dispersion en régime stœchiométrique. Son interaction avec CeO_2 permet d'éviter sa décomposition. Deux régimes cinétiques ont pu être identifiés régis soit par l'interface Pd-PdO soit par Pd-Ce, l'instabilité des particules PdO déterminant le régime cinétique de fonctionnement. [87], [88].

Le chapitre 5 est donc structuré en trois parties avec dans un premier temps l'examen des propriétés physicochimiques des catalyseurs, en particulier l'état de surface. Dans une seconde partie, l'évolution de la surface sera examinée de façon très succincte, par spectroscopie XPS *in situ* après un pré-traitement thermique, notamment réducteur, identique à celui mis en œuvre préalablement à l'étude de la réaction. Dans une troisième partie, les performances des catalyseurs seront étudiées avec l'objectifs de relier celles-ci aux propriétés de surface du catalyseur.

2. Propriétés structurales et massiques

Dans cette partie, le support de composition Co_2FeO_4 en présence de palladium sera décrit via ses propriétés structurales et massiques à partir des analyses DRX, Raman, H_2 -TPR, TPO et O_2 -TPD.

Les analyses DRX ont été réalisées sur deux catalyseurs contenant Pd, introduit selon les deux méthodes susmentionnées appelées « *One-pot* » et « *Imprégnation* ». La nomenclature choisie sera respectivement Pd(x)-CF Cz et Pd(x) Cy/CF Cz où x correspond à la teneur massique en palladium généralement 1,0% ou 0,5% et Cy précise le prétraitement thermique subi après imprégnation du spinelle par le palladium en l'occurrence une calcination avec y représentant la température de calcination considérée. Cz précise le traitement thermique (sous air) pour obtenir la structure spinelle et la température correspondante. Pour illustration, la nomenclature suivante Pd(1.0) C400/CF C600 correspond à un catalyseur Pd supporté sur Co_2FeO_4 calciné sous air à 400°C avec une structure spinelle stabilisée au cours d'une calcination à 600°C. Dans le cas de la méthode « *One-pot* » la nomenclature adoptée pour son homologue sera la suivante Pd(1.0)-CF C600 où le précurseur incluant le palladium dans sa structure subit le même traitement thermique sous air à 600°C pour sa stabilisation.

2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses DRX ont été effectuées sur ces deux catalyseurs pour visualiser des évolutions structurales possibles consécutives à l'ajout du palladium pour les deux échantillons Pd(1.0)-CF C600 et Pd(1.0) C400/CF C600. Les diffractogrammes sont reportés dans les Figures 83 et 84. Rappelons que, pour cette stœchiométrie, deux structures spinelles inverses coexistent résultant d'un processus de décomposition spinodale, l'une enrichie en fer et l'autre enrichie en cobalt. On constate bien pour les deux échantillons les réflexions les plus intenses sur les plans considérés caractéristiques associées à ces deux structures. Un signal de faible intensité pourrait correspondre à une réflexion sur le plan (101) de PdO. Ceci ne nous permet pas de conclure de façon définitive sur la présence d'une phase PdO sur ces deux échantillons.

En effet, cette hypothèse semble plausible pour le catalyseur imprégné avec un dépôt localisé en surface sur un solide caractérisé par une faible surface spécifique. En revanche pour le « *One-pot* » une insertion de Pd dans la structure conduisant à une distribution plus homogène dans le volume ne permettrait pas de détecter *a priori* PdO, excepté si une ségrégation de phase opère au cours de la calcination du précurseur à 600°C. Par ailleurs, nous n’observons pas de déplacement des pics de diffractions en 2 θ à la suite de l’introduction du palladium ce qui pourrait indiquer une mauvaise insertion de Pd dans la structure spinelle indépendamment de la méthode d’ajout utilisée.

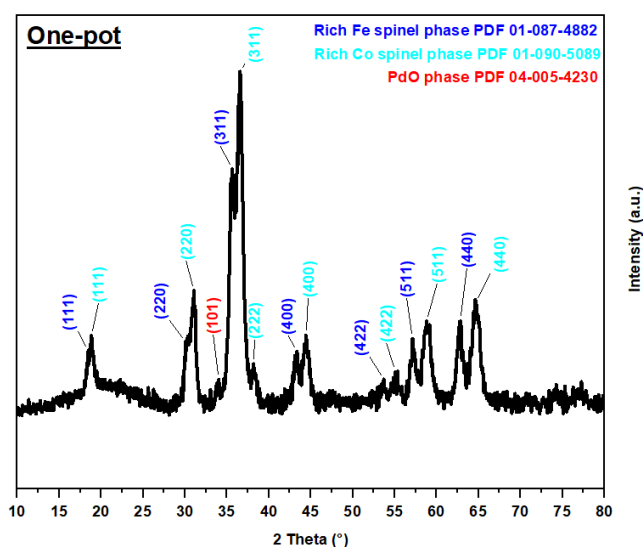


Figure 83 : Diffractogramme enregistré sur le catalyseur « *One-pot* » Pd(1.0) – CF C600.

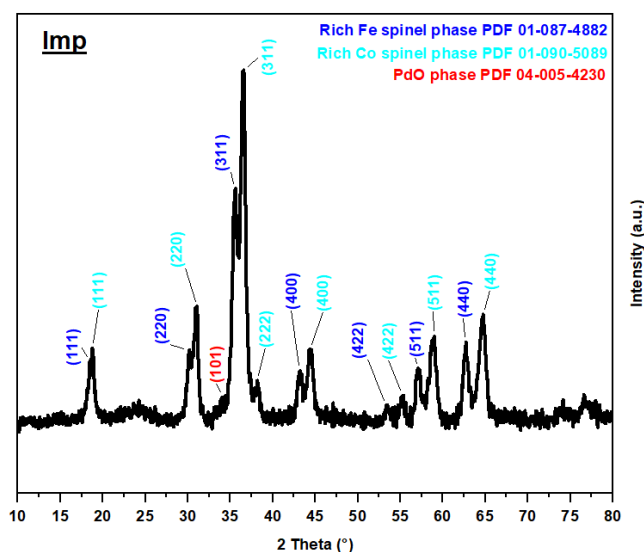


Figure 84 : Diffractogramme enregistré sur le catalyseur « *Imprégné* » Pd(1.0) C400 / CF C600.

2.2. Spectrométrie Raman

Des analyses par spectrométrie Raman ont été réalisées (Figure 85) en complément de l'analyse DRX. Comme précisé, l'analyse de la lumière diffusée par un matériau inorganique après irradiation permet d'observer différents modes de vibration associés à un centre de symétrie. Les vibrations associées produisent une information sur la structure n'obéissant pas forcément à un ordre structural bien défini mais peut s'appliquer au cas particulier de matériaux amorphes.

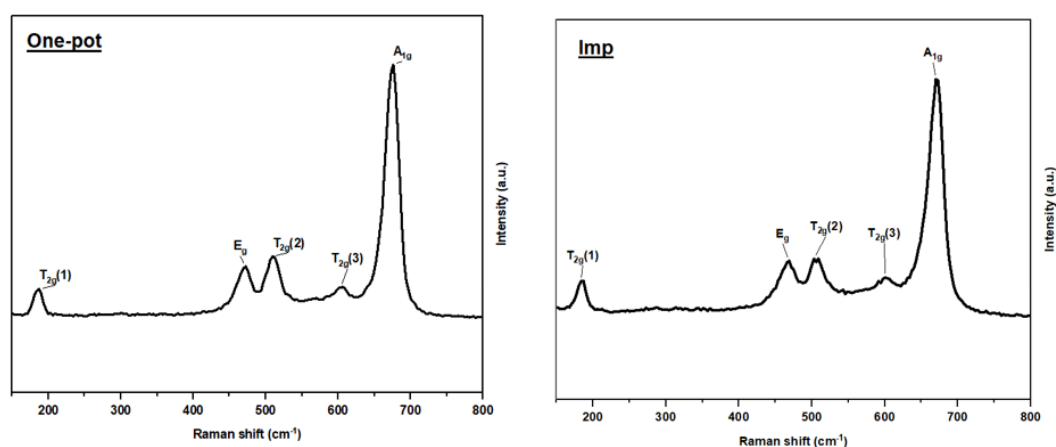


Figure 85 : Spectres Raman pour les catalyseurs Pd(1.0) – CF C600 (One-pot (gauche)) et par Pd(1.0) C400 / CF C600 (Imprégnation (droite)).

Les spectres enregistrés sur les deux catalyseurs « One-pot » et « Imprégnation » sont comparables mais beaucoup mieux résolus que le spectre enregistré sur Co_2FeO_4 (Cf. Figure 63 chapitre 4) Un déplacement des raies est observé vers les plus hauts nombres d'onde en accord avec les attributions faites dans le Tableau 11. Cela indique que la distribution cationique n'est pas perturbée par l'ajout de palladium indépendamment de la méthode d'introduction sélectionnée. En théorie, un mode actif en Raman est observé pour PdO vers 647 cm^{-1} attribué à une transition B_{1g} de l'unité plan carré $[\text{PdO}_4]$ de la structure PdO [89]. Cette composante n'apparaît pas distinctement sans toutefois l'exclure en raison du recouvrement avec la transition A_{1g} du spinelle.

2.3. Réduction en température programmé (H_2 -TPR)

Cette analyse permet de visualiser les domaines de réduction de Pd^{2+} , $\text{Co}^{2+/3+}$ et $\text{Fe}^{2+/3+}$ dans la structure spinelle. Dans ce dernier cas, la discussion précédente a permis

d'attribuer les deux domaines de réduction situés à 394°C et 551°C aux différentes réductibilités induites par la stabilisation des cations dans différents sites interstitiels dans les deux structures spinelles inverses. Lorsque Pd est introduit par imprégnation (Figure 86(a)) on distingue clairement un processus de réduction en deçà de 200°C excepté pour Pd(1.0) C400/CF C800 où il se retrouve fortement atténué et déplacé vers des températures plus élevées, vers 188°C. Théoriquement la réduction de PdO en métal intervient à basse température. Elle est fonction de la taille des cristallites PdO et du type d'interaction avec le support. Selon la stœchiométrie de la réaction de réduction $\text{PdO} + \text{H}_2 = \text{Pd}^0 + \text{H}_2\text{O}$, on devrait expérimentalement tendre vers un rapport théorique H/Pd proche de 2. L'estimation à partir de l'intégration du signal basse température aboutit à des valeurs nettement plus élevées mettant en évidence un processus supplémentaire associé une réduction de surface des cations métalliques intercalés dans la structure spinelle. Cette observation peut être expliquée par la capacité du palladium, une fois réduit à l'état métallique, de dissocier l'hydrogène qui peut ensuite migrer à la lisière de la particule pour réagir [67]. L'importance de ce processus de réduction supplémentaire dépend donc de l'étendue de l'interface Pd-spinelle. En effet, on constate un domaine de réduction basse température fortement atténué sur Pd(1.0) C400 / CF C800 qui peut s'expliquer par une surface spécifique plus faible (16 m²/g contre 50 m²/g pour sur Pd(1.0) C400 / CF C600) entraînant une diminution de la dispersion de PdO en surface. Celle-ci va également dépendre de la température de calcination après imprégnation du palladium. On constate qu'une calcination sous air à 500°C au lieu de 400°C correspond à un accroissement significatif du rapport H/Pd.

Aux températures plus élevées, la réduction massique du spinelle opère. Les consommations d'hydrogène calculées par intégration de ces deux domaines de réduction sont reportées dans le Tableau 23. On constate bien, pour les catalyseurs dopés au palladium, que le rapport H/(Co+Fe), correspondant au processus de réduction haute température, est inférieur à la valeur calculée sur le spinelle confirmant la contribution du palladium à la réduction de surface des cations cobalt et fer. Une diminution de la teneur en palladium doit en principe correspondre à une meilleure dispersion mais il est difficile de prédire si cela va correspondre à une interface plus grande car la densité du palladium diminue. En pratique, l'examen des rapports H/Pd ne montre pas d'évolutions significatives. En revanche, une meilleure résolution du signal

est observée. Il est difficile d'attribuer avec certitude les deux composantes à 128°C et 160°C pouvant correspondre à la réduction de Pd^{2+} mais aussi à celle des cations métalliques stabilisés dans des coordinations différentes octaédrique ou tétraédrique.

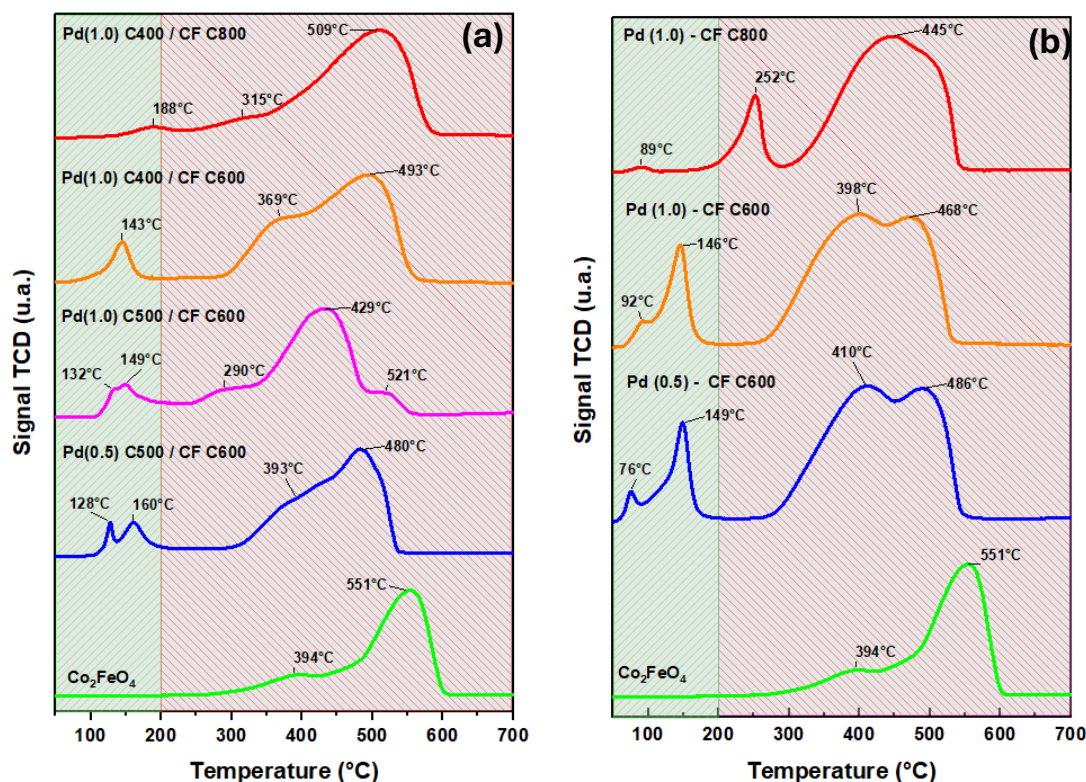


Figure 86 : Impact de l'ajout du palladium sur la réductibilité des catalyseurs « Imprégnés » (a) et « one pot » (b).

Dans le cas où l'introduction du palladium se fait au cours de la phase de coprécipitation des précurseurs de la phase spinelle selon la méthode « *One-pot* », la réductibilité va dépendre de la température de calcination sous air choisie pour l'obtention du spinelle. Deux températures ont été sélectionnées 600°C et 800°C. Le palladium, supposé inclus dans la structure après ces deux traitements thermiques, peut présenter une réductibilité différente pour PdO dispersé en surface par imprégnation en particulier si les cations Pd^{2+} sont stabilisés dans les sites interstitiels du réseau cristallin du spinelle les rendant moins réductibles. En conséquence, un retard de la réduction de surface peut *a priori* être envisagé dans cette configuration « *One-pot* ».

L'examen de la Figure 86 (b) montre au contraire dans le domaine des basses températures un glissement vers des plus basses températures mais surtout une intensification du signal principalement sur $\text{Pd}(1.0) - \text{CF C600}$ at $\text{Pd}(0.5) - \text{CF C600}$. Au

contraire une calcination à 800°C correspond à sa quasi-disparition à l’instar de ce que nous avons observé sur son homologue imprégné. En fait, il apparaît pour Pd(1.0) – CF C800 un domaine de réduction intermédiaire entre 200°C et 300°C qu’on ne distingue pas sur Pd(1.0) C400 / CF C800 attribué également à une réduction de surface et subsurface du spinelle qui montre un effet bénéfique mais retardé associé à la présence de palladium sur Pd (1.0) – CF C800 qui n’apparaît pas distinctement sur Pd(1) C400 / CF C800. Cette différence pourrait s’expliquer par des états de dispersion différents du palladium et une interaction entre Pd et le spinelle beaucoup moins importante sur Pd(1.0) C400 / CF C800. L’examen du domaine de réduction haute température ne montre pas de fortes disparités (Cf. Figure 86(b)) avec des allures et des positions comparables. En revanche, on constate par rapport aux observations faites sur les échantillons imprégnés à la fois un glissement vers les plus faibles températures et des composantes plus intenses aux températures intermédiaires : C’est notamment le cas pour Pd(0.5) - CF C600 et Pd(1.0) – CF C600 où la contribution dans le domaine 350-450°C s’intensifie. L’ensemble de ces observations montre globalement une intensification de l’interface entre le palladium et la structure spinelle pour les échantillons « *One-pot* » sans exclure les phénomènes de ségrégation qui prévalent pour les échantillons « *imprégnés* »

Tableau 23 : Calcul du rapport H/M dans le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en présence de palladium.

Méthode de préparation	Catalyseurs	H/Pd	H/(Co+Fe)	Consommation totale H_2 (mmol/g)	Surface spécifique (m^2/g)
Impregnation	Pd(1,0) C400 / CF C800	8,4	2,6	16,6	16
	Pd(1,0) C400 / CF C600	26,6	2,3	15,5	50
	Pd(1,0) C500 / CF C600	48,1	2,2	15,3	31
	Pd(0,5) C500 / CF C600	41,0	2,2	15,3	28
One-pot	Pd(1,0) - CF C800	4,8	2,6	16,4	13
	Pd(1,0) - CF C600	63,8	2,2	16,1	54
	Pd(0,5) - CF C600	60,9	2,2	16	52
Support	Co_2FeO_4 C600 (CF)	-	2,8	17,4	55

2.4. Oxydation en température programmée (TPO)

La réoxydation des catalyseurs pré-réduits à 250°C a été étudiée au cours d'une élévation graduelle de la température sous exposition à un mélange 5 vol.% O₂ dans l'hélium. Dans ces conditions de température, à 250°C, une réduction extensive en masse ne devrait pas intervenir de façon significative. Cela a pu être mis en évidence lors d'une étude préliminaire sur Co₂FeO₄ (Cf. Tableau 22) avec une prise d'oxygène très faible par rapport à celle mesurée après réduction à 500°C indiquant finalement la préservation des degrés d'oxydation dans leur état initial. En revanche, la présence de palladium (Figure 87) facilite une réduction de surface à des températures inférieures à 250°C. Le catalyseur Pd(1.0) - CF C800 (Figure 87 (b)) peut néanmoins faire exception. Malgré des états de surface différents, selon le mode d'introduction de Pd, on ne constate pas de différences notables dans l'allure des signaux (Cf. Figure 87). Le signal négatif enregistré traduit une consommation d'oxygène au démarrage de l'expérience. Notons néanmoins que le retour à la ligne de base du signal, indiquant une réoxydation totale, est décalé vers des températures plus élevées pour Pd(1.0) C400 / CF C800 (Figure 87 (a)) et Pd(1.0) - CF C800 traduisant une cinétique de réoxydation plus lente pour ces deux catalyseurs. A haute température, le signal positif au-delà de 850°C correspond à une libération d'oxygène précédemment commentée et attribuée à la décomposition de la phase spinelle. L'intégration des pics (Tableau 24) de consommation d'oxygène ne met pas en évidence de variations significatives avec des valeurs comprises entre 0,24 et 0,58 très inférieures à la consommation d'oxygène consécutive à une réduction du cobalt et du fer à l'état métallique (6,3 mmol/g) démontrant effectivement une réduction et réoxydation limitée à la surface du solide.

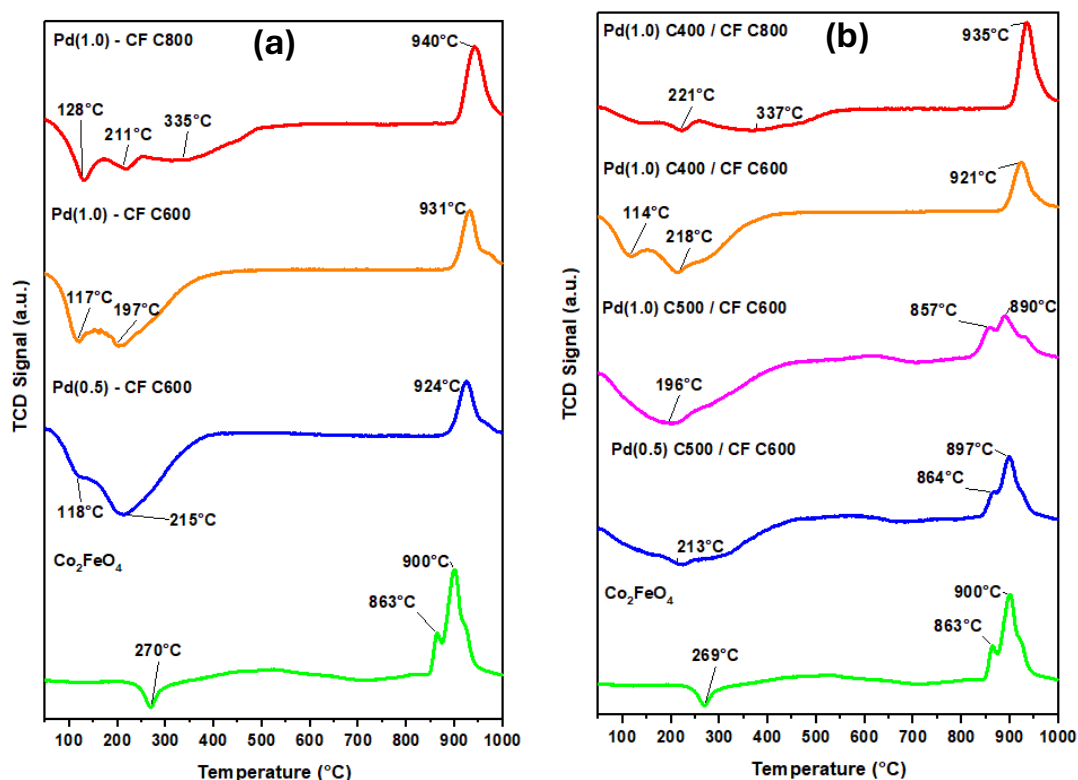


Figure 87 : Impact de l'introduction du palladium sur la réoxydation de catalyseurs « One-pot » (a) et « Imprégnation » (b). pré-réduits sous hydrogène à 250°C.

Tableau 24 : Analyse quantitative des expériences TPO pour les catalyseurs « imprégnés » et « One-pot ».

Méthode de préparation	Prétraitement	Composition	Consommation		
			totale O ₂ (mmol/g)	O/(Co+Fe)	O/(Pd+Co+Fe)
Support	SP	Co ₂ FeO ₄	0	0	-
	RED 250		0,1	0,02	-
	RED 500		6,3	1	-
Impregnation	RED 250	Pd(1,0) C400 / CF C800	1,5	-	0,24
		Pd(1,0) C400 / CF C600	3,3	-	0,53
		Pd(1,0) C500 / CF C600	2,2	-	0,34
		Pd(0,5) C500 / CF C600	1,6	-	0,26
One-pot	RED 250	Pd(1,0) - CF C800	2,8	-	0,44
		Pd(1,0) - CF C600	3,6	-	0,58
		Pd(0,5) - CF C600	3,3	-	0,53

2.5. Désorption d'oxygène à température programmée (O₂-TPD)

La désorption de l'oxygène à température programmée a été étudiée pour obtenir des informations concernant la stabilité thermique d'espèces oxygènes présentes à la surface des catalyseurs et dans la masse. La détection de l'oxygène par TCD a été couplée à un spectromètre de masse permettant de suivre l'évolution du courant ionique pour la masse relative $m/z = 32$ de façon à éviter toute interférence avec d'autres gaz. Les thermogrammes de désorption en fonction de la température sont reportés dans la Figure 88. L'intégration des signaux après calibration a permis de calculer la quantité d'oxygène désorbée.

D'après la littérature [91], [92], différents types d'oxygène, provenant d'un oxyde métallique, susceptibles de désorber ont été identifiés: les oxygènes dit α_1 pour des températures inférieures à 400°C correspondant à la désorption d'oxygène physisorbé, les oxygènes dit α_2 dans une gamme de température de 400°C à 700°C correspondant à la désorption des oxygènes de surface et enfin les oxygènes dit β pour des températures $T > 700^\circ\text{C}$ correspondant aux oxygènes de réseau [91], [92], [93], [94], [95]. Classiquement, la désorption suprafaciale d'oxygène va dépendre de la labilité des espèces oxygène de surface et de la surface spécifique du solide. A haute température la désorption interfaciale d'oxygène est gouvernée par la force de liaison métal-O.

Les thermogrammes de désorption de O₂ sont dans leur allure assez semblables mettant essentiellement en évidence une β -désorption correspondant à la désorption des oxygène O²⁻ de réseau [96]. La température de calcination pour l'obtention du spinelle n'a que peu d'influence et les quantités totales d'oxygène mesurées. En fait, les différences de comportement apparaissent plutôt aux faibles températures. En dépit de faibles quantités enregistrées, l'augmentation des quantité désorbées (Tableau 25) sur les deux catalyseurs « imprégnés » Pd(1.0) C500 / CF C600 et Pd(0.5) C500 / CF C600 (Figure 88 (a)) montre un effet bénéfique associé à la présence de palladium en surface et à une surface spécifique plus importante. Ces effets conjugués semblent amplifiés sur Pd(0.5) C500 / CF C600 où la conjonction d'une faible quantité de palladium et d'une surface spécifique conséquente permettrait de stabiliser des espèces palladium en forte interaction, facilitant la désorption d'oxygène de surface. Ces deux facteurs semblent également en mesure d'expliquer la faible quantité désorbée à basse température sur

Pd(1.0) C400 / CF C800 correspondant à la surface spécifique la plus faible ce qui sera beaucoup moins favorable à une bonne dispersion du palladium.

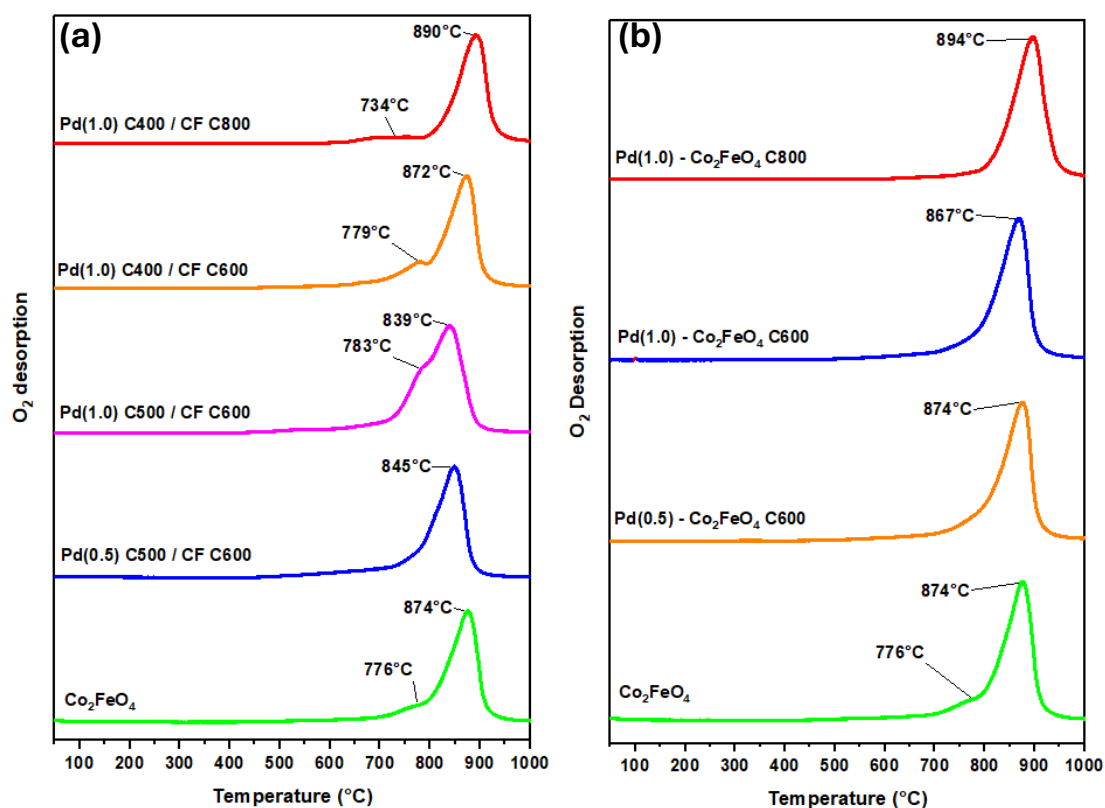


Figure 88 : Analyses O₂-TPD pour les catalyseurs « Imprégnation » (a) et « One-pot » (b).

Tableau 25: Résumé des résultats des analyses O₂-TPD pour les catalyseurs fait par imprégnation et par One-pot.

Méthode de préparation	Composition	Quantité d'oxygène désorbé (mmol/g)			
		Oxygène- α_1	Oxygène- α_2	Oxygène- β	Quantité totale
Support	Co ₂ FeO ₄	0,01	0,04	0,90	0,95
Imprégnation	Pd(1.0) C400 / CF C800	-	0,04	1,05	1,09
	Pd(1.0) C400 / CF C600	0,01	0,07	1,00	1,08
	Pd(1.0) C500 / CF C600	0,01	0,12	1,19	1,32
	Pd(0.5) C500 / CF C600	-	0,16	1,32	1,48
One-pot	Pd(1.0) - CF C800	-	0,01	0,99	1,00
	Pd(1.0) - CF C600	0,01	0,06	1,01	1,08
	Pd(0.5) - CF C600	0,01	0,06	1,06	1,13

3. Propriétés de surface : texture et composition

Dans cette partie le support de composition Co₂FeO₄ en présence de palladium sera décrit via ses propriétés texturales et surfaciques déterminées par les résultats des

analyses de physisorption de diazote, spectrométrie des photons induits par rayons X (XPS) et chimisorption de dihydrogène.

3.1. Physisorption N₂ (BET)

Des analyses de physisorption de diazote ont été réalisées à -196°C. Les isothermes sont reportés dans la Figure 89. Leur allure diffère peu de celle observée en absence de palladium. Les résultats extraits de leur exploitation sont reportés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Présentation des données des analyses de physisorption pour les catalyseurs fait par « Imprégnation » et par « One-pot ».

Méthode de préparation	Composition	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre de pore (BJH desorption) (nm)	Volume poreux (BJH desorption) (cm ³ /g)
Support	Co ₂ FeO ₄	55	19	0,31
Imprégnation	Pd(1,0) C400 / CF C800	16	19	0,08
	Pd(1,0) C400 / CF C600	50	19	0,24
	Pd(1,0) C500 / CF C600	31	17	0,15
	Pd(0,5) C500 / CF C600	28	19	0,17
One-pot	Pd(1,0) - CF C800	13	22	0,08
	Pd(1,0) - CF C600	54	17	0,25
	Pd(0,5) - CF C600	52	16	0,27

Nous pouvons observer une réelle différence entre les méthodes, avec un bénéfice pour la méthode « *One-pot* » permettant de mieux conserver la surface spécifique du support seul. Tandis que la surface spécifique obtenue par la méthode « *Imprégnation* » reste inférieure à la valeur obtenue pour le support seul. De manière générale nous pouvons voir que calciner à haute température réduit considérablement la surface spécifique peu importe la méthode d'ajout employée. Néanmoins nous pouvons remarquer un impact différent sur la taille de pore moyenne où, avec la méthode « *Imprégnation* », une conservation de la taille de pore moyenne est visible quelle que soit la température de calcination. Tandis qu'une augmentation de la taille de pore est observée avec l'augmentation de la température de calcination pour la méthode « *One-pot* ».

Concernant le volume poreux, nous observons un comportement similaire pour les deux méthodes d'ajout, où l'augmentation de la température de calcination entraîne une

diminution du volume poreux. Cette diminution s'accompagne d'une distribution plus large de la taille des pores (Figure 90).

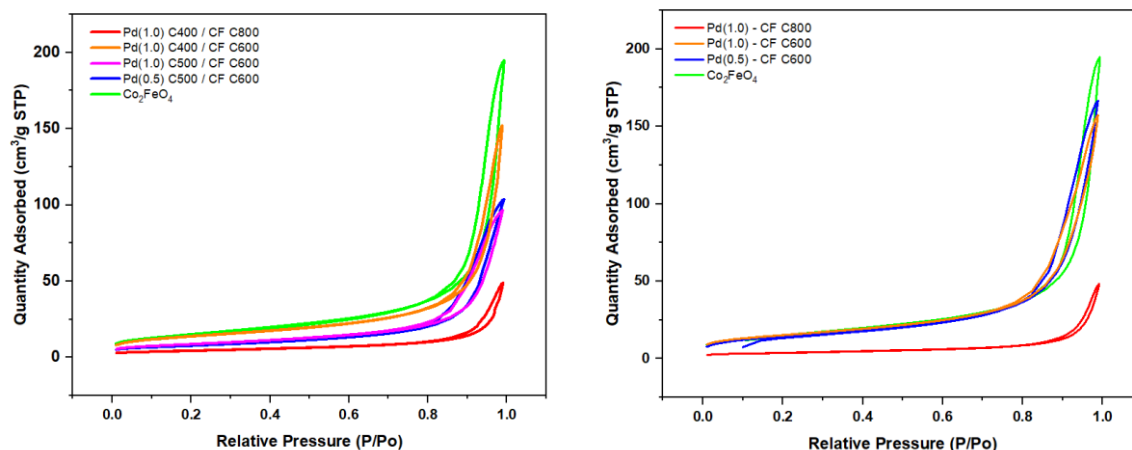


Figure 89 : Isothermes d'adsorption des catalyseurs préparés par imprégnation (gauche) et par la méthode One-pot (droite).

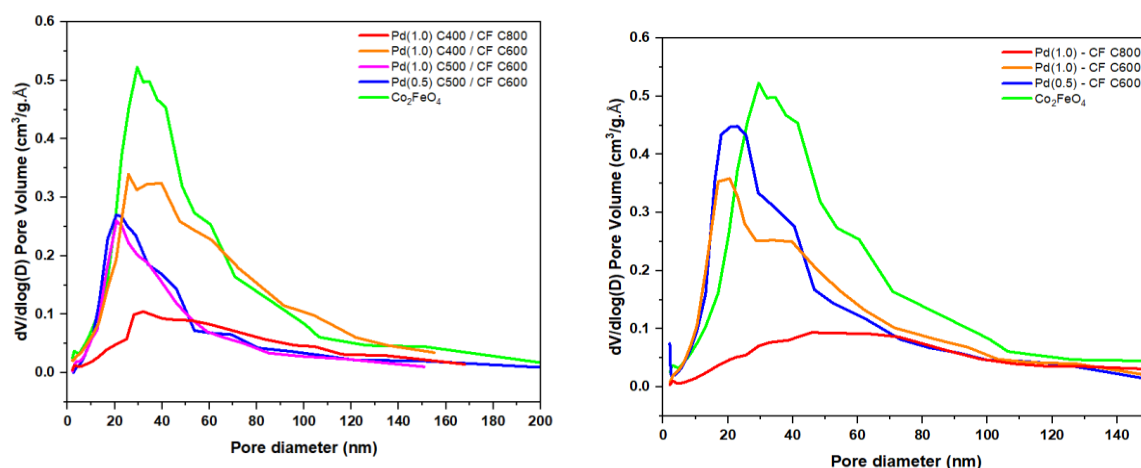


Figure 90 : Distribution de la taille des pores pour les catalyseurs préparés par imprégnation (gauche) et par One-pot (droite).

Concernant les types d'isotherme (Figure 89) ceux-ci présentent le même type peu importe la méthode d'ajout du palladium appliquée. On constate une isotherme d'adsorption de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H1 semblable à celle observée sur le support seul.

3.2. Chimisorption d'hydrogène

La quantité d'hydrogène adsorbé sur Pd a été mesurée à partir d'une méthode en mode pulsé sur un catalyseur préalablement réduit à 250°C. La dispersion métallique est obtenue à partir des quantités d'hydrogène mesurées à saturation et prend en compte la stœchiométrie H/Pd = 1 couramment acceptée dans le cas d'une adsorption dissociative de H₂. La température a été ajustée à 100°C pour éviter une surestimation des quantités d'hydrogène mesurées associée à la formation d'hydrures métalliques. La taille des cristallites peut être grossièrement estimée à partir d'un modèle supposant des particules de forme hémisphérique mais peut être sujet à caution car les quantités mesurées et les dispersions calculées sont anormalement faibles (Cf. Tableau 27). Les variations observées ne semblent pas corrélées aux changements de surfaces spécifiques et dans une certaine mesure évoluent de façon contradictoire. C'est le cas ; par exemple ; pour les deux catalyseurs Pd(1.0) C400 / CF C800 et Pd (1.0) – CF 800 dont les valeurs de dispersion sont respectivement égales à 10,7% et 0,3% alors que leurs surfaces spécifiques sont comparables. Ce résultat pourrait *a priori* s'expliquer si une partie du palladium se retrouve non réduit stabilisé dans la structure spinelle pour le catalyseur « *One-pot* ».

Tableau 27 : Mesure de dispersion métallique par chimisorption d'hydrogène.

Methode de synthèse	Composition	Dispersion Pd (%)	Diamètre de particule (nm)	SSA (m ² /g)
Impregnation	Pd(1.0) C400 / CF C800	10.7	10.5	15.8
	Pd(1.0) C400 / CF C600	4.1	27.3	50.0
	Pd(1.0) C500 / CF C600	0.9	125.0	27.9
	Pd(0.5) C500 / CF C600	5.2	21.8	27.9
One-pot	Pd(1.0) - CF C800	0.3	333.6	13.5
	Pd(1.0) - CF C600	6.3	17.7	54.4
	Pd(0.5) - CF C600	4.1	27.1	52.3

3.3. Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'analyse XPS *ex situ* a été réalisée sur les catalyseurs « *Imprégnation* » et « *One-pot* » (Tableau 28) calcinés. Les photopics O 1s, Fe 2p_{3/2} et Co 2p_{3/2} ont été décomposés (Figure 91) montrant la présence des cations Fe²⁺ et Fe³⁺ cohabitant avec Co²⁺ et Co³⁺. Le photopic O 1s peut être décomposé en deux composantes principales associées aux espèces oxygène de réseau O²⁻ et de surface. Une contribution mineure apparaît aux valeurs plus élevées en énergie attribuée à la présence de carbonates. Ces composantes

ont été précédemment discutées au chapitre précédent. Les rapports $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ne fluctuent pas suivant la méthode de préparation des catalyseurs et présentent des valeurs comparables à celles calculées sur Co_2FeO_4 . Tandis que les valeurs des rapports $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ varient légèrement sans lien évident. Le rapport $\text{O}_{\text{surf}}/\text{O}_{\text{réseau}}$ semble également peu perturbé par la présence de palladium. Globalement, on peut conclure que l'ajout de palladium, indépendamment de la méthode déployée pour son introduction, n'a pas d'effet sur la distribution cationique.

La décomposition du photopic Pd 3d (Cf. Figure 92) permet d'identifier le palladium dans trois degrés d'oxydation différents. La composante principale vers 337,0 eV caractérise la présence de Pd^{2+} vraisemblablement stabilisé sous la forme PdO. Une contribution apparaît aux valeurs plus faibles en énergie proche de 335,0 eV caractéristique de Pd^0 uniquement sur Pd(1.0) – CF C600. La présence de métal n'est pas induite par un traitement thermique antérieur. En fait, la température maximale subi par cet échantillon est 400°C nettement en deçà de la température de transition $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$. Cela dit l'analyse H_2 -TPR montre la formation d'espèces facilement réductibles plus particulièrement sur cet échantillon. Par conséquent, il n'est pas exclu que sous irradiation la décomposition de PdO soit initiée en surface au moins partiellement. Une composante à plus haute énergie apparaît cette fois sur tous les échantillons mais en proportion plus importante sur le catalyseur « *One-pot* » associé à $\text{Pd}^{\delta+}$ avec $n > 2$. L'apparition de cette composante est souvent mentionnée lorsque le palladium est déposé sur un oxyde réductible présentant des défauts de structure. PdO_2 est reconnu pour être instable sauf dans le cas précis d'une forte interaction métal-support s'accompagnant d'un transfert électronique du métal vers le support. La stabilisation de Pd^{4+} a précédemment été observée [97], [98], [99]. L'évolution de l'énergie de liaison peut également obéir à des facteurs d'ordre géométrique. Par exemple $\text{Pd}^{2+}/\text{PdO}$ très bien dispersé peut correspondre à des déplacements en énergie de liaison de l'ordre de +1,6 eV par rapport à la valeur de référence pour PdO [98]. Notons que le caractère bien dispersé d'une espèce repose sur la nature de l'interaction qu'elle exerce avec le support. Il est par conséquent difficile de dissocier ces deux paramètres. Mais ces deux facteurs concourent pour stabiliser des espèces palladium déficitaires en électrons $\text{Pd}^{\delta+}$ avec $\delta > 2$.

L'analyse semi-quantitative reportée dans le Tableau 28 montre une proportion plus importante de cations Pd^{4+} pour les catalyseurs « *One-pot* ». Par ailleurs, la comparaison des valeurs des rapports atomiques $\text{Pd}/\text{Co}+\text{Fe}$ montre des valeurs plus faibles pour cette même famille. L'inclusion du palladium dans les sites interstitiels du spinelle semble être une explication plausible stabilisant leur degré d'oxydation à une valeur inusuelle. Des évolutions significatives apparaissent pour les catalyseurs « *imprégnés* », selon le traitement d'activation thermique, après imprégnation (calcination sous air à 400°C ou 500°C) et, également, selon la température lors de la stabilisation du spinelle (600°C ou 800°C). Examinons ce dernier paramètre en comparant $\text{Pd}(1.0) \text{ C400} / \text{CF C600}$ et $\text{Pd}(1.0) \text{ C400} / \text{CF C800}$. On constate qu'une calcination à 800°C entraîne une diminution du rapport $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$ et une augmentation du rapport $\text{Pd}/\text{Co}+\text{Fe}$. Ces évolutions contradictoires traduisent une agglomération du palladium en surface probablement associée à une interaction plus faible induite par une perte de surface spécifique pour $\text{Pd}(1.0) \text{ C400} / \text{CF C800}$. Comparons maintenant les rapports $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$ et $\text{Pd}/\text{Co}+\text{Fe}$ calculés sur $\text{Pd}(1.0) - \text{CF800}$ pour constater que malgré une calcination à haute température les espèces palladium resteraient stabilisées dans les sites interstitiels du spinelle. Nous pouvons *a priori* en conclure qu'une interaction forte entre le palladium et la structure du spinelle se forme sur les catalyseurs « *One-pot* ».

Ceci nous amène à revoir les mesures de chimisorption. La comparaison des dispersions métalliques mesurées sur $\text{Pd}(1.0) \text{ C400} / \text{CF C800}$ et $\text{Pd}(1.0) - \text{CF C800}$ est intéressante. La valeur la plus élevée, obtenue sur l'échantillon « *imprégné* », est synonyme d'interactions faibles entre la particule métallique et la structure spinelle. Au contraire, la valeur de dispersion la plus faible obtenue sur le catalyseur « *One-pot* » pourrait traduire une stabilisation d'espèces palladium plus difficilement réductibles. Cette explication convient à ces deux échantillons mais elle semble difficilement généralisable à l'ensemble des catalyseurs au regard des faibles dispersions mesurées entachées d'une erreur significative. Par ailleurs, il semble possible de moduler cette force d'interaction selon la température de calcination une fois le précurseur de palladium déposé.

Tableau 28 : Résultats XPS pour les catalyseurs fait par imprégnation et One-pot.

Méthode de préparation	Composition	O _{surface} /O _{réseau}	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Co ³⁺ /Co ²⁺	ΔE Co2p	Co/Fe	^(A) O/(Co+Fe)	Pd ⁴⁺ /Pd ²⁺	^(B) Pd/(Co+Fe)
Support	Co ₂ FeO ₄ (CF)	0,4	0,2	0,3	15,3	1,7	3,7	-	-
Imprégnation	Pd(1,0) C400 / CF C800	0,4	0,2	0,2	15,6	2,0	3,5	0,1	6,8
	Pd(1,0) C400 / CF C600	0,6	0,2	0,5	15,2	1,1	4,8	0,1	2,3
	Pd(1,0) C500 / CF C600	0,5	0,2	0,4	15,2	1,0	3,9	0,1	3,5
	Pd(0,5) C500 / CF C600	0,7	0,2	0,1	15,7	2,0	3,7	0,2	1,1
One-pot	Pd(1,0) - CF C800	0,6	0,2	0,1	15,7	2,1	3,7	0,2	1,0
	Pd(1,0) - CF C600	0,5	0,2	0,4	15,3	1,1	3,5	0,3	0,9
	Pd(0,5) - CF C600	0,5	0,2	0,2	15,5	2,0	3,2	0,2	0,7

(A) : O= composantes des oxygènes de réseau et de surface

(B) : Pd/(Co+Fe) obtenu par XPS / Pd/(Co+Fe) obtenu par ICP

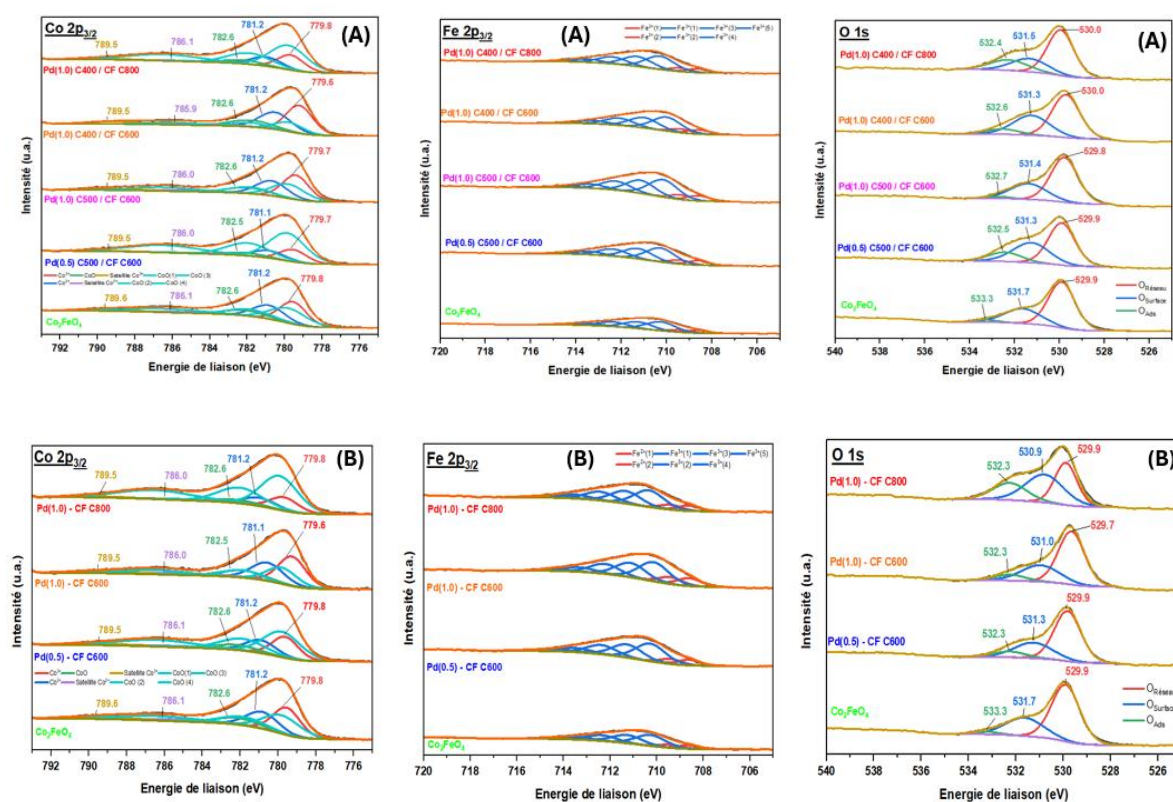


Figure 91 : Décomposition des photopics O 1s, Fe 2p_{3/2} et Co 2p_{3/2} enregistrés sur les catalyseurs « Imprégnation » (A) et « One-pot » (B).

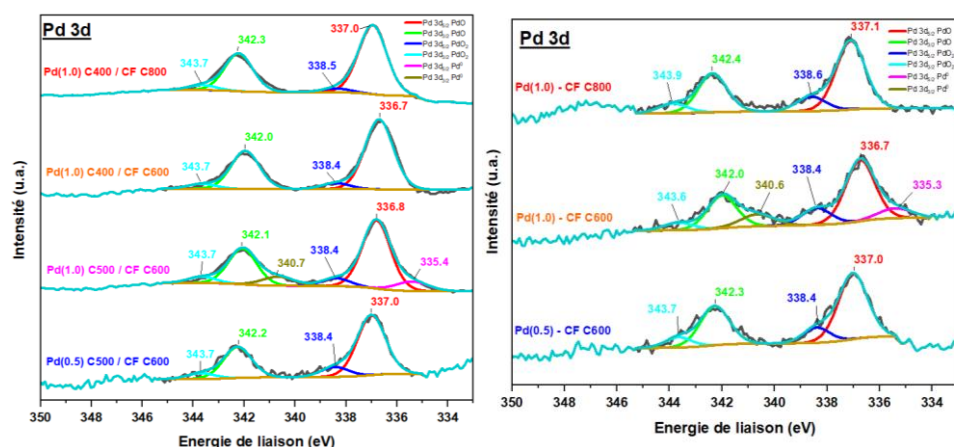


Figure 92 : Photocatalytic Pd 3d après décomposition sur catalyseurs « Imprégnation » et « One-pot ».

4. Etude *in situ* de l'influence d'un pré-traitement réducteur sur la composition de surface de Pd/Co₂FeO₄ imprégné.

Le spectromètre dispose d'une chambre de pré-traitement où l'échantillon peut subir des traitements sous atmosphère contrôlée jusqu'à 800°C à pression atmosphérique que nous avons pu mettre à profit pour le traitement thermique de Co₂FeO₄. Une fois le pré-traitement terminé, il est transféré dans la chambre d'analyse sous ultra vide. Cette étude a été répétée cette fois après introduction du palladium. Nous avons étudié le catalyseur Pd(1.0) C400 / CF C600. L'objectif était de vérifier l'évolution des degrés d'oxydation des éléments après une réduction dans des conditions modérées à 250°C. Pour comparaison le support sans palladium a subi le même traitement afin d'évaluer l'impact du palladium sur d'éventuels processus de réduction du cobalt et du fer. La structure Co₂FeO₄ a également été analysée *in situ* après traitement sous hydrogène à 500°C. Pour le support seul, les analyses ont précédemment été exploitées. Les photopics caractéristiques O 1s, Fe 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2} et Pd 3d enregistrés sur Pd(1.0) C400 / CF C600 sont reportés sur la Figure 93. L'exploitation semi-quantitative est reportée dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Résultats XPS in situ sur les supports et catalyseur avec ajout de Pd.

Catalyseurs	O _{Surface} /O _{réseau}	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe ⁰ /Fe ²⁺	Co ²⁺ /Co ³⁺	Co ⁰ /Co ²⁺	ΔE Co2p	Co/Fe	O/(Co+Fe)(A)	Pd(Co+Fe)	Pd ⁴⁺ /Pd ²⁺	Pd ⁰ /Pd ²⁺
Co ₂ FeO ₄ SP	1,0	0,1	n.o.	0,7	n.o.	15,3	1,8	2,2	n.o.	n.o.	n.o.
Co ₂ FeO ₄ RED 250	0,6	0,2	n.o.	n.o.	n.o.	15,9	2,4	2,5	n.o.	n.o.	n.o.
Co ₂ FeO ₄ RED 500	19,7	n.o.	1,5	n.o.	3,0	15,1	1,5	1,6	n.o.	n.o.	n.o.
Pd(1,0) C400 / CF C600 SP	0,2	0,3	n.o.	0,7	n.o.	15,2	1,1	4,6	0,04	0,08	n.o.
Pd(1,0) C400 / CF C600 RED 250	0,5	n.o.	0,1	n.o.	0,05	15,9	2,4	3,3	0,01	n.o.	2,9

(A) : O = composantes des oxygènes de réseau et de surface ; n.o. = non observé

Sur Co₂FeO₄, l'examen des photopics Co 2p_{3/2} (Figure 93 (b)) a montré une réduction complète de Co³⁺ en Co²⁺ à 250°C. A cette température, la présence de cobalt métallique n'est pas détectée. Sa formation intervient à 500°C. L'évolution des rapports Co³⁺/Co²⁺ et Co²⁺/Co⁰ met bien en évidence le processus séquentiel de réduction de Co³⁺ à l'état métallique. Dans le cas particulier du photopic Fe 2p_{3/2} (Figure 93 (c)), on observe une forte proportion de Fe³⁺ par rapport à Fe²⁺ et le rapport Fe³⁺/Fe²⁺ est conservé après réduction à 250°C. Cependant, Fe³⁺ est quasi complètement réduit en fer métallique à 500°C. Seule subsiste une faible proportion de Fe²⁺. Les évolutions observées sur les deux composantes du photopics O 1s (Figure 93 (a)) montre après réduction à 500°C une forte atténuation de la contribution aux faibles énergies de liaisons correspondant à la disparition des espèces oxygène de réseau O²⁻ consécutive à la réduction des cations métalliques. Ces observations sont en accord avec les analyses H₂-TPR qui montrent deux processus de réduction décalés vers les plus hautes températures correspondant à la réduction massique de Co³⁺ et Fe³⁺.

Les spectres XPS de Pd (1.0) C400 / CF C600 associés aux photopics O 1s, Fe 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2} et Pd 3d sont reportés dans la Figure 93. En présence de palladium, les caractéristiques spectrales du cobalt après réduction à 250°C restent quasiment identiques à celles du support. On constate une réduction plus importante de Co³⁺ avec l'apparition d'une composante minoritaire vers 777,5 eV attribuée à du cobalt métallique. En revanche, le photopic Fe 2p_{3/2} apparait beaucoup plus perturbé car on observe une réduction complète de Fe³⁺ en Fe²⁺ avec une détection de fer métallique. Examinons maintenant le photopic Pd 3d (Figure 93 (d)) avec deux composantes sur l'échantillon calciné à 336,5 eV et 338,4 eV que nous avons attribué à Pd²⁺ sous forme PdO et Pd^{δ+} avec δ > 2. Un déplacement de ces deux composantes vers des énergies de liaison plus faibles traduit pour ces deux espèces une réduction sous forme métallique.

L'analyse semi-quantitative ne met pas en relief de fortes discontinuités au regard de l'incertitude de mesure et, dans l'ensemble, confirme les tendances observées en

absence de palladium. On constate un léger enrichissement en cobalt après réduction de Pd(1.0) C400 / CF C600 à 250°C et la concentration relative en palladium semble légèrement diminuer.

Globalement, ces observations sont conformes aux précédentes confirmant l'effet promoteur du palladium pour activer une fois réduit l'hydrogène qui facilitera la réduction de surface du spinelle. Cependant, une information intéressante est reliée à une réduction de surface plus importante du fer que du cobalt en présence de palladium alors que la tendance inverse est observée sur Co_2FeO_4 suggérant une interaction préférentielle du Pd avec la structure spinelle enrichie en fer.

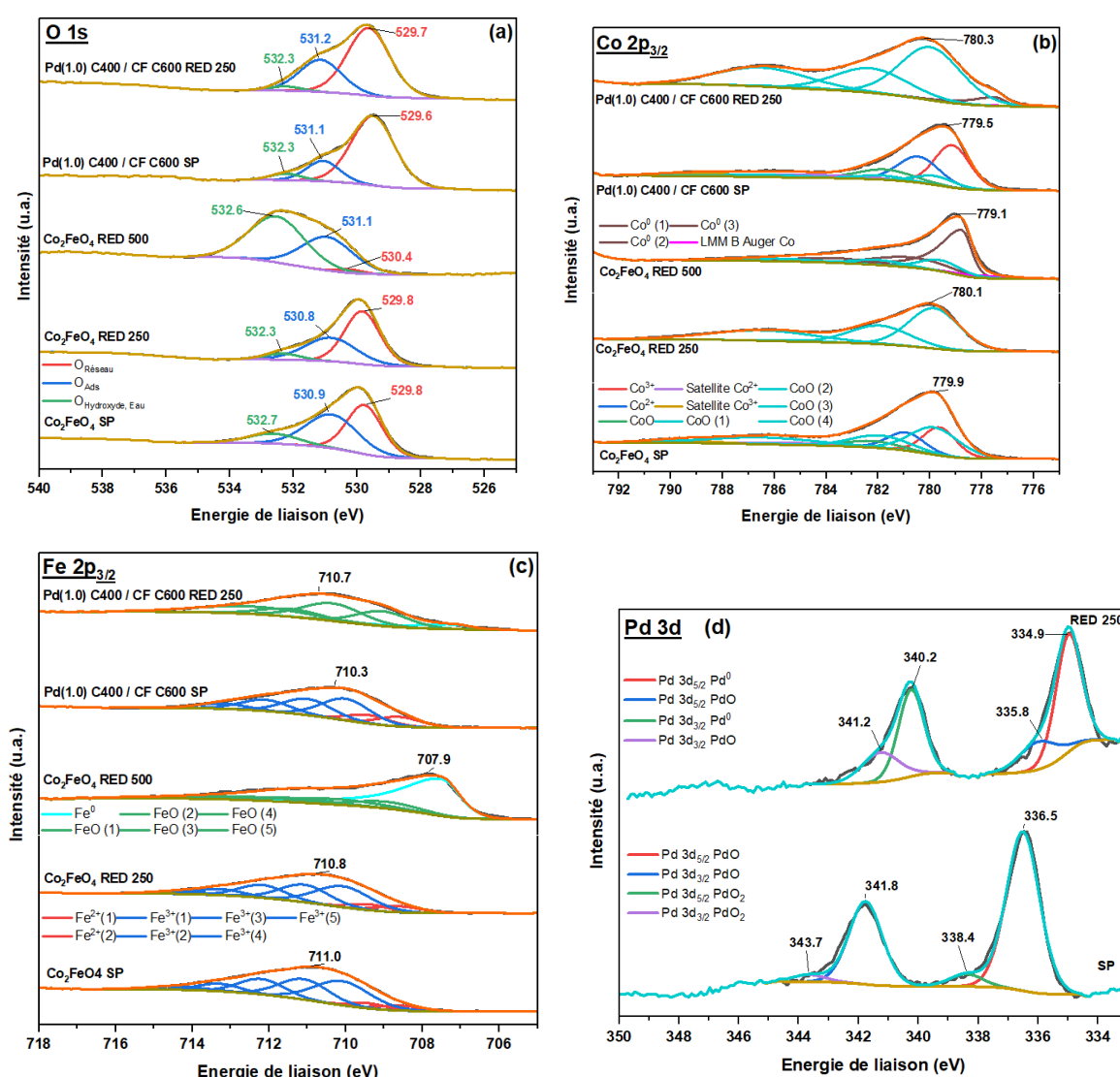


Figure 93 : Photopic O 1s (a) ; Co 2p_{3/2} (b) ; Fe 2p_{3/2} (c) et Pd 3d enregistrée après réduction in situ sous hydrogène à 250°C sur le catalyseur Pd(1.0) C400 / CF C600.

5. Impact de l'ajout de palladium sur les propriétés catalytiques de Co_2FeO_4 en oxydation de CH_4 par O_2

Les mêmes protocoles expérimentaux ont été mis en œuvre pour examiner l'impact de l'ajout du palladium sur l'activité globale des catalyseurs. La structure spinelle de composition Co_2FeO_4 a été choisie développant les meilleures performances catalytiques indépendamment de la richesse du milieu, pauvre ou stœchiométrique, en présence et en absence d'eau. Les mêmes conditions décrites dans le Tableau 18 au chapitre 4 ont été appliquées. Comme susmentionné, l'introduction du palladium devrait *a priori* correspondre à un gain d'activité en conversion du méthane mais possiblement dans des proportions différentes selon la méthode d'introduction mise en œuvre qui va correspondre à une accessibilité différente du palladium selon qu'il soit ségrégué en surface « *Imprégnation* » ou stabilisé dans le réseau cristallin de la structure spinelle « *One-pot* ». Les catalyseurs ont été préalablement réduits sous hydrogène à 250°C. Ce traitement d'activation entraîne une forte augmentation de la conversion en méthane sur Co_2FeO_4 augmentant de 28,5 à 51,9% en conditions stœchiométriques et en présence d'eau (condition 1). L'étude *in situ* précédente nous renseigne que dans ces conditions de température le palladium pour les échantillons imprégnés est réduit en surface à l'état métallique et probablement pour les catalyseurs « *One-pot* » au regard de l'analyse H_2 -TPR. Les études antérieures [100], [101], [102] ont montré que dans cet état d'oxydation il était moins actif que PdO . Cette température de réduction modérée n'aboutit pas à la réduction ultime du cobalt et du fer en métal se retrouvant essentiellement stabilisée sous la forme Co^{2+} et Fe^{2+} .

La Figure 94 reporte les courbes de conversion de méthane en fonction de la température à la stœchiométrie en présence de vapeur d'eau (0.1 % CH_4 , 0.2% O_2 et 1% H_2O). Dans ces conditions, la présence de CO , due à l'intervention de réactions concurrentes telles l'oxydation partielle et le vaporeformage du méthane, n'est pas détectée. Seul CO_2 est détecté et quantifié. On observe des résultats contrastés avec des performances pour les catalyseurs dopés pouvant être supérieures ou inférieures à celles de Co_2FeO_4 . Pour les catalyseurs « *imprégnés* », $\text{Pd}(1.0)$ C400 / CF C600 est le plus actif, tandis que, pour les catalyseurs « *One-pot* », $\text{Pd}(0.5)$ – CF C600 présente la meilleure activité. L'analyse croisée des résultats permet d'extraire différentes

tendances suggérant qu'une augmentation de la teneur en palladium pour les « One-pot », qu'une augmentation de la température de calcination du précurseur pour les « imprégnés » et qu'une augmentation de la température de calcination pour la stabilisation de la structure spinelle pour les deux familles de catalyseurs sont préjudiciables au développement de l'activité catalytique.

Tableau 30 : Impact de la méthode d'ajout du palladium sur les performances catalytiques. Tous les échantillons incluant Co_2FeO_4 C600 ont été pré-réduit à 250°C sous hydrogène.

Méthode de synthèse	Composition	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
Impregnation	Pd(1.0) C400 / CF C800	37.9	47.8	62.0	41.3	4.9
	Pd(1.0) C400 / CF C600	58.5	65.1	74.5	65.2	21.8
	Pd(1.0) C500 / CF C600	25.8	32.8	45.8	40.8	5.3
	Pd(0.5) C500 / CF C600	37.1	44.2	52.8	39.0	2.1
One-pot	Pd(1.0) - CF C800	26.8	37.1	46.7	29.4	2.6
	Pd(1.0) - CF C600	44.0	56.7	65.7	45.2	5.1
	Pd(0.5) - CF C600	56.3	66.9	73.3	56.0	10.1
Calcined	Co_2FeO_4 C600	51.9	63.8	74.2	56.7	7.6

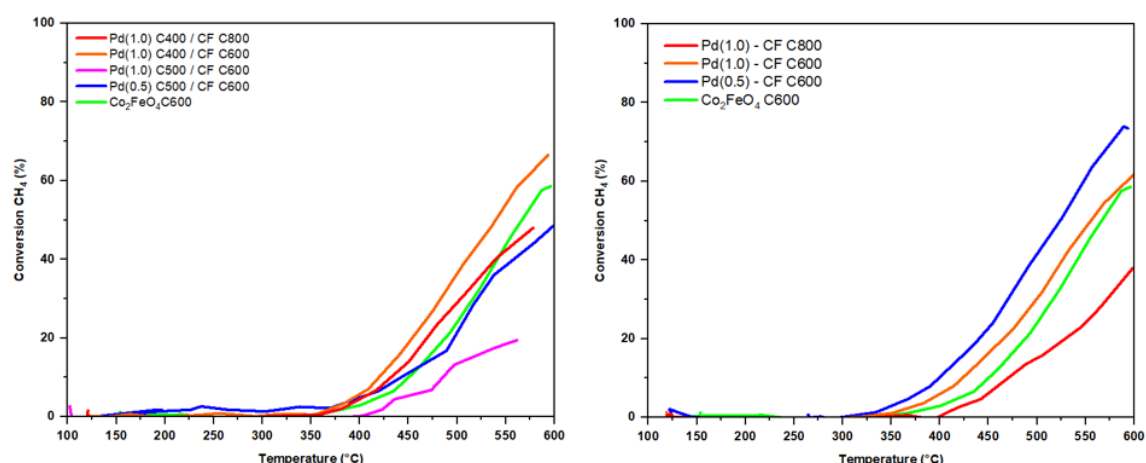


Figure 94 : Impact de la méthode d'ajout du palladium sur la température de light off de conversion de CH_4 . Catalyseurs fait par « Imprégnation » (à gauche) et catalyseurs fait par « One-pot » (à droite) -Pré-réduction à 250°C – conditions STO + vapeur d'eau

A l'issue de cette première expérience, les catalyseurs sont stabilisés à la température de 600°C et les conversions en méthane reportées dans la Tableau 30 sont mesurées en régime stationnaire dans différentes conditions opératoires. On constate que cette stabilisation ne modifie pas la séquence d'activité extraite des courbes de conversion en programmation de température (Cf. Figure 94) même si les amplitudes de variations observées avec Co_2FeO_4 tendent dans certains cas à s'atténuer (condition 1). Une modification de la richesse du mélange en présence ou en absence d'eau est également sans effet sur la séquence d'activité établie en condition 1. L'évolution des conversions en méthane montre, conformément à ce que nous avons observé sur le

support seul, un effet inhibiteur de la vapeur d'eau sur l'activité catalytique en conditions stœchiométriques et pauvre. La formation d'espèces hydroxydes résultant de l'adsorption dissociative de l'eau rend moins actif le catalyseur [103]. Un gain substantiel d'activité en conversion du méthane est observé lorsque les catalyseurs sont exposés à un régime pauvre (0.1% CH₄, 2,0% O₂) pouvant s'expliquer par une réoxydation partielle de Pd⁰ en PdO en excès d'oxygène (conditions 3 et 4). Ceci semble plus particulièrement vrai pour le catalyseur « *imprégné* » Pd(1.0) C400 / CF C600 notamment en présence de vapeur d'eau où il présente dans ces conditions les meilleures performances nettement supérieures à son homologue « *One-pot* » Pd(1.0) – CF C600 ainsi que celles enregistrées aussi bien sur Pd(0.5) – CF C600 que sur Co₂FeO₄.

Les catalyseurs ont finalement subi une étape de vieillissement à 750°C dans un mélange réactionnel présentant la composition suivante : 0.1% CH₄, 2,0% O₂ et 1% H₂O. A l'issue de ce vieillissement, l'activité catalytique est de nouveau mesurée dans les conditions 1. On constate une perte de conversion importante mais plus limitée pour Pd(1.0) C400 / CF C600 et Pd(0.5) – CF C600. Finalement, malgré une désactivation importante, Pd(1.0) C400 / CF C600 conserve l'activité résiduelle en conversion du méthane la plus importante.

Nous pouvons donc observer que la méthode « *One-pot* » permet d'augmenter les valeurs de conversion par rapport à celle du support seul. Néanmoins cette amélioration apparaît moins évidente en régime pauvre notamment en présence d'eau (condition 3 et 4) où la conversion des catalyseurs « *One-pot* » présente à peu près les mêmes valeurs que celles obtenues sur du support seul. Nous pouvons quand même noter une valeur de conversion plus importante pour le catalyseur « *One-pot* » après vieillissement hydrothermal par rapport au support seul.

6. Conclusion

Les enjeux de ce chapitre étaient associés aux effets de l'ajout de palladium pour développer l'activité catalytique de Co₂FeO₄ dans la réduction des émissions de méthane. L'activité catalytique pour cette composition peut être reliée à une composition optimale en cation Co³⁺ en sites octaédriques, décrit dans la littérature comme l'espèce la plus active parmi celles présentent dans le support et dont la position

est la plus exposée à la surface (position octaédrique). Les catalyseurs ont été pré-réduits sous hydrogène à 250°C ce qui peut produire des effets contradictoires dans la mesure où ce pré-traitement est bénéfique sur l'activité catalytique de Co_2FeO_4 en conversion du méthane. Par contre, le palladium sous sa forme métallique est moins actif que l'oxyde PdO. Une réduction à 250°C stabilise l'état métallique du palladium et, par conséquent, devrait occasionner une perte d'activité. Une seconde observation est qu'après introduction du palladium, la réductibilité du fer (+III) dans Co_2FeO_4 est améliorée et celle du cobalt dans une moindre mesure avec une formation minoritaire de cobalt métallique et la formation prédominante de cations Co^{2+} .

L'étude du comportement catalytique ne montre pas en conditions stœchiométriques de fortes disparités par rapport au support seul. Néanmoins, des performances supérieures apparaissent clairement sur Pd(1.0) C400 / CF C600 et Pd(0.5) – CF C600 pré-réduits. Cette tendance s'accroît en condition pauvre et en présence de vapeur d'eau où malgré une perte d'activité liée à l'effet inhibiteur de l'eau Pd(1.0) C400 / CF C600 conserve une activité supérieure à toute autre composition.

La caractérisation physicochimique ne montre pas de perturbations notables des propriétés massiques du spinelle Co_2FeO_4 associées à l'introduction de palladium selon la méthode « *Imprégnation* » ou « *One-pot* ». Dans ces deux configurations le catalyseur est sous une forme oxyde et la réductibilité des cations métalliques et la mobilité des espèces oxygène de réseau semblent peu sensibles au mode d'incorporation du palladium. Les principales différences sont associées à l'état du palladium et son accessibilité en surface selon le mode d'introduction du palladium et les traitements thermiques successifs qu'il subit pour aboutir à sa forme finale. Avant pré-réduction à 250°C, la présence de $\text{Pd}^{\delta+}$ avec $\delta > 2$ est détectée en proportion plus importante sur les catalyseurs « *One-pot* » et correspond aux valeurs du rapport Pd/Fe+Co les plus faibles. Cette concordance est toujours vérifiée si on compare les deux familles de catalyseurs avec des températures de stabilisation pour l'obtention du spinelle de 600°C ou 800°C. Dans ce dernier cas une perte de surface spécifique est préjudiciable à l'état de dispersion du palladium sur Pd(1.0) C400 / CF C800 qui va s'agglomérer. Ceci a pour conséquence de diminuer le rapport $\text{Pd}^{\delta+}/\text{Pd}^{2+}$ et d'augmenter la valeur du rapport Pd/Fe+Co. En revanche, cette tendance n'est pas observée sur Pd(1.0) - CF C800 suggérant la préservation de l'état de dispersion du palladium inséré dans les sites

interstitiels de la structure spinelle. Ceci permet d'expliquer les faibles dispersions obtenues. Seul Pd(1.0) C400 / CF C800 fait exception, avec une dispersion plus grande qui pourrait traduire une meilleure réductibilité de PdO s'il est en faible interaction avec le spinelle. Cette configuration n'est pas optimale et aboutit effectivement à des niveaux de conversion plus faibles que sur Pd(1.0) C400 / CF C600. L'état de dispersion des catalyseurs préparés par « *Imprégnation* » semblent très sensible à la température de calcination après imprégnation montrant également des niveaux de conversion plus faibles. Un gain de conversion est observé sur Pd(0.5) C500 / CF C600 comparé à Pd(1.0) C500 / CF C600 qui pourrait résulter d'une meilleure dispersion du palladium pour des teneurs réduites en palladium.

Le point clé réside dans la comparaison faite lorsque le mélange réactionnel est constitué d'un excès d'oxygène. Un effet bénéfique de l'oxygène sur la vitesse de conversion du méthane est observé sans exception mais accentué sur Pd(1.0) C400 / CF C800 et Pd(1.0) C500 / CF C600 où la transition $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{PdO}$ pourrait être favorisée en raison d'une dispersion plus faible de Pd et d'une interaction également plus faible comparée aux autres catalyseurs en particulier ceux obtenus par la méthode « *One-pot* ». Pour ces échantillons, excepté sur Pd(0.5) - CF C600, l'activité est modeste en deçà de celle mesurée sur Co_2FeO_4 possiblement liée à la faible accessibilité du palladium mais pas uniquement. En effet, l'introduction de Pd entraîne aussi une modification de la réductibilité des cations Co^{3+} et Fe^{3+} . Ceci n'a pas pu être directement démontré sur les catalyseurs « *One-pot* » mais sur les catalyseurs préparés par « *Imprégnation* ».

L'étude XPS *in situ* menée sur Co_2FeO_4 et Pd(1.0) C400/ CF C600 a permis effectivement de suivre l'évolution des degrés d'oxydation des éléments après réduction à 250°C. Rappelons la particularité de cette composition où coexistent deux structures spinelles inverses résultant d'une composition riche en fer et l'autre riche en cobalt. L'introduction du palladium va principalement affecter la réductibilité des cations Fe^{3+} réduits en Fe^{2+} , le cobalt présentant une réductibilité peu perturbée avec la formation préférentielle de Co^{2+} déjà observée sur Co_2FeO_4 . Ce résultat est intéressant car il montre que le palladium ne va pas fondamentalement perturber l'activité intrinsèque de Co^{2+} et qu'une réduction préférentielle de Fe^{3+} peut dans une certaine mesure suggérer une interaction privilégiée avec la phase spinelle riche en fer.

Références

- [1] G. Ercolino, S. Karimi, P. Stelmachowski, et S. Specchia, « Catalytic combustion of residual methane on alumina monoliths and open cell foams coated with Pd/Co₃O₄ », *Chem. Eng. J.*, vol. 326, p. 339-349, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.149.
- [2] W. Meng *et al.*, « Engineering defective Co₃O₄ containing both metal doping and vacancy in octahedral cobalt site as high performance catalyst for methane oxidation », *Mol. Catal.*, vol. 553, p. 113768, janv. 2024, doi: 10.1016/j.mcat.2023.113768.
- [3] Neha, R. Prasad, et S. Vir Singh, « Catalytic abatement of CO, HCs and soot emissions over spinel-based catalysts from diesel engines: An overview », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 2, p. 103627, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103627.
- [4] M. R. Kantserova, K. S. Gavrilenko, G. R. Kosmambetova, V. G. Il'in, et S. N. Orlik, « Deep Oxidation of Methane over Nano-Sized Ferrites with Spinel Structures », *Theor. Exp. Chem.*, vol. 39, n° 5, Art. n° 5, sept. 2003, doi: 10.1023/B:THEC.00000003494.21579.14.
- [5] P. Zhang *et al.*, « Catalytic combustion of lean methane over different Co₃O₄ nanoparticle catalysts », *Heliyon*, vol. 9, n° 11, p. e21994, nov. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e21994.
- [6] H. Le Trong, L. Presmanes, E. De Grave, A. Barnabé, C. Bonningue, et Ph. Tailhades, « Mössbauer characterisations and magnetic properties of iron cobaltites Co_xFe_{3-x}O₄ (1 ≤ x ≤ 2.46) before and after spinodal decomposition », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 334, p. 66-73, mai 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.01.007.
- [7] P. J. Murray et (the late) J.W. Linnett, « Mössbauer studies in the spinel system cox₂fe_{3-x}o₄ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 37, n° 6, p. 619-624, janv. 1976, doi: 10.1016/0022-3697(76)90111-6.
- [8] S. Rather, H. S. Bamufleh, et H. Alhumade, « Structural, thermal, morphological, surface, chemical, and magnetic analysis of Al³⁺-doped nanostructured mixed-spinel cobalt ferrites », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 12, Art. n° 12, juin 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.050.
- [9] T. Cseri, S. Békássy, G. Kenessey, G. Liptay, et F. Figueras, « Characterization of metal nitrates and clay supported metal nitrates by thermal analysis », *Thermochim. Acta*, vol. 288, n° 1, p. 137-154, oct. 1996, doi: 10.1016/S0040-6031(96)03037-7.
- [10] M. Saha, S. Mukherjee, P. Bera, M. M. Seikh, et A. Gayen, « Structural, optical, dielectric, and magnetic properties of spinel MFe₂O₄ (M = Co and Zn) nanoparticles synthesized by CTAB-assisted hydrothermal method », *Ceram. Int.*, vol. 4, n° April, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.058.

- [11] G. S. Sewell, E. van Steen, et C. T. O'Connor, « Use of TPR/TPO for characterization of supported cobalt catalysts », *Catal. Lett.*, vol. 37, n° 3, p. 255-260, sept. 1996, doi: 10.1007/BF00807763.
- [12] « Formule de Scherrer », *Wikipédia*. 13 octobre 2023. Consulté le: 25 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Formule_de_Scherrer&oldid=208669245
- [13] I. P. Muthuselvam et R. N. Bhowmik, « Structural phase stability and magnetism in Co₂FeO₄ spinel oxide », *Solid State Sci.*, vol. 11, n° 3, Art. n° 3, mars 2009, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.012.
- [14] D. Sundeeep et T. Vijaya Kumar, « Green synthesis and characterization of Ag nanoparticles from Mangifera indica leaves for dental restoration and antibacterial applications », 2016, doi: 10.1007/s40204-017-0067-9.
- [15] P. Xiong *et al.*, « Preparation and electrocatalytic properties of spinel Co_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, n° 27, p. 13841-13847, mai 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.098.
- [16] X. Zhang *et al.*, « Progress and challenges of spinel materials for catalytic combustion of methane », *Fuel*, vol. 379, p. 133090, janv. 2025, doi: 10.1016/j.fuel.2024.133090.
- [17] B. Nandan, M. C. Bhatnagar, et S. C. Kashyap, « Cation distribution in nanocrystalline cobalt substituted nickel ferrites: X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 129, p. 298-306, juin 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.01.017.
- [18] J. M. Broto *et al.*, « Doctorat de l'universite de toulouse », 2009.
- [19] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, et S. V Narasimhan, « Journal of Solid State Chemistry Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄ », *J. Solid State Chem.*, vol. 184, n° 1, p. 89-96, 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2010.10.019.
- [20] B. D. Hosterman, « Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides », [object Object]. doi: 10.34917/2476131.
- [21] B. Rivas-Murias et V. Salgueiriño, « Thermodynamic CoO-Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals: Thermodynamic CoO-Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 48, n° 6, Art. n° 6, juin 2017, doi: 10.1002/jrs.5129.
- [22] M. Testa-Anta, M. A. Ramos-Docampo, M. Comesaña-Hermo, B. Rivas-Murias, et V. Salgueiriño, « Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide

nanocrystals for bio-related applications », *Nanoscale Adv.*, vol. 1, n° 6, p. 2086-2103, juin 2019, doi: 10.1039/C9NA00064J.

[23] A. Diallo, A. C. Beye, T. B. Doyle, E. Park, et M. Maaza, « Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via *Aspalathus linearis* : Physical properties », *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 8, n° 3-4, Art. n° 3-4, oct. 2015, doi: 10.1080/17518253.2015.1082646.

[24] T. M. A. Bui, H. L. Trong, L. Presmanes, A. Barnabé, C. Bonningue, et P. Tailhades, « Thin films of $\text{Co}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{O}_4$ prepared by radio frequency sputtering – the first step towards their spinodal decomposition », *CrystEngComm*, vol. 16, n° 16, p. 3359-3365, mars 2014, doi: 10.1039/C3CE42588F.

[25] L. Nasdala, D. Smith, R. Kaindl, et M. Ziemann, « Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research », in *EMU Notes in Mineralogy*, vol. 12, 2004, p. 281-343. doi: 10.1180/EMU-notes.6.7.

[26] J. Preudhomme et P. Tarte, « Infrared studies of spinels—III: The normal II–III spinels », *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 27, n° 9, p. 1817-1835, sept. 1971, doi: 10.1016/0584-8539(71)80235-0.

[27] M. A. Laguna-Bercero, M. L. Sanjuán, et R. I. Merino, « Raman spectroscopic study of cation disorder in poly- and single crystals of the nickel aluminate spinel », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, n° 18, p. 186217, avr. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/18/186217.

[28] G. Shemer, E. Tirosh, T. Livneh, et G. Markovich, « Tuning a Colloidal Synthesis to Control Co^{2+} Doping in Ferrite Nanocrystals », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 39, p. 14334-14338, oct. 2007, doi: 10.1021/jp0736793.

[29] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, et S. V. Narasimhan, « Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 », *J. Solid State Chem.*, vol. 184, n° 1, p. 89-96, janv. 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2010.10.019.

[30] D. T. M. CAM, « Influence des conditions d'élaboration sur les transformations de phases dans les couches minces de cobaltites de fer à structure spinelle », 2021.

[31] M. Sánchez-Arenillas *et al.*, « Bulk and surface characterisation of micrometer-thick cobalt ferrite films grown by IR PLD », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 470, n° September 2018, p. 917-922, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.152.

[32] J. Lucas Nicolini *et al.*, « One-step CoFe_2O_4 gel combustion synthesis using tris(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS) as alternative fuel: Control of oxidiser-to-fuel molar ratio for tuning its structural, magnetic, and optical properties », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 563, n° August, 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169923.

[33] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, et M. T. de Oliveira, « Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides », *J. Raman Spectrosc.*, vol.

28, n° 11, p. 873-878, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B.

[34] A. M. Jubb et H. C. Allen, « Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, n° 10, p. 2804-2812, oct. 2010, doi: 10.1021/am1004943.

[35] O. N. Shebanova et P. Lazor, « Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 34, n° 11, p. 845-852, 2003, doi: 10.1002/jrs.1056.

[36] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, et I. V. Vergilov, « The Raman spectra of Co₃O₄ », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 21, n° 7, p. L199, mars 1988, doi: 10.1088/0022-3719/21/7/007.

[37] L. Kampermann *et al.*, « Link between Structural and Optical Properties of Co_xFe_{3-x}O₄ Nanoparticles and Thin Films with Different Co/Fe Ratios », *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, n° 26, Art. n° 26, juill. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c11277.

[38] N. Bahlawane, P. H. T. Ngamou, V. Vannier, T. Kottke, J. Heberle, et K. Kohse-Höinghaus, « Tailoring the properties and the reactivity of the spinel cobalt oxide », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 40, p. 9224-9232, oct. 2009, doi: 10.1039/B910707J.

[39] M. Żyła, G. Smoła, A. Knapik, J. Rysz, M. Sitarz, et Z. Grzesik, « The formation of the Co₃O₄ cobalt oxide within CoO substrate », *Corros. Sci.*, vol. 112, p. 536-541, nov. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.08.016.

[40] Y.-C. Liu, J. A. Koza, et J. A. Switzer, « Conversion of electrodeposited Co(OH)₂ to CoOOH and Co₃O₄, and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction », *Electrochimica Acta*, vol. 140, p. 359-365, sept. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.036.

[41] R. N. Bhowmik, M. R. Panda, S. M. Yusuf, M. D. Mukadam, et A. K. Sinha, « Structural phase change in Co_{2.25}Fe_{0.75}O₄ spinel oxide by vacuum annealing and role of coexisting CoO phase on magnetic properties », *J. Alloys Compd.*, vol. 646, p. 161-169, oct. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.276.

[42] J. Büker *et al.*, « Structure–activity correlation in aerobic cyclohexene oxidation and peroxide decomposition over Co_xFe_{3-x}O₄ spinel oxides », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 12, n° 11, Art. n° 11, 2022, doi: 10.1039/D2CY00505K.

[43] B. T. Mai Anh, « Etude de la décomposition spinodale de cobaltite de fer sur couches minces », Université de Toulouse, 2015.

[44] P. A. Smith, C. D. Spencer, et R. P. Stillwell, « Co⁵⁷ and Fe⁵⁷ mössbauer studies of the spinels FeCo₂O₄ and Fe_{0.5}Co_{2.5}O₄ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 39, n° 2, p. 107-111, janv. 1978, doi: 10.1016/0022-3697(78)90208-1.

- [45] T. Dippong *et al.*, « Structural and magnetic properties of Co Fe₃–O₄ versus Co/Fe molar ratio », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 394, p. 111-116, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.06.055.
- [46] S. Yang *et al.*, « Significance of B-site cobalt on bisphenol A degradation by MOFs-templated Co_xFe_{3-x}O₄ catalysts and its severe attenuation by excessive cobalt-rich phase », *Chem. Eng. J.*, vol. 359, p. 552-563, mars 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.187.
- [47] N. N. Greenwood et T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1971. doi: 10.1007/978-94-009-5697-1.
- [48] Y. Yoshida et G. Langouche, Éd., *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-32220-4.
- [49] P. J. Murray, « Mössbauer studies in the spinel system co_xfe_{3-x}o₄ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 37, n° 6, p. 619-624, janv. 1976, doi: 10.1016/0022-3697(76)90111-6.
- [50] R. Zboril, M. Mashlan, et D. Petridis, « Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 3, p. 969-982, mars 2002, doi: 10.1021/cm0111074.
- [51] A. T. Goulart et M. F. De Jesus Filho, « Quantitative mössbauer analysis of maghemite-hematite mixture in external applied field », *Hyperfine Interact.*, vol. 83, p. 451-455, 1994.
- [52] W. Sato, S. Takenaka, M. Sakaguchi, et M. Shimada, « Cobalt content dependences of cationic distribution and local fields in Co_xFe_{3-x}O₄—Hyperfine interaction studies », *J. Appl. Phys.*, vol. 130, n° 21, p. 215102, déc. 2021, doi: 10.1063/5.0059311.
- [53] B. Muzzi *et al.*, « Hardening of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Local Crystal Strain Release: Implications for Rare Earth Free Magnets », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, n° 10, Art. n° 10, oct. 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c03161.
- [54] I.-H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, H.-M. Kim, et Y.-B. Kang, « Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe–Co–O system », *Acta Mater.*, vol. 52, n° 2, Art. n° 2, janv. 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2003.09.034.
- [55] H. Franke et M. Rosenberg, « Mössbauer effect and charge transfer in cobalt-iron ferrites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 4, n° 1-4, p. 186-192, janv. 1977, doi: 10.1016/0304-8853(77)90032-4.
- [56] T. L. Templeton *et al.*, « Magnetic properties of Co_xFe_{3-x}O₄ during conversion from normal to inverse spinel particles », *J. Appl. Phys.*, vol. 73, n° 10, Art. n° 10, mai 1993, doi: 10.1063/1.352516.

- [57] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, et F. M. Costa, « Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method », *Solid State Sci.*, vol. 5, n° 2, p. 383-392, févr. 2003, doi: 10.1016/S1293-2558(03)00011-6.
- [58] A. D. Pelton, H. Schmalzried, et J. Sticher, « Thermodynamics of Mn_3O_4 — Co_3O_4 , Fe_3O_4 — Mn_3O_4 , and Fe_3O_4 — Co_3O_4 Spinel by Phase Diagram Analysis », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 83, n° 3, p. 241-252, 1979, doi: 10.1002/bbpc.19790830311.
- [59] S. W. Lee et C. S. Kim, « Mössbauer studies on the superparamagnetic behavior of CoFe_2O_4 with a few nanometers », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 303, n° 2, Art. n° 2, août 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.01.042.
- [60] A. Joos, C. Rümenapp, F. E. Wagner, et B. Gleich, « Characterisation of iron oxide nanoparticles by Mössbauer spectroscopy at ambient temperature », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 399, p. 123-129, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.09.060.
- [61] R. Dumitru *et al.*, « Mesoporous cobalt ferrite : A rival of platinum catalyst in methane combustion reaction », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 467, n° x, p. 178-186, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.07.013.
- [62] Y. Zheng, Y. Liu, H. Zhou, W. Huang, et Z. Pu, « Complete combustion of methane over Co_3O_4 catalysts: Influence of pH values », *J. Alloys Compd.*, vol. 734, p. 112-120, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.008.
- [63] J. Zheng, W. Chu, H. Zhang, C. Jiang, et X. Dai, « CO oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ catalysts: Effects of porous structure of silica and catalyst calcination temperature », *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, n° 6, p. 583-588, nov. 2010, doi: 10.1016/S1003-9953(09)60119-5.
- [64] F. Rouquerol, L. LUCIANI, P. Llewellyn, R. Denoyel, et J. Rouquerol, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », 2003.
- [65] J. Wu, J.-P. Dacquin, N. Djelal, C. Cordier, C. Dujardin, et P. Granger, « Calcium and copper substitution in stoichiometric and La-deficient LaFeO_3 compositions: A starting point in next generation of Three-Way-Catalysts for gasoline engines », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 282, p. 119621, mars 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119621.
- [66] « Spinelle », *Wikipédia*. 14 novembre 2023. Consulté le: 2 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Spinelle&oldid=209641218>
- [67] G. C. Allen et K. R. Hallam, « Characterisation of the spinels $\text{M,Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M = Mn, Fe or Ni) using X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Surf. Sci.*, p. 6, 1996.
- [68] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, et R. St. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition

metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 7, Art. n° 7, janv. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.

[69] T. Falk *et al.*, « Identification of Active Sites in the Catalytic Oxidation of 2-Propanol over $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ Spinel Oxides at Solid/Liquid and Solid/Gas Interfaces », *ChemCatChem*, vol. 13, n° 12, p. 2942-2951, 2021, doi: 10.1002/cctc.202100352.

[70] C. A. Serhal, « Oxydation totale des Composés Organiques Volatils (COV) sur des catalyseurs à base de métaux de transition préparés par voie hydrotalcite: Effet des micro-ondes sur la méthode de synthèse ».

[71] Z. Zhou *et al.*, « Electronic structure studies of the spinel CoFe_2O_4 by X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 21, Art. n° 21, août 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.05.067.

[72] A. Raj, « A review of mobile and stationary source emissions abatement technologies for natural gas engines », p. 228-235, 2016, doi: 10.1595/205651316x692554.

[73] L. Song *et al.*, « In-situ characterizations to investigate the nature of Co^{3+} coordination environment to activate surface adsorbed oxygen for methane oxidation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 556, p. 149713, août 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149713.

[74] L. Ajroudi, S. Villain, V. Madigou, N. Mliki, et Ch. Leroux, « Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles », *J. Cryst. Growth*, vol. 312, n° 16-17, p. 2465-2471, août 2010, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.05.024.

[75] N. Bahlawane, « Kinetics of methane combustion over CVD-made cobalt oxide catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, n° 3, p. 168-176, oct. 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.03.024.

[76] Y. Zheng *et al.*, « Combined theoretical and experimental kinetic approach for methane conversion on model supported $\text{Pd}/\text{La}_{0.7}\text{MnO}_3$ NGV catalyst: Sensitivity to inlet gas composition and consequence on the Pd-support interface », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 641, p. 118687, juill. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118687.

[77] Y. Li *et al.*, « Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 8, p. 4511-4516, mars 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11185.

[78] Y. El Mendili, J.-F. Bardeau, N. Randrianantoandro, F. Grasset, et J.-M. Greneche, « Insights into the Mechanism Related to the Phase Transition from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Induced by Thermal Treatment and Laser Irradiation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 44, p. 23785-23792, nov. 2012, doi: 10.1021/jp308418x.

- [79] M. V. den Bossche et H. Grönbeck, « Methane Oxidation over PdO(101) Revealed by First-Principles Kinetic Modeling », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 37, p. 12035-12044, sept. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b06069.
- [80] K. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, et E. Iglesia, « Structure and Reactivity of PdOx/ZrO2 Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures », *J. Catal.*, vol. 179, n° 2, p. 431-442, oct. 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2178.
- [81] R. S. Monteiro, D. Zemlyanov, J. M. Storey, et F. H. Ribeiro, « Turnover Rate and Reaction Orders for the Complete Oxidation of Methane on a Palladium Foil in Excess Dioxygen », *J. Catal.*, vol. 199, n° 2, p. 291-301, avr. 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3176.
- [82] Y.-H. (Cathy) Chin, C. Buda, M. Neurock, et E. Iglesia, « Consequences of Metal–Oxide Interconversion for C–H Bond Activation during CH₄ Reactions on Pd Catalysts », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 41, p. 15425-15442, oct. 2013, doi: 10.1021/ja405004m.
- [83] R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, et R. G. Lee, « Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium », *J. Catal.*, vol. 122, n° 2, p. 280-294, avr. 1990, doi: 10.1016/0021-9517(90)90282-O.
- [84] A. Yu. Stakheev *et al.*, « Particle Size Effect on CH₄ Oxidation Over Noble Metals: Comparison of Pt and Pd Catalysts », *Top. Catal.*, vol. 56, n° 1, p. 306-310, mai 2013, doi: 10.1007/s11244-013-9971-y.
- [85] A. D. Mayernick et M. J. Janik, « Methane oxidation on Pd–Ceria: A DFT study of the mechanism over PdxCe1-xO₂, Pd, and PdO », *J. Catal.*, vol. 278, n° 1, p. 16-25, févr. 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2010.11.006.
- [86] Y. Zheng, A. Decoster, F. Dhainaut, S. Heyte, M. Marinova, et P. Granger, « Impact of the Pd incorporation method on the kinetics of the CH₄/O₂ reaction on Natural-Gas-Vehicle model Pd-doped LaMnO₃ catalysts », *J. Catal.*, vol. 430, p. 115353, févr. 2024, doi: 10.1016/j.jcat.2024.115353.
- [87] J. Chen *et al.*, « Evolution of Pd Species for the Conversion of Methane under Operation Conditions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n° 16, p. 6255-6265, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.8b06226.
- [88] F. Huang *et al.*, « Pd or PdO: Catalytic active site of methane oxidation operated close to stoichiometric air-to-fuel for natural gas vehicles », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 219, p. 73-81, déc. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.037.
- [89] J. Ma *et al.*, « The relationship between the chemical state of Pd species and the catalytic activity for methane combustion on Pd/CeO₂ », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 10, p. 2567-2577, mai 2018, doi: 10.1039/C8CY00208H.
- [90] F. Guo, J. Li, Y. Zhang, et X. Yang, « Rationally designed of lanthanum decorated NiCo₂O₄ nanoboxs supported palladium for enhanced low temperature wet methane

combustion », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, n° 5, p. 110388, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.110388.

[91] Y. Li *et al.*, « Fe-doped porous Co₃O₄ nanosheets with highly efficient catalytic performance for soot oxidation », *Chem. Eng. J.*, vol. 431, p. 133248, mars 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133248.

[92] Y. Jian *et al.*, « Efficient propane low-temperature destruction by Co₃O₄ crystal facets engineering: Unveiling the decisive role of lattice and oxygen defects and surface acid-base pairs », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 283, p. 119657, avr. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119657.

[93] W. Zhang, F. Wu, J. Li, et Z. You, « Dispersion–precipitation synthesis of highly active nanosized Co₃O₄ for catalytic oxidation of carbon monoxide and propane », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, p. 136-143, juill. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.162.

[94] M. D. Farahani, M. Wolf, T. P.O. Mkhwanazi, M. Claeys, et H. B. Friedrich, « Operando experimental evidence on the central role of oxygen vacancies during methane combustion », *J. Catal.*, vol. 390, p. 184-195, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.07.024.

[95] A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, et Z. Fattah, « Low-temperature CO oxidation over nanosized Fe–Co mixed oxide catalysts: Effect of calcination temperature and operational conditions », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 94, p. 237-244, mai 2013, doi: 10.1016/j.ces.2013.02.002.

[96] J. Chen, H. Arandiyani, X. Gao, et J. Li, « Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion », *Catal. Surv. Asia*, vol. 19, n° 3, p. 140-171, sept. 2015, doi: 10.1007/s10563-015-9191-5.

[97] M. Moroseac, T. Skála, K. Veltruská, V. Matolín, et I. Matolínová, « XPS and SSIMS studies of Pd/SnO_x system: reduction and oxidation in hydrogen containing air », *Surf. Sci.*, vol. 566-568, p. 1118-1123, sept. 2004, doi: 10.1016/j.susc.2004.06.068.

[98] K. Otto, L. P. Haack, et J. E. deVries, « Identification of two types of oxidized palladium on γ-alumina by X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 1, n° 1, p. 1-12, févr. 1992, doi: 10.1016/0926-3373(92)80003-I.

[99] E. M. Slavinskaya *et al.*, « Structural and chemical states of palladium in Pd/Al₂O₃ catalysts under self-sustained oscillations in reaction of CO oxidation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 401, n° 1, p. 83-97, juill. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.05.001.

[100] K. Keller, P. Lott, S. Tischer, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, et O. Deutschmann, « Methane Oxidation over PdO: Towards a Better Understanding of the Influence of the Support Material », *ChemCatChem*, vol. n/a, n° n/a, p. e202300366, doi: 10.1002/cctc.202300366.

- [101] H. Stotz, L. Maier, A. Boubnov, A. T. Gremminger, J.-D. Grunwaldt, et O. Deutschmann, « Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO », *J. Catal.*, vol. 370, p. 152-175, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2018.12.007.
- [102] P. Lott, P. Dolcet, M. Casapu, J.-D. Grunwaldt, et O. Deutschmann, « The Effect of Prereduction on the Performance of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂ Catalysts during Methane Oxidation », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n° 28, p. 12561-12570, juill. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b01267.
- [103] R. L. Mortensen *et al.*, « Understanding the reversible and irreversible deactivation of methane oxidation catalysts », *Appl. Catal. B Environ. Energy*, vol. 344, p. 123646, mai 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123646.

Partie B

Relation structure propriétés catalytiques de spinelles $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dopés au palladium

Chapitre 6 : Etude des propriétés physicochimiques et catalytiques de $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'insertion du manganèse dans la structure spinelle. La particularité du manganèse est associée à la possibilité de le stabiliser sous différents degrés d'oxydation correspondant à des propriétés redox différentes [1]. Selon le degré d'oxydation du manganèse la formation de lacunes anioniques peut être promue, elles-mêmes susceptibles de jouer un rôle dans l'acte catalytique. En effet, leur présence peut faciliter l'adsorption d'oxygène et le transport d'électrons. Dans la structure de composition $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, le cation Mn^{2+} est en principe stabilisé.

Il a pu être démontré au chapitre 4 pour les spinelles à base de cobalt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ la coexistence de deux structures spinelles l'une enrichie en cobalt et l'autre en fer correspondant à des distributions cationiques dans les sites octaédriques et tétraédriques différentes engendrant des changements d'activité catalytique en conversion du méthane. En effet, le cobalt stabilisé dans les sites octaédriques du spinelle inverse semble favorable au développement de l'activité catalytique. L'objectif est donc de vérifier si un tel comportement se reproduit pour les spinelles au manganèse et dans quelle proportion.

Précédemment, il a été démontré que la composition MnFe_2O_4 est parmi les compositions les plus intéressantes en raison du faible potentiel redox du manganèse et du caractère spécifique de la structure spinelle inverse où 20% des cations Mn^{2+} occupent les sites octaédriques et 80% les sites tétraédriques. Cependant, Mn^{2+} en site octaédrique est préférentiellement exposé en surface conférant à cette structure des propriétés catalytiques améliorées [2], [3]. Les performances catalytiques des spinelles, en lien avec les propriétés texturales et structurales, sont sensibles à la méthode développée pour leur préparation [4], [5], [6].

La méthode de préparation par coprécipitation en présence d'un surfactant a été sélectionnée pour l'obtention des structures est identique aux systèmes $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, avec une température de calcination du précurseur choisie pour à la fois préserver les

propriétés structurales et texturales de l'oxyde mixte obtenu et minimiser, dans le cas d'une température de calcination trop faible, la présence d'impuretés structurales associées aux ségrégations de phases. Dans ce contexte différentes compositions en manganèse seront étudiées en oxydation du méthane dans des conditions opératoires différentes proches de la stœchiométrie pour un rapport $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$ ou en large excès d'oxygène. L'influence d'un prétraitement thermique pour stabiliser un état réduit ou oxydé du manganèse sera mis en œuvre pour évaluer son impact sur les performances catalytiques.

2. Influence de la composition

2.1. Propriétés structurales et massiques

Dans cette partie le système $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sera décrit via ses propriétés structurales et massiques déterminés par les résultats des analyses ATG-DSC, DRX, spectroscopie Raman, Mössbauer et H_2 -TPR.

2.1.1. Analyse thermogravimétrique et calorimétrie à balayage différentiel (ATG-DSC)

La préparation de l'oxyde mixte Manganèse-ferrite met en œuvre un traitement thermique sous air des précurseurs oxy-hydroxyde séchés après coprécipitation pour finalement former et stabiliser la structure spinelle. La température de calcination choisie doit, en principe, permettre l'obtention d'une solution solide et éviter la stabilisation des oxydes monométalliques MnO_x et FeO_x correspondant à une faible interaction de Fe et Mn contrairement à celle attendue dans $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Cette température doit être, si possible, optimisée pour éviter à haute température les processus de frittage à l'origine de la perte de surface spécifique.

L'analyse ATG-DSC permet de suivre, comme précédemment décrit, les différents événements survenant au précurseur lorsqu'il est soumis à pression constante ($p = 1$ atm) à une élévation graduelle de la température sous air dans une large domaine de température entre 25°C et 1000°C . Les thermogrammes obtenus sont reportés dans les Figures 95-102. Le flux thermique enregistré au cours de cette analyse permet de vérifier,

dans la mesure du possible, la thermicité des processus physicochimiques et d'aider à leur identification. Les courbes dérivées de la perte de masse aident également l'identification des processus.

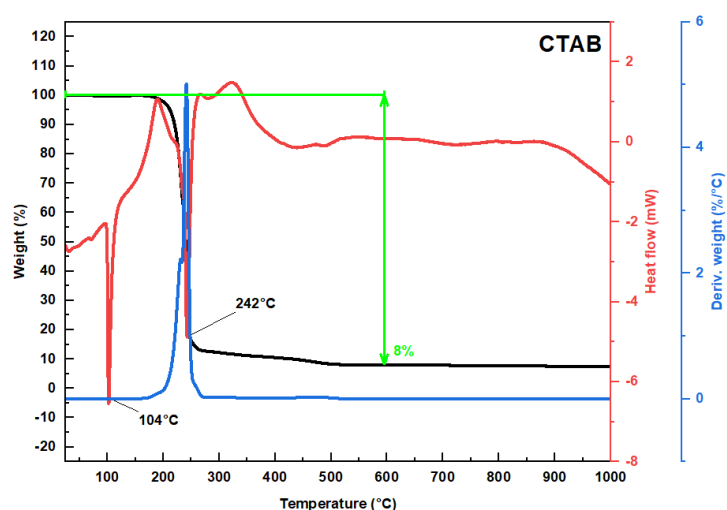


Figure 95 : Analyse ATG-DSC du surfactant CTAB. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), Dérivé du poids (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

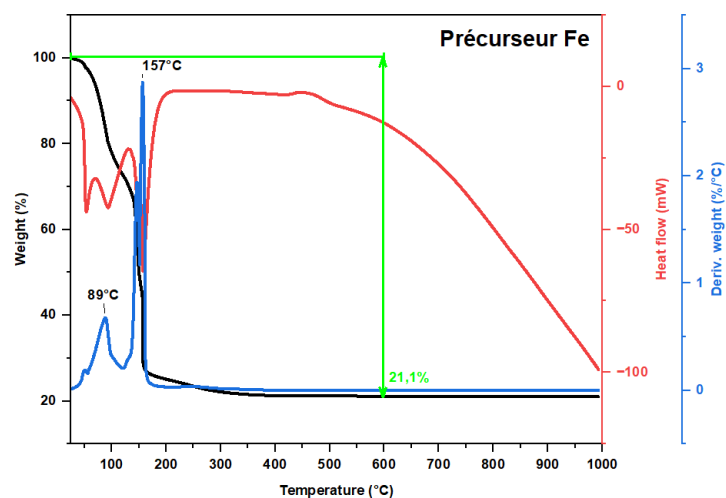


Figure 96 : Analyses ATG-DSC du sel précurseur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), Dérivé du poids (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

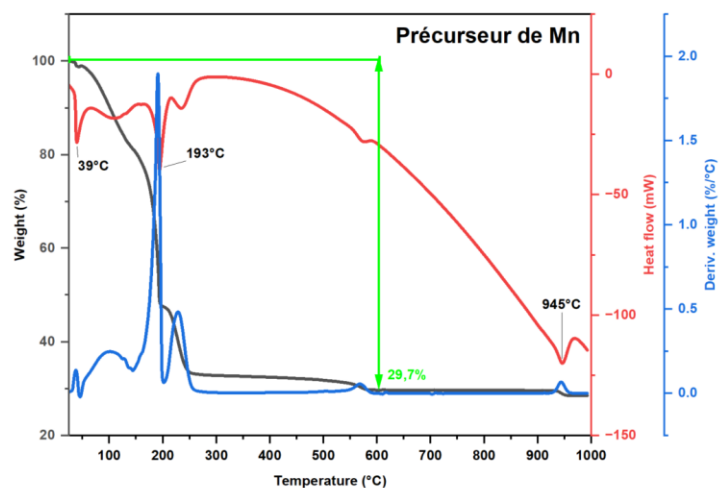


Figure 97 : Analyses ATG-DSC du sel précurseur $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), Dérivé du poids (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

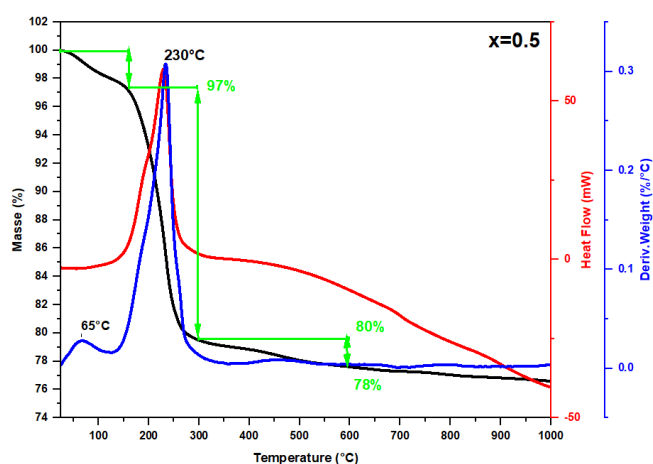


Figure 98 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), Dérivé du poids (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

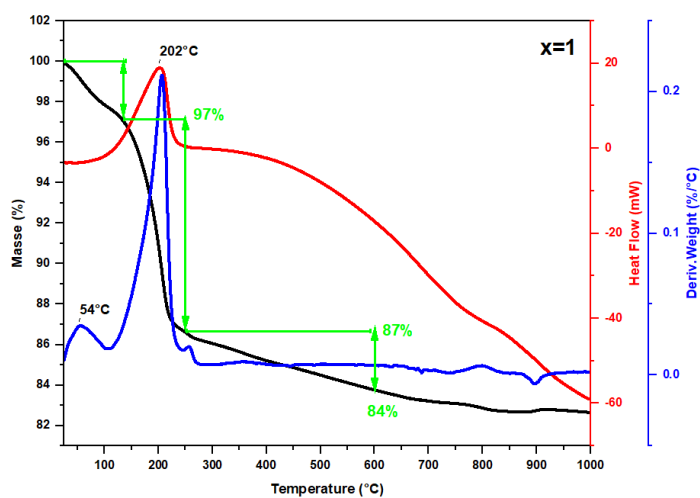


Figure 99 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition MnFe_2O_4 . Pourcentage de perte de masse (courbe noire), Dérivé du poids (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

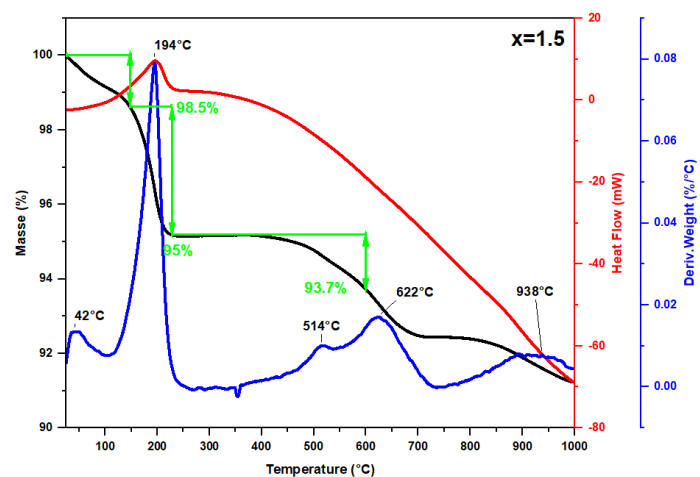


Figure 100 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition $Mn_{1.5}Fe_{1.5}O_4$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), Dérivé du poids (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

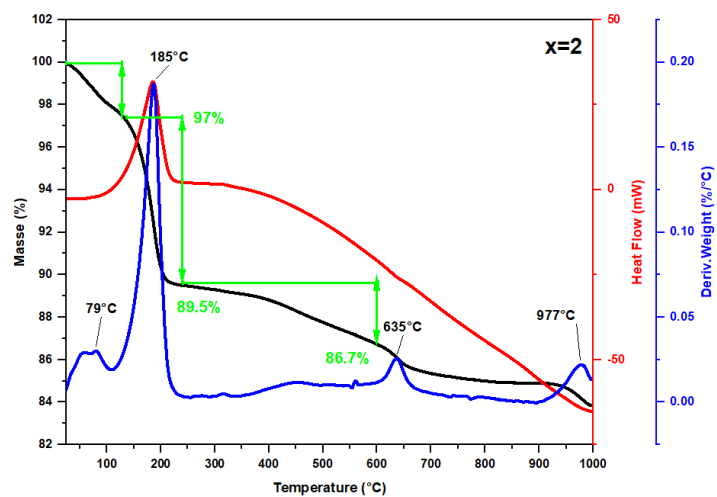


Figure 101 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition Mn_2FeO_4 . Pourcentage de perte de masse (courbe noire), Dérivé du poids (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

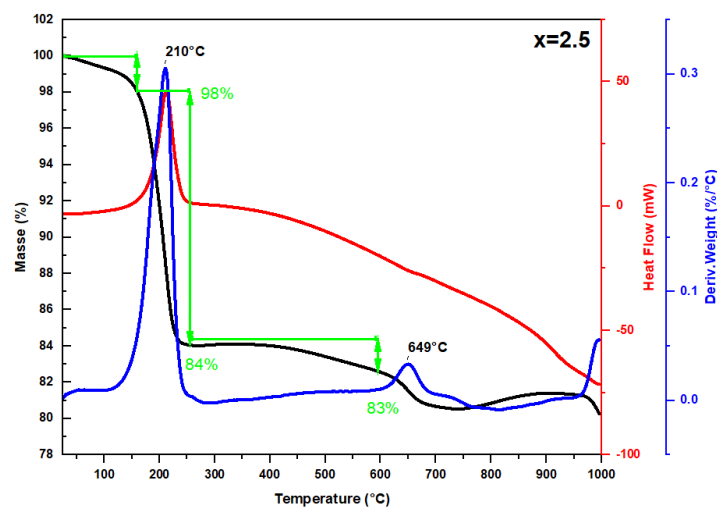


Figure 102 : Analyse ATG-DSC pour le catalyseur de composition $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$. Pourcentage de perte de masse (courbe noire), Dérivé du poids (%/°C) (courbe bleue) et flux de chaleur (courbe rouge).

Les Figures 95 à 102 montrent les résultats des analyses ATG-DSC sur les précurseurs des catalyseurs de composition $Mn_xFe_{3-x}O_4$ en présence de surfactant: Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Pour faciliter les attributions, l'analyse ATG-DSC sur les sels précurseurs hydratés $Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ et $Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (Figures 96 et 97) permet de visualiser la perte d'eau de constitution et la décomposition des nitrates. Le résultat de l'analyse sur le CTAB précédemment discuté est également reporté (Figure 95). Sa combustion/décomposition sous air opère à basse température entre 200°C et 260°C. Pour les sels précurseurs hydratés, la perte de masse enregistrée à des températures inférieures à 100°C peut être attribuée à la perte d'eau physisorbée [7]. Au-delà de 100°C, nous observons un signal intense à 157°C attribué à la décomposition $Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ et deux signaux entre 150°C et 250°C pour $Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. La décomposition des nitrates peut s'effectuer avec ou sans le départ simultané de l'eau de constitution [8]. Dans le cas de $Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, on constate bien deux processus consécutifs avec la perte d'eau de constitution et dans un second temps la décomposition des nitrates. En revanche, les deux processus sont simultanés pour le sel précurseur $Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O$. Différentes étapes interviennent lors décomposition thermique du précurseur $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$: (i) Départ d'eau et de l'anion NO_3^- afin de former un oxynitrate de manganese (III) – (ii) Elimination par décomposition du second anion nitrate pour former une phase $\delta - MnO_2$ – (iii) $\delta - MnO_2$ se transforme en Mn_2O_3 vers 580°C – (iv) la formation du spinelle Mn_3O_4 intervient vers 900°C. La formation de la phase MnO est attendue pour des températures au-delà de 1000°C [9].

Nous pouvons examiner maintenant les thermogrammes correspondant aux précurseurs des oxydes mixtes $Mn_xFe_{3-x}O_4$. On distingue pour $x \leq 2,0$, le départ de l'eau physisorbé en dessous de 100°C. Une perte de masse, enregistrée entre 120°C et 300°C, correspond au départ de l'eau de constitution. La décomposition/combustion du CTAB et la décomposition des nitrates apparaissent distinctement. Pour les compositions $x \geq 1.5$, nous constatons l'apparition de deux nouvelles pertes de masse à plus haute température. Une première perte de masse vers de 500°C – 650°C correspond à la formation d'une phase Mn_2O_3 et une dernière perte de masse pour des températures supérieures 950°C est attribuée à la formation de la phase spinelle riche en Mn (Mn_3O_4) [10], [11]. L'apparition de ces deux nouvelles pertes de masse fait écho au

thermogramme du précurseur de manganèse pur qui présente ces mêmes pertes de masse à des températures similaires.

2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les clichés de diffraction de rayons X ont été enregistrés sur $Mn_xFe_{3-x}O_4$ calciné sous air à 600°C. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 103. Les informations structurales extraites de leur analyse sont résumées dans le Tableau 31.

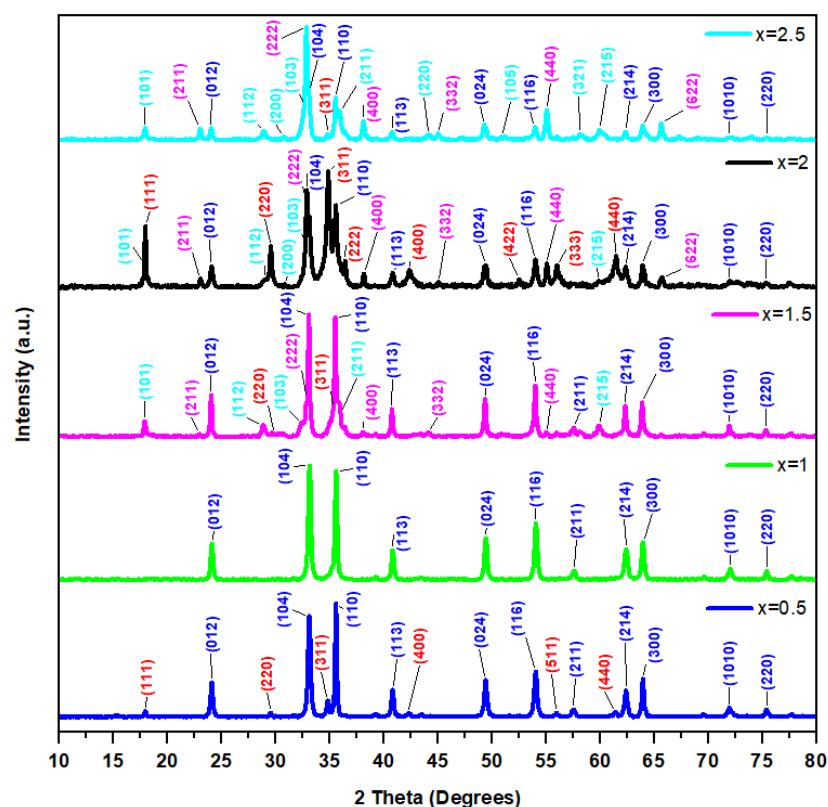


Figure 103 : Diffractogrammes du système $Mn_xFe_{3-x}O_4$ calciné sous air à 600°C

Tableau 31 : Phases détectées en DRX sur le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$.

Composition théorique en x	Réseau spinelle détectés	Phases détectées	Référence
0.5	Hexagonale	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-011-9587
	Cubique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 04-002-6222
1	Hexagonale	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-011-9587
	Hexagonale	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-011-9587
	Orthorhombique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-025-1549
	Cubique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 04-002-6222
1.5	Hexagonale	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-011-9587
	Orthorhombique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-025-1549
	Cubique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 04-002-6222
	Quadratique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 01-088-8540
2	Hexagonale	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-011-9587
	Orthorhombique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-025-1549
	Cubique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 01-090-8946
	Cubique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 04-002-6222
2.5	Hexagonale	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-011-9587
	Orthorhombique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-025-1549
	Cubique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 01-090-8946
	Cubique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 04-002-6222
	Quadratique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 01-088-8540

D'après les résultats présentés dans la Figure 103 et le Tableau 31, nous constatons que pour chaque composition une multitude de phases a été détectée. Cela rend compte de la complexité du système étudié. En effet, comme discuté dans l'article [12] et illustré dans le diagramme de phases Mn-Fe-O (Cf. Figure 104), plusieurs phases pour chaque composition peuvent être stabilisées après une calcination à 600°C. D'après ce diagramme et en accord avec d'autres études [13], la structure spinelle est susceptible de se former pour des températures de calcination au-delà de 950°C. D'autres études ont montré qu'une structure spinelle Mn-Fe peut se former à des températures inférieures à 950°C [14]. Les diffractogrammes enregistrés sur les solides calcinés à 600°C apparaissent donc conforme aux observations précédemment rapportées. L'analyse DRX, ne permet pas de distinguer les phases présentant le même réseau cristallin. Par exemple, le composé de référence PDF 04-011-9587 de formule $Mn_xFe_{2-x}O_3$ et la phase hématite Fe_2O_3 présentent la même structure hexagonale et sont, par conséquent, indiscernables.

D'après les résultats DRX, nous formons des structures hématites et des structures spinelles intégrant le manganèse. Par ailleurs, nous pouvons remarquer qu'une structure spinelle de réseau quadratique se forme à forte teneur en Mn en accord avec la théorie [15]. En effet, à forte teneur en Mn une distorsion du réseau cubique par l'effet Jahn-Teller opère sur le spinelle. Cependant il a été reporté dans la littérature qu'une structure

spinelles avec un réseau cubique peut être aussi stabilisé si la taille des cristallites est assez petite [16].

Nous pouvons remarquer que les phases cubique et quadratique coexistent pour des compositions x comprises entre 1,5 et 2,5. La présence de ces deux phases indique une lacune de miscibilité comme décrit dans la littérature pour cette gamme de composition [10] [11]. Ainsi la présence de multiples phases détectées par DRX est une conséquence de la thermodynamique du système étudié et des conditions opératoires suivies au cours de leur préparation.

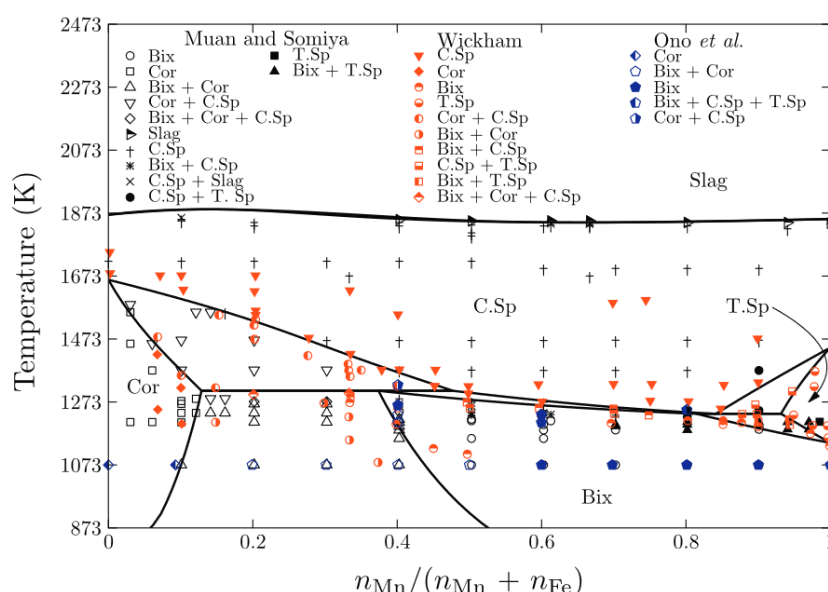


Figure 104 : Diagramme de phases calculé pour le système Mn-Fe-O.[12]

2.1.3. Spectrométrie vibrationnelle Raman

La spectrométrie Raman comme précédemment discuté est une technique complémentaire à la diffraction des rayons X. En effet, elle permet de confirmer la présence de phases cristallisées identifiées par DRX ainsi que les phases inorganiques amorphes indétectables en DRX. Les résultats de l'étude Raman sont présentés dans la Figure 105 et les raies Raman observées peuvent être attribuées à différents modes de vibrations (Cf. Tableau 32).

Préalablement à l'exploitation des spectres obtenus, il est intéressant de s'attarder sur des éléments de la littérature en particulier ceux qui traitent du composé spinodale

MnFe₂O₄ caractérisé par une structure cubique appartenant au groupe d'espace O_h7 (Fd3m). La théorie prédit que ce composé présente les modes de vibration suivants:

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g} + 3T_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u}(IR) + 2T_{2u}$$

En accord avec la théorie, la structure cubique spinelle MnFe₂O₄ possède 5 modes actifs A_{1g}, E_g et 3T_{2g}. Les modes A_{1g} et 3T_{2g} sont associés aux sites tétraédriques (site-A) et E_g aux sites octaédriques [19]. Les notations A, E et T correspondent aux modes de vibration dans une, deux et trois dimensions, tandis que la notation g indique la symétrie par rapport au centre d'inversion [20].

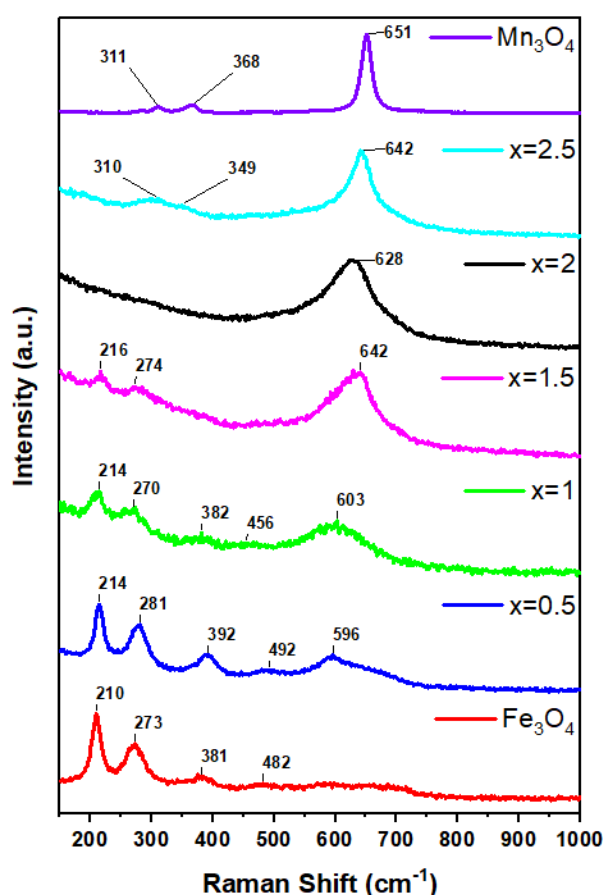


Figure 105 : Spectres Raman enregistrés à température ambiante sur Mn_xFe_{3-x}O₄ calciné sous air à 600°C.

La Figure 105 illustre les spectres Raman pour les compositions Mn_xFe_{3-x}O₄. Ils sont comparés aux spectres de référence enregistrés sur les oxydes métalliques simples Fe₃O₄ et Mn₃O₄. Nous constatons des changements de positions et d'intensités des raies lorsque la composition en manganèse augmente.

Tableau 32 : Attribution des raies Raman observées pour le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$.

x	Position des pics (cm^{-1})				
Fe_3O_4	$A_{1g}(1) (\alpha)$ 210	$E_g(2)(\alpha)$ 273	$E_g(4)(\alpha)$ 381	$E_g(5)(\alpha)$ 482	
0.5	$A_{1g}(1)$ 214	$E_g(2)$ 281	$E_g(4)$ 392	$E_g(5)$ 492	$A_{1g}(2)$ 596
1	$A_{1g}(1)$ 214	$E_g(2)$ 270	$E_g(4)$ 382	$E_g(5)$ 456	$A_{1g}(2)$ 603
1.5	$A_{1g}(1)$ 216	$E_g(2)$ 274			$A_{1g}(2)$ 642
2					A_{1g} 628
2.5		E_g 310	T_{2g} 349		A_{1g} 642
Mn_3O_4		E_g 311	T_{2g} 368		A_{1g} 651

α : Phase hématite

D'après la Figure 105 et le Tableau 32, les raies Raman observées sur Fe_3O_4 sont plutôt caractéristiques d'une phase hématite $\alpha-Fe_2O_3$. Nous observons que la composition $x = 0.5$ présente un spectre Raman comparable à celui du composé de référence Fe_3O_4 excepté l'apparition d'une raie supplémentaire large vers 596 cm^{-1} caractérisant le dopage de la phase hématite par Mn [21]. Pour la composition $x = 1$, les caractéristiques spectrales sont associées au spinelle $MnFe_2O_4$ [19], [22], [23]. La raie vers 603 cm^{-1} s'intensifie et glisse vers des valeurs en nombre d'onde plus élevées pour les compositions $x = 1.5$ et 2 révélant la transition d'une phase hématite dopée au manganèse vers la structure spinelle $FeMn_2O_4$. [16]. Pour la composition la plus riche en manganèse, $x = 2.5$, les caractéristiques spectrales sont celles d'un spinelle normale Mn_3O_4 observable sur notre composé de référence en bon accord avec la littérature [24], [25], [26].

2.1.4. Spectroscopie Mössbauer

Des analyses Mössbauer (Figure 106) ont été réalisées en vue d'étudier plus en détail la distribution cationique au sein des spinelles en complément des analyses Raman. Ces analyses ont aussi permis d'étudier le degré d'oxydation du fer et la pureté. Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante et sans application d'un champ magnétique externe sur le système de composition $Mn_xFe_{3-x}O_4$. A noter que cette technique permet d'étudier des échantillons faiblement cristallisés ou amorphes [27].

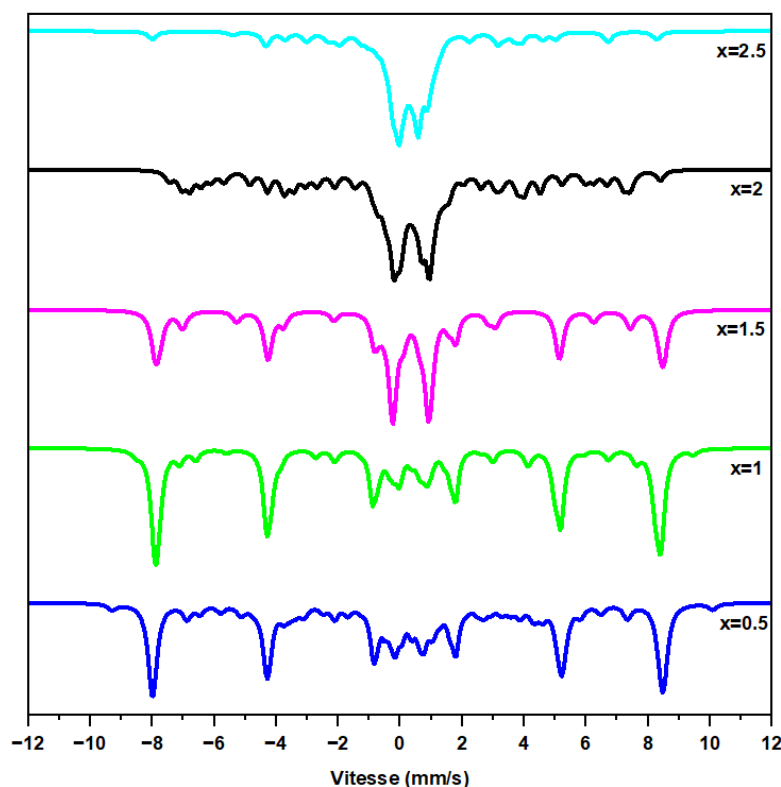


Figure 106 : Spectres Mössbauer du système $Mn_xFe_{3-x}O_4$ à température ambiante et sans application de champ magnétique externe.

Plusieurs observations générales peuvent être extraites de l'examen des spectres illustrés dans la Figure 106. Premièrement, la présence de sextets caractéristiques d'une phase spinelle attribués aux cations fer en sites tétraédriques et octaédriques est observée [28], [29], [30]. Nous distinguons également la présence d'un doublet paramagnétique ou super paramagnétique devenant prédominant pour des teneurs croissantes en manganèse. L'exploitation des spectres consiste à superposer les spectres associés au fer stabilisé dans différents environnements chimiques jusqu'à l'obtention du meilleur accord avec l'empreinte du spectre expérimental. De cette façon nous constatons la présence de x% d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Tableau 33) pour les compositions $x = 0,5, 1,0$ et $1,5$.

Le traitement des spectres permet d'accéder aux paramètres hyperfins associés : (i) Au déplacement isomérique ou déplacement chimique (IS en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation, son état de spin nucléaire, sa coordinence, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants – (ii) La séparation quadripolaire (QS en mm/s) qui témoigne de l'asymétrie de toutes les charges environnantes – (iii) Le champ hyperfin (H en Tesla) qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement

magnétique, voire d'un champ magnétique extérieur – (iv) L'absorption résonnante permet de connaître la variété des sites cristallographiques occupés par l'atome sondé.

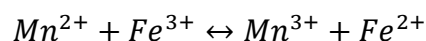
Les valeurs associées aux paramètres hyperfins dans le Tableau 33 extraites du traitement des spectres Mössbauer, permettent de discuter de l'état d'oxydation du fer, la coordination de cations Fe^{3+} (Cf. Figure 106) dans les sites interstitiels de la structure cubique du spinelle et la distribution cationique au regard d'éléments reportés dans la littérature.

- **Description générale**

D'après l'exploitation des spectres résumée dans le Tableau 33 nous constatons la présence de plusieurs phases associées à la présence de plusieurs sextets et doublets décrivant la formation d'environnements et coordinations différents pour le fer. Une phase spinelle pour chaque composition x subit l'influence du manganèse introduit dans la structure [28], [29], [31]. L'augmentation de la teneur en manganèse dans le système $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ entraîne une diminution de la quantité de sites A et de sites B et cela peut être expliqué par un remplacement progressif du fer par le manganèse dans les sites tétraédriques A et octaédriques B. En effet, l'analyse Mössbauer n'est sensible qu'à l'atome de fer et donc une diminution d'intensité des signaux traduit une diminution du fer dans les sites de coordination précités.

- **Déplacement chimique δ**

Dans le Tableau 33, nous pouvons noter des valeurs de déplacement chimique très faibles et se rapprochant de zéro pour certains sextets plus particulièrement pour les compositions $x = 0,5, 1,5$ et 2 . Cette diminution de la valeur du déplacement chimique peut caractériser un changement de la densité électronique des noyaux de fer provoqué par une plus grande quantité des cations Mn^{2+} [32]. Au contraire, pour la composition $x = 2,5$ la valeur du déplacement chimique croît fortement, *i.e.* $\delta > 0,5$ mm/s, atteignant des valeurs témoignant la présence de Fe^{2+} . Cette augmentation de δ pourrait être due à une distorsion du réseau selon un effet Jahn Teller s'exerçant sur une phase spinelle quadratique ce qui faciliterait le phénomène de type saut d'électrons entre les ions Mn^{2+} et Fe^{3+} « *electron hopping* » [33]:



Ce processus pourrait justifier les valeurs élevées du déplacement chimique par l'apparition d'ions Fe^{2+} . Ce qui confirme les observations d'une phase quadratique en DRX et d'une phase Mn_3O_4 en Raman. Ce comportement a été observé dans littérature et pourrait être aussi attribué à la formation d'une spinelle inverse [34], [35].

Tableau 33 : Présentation des résultats Mössbauer du système $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Analyses Mössbauer faites à température ambiante et sans l'application de champ magnétique externe.

x	Attribution	Caractéristique des pics	Comportement magnétique	H (Tesla)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	Etat d'oxydation
0.5	$\alpha-Fe_2O_3$	Sextuplets	Ferromagnétique	51,3	0,37	-0,10	0,3	36,8	Fe^{3+}
	Spinel A1	Sextuplets	Ferrimagnétique	51,0	0,35	-0,11	0,3	16,0	Fe^{3+}
	Spinel B1	Sextuplets	Ferrimagnétique	44,4	0,28	-0,08	0,3	8,1	Fe^{3+}
	Spinel A2	Sextuplets	Ferrimagnétique	40,2	0,04	-0,02	0,3	5,2	Fe^{3+}
	Spinel A3	Sextuplets	Ferrimagnétique	36,3	0,17	-0,13	0,3	4,5	Fe^{3+}
	$\alpha-Mn_xFe_{2-x}O_3$	Sextuplets	Ferrimagnétique	30,4	0,22	-0,38	0,3	5,8	Fe^{3+}
	Spinel A4	Sextuplets	Ferrimagnétique	25,4	0,07	0,11	0,3	3,9	Fe^{3+}
	Spinel B2	Sextuplets	Ferrimagnétique	21,8	0,44	-0,06	0,3	6,5	Fe^{3+}
	$\alpha-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position d	Doublet	Paramagnétique	-	0,32	0,89	0,28	5,6	Fe^{3+}
	$\alpha-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position b	Doublet	Paramagnétique	-	0,35	0,59	0,28	5,2	Fe^{3+}
1	Spinelle	Singulet	Paramagnétique	-	0,39	0	0,28	2,4	Fe^{3+}
	$\alpha-Fe_2O_3$	Sextuplets	Ferromagnétique	50,9	0,34	-0,09	0,29	48,5	Fe^{3+}
	Spinel A1	Sextuplets	Ferrimagnétique	49,9	0,32	-0,10	0,29	22,9	Fe^{3+}
	Spinel A2	Sextuplets	Ferrimagnétique	45,9	0,2	0,05	0,29	6,5	Fe^{3+}
	$\alpha-Mn_xFe_{2-x}O_3$	Sextuplets	Ferrimagnétique	41,5	0,37	-0,31	0,29	5,3	Fe^{3+}
	Spinel B2	Sextuplets	Ferrimagnétique	15,9	0,41	0,02	0,29	6,4	Fe^{3+}
	$\beta-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position b	Doublet	Paramagnétique	-	0,41	0,90	0,27	5,3	Fe^{3+}
	$\beta-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position d	Doublet	Paramagnétique	-	0,22	0,90	0,28	4,0	Fe^{3+}
1.5	Spinelle	Singulet	Paramagnétique	-	0,37	0,00	0,27	1,1	Fe^{3+}
	$\alpha-Fe_2O_3$	Sextuplets	Ferromagnétique	50,9	0,36	-0,09	0,31	31,2	Fe^{3+}
	Spinel A1	Sextuplets	Ferrimagnétique	49,7	0,34	-0,09	0,32	11,0	Fe^{3+}
	Spinel A2	Sextuplets	Ferrimagnétique	44,9	0,08	0,13	0,32	11,6	Fe^{3+}
	Spinel B	Sextuplets	Ferrimagnétique	35,9	0,42	0,06	0,31	6,6	Fe^{3+}
	$\alpha-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position d	Doublet	Paramagnétique	-	0,35	1,2	0,3	16,3	Fe^{3+}
	$\alpha-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position b	Doublet	Paramagnétique	-	0,34	0,79	0,3	17,1	Fe^{3+}
	Spinelle	Doublet	Paramagnétique	-	0,37	0,47	0,29	6,2	Fe^{3+}
2	Spinel A1	Sextuplets	Ferrimagnétique	49,3	0,33	0,14	0,33	7,6	Fe^{3+}
	Spinel A2	Sextuplets	Ferrimagnétique	44,5	0,01	0,09	0,33	11,5	Fe^{3+}
	Spinel B1	Sextuplets	Ferrimagnétique	44,3	0,35	-0,04	0,33	12,3	Fe^{3+}
	Spinel A3	Sextuplets	Ferrimagnétique	40,7	0,16	-0,04	0,3	9,3	Fe^{3+}
	Spinel A4	Sextuplets	Ferrimagnétique	38,5	0,09	-0,02	0,34	7,2	Fe^{3+}
	Spinel A5	Sextuplets	Ferrimagnétique	35,8	0,14	-0,06	0,34	8,2	Fe^{3+}
	Spinel B2	Sextuplets	Ferrimagnétique	15,0	0,26	-0,01	0,33	10,5	Fe^{3+}
	Spinel A6	Sextuplets	Ferrimagnétique	10,6	0,19	0,11	0,31	4,8	Fe^{3+}
	$\alpha-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position d	Doublet	Paramagnétique	-	0,38	1,11	0,31	16,0	Fe^{3+}
	$\alpha-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position b	Doublet	Paramagnétique	-	0,34	0,61	0,31	12,6	Fe^{3+}
2.5	Spinel B1	Sextuplets	Ferrimagnétique	34,7	0,87	0,37	0,32	7,6	Fe^{2+}
	Spinel B2	Sextuplets	Ferrimagnétique	30,4	0,58	0,02	0,32	8,4	Fe^{2+}
	Spinel B3	Sextuplets	Ferrimagnétique	23,7	0,66	0,13	0,32	10,0	Fe^{2+}
	Spinel B4	Sextuplets	Ferrimagnétique	16,2	0,74	0,45	0,32	6,0	Fe^{2+}
	$\alpha-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position d	Doublet	Paramagnétique	-	0,33	1,11	0,31	22,4	Fe^{3+}
	$\alpha-(Mn_xFe_{2-x}O_3)$ position b	Doublet	Paramagnétique	-	0,27	0,61	0,31	33,6	Fe^{3+}
	Spinelle	Doublet	Paramagnétique	-	0,26	0,21	0,31	12,0	Fe^{3+}

- **Champ magnétique H**

L'examen des valeurs du champs magnétique H (T), correspondant à un environnement cristallographique de type spinelle, montre une tendance à la décroissance lorsque la composition en manganèse augmente. De même, on constate que la valeur du champs magnétique associée à un sextuplet, caractéristique de l'environnement chimique du fer, varie. Ceci peut s'expliquer par l'introduction de Mn dans les différents sites de symétrie octaédrique ou tétraédrique (Figure 107) modifiant l'environnement du noyau atomique du fer et résultant d'une diminution de valeur du champ magnétique H [28], [31], [36], [37].

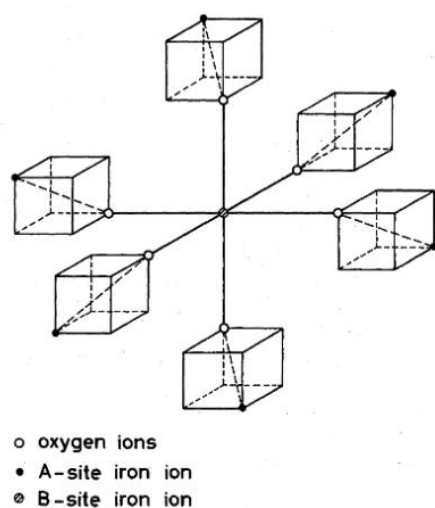


Figure 107 : Représentation de l'environnement d'un noyau de fer dans une symétrie octaédrique d'une structure spinelle entouré par 6 ions d'oxygène les plus proches voisins et 6 ions de fer en symétrie tétraédriques les plus proches voisins [38].

Par ailleurs la présence de doublet paramagnétique (Tableau 33) avec une valeur H égale à zéro est une conséquence de l'introduction excessive de Mn dans la structure. En effet, l'introduction de Mn entraîne une diminution de la température de Curie et rend plus facilement observable un comportement paramagnétique à température ambiante. A noter que nous n'observons pas de phénomènes super paramagnétiques dûs à la présence de doublets. En effet, dans ce type de comportement un élargissement des pics est généralement observé, ce qui n'est pas le cas dans nos observations [39], [40].

- **Couplage quadrupolaire QS**

L'examen des valeurs du couplage quadrupolaire QS permet de discuter de la symétrie de l'environnement du noyau de fer. Une valeur proche ou égale à zéro indique un environnement cubique quasi parfait [41].

Dans notre étude les valeurs QS des différents sextets des phases type spinelle suggèrent l'absence d'un environnement quasi cubique majoritairement. Ces résultats se distinguent de ceux obtenus par diffraction des rayons X qui, pour certaines compositions, caractérisent une phase spinelle de structure cubique.

- **Observations particulières**

Les résultats extraits de la spectroscopie Mössbauer montrent, indépendamment de la composition en manganèse, essentiellement 3 phases: (i) une phase hématite simple, (ii) une phase spinelle intégrant le manganèse dans sa structure et (iii) une phase bixbyite α ou $\beta - (FeMn)_2O_3$. Ces résultats coïncident avec ceux observés en DRX, et apporte une information complémentaire car il est impossible de distinguer par DRX les phases bixbyite de structure cubique et spinelle Mn-Fe de structure aussi cubique.

- (i) L'observation de la phase hématite est justifiée par les paramètres Mössbauer caractéristiques de cette phase [42].
- (ii) Concernant la phase spinelle contenant Mn et Fe nous distinguons d'une part la présence d'un sextuplet caractéristique des sites tétraédriques et, d'autre part, la formation de différents sextets associés au site B. La multiplicité des sextets, relatifs au site B, confirme le fait que Mn migre vers les sites octaédriques pour ce type composition contribuant à la création d'environnements chimiques différents autour du fer, i.e. coordination et nombre de proches voisins pour Fe. Cela est confirmé, comme discuté précédemment, par la diminution de la valeur du champ magnétique H avec l'augmentation Mn autour du fer [30].
- (iii) Concernant la phase bixbyite celle-ci présente une structure cubique détectable en DRX, mais présente une distorsion locale visible en analyse Mössbauer. En effet, le composé cubique Bixbyite $MnFeO_3$ présente une structure de type CaF_2 . Par

analogie, les cations manganèse et fer occuperaient les sites du calcium et les anions O^{2-} les $\frac{3}{4}$ des sites du fluor. Cette explication est conforme à ce que décrit la littérature avec une structure cristallographique organisée à grande distance de type cubique et, localement, une symétrie non cubique en raison d'un remplissage incomplet des sites fluorure par les anions O^{2-} [27]. Ainsi les cations du manganèse et du fer sont positionnés au centre des cubes au sommet desquelles se trouvent deux sites vacants en oxygène et dans deux configurations distordues différentes nommées d et b. La symétrie cubique associée à la configuration d est moins importante par rapport à la configuration b. Cette différence de symétrie induit un couplage quadrupolaire QS plus important pour d. Ainsi, il en résulte à température ambiante un comportement antiferromagnétique.

En accord avec la littérature, une phase spinelle paramagnétique se développe à teneur croissante en manganèse. En effet, l'introduction de Mn entraîne une diminution de la température de Curie facilitant l'apparition d'un comportement paramagnétique. A noter que pour la composition $x = 1$ nous observons une symétrie cubique parfaite associée à une valeur QS égale à zéro.

Pour les compositions $x = 0,5$, 1 et $1,5$, il n'y a qu'un seul sextuplet attribuable à une phase hématite. En principe, la valeur de QS, pour ces compositions devraient théoriquement diminuer vers les valeurs négatives [21]. On observe au contraire une augmentation vers des valeurs positives ce qui *a priori* exclu la présence d'hématite dopés. L'absence de forte diminution sur les valeurs du champ magnétique semble confirmer cette hypothèse.

- **Comportement magnétique**

L'augmentation de la teneur en manganèse entraîne un changement de comportement magnétique majoritairement ferrimagnétique à faible teneur en Mn et paramagnétique à forte teneur en Mn. Ce changement se traduit par une évolution sur l'allure des spectres avec une transition progressive du sextuplet vers doublet.

2.1.5. Réduction en température programmée sous hydrogène (H₂-TPR)

Comme précédemment décrit, cette technique rend compte de la réductibilité des cations manganèse et fer susceptibles d'être responsables des propriétés redox mises à profit dans la combustion du méthane. Dans le cas particulier de l'oxyde mixte $Mn_xFe_{3-x}O_4$, deux couples redox peuvent *a priori* être considérés associés à Mn^{3+}/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+} . La présence de MnO_2 n'a pas été formellement mise en évidence par diffraction des rayons X et spectrométrie Raman ce qui permet *a priori* de négliger une contribution éventuelle du couple Mn^{4+}/Mn^{3+} . La réductibilité des cations métalliques Mn^{3+} et Fe^{3+} peut dépendre de leurs environnements chimiques. Ceci est plus particulièrement vrai pour $Mn_xFe_{3-x}O_4$ avec la coexistence de différentes phases associées à des réseaux cubique, quadratique, hexagonal et orthorhombique. L'analyse par spectrométrie Mössbauer a montré localement la présence d'environnements distordus indiquant des défauts de structure. En pratique, l'étude de la réduction en température programmée peut aider à la compréhension des mécanismes de réduction et des perturbations induites par l'ajout d'un élément. La même méthodologie, décrite précédemment dans le cas du cobalt, a été appliquée au cas des spinelles composés de manganèse consistant, dans un premier temps, à étudier la réductibilité des oxydes métalliques simples Mn_3O_4 et Fe_3O_4 qui sont également stabilisés sous la forme d'une structure spinelle. Les profils de consommation d'hydrogène en fonction de la température sont reportés dans la Figure 108 et les résultats sont résumés dans le Tableau 34.

Le thermogramme enregistré au cours de la réduction de Fe_3O_4 a précédemment été décrit avec un premier pic de réduction vers 406°C attribué à la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 , et d'un second pic prédominant entre 440 à 760°C associé à la réduction de Fe_3O_4 en Fe^0 [43], [44], [45]. Les valeurs théorique et expérimentale du rapport H/Fe sont comparables confirmant la prédominance d'une phase Fe_3O_4 . Le thermogramme enregistré lors de la réduction de Mn_3O_4 s'établit sur un domaine de température plus étroit décalé vers les basses températures avec un maximum apparent à 476°C. Les valeurs théorique et expérimentale du rapport H/Mn = 0,7 coïncident, traduisant une réduction complète de Mn_3O_4 en MnO . En effet, Mn^{2+} sous la forme de MnO ne se réduit pas dans cette gamme de température et dans ces conditions d'analyses [46], [47]. Ce bon accord confirme également l'absence de Mn^{4+} sous forme MnO_2 .

Examinons maintenant l'allure des courbes de consommation d'hydrogène au cours de la réduction des oxydes mixtes $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Clairement, les profils des courbes ne résultent plus d'une simple combinaison des thermogrammes obtenus sur les oxydes simples. Ceci confirme bien la présence de solutions solides, mais témoigne aussi d'une hétérogénéité de composition précédemment mise en évidence par diffraction de rayons X et localement des modifications de densité électronique pouvant être corrélées à des distorsions structurales par spectroscopie Mössbauer. Malgré la complexité des thermogrammes obtenus due à la multiplicité des contributions quelques tendances apparaissent. Examinons dans un premier temps l'oxyde mixte présentant la plus forte teneur en manganèse ($x = 2,5$). On observe deux domaines de réduction bien distincts. La réduction des cations Mn^{3+} plus réductibles, dans des proportions plus grandes que dans Mn_3O_4 , est observée. Au contraire le déplacement du domaine de réduction des cations Fe^{3+} vers les hautes températures avec un maximum apparent à $824^\circ C$ traduit leur plus faible réductibilité une fois stabilisés dans l'oxyde mixte. Pour de faibles compositions en manganèse ($x = 0,5$), l'apparition de deux maximas à $531^\circ C$ et $595^\circ C$ traduit un comportement différent qu'on peut en première approximation associer à la réduction de cations Mn^{3+} . Ce glissement vers les hautes température traduit une perte de réductibilité des cations Mn^{3+} . Au contraire, la réduction de Fe^{3+} intervient à plus basse température par rapport à la composition $x = 2,5$ témoignant une plus grande réductibilité. Ainsi, les réductibilités des deux cations Mn^{3+} et Fe^{3+} sont perturbées dans l'oxyde mixte $Mn_xFe_{3-x}O_4$ lorsque x varie. Une augmentation de la composition en manganèse améliore la réductibilité de Mn^{3+} et au contraire défavorise la réduction de Fe^{3+} qui opère à des températures supérieures à celles observées pour l'oxyde simple Fe_3O_4 . L'analyse semi-quantitative consistant à calculer le rapport atomique $H/(Mn+Fe)$ montre un bon accord avec la valeur théorique. De la même façon que pour les oxydes simples, Fe^{3+} est réduit à l'état métallique et Mn^{3+} sous la forme Mn^{2+} .

L'ensemble de ces observations semble en accord avec l'analyse DRX montrant une perte de miscibilité des phases spinelle cubique et quadratique lorsque la composition en manganèse augmente ce qui pourrait *a priori* expliquer les glissements des domaines de réductibilité de Fe^{3+} et Mn^{3+} observés sur les thermogrammes. L'analyse par spectroscopie Mössbauer et Raman produit des informations complémentaires offrant un aperçu différent sur la présence de défauts de structure et de distorsions pouvant

engendrer une mobilité électronique en particulier lorsque l'environnement du cation Fe^{3+} devient riche en manganèse ce qui peut, par conséquent, modifier sa réductibilité.

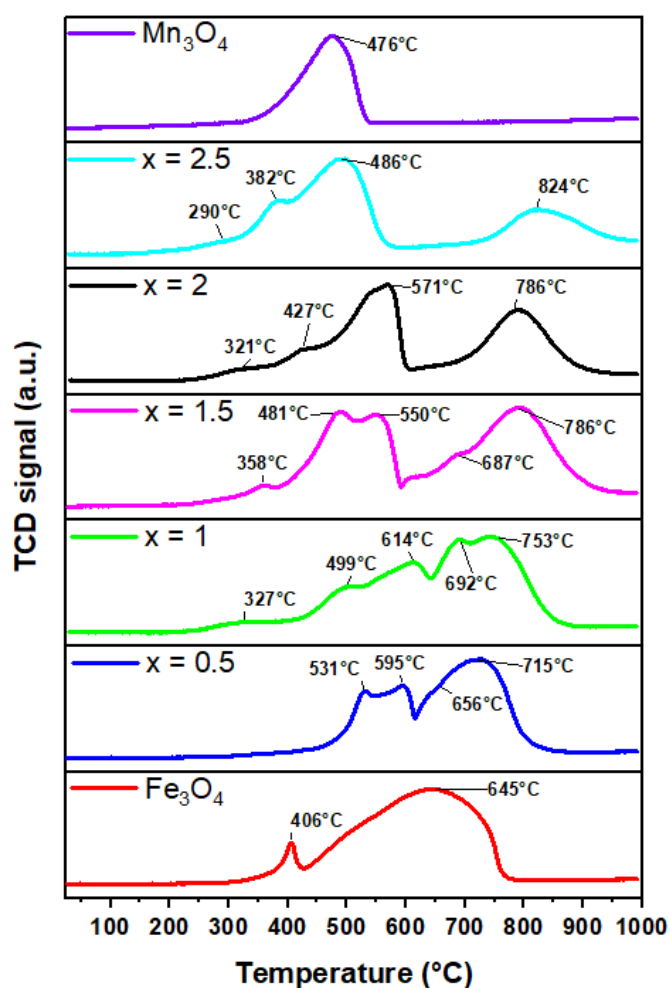


Figure 108 : Profils de consommation au cours de l'analyse H_2 -TPR pour le système $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Tableau 34 : Analyse quantitative des courbes issues de l'étude H_2 -TPR pour le système $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

x	$\text{H}/(\text{Mn}+\text{Fe})_{(\text{exp})}$	$\text{H}/(\text{Mn}+\text{Fe})_{(\text{theo})}$	Consommation totale H_2 (mmol/g)	SSA (m^2/g)	Consommation normalisée (mmol/ m^2)
Fe_3O_4	2,9	2,7	18,5	5,7	3,2
0,5	2,6	2,3	17,1	17,9	1,0
1	2,3	2,0	14,8	38,9	0,4
1,5	1,9	1,7	12,2	29,3	0,4
2	1,5	1,3	9,8	39,1	0,3
2,5	1,1	1,0	7,2	47,2	0,2
Mn_3O_4	0,7	0,7	4,7	43,4	0,1

2.2. Propriétés texturales et surfacique

Dans cette partie le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$ sera décrit via ses propriétés texturales et surfaciques déterminées par les résultats des analyses de physisorption de diazote et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X.

2.2.1. Etude des propriétés texturales par physisorption diazote (BET)

Des analyses de physisorption de diazote ont été réalisées dans l'objectif de caractériser la porosité des catalyseurs plus spécifiquement leur surface, le volume poreux et la taille moyenne des pores grâce à l'exploitation des d'isothermes d'adsorption par les méthodes de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et Barret-Joyner-Halenda (BJH).

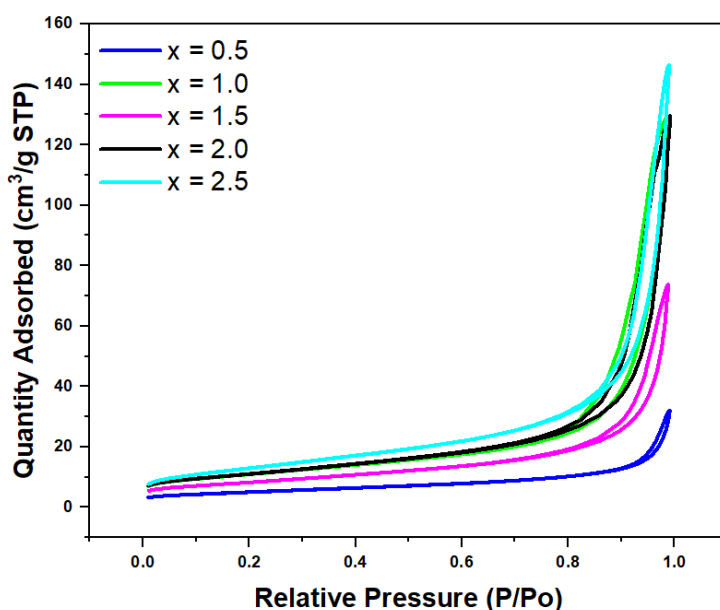


Figure 109 : Isotherme d'adsorption pour le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$.

Les isothermes d'adsorption ont été mesurés pour le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (Figure 109) et les résultats montrent la présence d'isothermes de type IV [48]. Ceux-ci sont caractérisés par l'existence d'un palier de saturation décrivant un phénomène dit de condensation capillaire. L'hystérèse observée de type H3 est caractéristique d'un matériau mésoporeux. Sa classification reflète une texture non rigide et, par conséquent, une mésoporosité non définie (Figure 110).

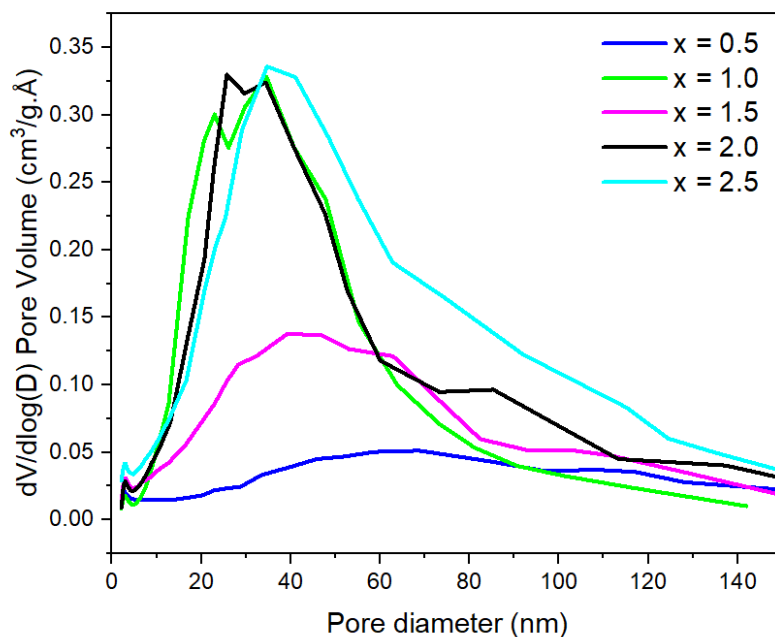


Figure 110 : Distribution de taille de pore pour le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$.

Tableau 35 : Propriétés texturales par analyses BET pour le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$.

x	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre de pore (BJH desorption) (nm)	Volume poreux (BJH desorption) (cm^3/g)
0,5	18	12	0,05
1	39	19	0,21
1,5	29	15	0,12
2	39	19	0,21
2,5	47	17	0,23

Le Tableau 35 résume l'exploitation faite sur les isothermes pour le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Globalement l'introduction de manganèse se traduit par un gain de surface spécifique et un accroissement du volume poreux. En revanche, il n'est pas possible d'établir une relation entre ces deux grandeurs et la variation de la composition en manganèse.

2.2.2. Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La composition de surface a été analysée par XPS. L'épaisseur sondée par cette technique inférieure à 10 nm peut être considérée comme représentative de la surface pour des matériaux massiques. Les niveaux électroniques de cœur analysés pour les

compositions $Mn_xFe_{3-x}O_4$ sont O 1s, Mn 2p, Mn 3s et Fe 2p. La source Al ka a été utilisée ($h\nu = 1486$ eV) et les énergies de liaisons ont été calibrées par rapport au niveau C 1s = 284,8 eV. Les photopics O 1s, Mn 2p, Mn 3s et Fe 2p et leur décomposition sont représentés dans la Figure 111.

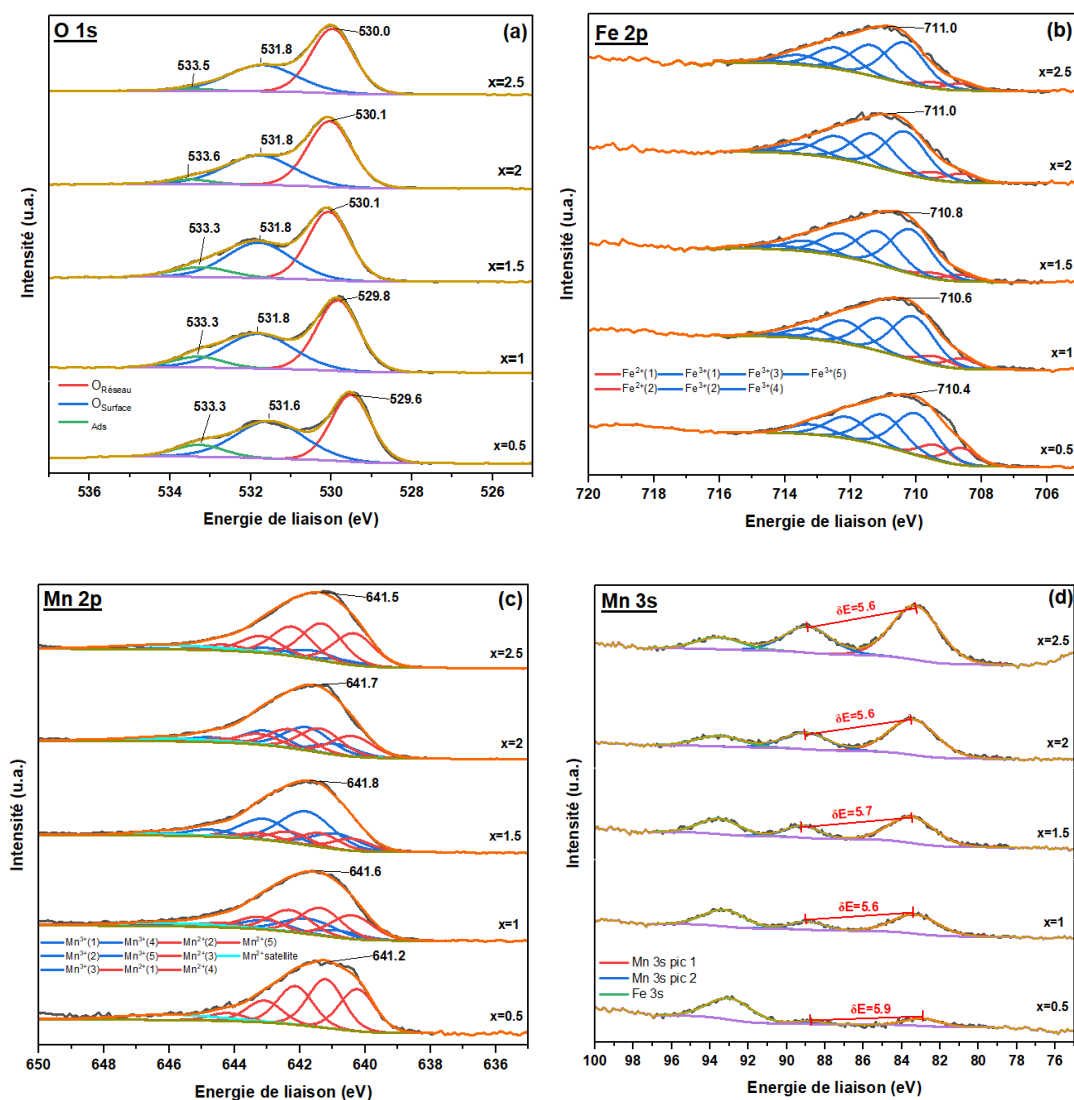


Figure 111 : Spectres XPS sur $Mn_xFe_{3-x}O_4$ calciné à 600°C sous air : (a) Photopic O1s, (b) Photopic Fe 2p, (c) Photopic Mn 2p et (d) Photopic Mn 3s.

Tableau 36 : Résultats XPS pour le système $Mn_xFe_{3-x}O_4$.

x	O _{surface} /O _{reseau}	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	ΔE Mn 3s (eV)	^(C) DOM Mn	^(A) Mn/Fe _(exp)	^(B) Mn/Fe _(exp)	Mn/Fe _(theo)	O/(Mn+Fe) _(exp)	O/(Mn+Fe) _(theo)
0.5	1,0	0,2	≈0	5,9	2,3	0,5	0,2	0,2	6,5	1,3
1	0,8	0,1	0,4	5,6	2,6	1,7	0,5	0,5	4,9	1,3
1.5	0,8	0,1	2,1	5,7	2,5	2,3	1,0	1	4,2	1,3
2	0,7	0,1	0,7	5,6	2,7	4,0	2,0	2	4,1	1,3
2.5	0,7	0,1	0,2	5,6	2,6	5,6	4,9	5	3,8	1,3

^(A) : Analyse XPS ; ^(B) : Analyse ICP ; ^(C) : Degré d'oxydation moyen du Mn à partir de l'orbitale Mn 3s

Le photopic O 1s (Figure 111(a)) présente deux composantes associées respectivement à des espèces oxygène de réseau O^{2-} aux faibles énergies de liaison tandis que le pic situé aux plus fortes énergies de liaison caractérise la présence d'oxygène adsorbé sous forme que O_2^- , O^- ou OH^- . Leur intégration et le calcul du rapport $O_{\text{surface}}/O_{\text{réseau}}$ montre une légère décroissance et une stabilisation des valeurs vers 0,7 (Tableau 36). La déconvolution du photopic Fe 2p_{3/2} (Figure 111(b)) est complexe selon la même méthode décrite au chapitre précédent [49] faisant apparaître des multiplets. Le fer se trouve majoritairement stabilisé sous la forme Fe^{3+} . La contribution de Fe^{2+} est minoritaire et tend à s'atténuer à teneur croissante en manganèse. Notons que cette tendance diffère de celle obtenue par spectrométrie Mössbauer qui analyse l'ensemble du volume du grain de catalyseur. Pour le manganèse deux niveaux d'énergie ont été examinés, associés à Mn 3s et Mn 2p. Le photopic Mn 3s (Figure 111(d)) est caractérisé par un doublet, l'écart énergétique entre les deux composantes est représentatif du degré d'oxydation. Il atteint une valeur de 6,0 eV pour Mn^{2+} dans MnO , $\geq 5,3$ eV pour Mn^{3+} dans Mn_2O_3 et 4,7 eV pour Mn^{4+} dans MnO_2 [50], [51]. Une valeur moyenne du degré d'oxydation peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{Degré d'oxydation moyen (DOM)} = 8,956 - 1,12 * \Delta E(Mn\ 3s)$$

A partir des écarts $\Delta E(Mn\ 3s)$ estimé sur la Figure 111(d) on obtient des valeurs comprises entre 2,3 pour $x = 0,5$ jusqu'à $x = 2,6$ pour la teneur maximale en manganèse. L'analyse du photopic Mn 2p (Figure 111(c)) est plus complexe. Pour la plus faible composition en manganèse, 4 multiplets apparaissent séparés d'1 eV caractéristique de Fe^{2+} , une faible contribution apparaît aux valeurs élevées en énergie. La décomposition devient plus complexe pour des teneurs croissantes en manganèse avec l'introduction de nouvelles composantes caractéristiques de Fe^{3+} . Un optimum est observé sur le rapport Mn^{3+}/Mn^{2+} qui n'est pas décrit à partir de l'analyse du niveau de cœur Mn 3s. Cette différence provient de la sensibilité plus grande de l'orbitale Mn 2p à la composition de surface. [50].

L'analyse semi-quantitative permet de déterminer les compositions de surface relatives en fer et manganèse et comme nous venons de le voir d'avoir une distribution cationique. Notons que les évolutions des rapports Fe^{3+}/Fe^{2+} et Mn^{3+}/Mn^{2+} ne permettent

pas de conclure. Cependant, les valeurs des rapports Mn/Fe de surface diffèrent celles obtenues à partir de l'analyse élémentaire montrant un enrichissement de surface en manganèse. Une forte accumulation d'oxygène en surface apparaît également qui se distingue de la stœchiométrie attendue. Cette différence peut partiellement s'expliquer par l'accumulation de carbonates détectés sur le photopic C 1s par l'apparition d'une contribution vers 288,0-289,0 eV.

Pour le rapport O/(Mn+Fe), on constate une diminution quand x augmente mais il reste supérieur à la valeur théorique, ce qui peut indiquer la présence d'hydroxyde ou d'oxyde supplémentaire. Cette diminution de la valeur du rapport peut être en lien avec la diminution des espèces oxygène de surface, mais aussi peut être dû à une détérioration de la réductibilité observée lors des analyses H₂-TPR.

2.3. Etude des performances catalytiques de Mn_xFe_{3-x}O₄ dans la réaction CH₄/O₂ : Influence de la composition en manganèse.

Les performances catalytiques du système Mn_xFe_{3-x}O₄ pour la réaction d'oxydation du méthane ont été évaluées dans un réacteur à lit fixe à partir du même protocole déployé pour l'étude des ferrites de cobalt. Deux mélanges gazeux réactionnels ont été étudiés pour des stœchiométries O₂/CH₄ = 2 et 20 qui correspondent respectivement aux richesses STO et LEAN (Cf. Tableau 37). Les expériences ont été menées en présence et en absence de vapeur d'eau (No STEAM ou STEAM) dont l'effet inhibiteur sur l'activité catalytique a été signalé au chapitre précédent. Un dernier point est relatif à la stabilité du catalyseur avec un vieillissement à 750°C en conditions réactionnelles. Outre les paramètres opératoires associés à la réaction (pressions partielles des réactifs, température), l'effet d'un prétraitement thermique avant réaction a été examiné.

Le protocole expérimental est décrit dans la Figure 112. Il fait apparaître les étapes suivantes : – (1) Une étape de prétraitement sous air ou sous hydrogène dilué. – (2) Une première visualisation de l'activité catalytique en présence de vapeur d'eau en programmation de température jusqu'à 600°C. – (3) L'influence de la concentration en oxygène et de la vapeur d'eau sur la cinétique de conversion du méthane en condition stationnaire à 600°C. – (4) Un vieillissement hydrothermal à 750°C – (5) Un réexamen des performances du catalyseur au cours d'une élévation de température dans des

conditions opératoires identiques à l'étape (2) suivi d'une mesure de conversion à 600°C en condition stationnaire pour vérifier l'impact du vieillissement sur les performances du catalyseur.

Tableau 37 : Conditions de température et richesse du mélange lors de l'étude catalytique. STO : Stœchiométrique ; Lean=excès d'oxygène et STEAM=vapeur d'eau.

Pretreatment gas	Pretreatment temperature (°C)	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
H2	250					
	500	STO	STO	LEAN	LEAN	STO
AIR	600	+ STEAM	+ NO STEAM	+ NO STEAM	+ STEAM	+ STEAM
	250					

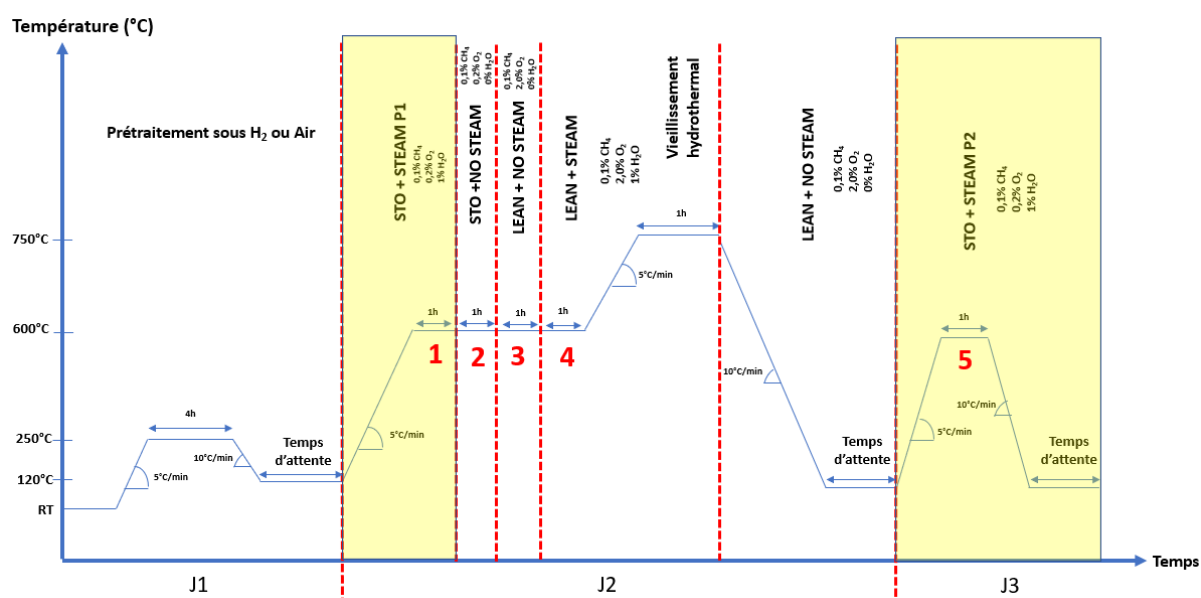


Figure 112 : Schéma représentant le protocole expérimental pour l'étude de l'activité catalytique en oxydation totale du méthane par l'oxygène. STO : Stœchiométrique ; Lean=excès d'oxygène et STEAM=vapeur d'eau

La Figure 113 représente les profils de conversion du méthane au cours d'une programmation de température dans les conditions (1) sur $Mn_xFe_{3-x}O_4$ à la stœchiométrie et en présence de vapeur d'eau. Préablement, les catalyseurs ont été exposés sous air à 600°C. Le catalyseur le plus actif correspond à la teneur en manganèse la plus élevée $x = 2,5$ ($Mn_{2,5}Fe_{0,5}O_4$). Rappelons qu'un optimum a été observé sur les ferrites de cobalt $Co_xFe_{3-x}O_4$ pour $x = 2$. $Mn_{1,5}Fe_{2,5}O_4$ présente également une activité substantielle par rapport aux autres compositions. On constate que le manganèse conduit à un gain d'activité catalytique sur la Figure 113. Une fois la température de 600°C atteinte le

Le catalyseur est maintenu en condition stationnaire pour étudier l'effet des pressions partielles d'oxygène ou d'eau. Après stabilisation les catalyseurs perdent plus d'activité que les cobaltites de fer avec une activité en conversion du méthane pour la composition $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ la plus active finalement inférieure à celle mesurée sur la composition en cobalt la plus active Co_2FeO_4 . Le Tableau 38 compile les conversions en méthane mesurées en conditions stationnaires à 600°C en présence de 1000 ppm de méthane et 2000 ppm O_2 . Quelles que soient les conditions opératoires, il apparaît clairement que $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ est la composition la plus performante.

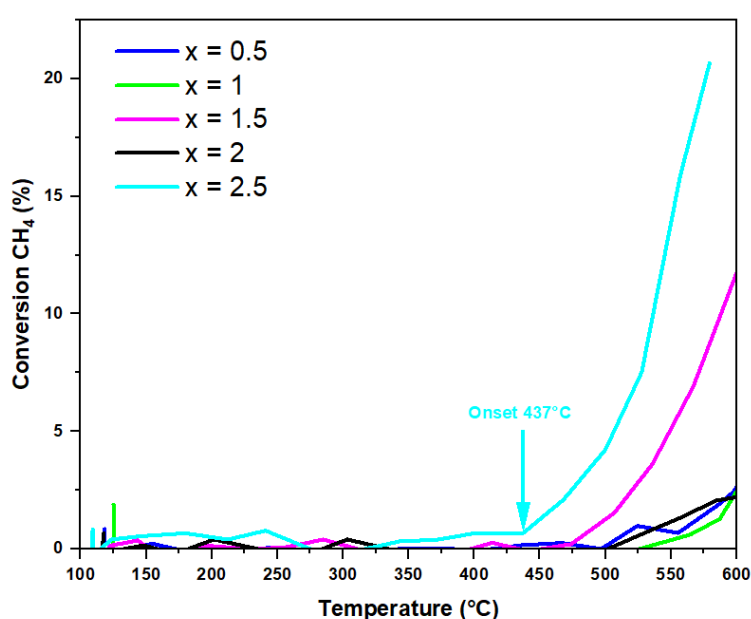


Figure 113 : Présentation des températures de light off pour la réaction d'oxydation du méthane pour le système $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Prétraitement sous AIR à 600°C. 1000 ppm de CH_4 et 2000 ppm de O_2 , avec la présence de vapeur d'eau. Space Velocity : $65 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

On observe un gain de conversion en présence d'un excès d'oxygène qui confirme bien un ordre positif par rapport à la pression partielle d'oxygène. Cette observation semble également conforme à la prévalence d'un mécanisme de type Mars van Krevelen où l'étape lente est généralement associée à la restauration en surface des espèces oxygène réactives O^{2-} [52]. On confirme également l'effet inhibiteur de l'eau mais dans des degrés divers selon la stœchiométrie en oxygène et la composition en manganèse. Là encore la composition $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ semble être plus résistante à la stœchiométrie devenant plus sensible à cet effet en excès d'oxygène. Le vieillissement thermique bien

que mené à température modérée à un impact significatif sur l'activité. Notons néanmoins que $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ correspond toujours à la composition la plus stable. Si on compare les conversions mesurées aux surfaces spécifiques affichées dans le Tableau 35, on constate que $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ présente la plus grande surface spécifique. Toutefois, il n'apparaît aucune relation entre la surface spécifique et l'activité en conversion du méthane soulignant l'importance de la composition de surface et de sa structure dans la définition des propriétés catalytiques et possiblement de l'équilibrage des degrés d'oxydation des éléments entrant dans la phase active.

Tableau 38 : Conversion au cours l'oxydation du méthane sur les systèmes $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à 600°C.
Prétraitement sous Air à 600°C. Space Velocity : $65 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$

Composition en x	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
0.5	2.2	1.8	7.7	5.3	1.5
1.0	1.7	1.3	5.0	4.2	0.0
1.5	11.4	8.6	15.5	12.6	2.8
2.0	2.4	1.9	6.1	5.2	3.8
2.5	19.1	20.2	27.6	23.9	10.9

3. Influence du prétraitement thermique sur les performances du catalyseur $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$.

Au regard des observations précédentes, l'impact du prétraitement sur les valeurs de conversion a été étudié sur la composition catalytique la plus active $x = 2.5$. Le protocole expérimental pour l'étude de la réaction reste inchangé, en revanche, la nature du pré-traitement thermique diffère. En effet, le catalyseur est exposé à une atmosphère réductrice sous hydrogène dilué à 5% sous He à la température de 250°C. L'analyse des courbes H_2 -TPR dans la Figure 108 suggère, pour cette composition, qu'à cette température la réduction devrait être limitée à la surface et qu'elle concernerait principalement les cations Mn^{3+} .

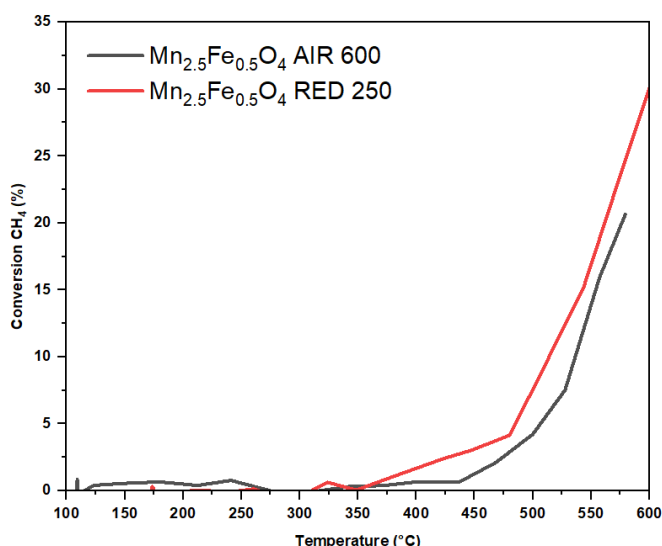


Figure 114 : Impact du prétraitement sur la température de light off du support $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$. 1000 ppm de CH_4 et 2000 ppm de O_2 , avec la présence de vapeur d'eau. Space Velocity : $65 L.h^{-1}.g^{-1}$

Tableau 39 : Conversion en méthane sur $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ en conditions stationnaire à 600°C. Influence du prétraitement d'activation avant étude de la réaction d'oxydation du méthane pour le support $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$. Température de réaction 600°C. temps de séjour : $65 L.h^{-1}.g^{-1}$

Pretreatment	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
Air 600°C	19.1	20.2	27.6	23.9	10.9
H ₂ 250°C	28.0	33.5	41.0	33.2	11.6

Les courbes de conversion enregistrée à la stœchiométrie (Figure 114) montrent un gain de conversion significatif avec un démarrage au-delà de 350°C et une conversion plafonnant à 30% à 600°C. Après stabilisation (Tableau 39) on ne constate pas de perte d'activité avec une conversion résiduelle stabilisée à 28% nettement supérieure à celle enregistrée dans les mêmes conditions sur un catalyseur pré-calciné (19%). Cette tendance se reproduit indépendamment des conditions choisies. Cependant, on observe un effet inhibiteur de l'eau accentué. Ces tendances avaient déjà été observées sur Co_2FeO_4 avec des gains de conversion supérieures à ceux enregistrés sur $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$. En revanche cette étude précédente avait également montré une forte désactivation pour un pré-traitement réducteur mené à 500°C. Nous n'avons donc pas répété l'expérience sur $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ pré-réduit à cette température.

4. Conclusion

Les mesures de conversion sur les spinelles $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ montrent une activité catalytique plus faible que $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. De la même façon, la substitution du fer par le manganèse a un effet avéré uniquement sur la composition en manganèse la plus élevée alors qu'un optimum de conversion est observé sur Co_2FeO_4 . Nos résultats ne confirment pas complètement ceux extraits de la littérature qui montrent les propriétés particulières de la ferrite de manganèse MnFe_2O_4 . Dans notre cas cette composition conduit à de faibles activités en conversion du méthane.

Revenons sur les changements de structure observés sur $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en fonction de la teneur en manganèse. L'analyse par diffraction des rayons X montre une richesse structurale importante liée à la coexistence de différentes phases cubique, quadratique, hexagonal et orthorhombique. Pour des compositions $x \geq 1,5$ deux phases de type spinelle, cubique et quadratique, coexistent. Par ailleurs, une transition de la phase hématite dopée au manganèse vers une structure spinelle Fe_3O_4 dopée par Mn opère lors d'une augmentation de la composition en manganèse. L'analyse par spectrométrie Mössbauer montre une singularité pour la composition $x = 2,5$ qui, au contraire des autres compositions, voit sa valeur de déplacement chimique croître atteignant des valeurs caractéristiques de la présence de Fe^{2+} . Ceci semble d'ailleurs en accord avec une atténuation du domaine de réduction haute température observé au cours des analyse H_2 -TPR attribué à la réduction de Fe_3O_4 . Ainsi un signal plus faible, décalé vers les hautes températures pourrait signifier une réduction limitée à Fe^{2+} à l'état Fe^0 .

L'analyse de surface par XPS montre un enrichissement de surface en fer. Mais les propriétés de surface montrent une distribution cationique différente avec essentiellement du fer stabilisé sous la forme Fe^{3+} tandis que le manganèse se retrouve plutôt stabilisé à l'état Mn^{2+} , cette tendance s'accroissant aux fortes teneurs en manganèse. La composition $x = 1,5$ présente également une bonne activité catalytique même si elle est inférieure à celle de la composition $x = 2,5$. Pour cette composition, on constate au contraire une stabilisation des cations Fe^{3+} en surface. On constate qu'il est donc difficile de relier l'activité catalytique en conversion du méthane aux propriétés de surface. A la température de réaction, les propriétés massiques du catalyseur peuvent éventuellement interférer.

Chapitre 7 : Etude de l'impact de l'ajout de Palladium à $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ sur les performances catalytiques en oxydation du méthane

1. Introduction

L'effet de l'introduction du palladium a été précédemment étudié sur les ferrites de cobalt. Deux questions se posaient relative au degré d'oxydation du palladium dans les conditions de la réaction après qu'il soit préalablement réduit à température modéré (250°C). Son interaction avec la structure spinelle était également un point de questionnement dans la mesure où deux structures spinelles riches en fer ou en cobalt coexistent et qu'une interaction préférentielle avec l'une ou l'autre de ces phases peut favoriser la réduction du cobalt ou du fer au contact du palladium. Ces problématiques restent identiques dans le cas des oxydes mixtes $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Un autre paramètre vient interférer avec les précédentes sur la méthode choisie pour introduire le palladium.

Dans les conditions opératoires de la réaction l'étude de l'impact de l'introduction du palladium dans le système manganèse-fer se limitera à la composition $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ qui présente les meilleures performances en conversion du méthane en termes d'activité et de stabilité. L'introduction du palladium dans la structure spinelle a été réalisée selon les deux méthodes d'ajout par « *Imprégnation* » ou « *One-pot* » dont la différence réside au niveau de l'étape d'ajout du palladium dans le protocole de synthèse. L'ensemble de ces deux méthodes est décrit dans la partie expérimentale du chapitre 3.

2. Propriétés structurales et massiques des catalyseurs $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ dopés par ajout de palladium

Les perturbations induites par l'ajout de palladium à la surface de $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ et dans sa structure à partir de la méthode « *One-pot* » ont été étudiées par diffraction des rayons X, spectrométrie Raman, réduction et oxydation en température programmé. La

labilité des espèces oxygène en surface et dans la masse a été analysée par thermo-désorption sous hélium.

Pour les deux catalyseurs dopés par ajout de 1% de palladium en masse selon les méthodes « *One-pot* » et « *Imprégnation* », la nomenclature choisie sera respectivement Pd(x)-MnFe Cz et Pd(x) Cy/CF Cz où x correspond à la teneur massique en palladium et Cy au prétraitement thermique subi après imprégnation du spinelle par le palladium en l'occurrence une calcination avec y représentant la température de calcination considérée. Cz précise le traitement thermique (sous air) pour obtenir la structure spinelle et la température correspondante. Pour illustration, la nomenclature suivante Pd(1.0) C400 / MnFe C600 correspond à un catalyseur Pd supporté sur $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ calciné sous air à 400°C avec une structure spinelle stabilisée au cours d'une calcination à 600°C. Dans le cas de la méthode « *One-pot* » la nomenclature adoptée pour son homologue sera la suivante Pd(1.0)-MnFe C600 où le précurseur incluant le palladium dans sa structure subit le même traitement thermique sous air à 600°C pour sa stabilisation.

2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes sont reportés dans les Figures 115 et 116 et le résumé des phases détectées dans le Tableau 40. Selon la méthode d'ajout choisie on constate de fortes disparités sur les différents types de réflexion observés. Le diffractogramme enregistré sur Pd(1.0) – MnFe C600 caractérise la présence de deux phases associées à une phase Bixbyite $Mn_xFe_{2-x}O_3$ de structure cubique et une phase spinelle $Mn_xFe_{3-x}O_4$ de structure quadratique qui s'apparente à celle observée sur Mn_3O_4 . En revanche pour le catalyseur imprégné on observe des réflexions plus larges reflétant un caractère amorphe accentué à des positions différentes caractérisant de nouvelles phases associées à MnO_2 de structure hexagonale et wüstite mixte FeO-MnO de structure quadratique, ce qui pourrait suggérer une perte de miscibilité entre le fer et le manganèse. Enfin, pour le catalyseur imprégné au palladium, nous distinguons des réflexions caractéristiques de PdO témoignant son agglomération en surface. Un signal de faible intensité à $2\theta = 34,1^\circ$ pourrait correspondre à une réflexion sur le plan (101) de

PdO. En revanche pour le « *One-pot* » une insertion dans la structure conduisant à une distribution plus homogène dans le volume ne permettrait pas de former *a priori* de gros clusters PdO détectables par DRX, excepté si une ségrégation de phases opère au cours de la calcination du précurseur à 600°C.

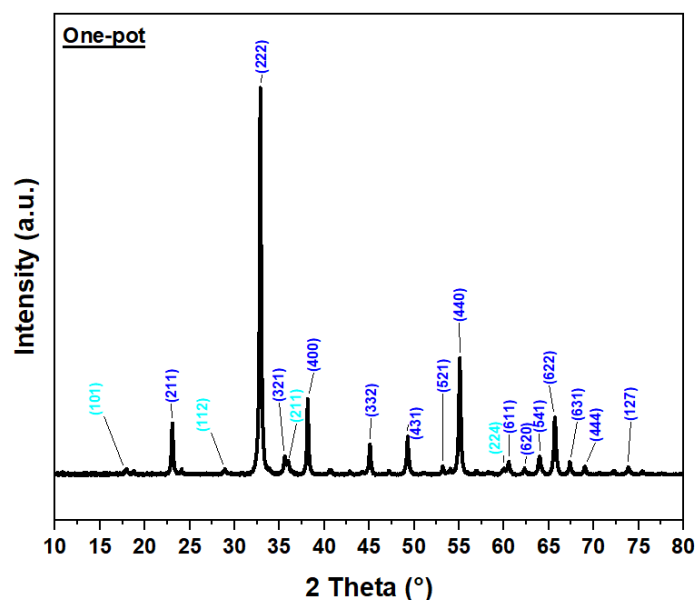


Figure 115 : Diffractogramme de DRX pour le catalyseur Pd(1.0) – MnFe C600.

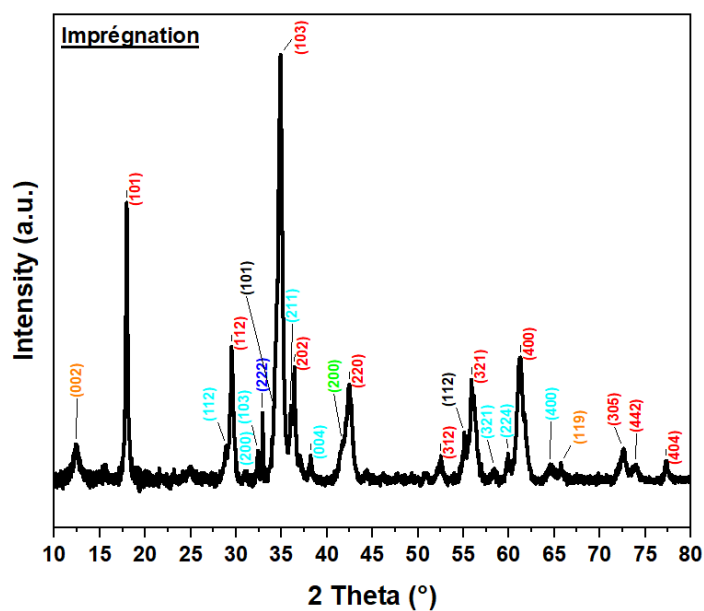


Figure 116 : Diffractogramme de DRX pour le catalyseur Pd(1.0) C400 / MnFe C600.

Tableau 40 : Phases détectées pour les catalyseurs fait par « Imprégnation » et « One-pot ».

Méthode de préparation	Réseau détecté	Phase détectée	Référence
Support	Hexagonale	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-011-9587
	Orthorhombique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-025-1549
	Cubique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 01-090-8946
	Cubique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 04-002-6222
	Quadratique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 01-088-8540
One-pot	Cubique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-005-9680
	Quadratique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 04-088-8540
Imprégnation	Quadratique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 01-089-7073
	Quadratique	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	PDF 01-088-8540
	Cubique	$Mn_xFe_{2-x}O_3$	PDF 04-007-1252
	Quadratique	FeO-MnO	PDF 01-077-2356
	Hexagonale	MnO_2	PDF 00-018-0802
	Quadratique	PdO	PDF 04-005-5421

2.2. Spectrométrie Raman

Des analyses par spectrométrie Raman ont été réalisées (Figure 117) en complément de l'analyse DRX. Comme précisé, l'analyse de la lumière diffusée par un matériaux inorganique après irradiation permet d'observer différents modes de vibration associés à un centre de symétrie. Cette technique peut s'appliquer au cas particulier de matériaux amorphes. Là encore l'empreinte spectrale obtenue sur l'échantillon « One-pot » et « imprégné » est différente.

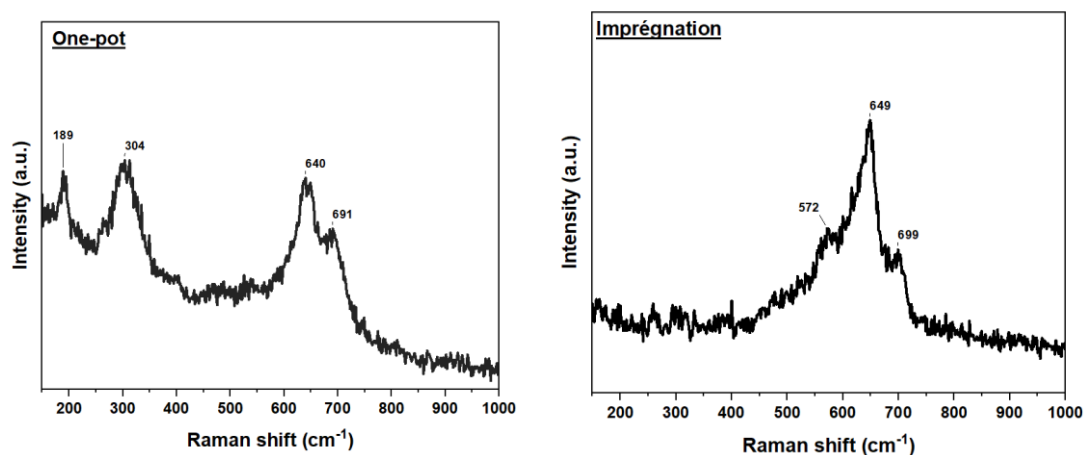


Figure 117 : Spectres Raman des catalyseurs « One-pot » Pd(1.0) – MnFe C600 (à gauche) et « Imprégnation » Pd(1.0) C400 : MnFe C600 (à droite).

Le spectre Raman du catalyseur « *One-pot* » Pd(1.0) – MnFe C600 présente les caractéristiques d'une phase $\alpha - (FeMn)O_3$ conforme à l'analyse DRX [53]. Un épaulement apparaît vers 691 cm^{-1} . Le profil Raman du catalyseur « Imprégnation » Pd(1.0) C400 / MnFe C600 présente quant à lui les caractéristiques d'une phase contenant une phase spinelle riche en Mn [16], [24], [54], [55], [56]. Ce résultat est également en accord avec l'analyse DRX où une phase majoritaire Mn_3O_4 de type spinelle apparaît. De manière similaire au catalyseur « *One-pot* » nous détectons un mode de vibration supplémentaire vers 699 cm^{-1} préalablement observé dans la littérature mais qui n'a pas été attribué pour autant [53]. La détection du palladium via les analyses Raman est complexe. Elle devrait coïncider avec l'apparition d'une vibration principale B_{1g} vers 640 cm^{-1} attribuable à PdO. Dans notre cas, il peut y avoir juxtaposition avec la raie Raman associée au mode de vibration des oxydes de MnO_x [57], [58]. Notons cependant que le mode de vibration associé à PdO a précédemment été associée à une raie présente à 580 cm^{-1} [59]. Dans cette optique, l'épaulement observé vers 572 cm^{-1} sur le spectre du catalyseur Pd(1.0) C400 / MnFe C600 préparé par « *Imprégnation* » pourrait correspondre à PdO.

2.3. Réduction en température programmé (H_2 -TPR)

Comme précédemment discuté, le palladium une fois réduit peut activer et dissocier l'hydrogène ce qui peut *a priori* influencer la réductibilité des oxydes métalliques au voisinage du palladium réduit (Figure 118 et Tableau 41) [60]. Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée sur le profil de consommation de $Mn_{2,5}Fe_{0,5}O_4$. En absence de palladium la réduction de l'oxyde mixte apparaît significativement au-delà de 300°C . Un glissement du thermogramme vers les basses températures apparaît distinctement en présence de palladium. Cet abaissement de température de 164°C sur le catalyseur imprégné Pd(1.0) C400 / MnFe C600 s'accroît pour le catalyseur « *One-pot* » passant à 224°C .

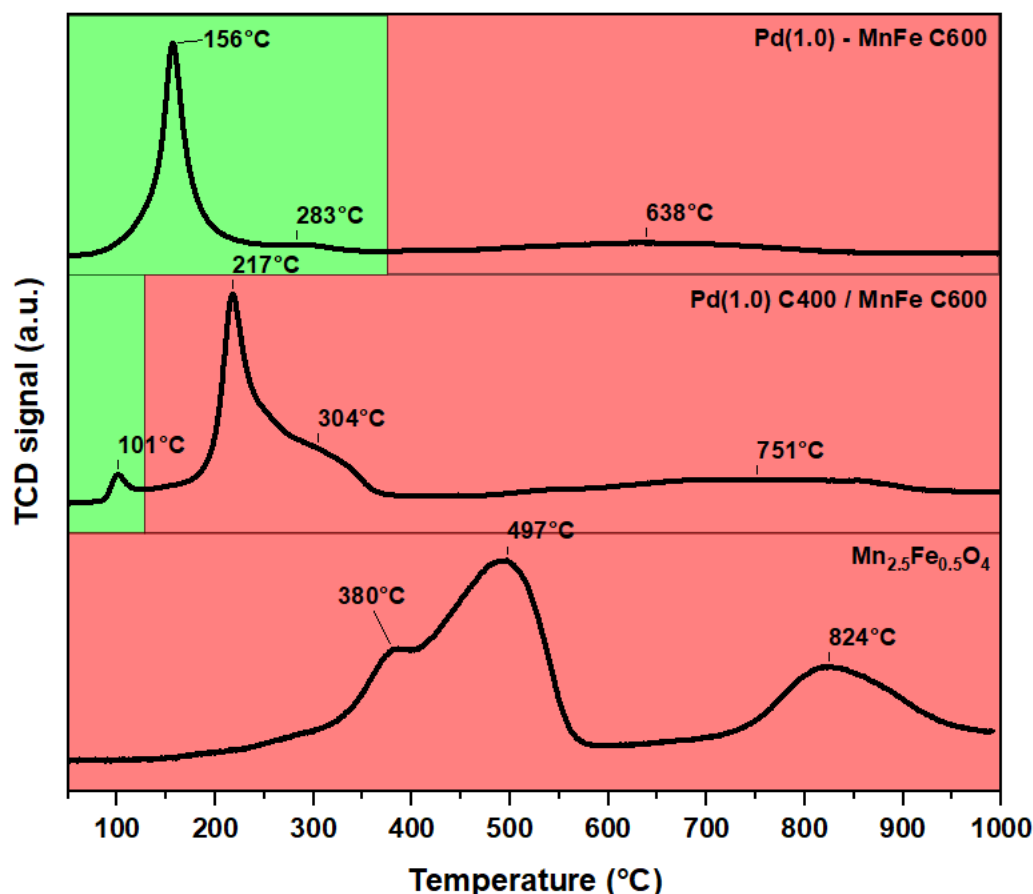


Figure 118 : Résultats H_2 -TPR pour les catalyseurs fait par « Impregnation » et « One-pot » en comparaison avec le support. Zone verte = zone d'intégration de l'influence du palladium et zone rouge = zone d'intégration de l'influence du spinelle.

Nous pouvons remarquer que le profil de réduction du support est caractérisé par deux domaines distincts, avec un premier processus entre 200°C et 600°C attribuable à la réduction de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 suivi de la réduction de Mn_3O_4 en MnO . Un second domaine apparaît au-delà de 600°C associé à la réduction de Fe^{3+} en fer métallique. L'introduction du Palladium permet donc de déplacer les deux zones de réduction vers les plus basses températures. Néanmoins nous pouvons observer que cet effet est plus marqué sur Pd(1.0) - MnFe C600, avec un seul domaine témoignant la simultanéité des différents processus de réduction probablement due à la meilleure répartition du palladium dans la structure spinelle. Dans le cas du catalyseur imprégné Pd(1.0) C400 / MnFe C600 cette simultanéité apparaît moins évidente avec, dans un premier temps, l'apparition du pic de réduction de PdO opérant vers 100°C découplé de la réduction de

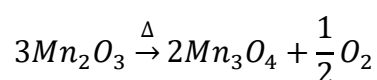
l'oxyde de manganèse et du fer. L'asymétrie observée sur le pic montre également des cinétiques de réduction légèrement différentes .

Tableau 41 : Analyse H₂-TPR des catalyseurs préparés par « Impregnation » et « One-pot ».

Type de catalyseur	H/Pd	H/(Mn+Fe)	Consommation totale en H ₂ (mmol/g)	Surface spécifique (m ² /g)
Support	-	1,1	7,2	47
One-pot	154,0	0,3	7,7	33
Imprégnation	10	1,1	7,5	27

2.4. Oxydation en température programmé (TPO)

Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons préalablement réduits pour étudier les différents processus intervenant au cours de leur réoxydation. Les catalyseurs sont pré-réduits à 250°C sous hydrogène. Après refroidissement et purge sous hélium, le catalyseur pré-réduit est exposé à un flux gazeux contenant 5 vol.% O₂ dans l'hélium et la température augmente graduellement jusqu'à 1000°C. Les thermogrammes enregistrés sont reportés dans la Figure 119 et les résultats dans le Tableau 42. Le détecteur à conductibilité thermique n'est pas sélectif pour déterminer précisément la quantité d'oxygène consommée. Pour obtenir des informations plus précises, les gaz en sortie de cellule ont été analysés par spectrométrie de masse. Les évolutions des courants ioniques associés aux masses relatives m/z = 18 (H₂O), 32 (O₂) et 44 (CO₂) ont ensuite été comparées aux déviations observées sur le signal électrique produit par le TCD selon la composition du mélange réactionnel. Pour le spinelle Mn_{2,5}Fe_{0,5}O₄ on n'observe pas de consommation d'oxygène (Cf. Figure 120(a)). Au contraire, une libération d'oxygène gazeux intervient vers 965°C, décelée par le TCD et le spectromètre de masse, correspondant à la formation de phase spinelle [61] à partir de Mn₂O₃ suivant cette réaction :



Ainsi la phase Bixbyite détectée en DRX et Mössbauer se transformerait en phase spinelle à cette température. En revanche, une consommation significative d'oxygène intervient dès les basses températures sur Pd(1.0) C400 / MnFe C600 et Pd(1.0) - MnFe

C600 (Figure 120 (b et c)). L'intégration des pics de consommation montre des consommations d'oxygène multipliées par un facteur proche de 20 par rapport au support seul. Le rôle du palladium aussi bien sur le processus de réduction et de réoxydation du catalyseur apparaît donc clairement. En effet, le prétraitement sous hydrogène à 250°C a réduit une quantité de catalyseur plus importante que dans le cas du support seul, provoquant une forte consommation d'oxygène à basse température. Nous pouvons remarquer que cette consommation d'oxygène se déroule en deux étapes avec un premier pic à 108°C suivi d'un second pic à 296°C. La présence de ces deux pics fait écho avec les analyses H₂-TPR où nous observons à basse température vers 100°C la réduction du palladium et de son environnement et à des températures supérieures à 210°C la réduction du support.

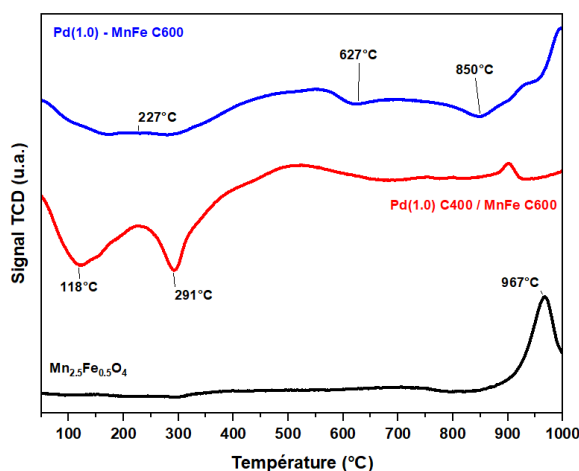


Figure 119 : Impact de l'introduction du palladium sur la réoxydation des catalyseurs One-pot et Imprégnation. Pré-réduit à 250°C sous hydrogène.

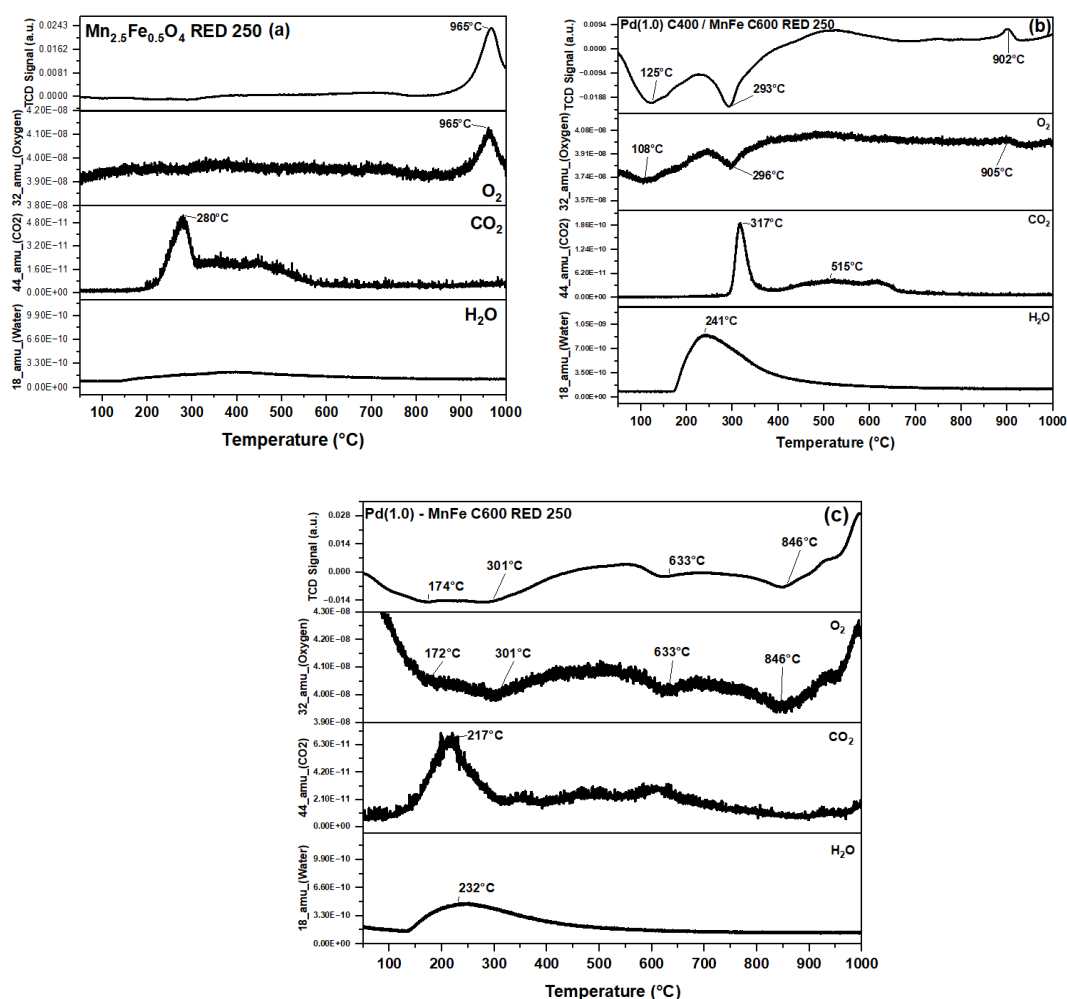


Figure 120 : Analyses TPO couplées aux analyses de spectrométrie de masse pour le support $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ (a) et les catalyseurs $Pd(1.0)$ C400 / MnFe C600 (b) et $Pd(1.0)$ – MnFe C600 (c) ayant tous subi un prétraitement sous H_2 à 250°C.

Tableau 42 : Analyses TPO pour les catalyseurs préparés par « Impregnation » et « One-pot ».

Type de catalyseur	Composition	Consommation totale O_2 O/(Mn+Fe) (mmol/g)	
Support	$Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$	0,1	0,01
One-pot	$Pd(1.0)$ - MnFe C600	1,6	0,25
Impregnation	$Pd(1.0)$ C400 / MnFe C600	1,8	0,27

Nous pouvons remarquer que le pic de consommation d'oxygène à 296°C est lié au pic de libération de CO_2 à 317°C (Figure 120 (b)). On peut supposer que la désorption d'espèces oxygène serait favorisée consécutivement à la décomposition des carbonates.

2.5. Désorption d'oxygène à température programmée (O₂-TPD)

La désorption de l'oxygène à température programmée permet d'étudier la stabilité thermique des espèces oxygène présentes à la surface des catalyseurs et dans la masse. D'après la littérature [62], [63], différents types d'oxygène, provenant d'un oxyde métallique, susceptibles de désorber ont été identifiés: L'oxygène dit α_1 pour des températures inférieures à 400°C correspond à la désorption d'oxygène physisorbé, l'oxygènes dit α_2 dans une gamme de température de 400°C à 700°C correspond à la désorption d'espèces oxygène de surface et enfin l'oxygènes dit β pour des températures $T > 700^\circ\text{C}$ correspond aux espèces oxygène de réseau. Classiquement, la désorption suprafaciale d'oxygène va dépendre de la labilité des espèces oxygène de surface et de la surface spécifique du solide. A haute température la désorption interfaciale d'oxygène est gouvernée par la force de liaison métal-O et donc de la nature du site métallique.

Comme précédemment, la quantité d'oxygène désorbé a été mesurée par TCD et spectrométrie de masse grâce à l'évolution du courant ionique pour la masse relative $m/z = 32$ de façon à éviter toute interférence avec d'autres gaz. Les thermogrammes de désorption en fonction de la température sont reportés dans la Figure 121. L'intégration des signaux après calibration a permis de calculer les quantités d'oxygène désorbé reportées dans le Tableau 43. L'examen des profils des thermogrammes montre des disparités qui se manifestent principalement sur le catalyseur «*imprégné*». En effet, l'ajout de Pd par la méthode «*One-pot*» ne semble que très faiblement affecter le profil de désorption observé sur $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ avec juste une légère augmentation de la quantité totale d'oxygène libérée correspondant à la désorption d'oxygène β associée aux oxygènes de réseau. Dans le cas du catalyseur imprégné, la désorption intervient à plus basse température à partir de 400°C soulignant une contribution significative du processus de désorption $\alpha\text{-O}_2$ sur la quantité totale d'oxygène désorbé. Par ailleurs, cette dernière augmente également de façon significative. Le pic de désorption à 579°C peut être associé à la présence d'une phase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [64]. Cependant l'information principale extraite de cette étude est à associer à l'interaction du palladium avec le spinelle qui favorise la désorption des espèces oxygène de surface. Elle serait suffisamment forte pour activer la désorption des espèces O^{2-} avec un décalage significatif du processus de désorption $\beta\text{-O}_2$.

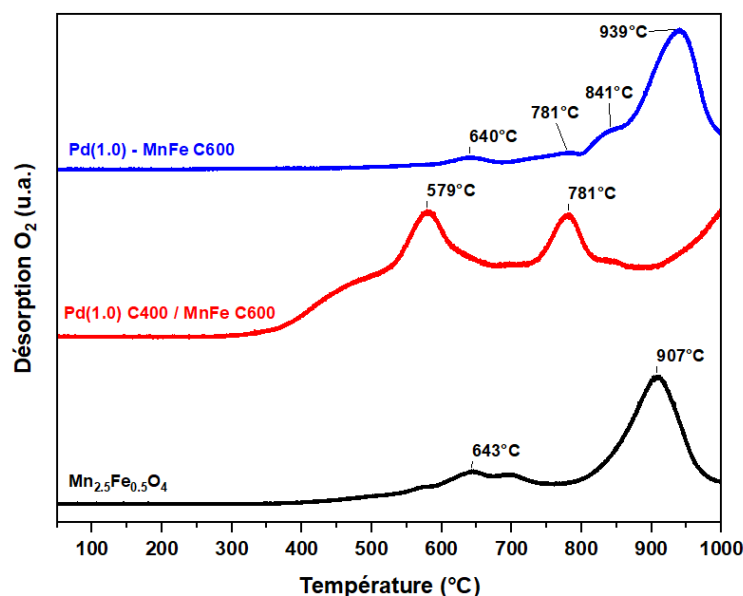


Figure 121 : Analyses O₂-TPD pour les catalyseurs préparés par « Imprégnation » et par « One-pot ».

Tableau 43 : Analyses O₂-TPD pour les catalyseurs fait par « Imprégnation » et par « One-pot ».

Method preparation	Catalyst	Amount of Desorbed Oxygen (mmol/g)		
		α-Oxygen	β-Oxygen	Total Amount
Calcined	Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄	0,05	0,87	0,91
Impregnation	Pd(1.0) C400 / MnFe C600	0,16	1,35	1,50
One-pot	Pd(1.0) - MnFe C600	0,03	1,13	1,16

3. Propriétés texturales et surfaciques

Dans cette partie, le support de composition Mn_{2.5}Fe_{0.5}O₄ en présence de palladium sera décrit via ses propriétés texturales et surfaciques déterminées par les résultats des analyses de physisorption de diazote, spectroscopie XPS et de chimisorption de dihydrogène.

3.1. Physisorption N₂ (BET)

Des analyses de physisorption de diazote ont été réalisées à -196°C. Les isothermes sont reportées dans la Figure 122. Leur allure diffère peu de celle observée en absence de palladium. On constate des isothermes d'adsorption de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3 semblable à celle observée sur le support seul.

Les résultats extraits de leur exploitation sont reportés dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Présentation des données des analyses de physisorption pour les catalyseurs fait par « Impregnation » et par « One-pot » à comparaison du support.

Méthode de préparation	Composition	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre de pore (BJH desorption) (nm)	Volume poreux (BJH desorption) (cm ³ /g)
Support	Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄	47	17	0,23
Impregnation	Pd(1.0) C400 / MnFe C600	27	15	0,11
One-pot	Pd(1.0) - MnFe C600	33	18	0,15

Nous pouvons observer une diminution de la surface spécifique à l'issue de l'ajout de Pd selon les différentes méthodes. La méthode « *One-pot* » permet néanmoins de conserver une surface spécifique plus importante que celle obtenue par la méthode « *Imprégnation* ». Le diamètre moyen des pores (Figure 123) semble être affecté selon la méthode choisie. En effet, on constate des évolutions contradictoires avec une augmentation de la taille des pores par la méthode « *One-pot* » et, au contraire, une diminution dans le cas de la méthode « *Imprégnation* ». Une obturation partielle de la porosité consécutive à l'imprégnation du spinelle par le palladium pourrait en partie expliquer cette évolution. Concernant le volume poreux, nous observons un comportement similaire pour les deux méthodes d'ajout, où une diminution globale est facilement observable concordante avec la tendance observée sur les surfaces spécifiques.

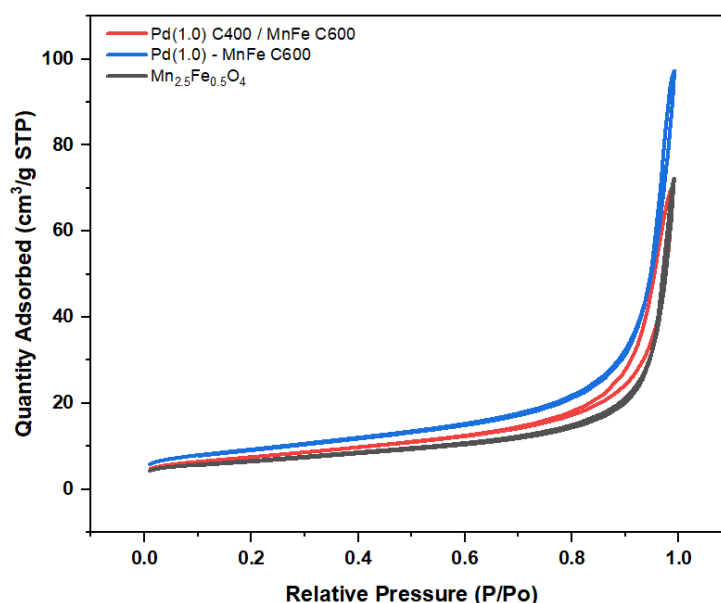


Figure 122 : Isotherme d'adsorption des catalyseurs fait par Imprégnation et par One-pot par comparaison au support.

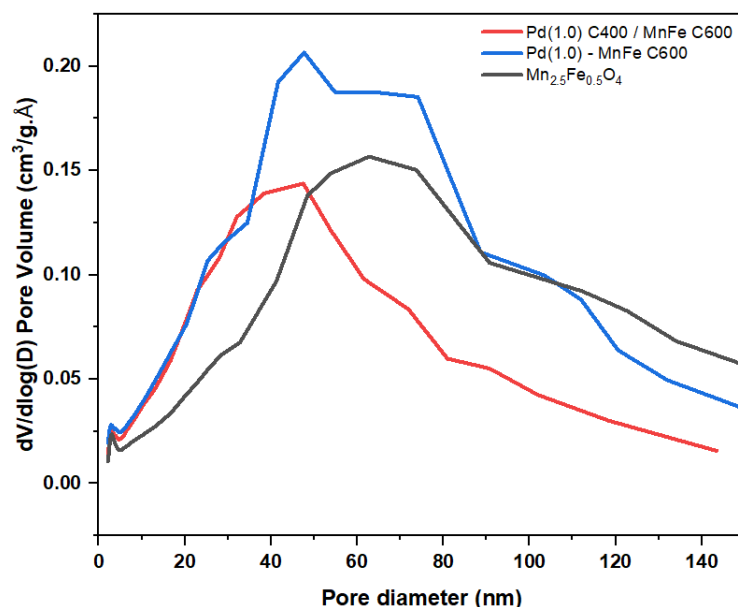


Figure 123 : Distribution de taille de pore des catalyseurs fait par Imprégnation et par One-pot par comparaison au support.

3.2. Chimisorption

La quantité d'hydrogène adsorbé sur Pd a été mesurée à partir d'une méthode en mode pulsé sur un catalyseur préalablement réduit à 250°C. La dispersion métallique est obtenue à partir des quantités d'hydrogène mesurées à saturation et, comme précédemment, prend en compte la stœchiométrie H/Pd = 1. La chimisorption a été étudiée à 100°C pour éviter une surestimation des quantités d'hydrogène mesurées associée à la formation d'hydrures métalliques. D'après les résultats de chimisorption (Tableau 45) nous pouvons voir que la méthode d'ajout par « *Imprégnation* » permet d'obtenir une valeur de dispersion de Pd plus importante que celle obtenue par la méthode par « *One-pot* ». On constate qu'il n'y a pas de corrélation de la valeur de dispersion métallique avec la surface spécifique. Les différences observées peuvent s'expliquer *a priori* par des espèces palladium en surface sous forme PdO plus facilement réductibles. Notons néanmoins les faibles valeurs de dispersion notamment pour le catalyseur imprégné qui laissent supposer qu'une partie du palladium pourrait ne pas être complètement réduite dans l'hypothèse où elle migrerait dans la structure du

spinelles. Cette hypothèse n'est d'ailleurs pas incompatible avec un processus de désorption β -O₂ accentué par rapport au catalyseur imprégné.

Tableau 45 : Mesure de dispersion métallique par chimisorption d'hydrogène.

Methode de synthèse	Composition	Dispersion Pd (%)	Diamètre de particle (nm)	SSA (m ² /g)
One-pot	Pd(1.0) - MnFe C600	0,4	275	33
Impregnation	Pd(1.0) C400 / MnFe C600	2,5	44	27

3.3. Spectrométrie des photoélectrons induit par rayons X (XPS)

L'analyse XPS *ex situ* a été réalisée sur les catalyseurs « *Imprégnation* » et « *One-pot* » calcinés sous air. Les photopics O 1s, Mn 2p, Mn 3s et Fe 2p (Figure 124) ont été décomposés pour extraire différentes composantes caractéristiques du degré d'oxydation de ces différents éléments.

En termes de spéciation, l'examen du photopic O 1s (Figure 124 (a)) ne montre pas de différences notables dues à l'introduction de Pd. Deux composantes discutées précédemment, associées à l'oxygène de réseau O²⁻ et des espèces oxygène de surface, apparaissent distinctement. Le calcul des rapports O_{Surf}/O_{réseau} montre néanmoins quelques différences. On constate que pour le catalyseur « *One-pot* » la valeur diffère peu de celle du support au regard de la précision sur les compositions relatives. En revanche, une augmentation significative est observable sur le catalyseur « *Imprégnation* ». Ce constat semble cohérent avec un processus de désorption α -O₂ plus marqué pour ce dernier catalyseur. La décomposition du photopic Fe 2p (Figure 124 (b)) est plus complexe avec différentes composantes représentatives de Fe²⁺ et Fe³⁺. On constate une prédominance des cations Fe³⁺. Notons une contribution plus accentuée des cations Fe²⁺ sur le catalyseur imprégné même si elle reste très minoritaire. Ces tendances sont semblables à celles observées sur Co_xFe_{3-x}O₄. Dans le cas du manganèse, plusieurs degrés d'oxydation peuvent être stabilisés. L'étude des orbitales Mn 3s (Figure 124 (c)) permet, à partir de la différence d'énergie ΔE d'estimer une valeur moyenne du degré d'oxydation. Cependant l'exploitation du photopic Mn 2p (Figure 124 (d)) permet d'obtenir une distribution plus représentative de ces différentes espèces. La formation

de Mn^{4+} est très minoritaire. La présence de Mn^{3+} et Mn^{2+} est observée sur l'ensemble des catalyseurs mais dans des proportions très différentes. Fe^{2+} est la forme majoritaire sur le support $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$. En revanche, Fe^{3+} prédomine après introduction du palladium, cette tendance s'accroissant sur le catalyseur imprégné $\text{Pd}(1,0)\text{C400}/\text{MnFe600}$. On déduit que le palladium présente une affinité particulière pour stabiliser la forme oxydée du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ voire favoriser dans une moindre mesure l'émergence du couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ dans le cas particulier du catalyseur imprégné. L'augmentation des degrés d'oxydation du Mn avec l'introduction du Pd peut être expliquée par une forte donation des électrons de Mn vers Pd augmentant, par conséquent, son degré d'oxydation [60]. Cette explication suppose *a priori* une forte interaction métal-support. L'évolution des rapports atomiques Mn/Fe lors de l'introduction de Pd montre un enrichissement de surface en manganèse favorisant le contact avec le palladium localisé en surface sur l'échantillon imprégné. La décomposition du photopic Pd 3d (Cf. Figure 125) permet d'identifier le palladium dans deux degrés d'oxydation différents. La composante principale vers 337,0 eV est caractéristique de Pd^{2+} vraisemblablement stabilisé sous la forme PdO. Une composante à plus haute énergie apparaît en proportion plus importante sur le catalyseur « *One-pot* » associé à Pd^{n+} avec $n > 2$. L'apparition de cette composante est souvent observée lorsque le palladium est introduit sur un oxyde réductible présentant des défauts de structure. PdO_2 est reconnu pour être instable sauf dans le cas précis d'une forte interaction métal-support s'accompagnant d'un transfert électronique du métal vers le support. La stabilisation de Pd^{4+} a précédemment été observée [65], [66], [67]. D'autres paramètres d'ordre géométrique peuvent interférer [66] aboutissant aux mêmes conséquences ce qui rend difficile leur distinction. Cependant, ils concourent pour stabiliser des espèces palladium déficitaires en électrons $\text{Pd}^{\delta+}$ avec $\delta > 2$. L'analyse semi-quantitative reportée dans le Tableau 46 montre une proportion plus importante de cations Pd^{4+} pour le catalyseur « *One-pot* ». L'inclusion du palladium dans les sites interstitiels du spinelle semble être une explication plausible stabilisant leur degré d'oxydation à une valeur inusuelle. Finalement l'analyse des degrés d'oxydation montre deux cas distincts. En surface le palladium agirait sur le degré d'oxydation du manganèse pour le stabiliser à l'état $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Au contraire lorsque le palladium est stabilisé dans le réseau du spinelle, la tendance est de voir son degré d'oxydation augmenter alors que celui du manganèse au contraire diminue.

Tableau 46 : Exploitation semi-quantitative des spectres XPS pour les catalyseurs fait par « Imprégnation » et par « One-pot » à comparaison du support.

x	O _{surface} /O _{réseau}	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	ΔE Mn 3s (eV)	^(A) DOM Mn	Mn/Fe	^(B) O/(Mn+Fe)	Pd ⁴⁺ /Pd ²⁺	^(C) Pd/(Mn+Fe)
Support	0,65	0,09	5,5	≈0	5,6	2,6	5,6	3,8	-	-
One-pot	0,64	0,05	0,2	≈0	5,4	3,0	8,4	3,5	0,12	0,9
Imprégnation	0,55	0,15	≈0	0,05	5,2	3,2	8,5	4,2	0,05	1,7

^(A) : Degré d'oxydation moyen du Mn à partir de l'orbitale Mn 3s

^(B) : O = composante des oxygènes de réseau et de surface

^(C) : Pd/(Mn+Fe) obtenu par XPS / Pd/(Mn+Fe) obtenu par ICP

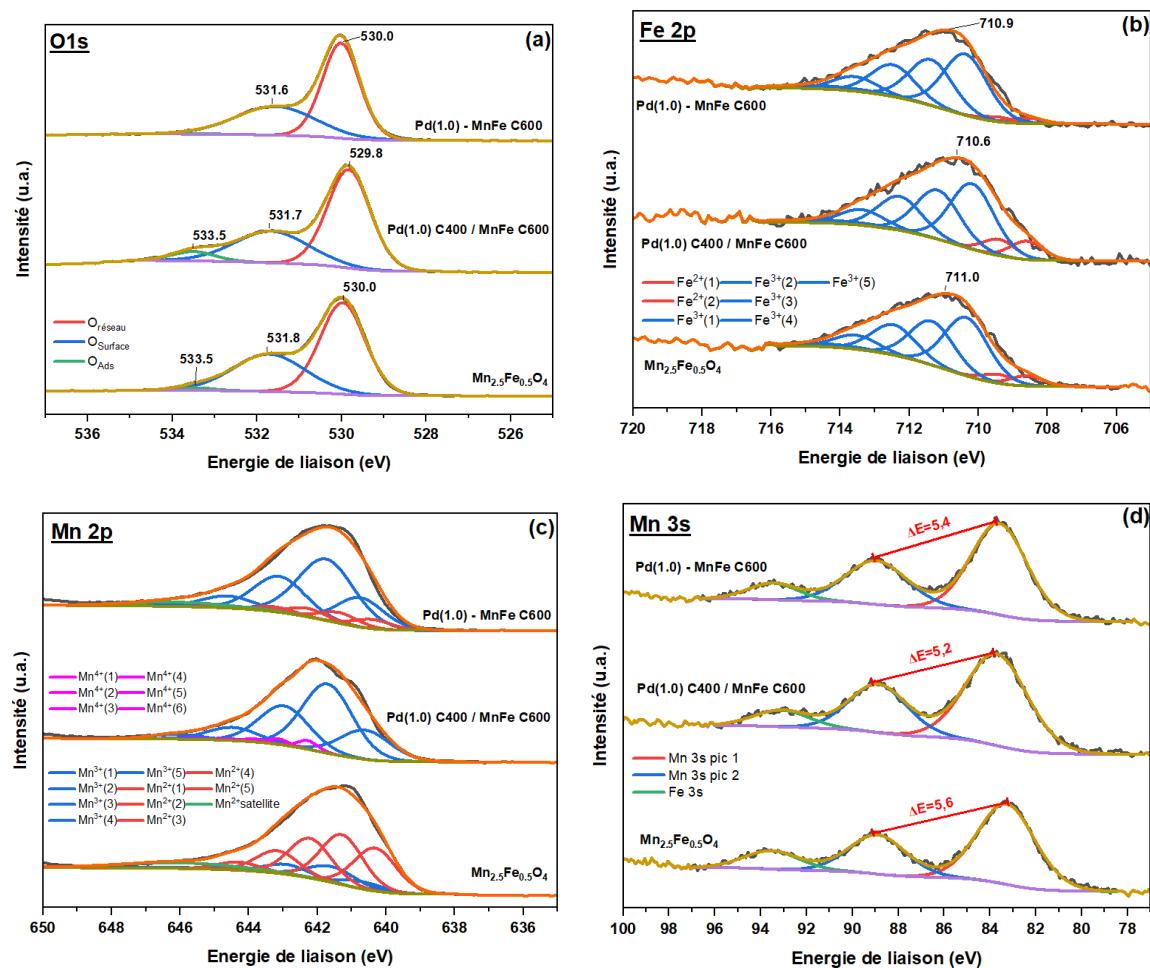


Figure 124 : Décomposition des photopics (a) O 1s, (b) Fe 2p, (c) Mn 2p et (d) Mn 3s sur les catalyseurs imprégné et One-pot et le support.

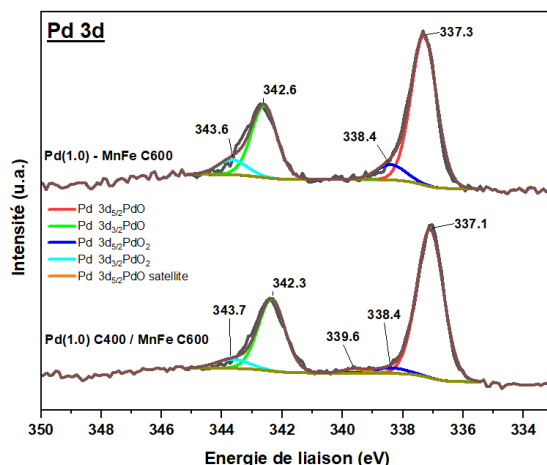


Figure 125 : Photocatalytic Pd 3d après décomposition sur les catalyseurs Imprégné et One-pot.

4. Etude *in situ* de l'influence d'un pré-traitement réducteur sur la composition de surface de Pd/MnFe imprégné.

Une analyse XPS *in situ* avec un prétraitement sous hydrogène à 250°C a été réalisée sur le catalyseur Pd(1.0) C400 / MnFe C600 dans l'objectif d'expliquer l'impact d'un traitement réducteur dans des conditions de température modérées. Nous n'avons pas reproduit l'expérience après une pré-réduction à 500°C, l'expérience sur les cobaltites de fer contenant du palladium aboutissant à une perte importante de conversion en méthane. Les photocatalytiques O 1s, Mn 2p, Mn 3s et Fe 2p enregistrés après traitement *in situ* sont présentés dans la Figure 126 et le photocatalytique de Pd 3d dans la Figure 127. Les résultats déduits de l'exploitation des spectres sont présentés dans le Tableau 47. Ils sont comparés à ceux obtenus sur le catalyseur non réduit.

Tableau 47 : Présentation des résultats XPS pour le catalyseur Imprégné Pd(1.0) C400 / MnFe C600 sans prétraitement et réduit à 250°C sous hydrogène.

Catalyseur	O _{surface} /O _{réseau}	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺	ΔE Mn 3s (eV)	^(A) DOM Mn	Mn/Fe	^(B) O/(Mn+Fe)	Pd ⁴⁺ /Pd ²⁺	Pd ⁰ /PdO	^(C) Pd/(Mn+Fe)
Pd (1.0) C400 / MnFe C600 SP	0,4	0,07	≈0	0,1	4,9	3,4	11,0	3,8	0,07	≈0	3,7
Pd (1.0) C400 / MnFe C600 RED 250	2,1	0,09	0,6	≈0	5,6	2,7	8,2	5,1	≈0	2,0	1,9

^(A) : Degré d'oxydation moyen du Mn à partir de l'orbitale Mn 3s

^(B) : O = composante des oxygènes de réseau et de surface

^(C) : Pd/(Mn+Fe) obtenu par XPS / Pd/(Mn+Fe) obtenu par ICP

Globalement, on constate que le traitement réducteur va affecter le degré d'oxydation de tous les éléments, excepté celui du fer pour lequel le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ est quasiment inchangé variant dans l'intervalle d'erreur ($\pm 20\%$). Cependant, Mn³⁺ se réduit partiellement en Mn²⁺ alors que Pdⁿ⁺ est quasi-complètement réduit à l'état métallique.

D'après les valeurs du Tableau 47 on observe également que la réduction du manganèse à l'état Mn^{2+} s'accompagne d'une diminution du rapport Mn/Fe reflétant un enrichissement de surface en fer. L'augmentation de la valeur du rapport O/(Mn+Fe) semble suivre l'évolution du rapport $O_{\text{Surf}}/O_{\text{réseau}}$. Concernant le palladium, sa réduction complète à l'état métallique s'accompagne également d'une diminution du rapport Pd/(Mn+Fe) qui pourrait traduire un frittage partiel des particules de palladium.

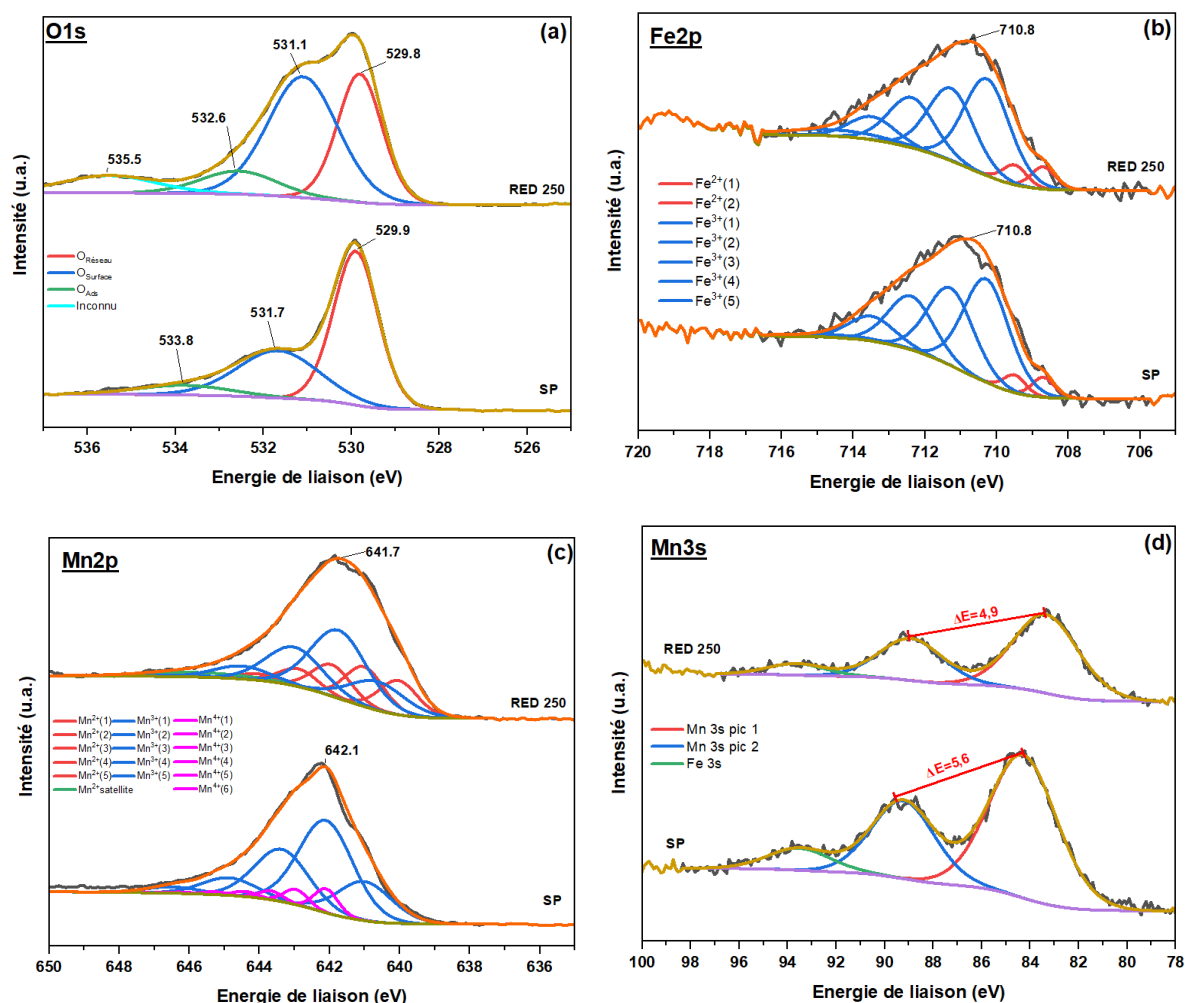


Figure 126 : Décomposition des photopics (a) O 1s, (b) Fe 2p, (c) Mn 2p et (d) Mn 3s sur le catalyseur Imprégné Pd(1.0) C400 / MnFe C600 sans prétraitement et réduit à 250°C sous hydrogène.

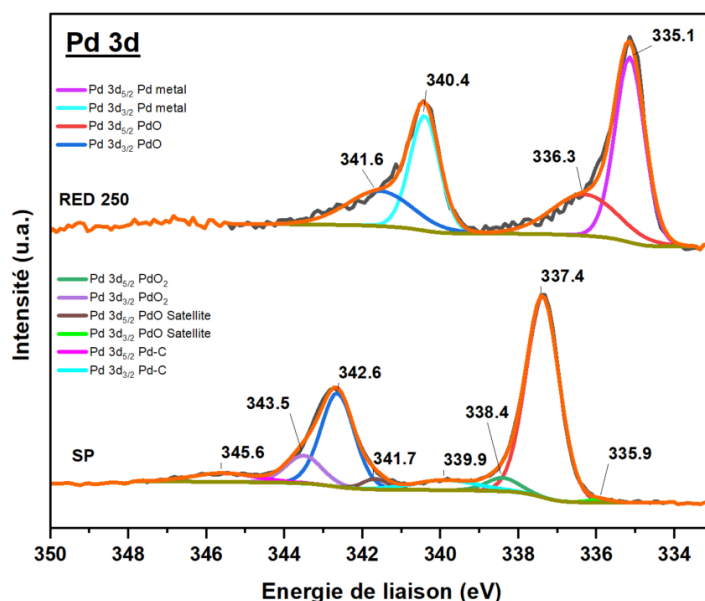


Figure 127 : Photopic Pd 3d après décomposition sur le catalyseur Imprégné Pd(1.0) C400 / MnFe C600 sans prétraitement et réduit à 250°C sous hydrogène.

5. Impact de l'ajout de palladium sur les propriétés catalytiques de $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ en oxydation de CH_4 par O_2 .

Les mêmes protocoles expérimentaux ont été mis en œuvre pour examiner l'impact de l'ajout du palladium sur l'activité globale des catalyseurs. La composition $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ a été choisie développant les meilleures performances catalytiques indépendamment de la richesse du milieu, pauvre ou stœchiométrique, en présence et en absence d'eau. Les mêmes conditions décrites dans le Tableau 18 au chapitre 4 ont été appliquées aux cas particuliers des catalyseurs dopés au palladium. Comme susmentionnée, l'introduction du palladium devrait *a priori* correspondre à un gain d'activité en conversion du méthane mais possiblement dans des proportions différentes selon la méthode d'introduction mise en œuvre qui va correspondre à une accessibilité différente du palladium selon qu'il soit ségrégué en surface ou stabilisé dans le réseau cristallin de la structure spinelle. Les catalyseurs ont été préalablement réduits sous hydrogène à 250°C. Nous avons pu constater que ce traitement d'activation entraîne une forte augmentation de la conversion en méthane sur $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ en conditions stœchiométriques et en présence d'eau (condition 1) augmentant de 19,1 à 28%. Après ajout de palladium, les catalyseurs pré-réduits présentent un comportement catalytique

comparable, les profils de conversion (Figure 128) de méthane se juxtaposant quasiment excepté à haute température où Pd(1.0) - MnFeC400 présente une meilleure activité. Dans ces conditions opératoires en présence de 0,1 % CH₄, 0,2% O₂ et 1% H₂O, la présence de CO n'est pas détectée, seul CO₂ est produit. Lorsque le catalyseur est maintenu dans les conditions stationnaires, on observe une perte de conversion plus marquée sur Pd(1.0) - MnFeC400 mais sa conversion résiduelle demeure supérieure à celle enregistrée sur Pd(1.0) C400 / MnFeC400. Ce comportement se reproduit indépendamment de la composition du mélange gazeux en milieu riche ou pauvre. Comme précédemment, l'introduction d'eau engendre une perte de conversion mais cet effet inhibiteur semble plus marqué en condition pauvre en présence d'un excès d'oxygène et lorsque PdO est présent. La transition Pd-PdO dans ces conditions serait plutôt favorable à la stabilisation d'espèces hydroxydes résultant de l'adsorption dissociative de l'eau sur PdO le rendant moins actif [68].

Nous pouvons constater que le catalyseur préparé à partir de la méthode « *One-pot* » présente les meilleures performances (Tableau 48) sur l'ensemble des conditions. L'étape de vieillissement à 750°C dans un mélange réactionnel présentant la composition suivante : 0,1% CH₄, 2,0% O₂ et 1% H₂O induit une perte d'activité mais l'activité résiduelle du catalyseur Pd(1.0) - MnFeC400 reste supérieure à celle enregistrée sur Pd(1.0) C400 / MnFeC400.

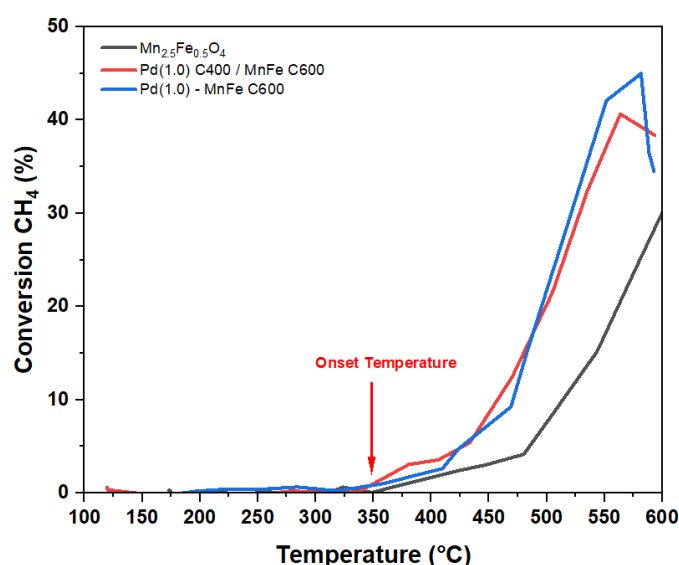


Figure 128 : : Impact de la méthode d'ajout du palladium sur la température de light off de conversion de CH₄. Catalyseurs fait par « Imprégnation » Pd(1.0) C400 / MnFe C600 et catalyseurs fait par « One-pot » Pd(1.0) – MnFe C600 -Pré-réduction à 250°C – conditions STO + vapeur d'eau

Tableau 48 : Impact de la méthode d'ajout du palladium sur les performances catalytique.

Méthode de synthèse	Composition	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4	Condition 5
One-pot	Pd(1.0) - MnFe C600	30.0	33.1	55.9	43.0	16.3
Imprégnation	Pd(1.0) C400 / MnFe C600	22.8	24.4	43.8	32.3	12.0
Calcined	Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄	19.1	20.2	27.6	23.9	10.9

6. Conclusion

Ce chapitre se distingue du précédent par la nature du support où les cobaltites de fer ont été remplacées par des manganites de fer. La méthodologie reste identique et comme précédemment le point clé réside dans la méthode choisie pour introduire le palladium et le pré-traitement d'activation avec de meilleures performances catalytiques lorsque le catalyseur est prétraité sous hydrogène. L'effet bénéfique de l'oxygène sur la cinétique d'oxydation du méthane et l'effet inhibiteur dû à la forte adsorption d'eau sont également caractérisés. Cela dit des différences importantes apparaissent en comparant les deux systèmes. A même teneur en palladium, les meilleures performances ont été obtenues lorsque le palladium est introduit par imprégnation sur les cobaltites de fer après une réduction modérée à 250°C. Cependant, dans le cas des manganites de fer c'est l'effet inverse, les meilleures performances, après ce traitement réducteur, ayant été obtenues sur les catalyseurs « *One-pot* » Pd(1,0) – MnFe C600 surpassant celles mesurées sur le catalyseur imprégné Pd(1,0) C400 / MnFe C400. Selon la méthode d'introduction l'état d'agrégation du palladium est différent *a priori* sous forme de clusters PdO localisés à la surface du catalyseur imprégné Pd(1,0) C400 / MnFe C400. Le palladium est supposé être mieux dispersé dans le volume et cela se traduit par une réductibilité du fer et du manganèse améliorée.

La structure du spinelle est impactée par la présence de palladium. Deux phases cristallisées apparaissent sur Pd(1,0) – MnFe C600 sous la forme quadratique et cubique tandis qu'une multiplicité de phases caractérise Pd(1,0) C400 / MnFe C400 avec notamment la présence de MnO₂ qui complexifie la nature de l'interaction qui peut s'exercer avec le palladium. L'analyse de l'état de surface par XPS permet d'observer des évolutions contradictoires des degrés d'oxydation du manganèse et du palladium. L'analyse faite après calcination sur Pd(1,0) C400 / MnFe C400 montre que le palladium

se stabilise plutôt à l'état Pd^{2+} et Mn tend vers ses degrés d'oxydation les plus élevés (Mn^{4+}). La tendance s'inverse sur le « *One-pot* » avec une augmentation du degré d'oxydation du palladium et, au contraire, une diminution de celui du manganèse. Ces états ne sont pas ceux stabilisés après pré-réduction sous hydrogène à 250°C. L'étude XPS *in situ*, limitée au cas du catalyseur imprégné, montre une réduction complète du palladium sous forme métallique et un état d'oxydation du manganèse plutôt stabilisé à l'état +II. Conjointement la teneur surfacique en Mn et Pd décroît diminuant la probabilité d'interaction possible. L'analyse H_2 -TPR montre une réduction massive facilitée à plus basse température sur Pd(1,0) – MnFe C600 qui suggère également des états d'oxydation comparables. Les différences observées sur les performances pourraient dans ce cas s'expliquer par des concentrations surfaciques plus importantes en Mn et Pd rendant plus probable leur interaction. L'ex-solution du palladium de la structure spinelle pourrait dans une certaine mesure mieux disperser le palladium et limiter les phénomènes d'aggrégation rencontrés dans le cas du catalyseur « *imprégné* ».

Références

- [1] T. Garcia *et al.*, « Total oxidation of naphthalene using bulk manganese oxide catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 450, p. 169-177, janv. 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2012.10.029.
- [2] D. Zhang, X. Zhang, X. Ni, J. Song, et H. Zheng, « Low-temperature fabrication of MnFe₂O₄ octahedrons: Magnetic and electrochemical properties », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 426, n° 1, p. 120-123, juill. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.05.100.
- [3] J. Li, H. Yuan, G. Li, Y. Liu, et J. Leng, « Cation distribution dependence of magnetic properties of sol-gel prepared MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, n° 21, p. 3396-3400, nov. 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.06.035.
- [4] Ts. Lazarova *et al.*, « Tunable nanosized spinel manganese ferrites synthesized by solution combustion method », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 496, p. 143571, déc. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143571.
- [5] H. Liang, X. Xu, J. Hong, et Z. Wang, « Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of MnFe₂O₄ nanoplates », *Adv. Mater. Lett.*, vol. 8, p. 1052-1056, nov. 2017, doi: 10.5185/amlett.2017.1543.
- [6] Susan Sam et A. Samson Nesaraj, « Preparation of MnFe₂O₄ Nanoceramic Particles by Soft Chemical Routes », *Int. J. Appl. Sci. Eng.*, vol. 9, n° 4, déc. 2011, doi: 10.6703/IJASE.2011.9(4).223.
- [7] S. Rather, H. S. Bamufleh, et H. Alhumade, « Structural, thermal, morphological, surface, chemical, and magnetic analysis of Al³⁺-doped nanostructured mixed-spinel cobalt ferrites », *Ceram. Int.*, vol. 47, n° 12, Art. n° 12, juin 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.050.
- [8] T. Cseri, S. Békássy, G. Kenessey, G. Liptay, et F. Figueras, « Characterization of metal nitrates and clay supported metal nitrates by thermal analysis », *Thermochim. Acta*, vol. 288, n° 1, p. 137-154, oct. 1996, doi: 10.1016/S0040-6031(96)03037-7.
- [9] S. Musić, M. Ristić, et S. Popović, « Synthesis and microstructure of porous Mn-oxides », *J. Mol. Struct.*, vol. 924-926, p. 243-247, avr. 2009, doi: 10.1016/j.molstruc.2008.10.005.
- [10] P. K. Gallacher, F. Schrey, et B. Prescott, « The thermal decomposition of aqueous manganese (II) nitrate solution », *Thermochim. Acta*, 1970.
- [11] L. Biernacki et S. Pokrzywnicki, « The Thermal Decomposition of Manganese Carbonate Thermogravimetry and Exoemission of Electrons », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 55, n° 1, p. 227-232, janv. 1999, doi: 10.1023/A:1010165029080.

- [12] Y.-B. Kang et I.-H. Jung, « Thermodynamic modeling of oxide phases in the Fe–Mn–O system », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 98, p. 237-246, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jpcs.2016.07.017.
- [13] S. Guillemet-Fritsch, S. Viguié, et A. Rousset, « Structure of Highly Divided Nonstoichiometric Iron Manganese Oxide Powders $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3.5\delta/4}\text{O}_{4+\delta}$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 146, n° 1, p. 245-252, août 1999, doi: 10.1006/jssc.1999.8345.
- [14] L. Gao, Z. Liu, Y. Ge, C. Feng, M. Chu, et J. Tang, « Synthesis and characterization of manganese ferrite $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ from ferruginous manganese ores by multi-step roasting and magnetic separation », *Powder Technol.*, vol. 356, p. 373-382, nov. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.08.032.
- [15] J. Van Landuyt, R. De Ridder, V. A. M. Brabers, et S. Amelinckx, « Jahn-teller domains in $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ as observed by electron microscopy », *Mater. Res. Bull.*, vol. 7, n° 4, p. 327-337, avr. 1972, doi: 10.1016/0025-5408(72)90210-3.
- [16] A. A. Spivakov, C.-R. Lin, E.-S. Lin, Y.-Z. Chen, et Y.-T. Tseng, « Preparation and Magnetic Properties of Cobalt-Doped FeMn_2O_4 Spinel Nanoparticles », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 16, n° 1, p. 162, nov. 2021, doi: 10.1186/s11671-021-03619-7.
- [17] P. Holba, M. A. Khilla, et S. Krupička, « On the miscibility gap of spinels $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4+y$ », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, n° 3, p. 387-395, janv. 1973, doi: 10.1016/0022-3697(73)90030-9.
- [18] S. K. Sahu, B. Huang, K. Lilova, B. F. Woodfield, et A. Navrotsky, « Thermodynamics of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Co}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Mn}_3\text{O}_4$ spinel solid solutions at the bulk and nanoscale », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 34, p. 22286-22295, 2015, doi: 10.1039/C5CP02972D.
- [19] A. Sivakumar et al., « Raman Spectroscopic and Electrochemical Measurements of Dynamic Shocked MnFe_2O_4 Nano-crystalline Materials », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, n° 1, p. 344-352, 2022, doi: 10.1007/s10904-021-02111-0.
- [20] R. Jain et S. Gulati, « Influence of Fe^{2+} substitution on FTIR and Raman spectra of Mn ferrite nanoparticles », *Vib. Spectrosc.*, vol. 126, p. 103540, mai 2023, doi: 10.1016/j.vibspec.2023.103540.
- [21] D. Varshney et A. Yogi, « Structural and Electrical conductivity of Mn doped Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) phase », *J. Mol. Struct.*, vol. 995, n° 1, p. 157-162, mai 2011, doi: 10.1016/j.molstruc.2011.04.011.
- [22] A. Manohar, K. Chintagumpala, P. Chitrarasan, et N. Thota, « Magnetic Hyperthermia and Photocatalytic Properties of MnFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by Solvothermal Reflux Method », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 34, janv. 2021, doi: 10.1007/s10948-020-05685-x.

- [23] W. Wang *et al.*, « Microstructure and magnetic properties of MFe_2O_4 (M = Co, Ni, and Mn) ferrite nanocrystals prepared using colloid mill and hydrothermal method », *J. Appl. Phys.*, vol. 117, p. 17A328, mai 2015, doi: 10.1063/1.4917463.
- [24] S. A. Ashika, S. Balamurugan, et T. K. Sana Fathima, « Profitable approach for the synthesis of Mn_3O_4 phase materials and its interesting pigmentation applications », *Polyhedron*, vol. 242, p. 116494, sept. 2023, doi: 10.1016/j.poly.2023.116494.
- [25] L. Cuéllar-Herrera, E. Arce-Estrada, A. Romero-Serrano, D. E. Pacheco-Catalán, J. M. Baas-López, et J. López-Rodríguez, « Practical mechanochemical synthesis and electrochemical properties of Mn_3O_4 for use in supercapacitors », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 18, n° 12, p. 100383, déc. 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.100383.
- [26] T. Larbi, K. Doll, et T. Manoubi, « Density functional theory study of ferromagnetically and ferrimagnetically ordered spinel oxide Mn_3O_4 . A quantum mechanical simulation of their IR and Raman spectra », *J. Alloys Compd.*, vol. 688, p. 692-698, déc. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.041.
- [27] B. Kolk, A. Albers, I. R. Leith, et M. G. Howden, « Mössbauer and x-ray studies of the structure of iron—manganese oxide catalyst precursors », *Appl. Catal.*, vol. 37, p. 57-74, janv. 1988, doi: 10.1016/S0166-9834(00)80751-4.
- [28] M. Sorescu, D. Tarabasanu-Mihaila, et L. Diamandescu, « A Mössbauer study of manganese-doped magnetite », *Mater. Lett.*, vol. 57, n° 12, p. 1867-1869, mars 2003, doi: 10.1016/S0167-577X(02)01092-3.
- [29] M. Sorescu, D. Mihaila-Tarabasanu, et L. Diamandescu, « Mössbauer and magnetic study of substituted magnetites », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 16, p. 2047-2049, avr. 1998, doi: 10.1063/1.121260.
- [30] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, et A. H. Morrish, « Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinel », *Phys. Rev.*, vol. 187, n° 2, Art. n° 2, nov. 1969, doi: 10.1103/PhysRev.187.747.
- [31] W. H. Kwon, J.-G. Lee, W. O. Choi, et K. P. Chae, « Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Powders », *J. Magn.*, vol. 18, n° 1, Art. n° 1, mars 2013, doi: 10.4283/JMAG.2013.18.1.026.
- [32] K. S. Al-Rashdi *et al.*, « Structural and Mössbauer studies of nanocrystalline Mn^{2+} -doped Fe_3O_4 particles », *Hyperfine Interact.*, vol. 239, n° 1, p. 3, déc. 2018, doi: 10.1007/s10751-017-1476-9.
- [33] B. Antic *et al.*, « Magnetization enhancement and cation valences in nonstoichiometric $(\text{Mn,Fe})_{3-\delta}\text{O}_4$ nanoparticles », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 074309, avr. 2012, doi: 10.1063/1.3700228.

- [34] J. H. Shim, S. Lee, et B. I. Min, « Abnormal spin structure of manganese ferrite investigated by ^{57}Fe NMR », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 13, p. 134406, avr. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.134406.
- [35] F. W. Harrison, W. P. Osmond, et R. W. Teale, « Cation Distribution and Magnetic Moment of Manganese Ferrite », *Phys. Rev.*, vol. 106, n° 5, p. 865-866, juin 1957, doi: 10.1103/PhysRev.106.865.
- [36] L. Menini, M. C. Pereira, L. A. Parreira, J. D. Fabris, et E. V. Gusevskaya, « Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpene alkenes under solvent-free conditions », *J. Catal.*, vol. 254, n° 2, p. 355-364, mars 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.01.013.
- [37] M. H. Mahmoud, H. H. Hamdeh, J. C. Ho, M. J. O'Shea, et J. C. Walker, « Mössbauer studies of manganese ferrite fine particles processed by ball-milling », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 220, n° 2, p. 139-146, oct. 2000, doi: 10.1016/S0304-8853(00)00484-4.
- [38] F. Van Der Woude et G. A. Sawatzky, « Hyperfine Magnetic Fields at Fe 57 Nuclei in Ferrimagnetic Spinels », *Phys. Rev. B*, vol. 4, n° 9, p. 3159-3165, nov. 1971, doi: 10.1103/PhysRevB.4.3159.
- [39] M. Siddique, E. Ahmed, et N. M. Butt, « Particle size effect on Mössbauer parameters in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, n° 18, Art. n° 18, sept. 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.06.039.
- [40] H. Y. Hah *et al.*, « Mössbauer spectroscopy of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 539, p. 168382, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2021.168382.
- [41] Y. Yoshida et G. Langouche, Éd., *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-32220-4.
- [42] J. Jacob et M. Abdul Khadar, « VSM and Mössbauer study of nanostructured hematite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, n° 6, Art. n° 6, mars 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.10.025.
- [43] P. M. Gómez-Largo, C. D. Miranda, A. C. Villagrán-Olivares, C. A. López, et B. P. Barbero, « Study of cobalt-iron mixed oxides and catalytic behavior for decomposition of hydrogen peroxide », *Mol. Catal.*, vol. 530, p. 112639, sept. 2022, doi: 10.1016/j.mcat.2022.112639.
- [44] J. Zieliński, I. Zglinicka, L. Znak, et Z. Kaszukur, « Reduction of Fe_2O_3 with hydrogen », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 381, n° 1-2, Art. n° 1-2, juin 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.04.003.

- [45] H.-Y. Lin, Y.-W. Chen, et C. Li, « The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen », *Thermochim. Acta*, vol. 400, n° 1, p. 61-67, avr. 2003, doi: 10.1016/S0040-6031(02)00478-1.
- [46] L. Zhang et Y. Wu, « Sol-Gel Synthesized Magnetic MnFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanoparticles as Novel Catalyst for Oxidative Degradation of Methyl Orange », *J. Nanomater.*, vol. 2013, p. 1-6, 2013, doi: 10.1155/2013/640940.
- [47] M. Akbari et A. A. Mirzaei, « Fischer-Tropsch to olefin reaction over Fe-based catalysts: Effect of preparation method and synergistic effect of Mn and Zr promoters », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 159, p. 105484, juin 2024, doi: 10.1016/j.jtice.2024.105484.
- [48] F. Rouquerol, L. LUCIANI, P. Llewellyn, R. Denoyel, et J. Rouquerol, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », 2003.
- [49] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, et R. St. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 7, Art. n° 7, janv. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [50] V. Di Castro et G. Polzonetti, « XPS study of MnO oxidation », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 48, n° 1, p. 117-123, janv. 1989, doi: 10.1016/0368-2048(89)80009-X.
- [51] Y. Li et al., « $\text{MnO}@\text{Mn}_2\text{O}_3$ nanocrystals embedded in biochar networks for sustainable anode of lithium-ion batteries », *Surf. Interfaces*, vol. 49, p. 104424, juin 2024, doi: 10.1016/j.surfin.2024.104424.
- [52] Y. Gao, M. Jiang, L. Yang, Z. Li, F.-X. Tian, et Y. He, « Recent progress of catalytic methane combustion over transition metal oxide catalysts », *Front. Chem.*, vol. 10, août 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.959422.
- [53] Y.-F. Han, F. Chen, Z.-Y. Zhong, K. Ramesh, E. Widjaja, et L.-W. Chen, « Synthesis and characterization of Mn_3O_4 and Mn_2O_3 nanocrystals on SBA-15: Novel combustion catalysts at low reaction temperatures », *Catal. Commun.*, vol. 7, n° 10, p. 739-744, oct. 2006, doi: 10.1016/j.catcom.2006.08.006.
- [54] H. M. Baïoumy, M. Z. Khedr, et A. H. Ahmed, « Mineralogy, geochemistry and origin of Mn in the high-Mn iron ores, Bahariya Oasis, Egypt », *Ore Geol. Rev.*, vol. 53, p. 63-76, sept. 2013, doi: 10.1016/j.oregeorev.2012.12.009.
- [55] J. Zuo, C. Xu, Y. Liu, et Y. Qian, « Crystallite size effects on the Raman spectra of Mn_3O_4 », *Nanostructured Mater.*, vol. 10, n° 8, p. 1331-1335, déc. 1998, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00002-1.

- [56] M.-C. Bernard, A. H.-L. Goff, B. V. Thi, et S. C. de Torresi, « Electrochromic Reactions in Manganese Oxides: I. Raman Analysis », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n° 11, p. 3065, nov. 1993, doi: 10.1149/1.2220986.
- [57] J. Yang, K. Cao, M. Gong, B. Shan, et R. Chen, « Atomically decorating of MnOx on palladium nanoparticles towards selective oxidation of benzyl alcohol with high yield », *J. Catal.*, vol. 386, p. 60-69, juin 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.03.029.
- [58] J. Lin *et al.*, « Key factors for methane combustion over palladium-based catalysts revealed by enhanced and depressed catalytic performance », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 340, p. 123283, janv. 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123283.
- [59] S. Kansara, D. Singh, S. K. Gupta, et Y. Sonvane, « Density functional Studies of structural, electronic and vibrational properties of palladium oxide », *Solid State Commun.*, vol. 245, p. 36-41, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ssc.2016.07.009.
- [60] C. Feng *et al.*, « Fabrication of highly dispersed Pd-Mn₃O₄ catalyst for efficient catalytic propane total oxidation », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 650, p. 1415-1423, nov. 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2023.07.076.
- [61] C. Singer *et al.*, « Oxidation of soot in gasoline exhaust on Mn₂O₃ catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 663, p. 119316, août 2023, doi: 10.1016/j.apcata.2023.119316.
- [62] Y. Li *et al.*, « Fe-doped porous Co₃O₄ nanosheets with highly efficient catalytic performance for soot oxidation », *Chem. Eng. J.*, vol. 431, p. 133248, mars 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133248.
- [63] Y. Jian *et al.*, « Efficient propane low-temperature destruction by Co₃O₄ crystal facets engineering: Unveiling the decisive role of lattice and oxygen defects and surface acid-base pairs », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 283, p. 119657, avr. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119657.
- [64] J. Xu *et al.*, « Preparation, Characterization, and Kinetic Study of a Core-Shell Mn₃O₄@SiO₂ Nanostructure Catalyst for CO Oxidation », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 11, p. 4106-4115, nov. 2014, doi: 10.1021/cs5011376.
- [65] M. Moroseac, T. Skála, K. Veltruská, V. Matolín, et I. Matolínová, « XPS and SSIMS studies of Pd/SnOx system: reduction and oxidation in hydrogen containing air », *Surf. Sci.*, vol. 566-568, p. 1118-1123, sept. 2004, doi: 10.1016/j.susc.2004.06.068.
- [66] K. Otto, L. P. Haack, et J. E. deVries, « Identification of two types of oxidized palladium on γ -alumina by X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 1, n° 1, p. 1-12, févr. 1992, doi: 10.1016/0926-3373(92)80003-I.
- [67] E. M. Slavinskaya *et al.*, « Structural and chemical states of palladium in Pd/Al₂O₃ catalysts under self-sustained oscillations in reaction of CO oxidation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 401, n° 1, p. 83-97, juill. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.05.001.

[68] R. L. Mortensen *et al.*, « Understanding the reversible and irreversible deactivation of methane oxidation catalysts », *Appl. Catal. B Environ. Energy*, vol. 344, p. 123646, mai 2024, doi: 10.1016/j.apcatb.2023.123646.

Partie C

Etude cinétique de la réaction d'oxydation du méthane par l'oxygène : impact de l'ajout de palladium

Chapitre 8 : Mécanisme de réaction et modèles de prédiction

1. Introduction

La volonté d'activer le méthane à basse température est toujours une problématique étudiée aujourd'hui dans le domaine de la catalyse hétérogène, à cause de la grande stabilité de la liaison C-H (435 kJ/mol) dans la molécule CH₄ [1], [2], [3]. Les axes de recherche concernant cette problématique se concentrent soit sur un examen complet des interfaces complexes formées par le support et la phase active soit sur l'activation de la molécule CH₄ par l'utilisation de métaux nobles [4].

Dans le cas particulier des métaux nobles, le palladium Pd est le métal de choix pour la réaction CH₄/O₂ par rapport aux autres métaux nobles, tels que Pt, Rh ou Ir développant une activité importante mais dépendant des conditions opératoires [5], [6], [7]. En effet, l'étude cinétique de la combustion catalytique du méthane sur palladium a été étudiée principalement en excès d'oxygène [8], [9], [10]. Rares sont les études réalisées dans des conditions stœchiométriques ou en milieu légèrement appauvri en oxygène plus typique du fonctionnement d'un catalyseur trois voies [11], [12], [13].

En régime pauvre, une phase PdO_x est plutôt stabilisée à l'origine de l'activité catalytique [14]. Dans les conditions de fonctionnement d'un catalyseur trois voies, la décomposition des espèces PdO_x en espèces Pd métallique en milieu appauvri en oxygène et à haute température peut prévaloir conduisant à une perte d'activité [15]. Par ailleurs, l'existence d'un site unique pour activer le méthane dans ces conditions particulières ne fait pas consensus. En effet, Miller et Malatpure [16] proposent un mécanisme faisant intervenir les espèces PdO et Pd⁰, où Pd⁰ permettrait l'adsorption de CH₄ et PdO l'activation de la liaison C-H. Par ailleurs, il est reconnu que la présence de Pd⁰ peut exalter les performances à basse température. Cette exaltation résulterait d'une synergie entre Pd⁰ et PdO [17], [18].

La compréhension du mécanisme de réaction d'oxydation du méthane sur des catalyseurs supportés au palladium revêt une importance particulière en particulier dans

l'optique de remplacer Pd ou *a minima* de réduire sa teneur dans la composition des catalyseurs. Ce sujet est récurrent dans l'industrie, en raison du fort coût des métaux nobles [7], [19], [20]. La communauté européenne s'est également emparée de cette problématique visant à réduire l'usage pour des applications industrielles de matériaux critiques d'intérêt stratégique, par exemple, les métaux nobles et les terres rares qui sont des constituants essentiels en catalyse de postcombustion automobile. Nous avons vu dans les deux parties précédentes que les spinelles à base de cobalt, de manganèse et de fer étaient intrinsèquement actifs avec un gain d'activité observé après ajout de palladium. Dans ce cas il est possible de discuter d'un autre type de synergie entre le métal et le support.

La connaissance des mécanismes d'activation et, par conséquent, des intermédiaires de réactions interagissant avec différentes phases spinelles a été appréhendé plutôt sous l'angle de l'étude théorique sur des catalyseurs modèles correspondant à une phase monocristalline. Les méthodes de calcul ont pu être mises à profit pour étudier les mécanismes de réaction sur une surface $\text{Co}_3\text{O}_4(101)$ considérée comme la plus active avec deux terminaisons présentant chacune des espèces différentes [21], [22], [23]. La terminaison B ne présentant qu'un seul type de cation Co^{3+} et deux espèces d'oxygènes de coordination différentes noté O_{2c} et O_{3c} possède l'énergie de Gibbs la plus basse en condition pauvre et sert ainsi de référence. Dans cette configuration, seul le cation Co^{3+} est considéré comme l'espèce active avec différentes coordinations pour l'oxygène. Le spinelle Mn_3O_4 présente un comportement semblable à Co_3O_4 . Ces deux phases ont une structure voisine, et les potentiels standards d'oxydoréduction associés au manganèse et au cobalt sont assez proches [24].

Deux questions se posent lorsqu'on associe le palladium et le spinelle : (i) Est ce que chacune de ces phases va conserver ses propriétés catalytiques propres ? ou (ii) doit-on considérer que le type d'interaction s'exerçant entre ses deux phases va modifier leurs propriétés d'adsorption respectives ? Dans ce dernier cas un effet de synergie peut entraîner un gain d'activité. Cela peut entraîner des conséquences sur la nature des espèces oxygène réactives et sur le type de mécanisme de réaction impliqué.

Ainsi, ce chapitre présente une étude cinétique de la réaction de combustion du méthane en conditions stœchiométriques ou en excès d'oxygène, en présence et en absence de vapeur d'eau. Cette étude cinétique a été réalisée sur les deux systèmes

spinelles présentant les meilleures performances catalytiques, c'est à dire Co_2FeO_4 et $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$. L'impact des conditions de prétraitement sera examiné. Enfin nous jugerons de l'effet de l'ajout du palladium et plus particulièrement de la méthode employée, « *Imprégnation* » ou « *One-pot* », pour son introduction. Nous avons pu constater que ces deux méthodes peuvent conduire à des densités de surface en palladium et des forces d'interaction avec le support différentes. La sensibilité de l'interface Pd-spinelle aux effets du vieillissement thermique sera finalement examinée. Les vitesses de réaction mesurées seront comparées à différents types de mécanismes prenant en compte l'intervention possible d'une espèce oxygène réactive provenant de l'adsorption d'oxygène sur le centre actif ou du support lui-même au regard de sa capacité à stocker l'oxygène.

2. Approche expérimentale

Pour l'ensemble des catalyseurs étudiés, les mesures de conversion en condition stationnaire ont été réalisées dans un réacteur à lit fixe. La vitesse spatiale volumique a été maintenue constante à $60 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$. Comme indiqué dans la partie expérimentale, la vitesse de réaction spécifique a été calculée en considérant le bilan de matière d'un réacteur tubulaire à écoulement piston (plug-flow reactor : PFR). Une cinétique d'ordre 1 est également supposée en accord avec la littérature [25]. En condition stationnaire, l'établissement du bilan de matière conduit aux équations (1) et (2) où l'équation (1) correspond au calcul de la constante de vitesse k et l'équation (2) au calcul de la vitesse de réaction spécifique observée r_{obs} . Avec F_0 la valeur du débit volumique en entrée, $F_{\text{CH}_4,0}$ la valeur du débit molaire de méthane en entrée, $[\text{CH}_4]_0$ la concentration molaire de méthane en entrée et W la masse de l'échantillon.

$$k = \frac{F_0}{W} \ln \left(\frac{1}{1 - X_{\text{CH}_4}} \right) \quad (1)$$

$$r_{\text{obs}} = k[\text{CH}_4]_0(1 - X_{\text{CH}_4}) = \frac{F_{\text{CH}_4,0}}{W} (1 - X_{\text{CH}_4}) \ln \left(\frac{1}{1 - X_{\text{CH}_4}} \right) \quad (2)$$

Afin de vérifier si les vitesses ont été effectivement mesurées en régime chimique, nous avons vérifié par le calcul l'absence de transferts de matière intra-granulaire dus à une diffusion lente des réactifs et des produits de réaction dans les pores. Le critère de

Weisz-Prater (équation (3)) peut être calculé. Il prend en compte, la vitesse de réaction mesurée (r_{obs} en $\text{mol.m}^3.\text{s}^{-1}$), la concentration de méthane résiduelle en phase gaz (C_{obs} en mol.m^{-3}), la diffusivité effective du méthane (D_{eff, CH_4} en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et rapport surface/volume (L) correspondant à $d/6$ pour un grain sphérique (d est le diamètre de grain). Dans le domaine de conversion et de température de l'étude nous avons pu vérifier que la valeur numérique est infiniment faible vérifiant les conditions limites définies dans l'équation (3).

$$\frac{r_{obs}L^2}{C_{obs}D_{eff,CH_4}} < 1 \quad (3)$$

Ce résultat était prévisible dans la mesure où les catalyseurs présentent une faible porosité. L'absence de diffusion extra-granulaire a été vérifiée dans une autre étude suivant une démarche expérimentale visant à vérifier pour des vitesses volumiques horaires variables des valeurs de vitesses spécifiques comparables. Le calcul de l'ordre de réaction apparent pour le méthane et pour l'oxygène est déduit de l'étude de l'effet des pressions partielles sur la vitesse de réaction à température constante. Dans ces conditions, la transformée linéaire de l'équation de vitesse permet le calcul de l'ordre apparent et la constante de vitesse k respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites obtenues. Les valeurs de l'énergie d'activation E_a et du facteur pré exponentiel A de la constante de vitesse k , ont été calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite d'Arrhenius $\ln k = f(1/T)$.

3. Mécanismes d'oxydation du méthane

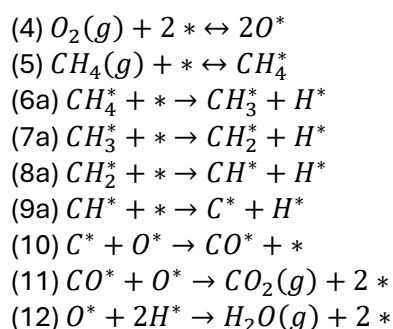
3.1. Propositions consistant à considérer l'intervention de deux espèces oxygène réactive provenant de la dissociation de l'oxygène gazeux ou du spinelle.

Le mécanisme d'oxydation du méthane sur Co_2FeO_4 peut correspondre à celui décrit sur le spinelle Co_3O_4 [4], [21], [22], [23]. De la même manière, nous avons considéré pour le support $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ un mécanisme identique à celui décrit sur Mn_3O_4 et Co_3O_4 . Ainsi, pour ces deux supports, l'hypothèse d'un site d'activation unique pour oxyder CH_4 peut être *a priori* supposé. Dans le cas d'oxydes métalliques de métaux de transition un

mécanisme dual, comme précédemment décrit sur PdO, peut également être envisagé. Pour des raisons de simplicité, la présence d'hétérogénéités de surface en supposant une face plus active que les autres présentes à la surface d'un catalyseur polycristallin n'a pas été considérée.

Nous avons examiné de 3 mécanismes. Ils se différencient par la nature de l'oxygène provenant, dans le cas des mécanismes I(a) et I(b), de l'adsorption de O₂ à la surface du catalyseur. Ces deux mécanismes de type Langmuir-Hinshelwood se différencient principalement par la nature des réactions de surface dépendant des états de la surface qui peuvent évoluer selon le traitement thermique préalable subit par le catalyseur, pré-réduit ou non et, également, selon les conditions opératoires si la réaction se déroule en milieu appauvri en oxygène ou au contraire en excès d'oxygène. On peut supposer un mécanisme monofonctionnel dans la mesure où la composition du site serait uniforme. Au sein de ces deux mécanismes, I(a) et I(b), les sites actifs peuvent être associés à Co³⁺ ou Mn³⁺. En effet, d'après la littérature, les espèces Co³⁺ et Mn³⁺ sont présentées comme les plus actives parmi les autres cations tels que Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ et Fe³⁺ et cela en raison du remplissage des orbitales d et de leur coordination dans les sites de symétrie tétraédrique ou octaédrique [26], [27].

Mécanisme I(a)



Mécanisme I(b)

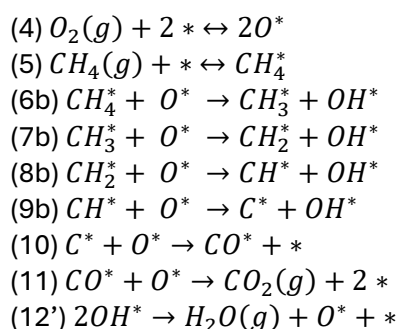


Figure 129 : Schéma représentant deux mécanismes hypothétiques pour décrire la réaction CH₄/O₂ sur des structures type spinelle la réaction CH₄/O₂.

D'après des mécanismes I(a) et I(b) (Figure 129), on suppose une compétition d'adsorption entre le méthane et l'oxygène gazeux sur Co³⁺ ou Mn³⁺ noté * (étape 4 et 5) où le mécanisme I(a) peut être assimilé à l'adsorption de la molécule de CH₄ sur un site pair *-* ou Co-Co (Mn-Mn). Cependant d'après la littérature [2], la molécule de CH₄ ne peut pas se chimisorber directement à la surface de Co ou Mn (mécanisme I(a)). En effet,

l'activation de CH₄ serait plutôt une conséquence de la polarisation de la liaison C-H induit par un site pair *-O* donnant la formation de CH₃* et OH* présenté dans le mécanisme I(b). Ainsi dans ce dernier mécanisme, l'adsorption et la dissociation de la molécule de CH₄ se déroule sur une paire partiellement occupé par l'oxygène *-O*, où l'abstraction de l'atome H serait favorisée par un atome O chimisorbé provenant de l'adsorption dissociative d'oxygène gazeux. A noter, que le mécanisme I(b) correspond à un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (LH) faisant intervenir des espèces oxygène adsorbées provenant de la phase gaz associées à O₂⁻, O₂²⁻ et O⁻ [23].

D'après la littérature, la première rupture de liaison C-H dans la molécule de CH₄ est supposée lente, ce qui conduit à considérer les autres étapes rapides. Les réactions d'adsorptions réversibles se retrouveront quasiment à l'équilibre [14]. Par conséquent, nous pouvons faire l'hypothèse que les intermédiaires CH₄ et O adsorbés seront les plus abondants en surface. Nous pouvons, à partir de ce jeu d'hypothèses, calculer les taux de recouvrement relatifs à ces deux espèces à partir des équations (13) et (14), *i.e.* $\theta_{CH_4}^*$ et θ_O^* , et d'en déduire la fraction de sites non recouverts par ces deux adsorbats θ_v^* .

$$\theta_O^* = \sqrt{K_O P_{O_2} \theta_v^*} \quad (13)$$

$$\theta_{CH_4}^* = K_{CH_4} P_{CH_4} \theta_v^* \quad (14)$$

$$\text{avec } \theta_v^* = \frac{1}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_O P_{O_2}}} \quad (15)$$

Nous pouvons ainsi établir les deux expressions des vitesses de réaction relatives aux mécanismes I(a) et I(b):

$$r_{6a} = k_{6a} \theta_{CH_4}^* \theta_v^* = \frac{k_{6a} K_{CH_4} P_{CH_4}}{[1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_O P_{O_2}}]^2} \quad (16)$$

$$r_{6b} = k_{6b} \theta_{CH_4}^* \theta_v^* = \frac{k_{6b} K_{CH_4} P_{CH_4} \sqrt{K_O P_{O_2}}}{[1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_O P_{O_2}}]^2} \quad (17)$$

Dans le cas de l'équation (16), l'ordre apparent pour le méthane peut varier entre -2 et 1. Pour l'oxygène l'ordre variera entre -1 et 0. Pour l'équation (17) le domaine de variation pour l'ordre associé à l'oxygène se situe entre -2 et 0,5. Ces deux équations peuvent être transformées de façon à appliquer une méthode graphique pour identifier plus aisément le mécanisme et, dans un second temps, calculer les valeurs des constantes cinétiques

et thermodynamiques. En effet, à partir des transformées linéaires des équations (16) et (17), conduisant aux équations (18)-(21), il est possible de tracer les courbes correspondantes et vérifier l'obtention d'une droite pour valider un mécanisme.

Pour mécanisme I(a), il suffit de tracer ces différentes courbes :

$$\text{I(a) en fonction } P_{O_2} : \sqrt{\frac{1}{r_{6a}}} = \frac{1+K_{CH_4}P_{CH_4}}{\sqrt{k_{6a}K_{CH_4}P_{CH_4}}} + \frac{\sqrt{K_O}}{\sqrt{k_{6a}K_{CH_4}P_{CH_4}}} \times \sqrt{P_{O_2}} \quad (18)$$

$$\text{I(a) en fonction } P_{CH_4} : \sqrt{\frac{P_{CH_4}}{r_{6a}}} = \frac{1+\sqrt{K_O P_{O_2}}}{\sqrt{k_{6a}K_{CH_4}}} + \frac{K_{CH_4}}{\sqrt{k_{6a}K_{CH_4}}} \times P_{CH_4} \quad (19)$$

Tandis que pour le mécanisme I(b) les représentations graphiques à considérer sont les suivantes :

$$\text{I(b) en fonction } P_{O_2} : \sqrt{\frac{P_{CH_4}\sqrt{P_{O_2}}}{r_{6b}}} = \frac{1+K_{CH_4}P_{CH_4}}{\sqrt{k_{6b}K_{CH_4}\sqrt{K_O}}} + \frac{\sqrt{K_O}}{\sqrt{k_{6b}K_{CH_4}\sqrt{K_O}}} \times \sqrt{P_{O_2}} \quad (20)$$

$$\text{I(b) en fonction } P_{CH_4} : \sqrt{\frac{P_{CH_4}\sqrt{P_{O_2}}}{r_{6b}}} = \frac{1+\sqrt{K_O P_{O_2}}}{\sqrt{k_{6b}K_{CH_4}\sqrt{K_O}}} + \frac{K_{CH_4}}{\sqrt{k_{6b}K_{CH_4}\sqrt{K_O}}} \times P_{CH_4} \quad (21)$$

Nous avons proposé un troisième mécanisme pour la réaction CH_4/O_2 noté « *mécanisme II* » (Figure 130). Celui-ci diffère des mécanismes I(a) et I(b) par la nature différente des espèces oxygène réactives notamment celles impliquées dans la rupture de la liaison C-H. Ainsi, elles ne vont plus provenir de l'adsorption dissociative l'oxygène gazeux sur les sites Co^{3+} ou Mn^{3+} mais plutôt de la structure spinelle. Ce nouveau mécanisme peut être décrit comme un mécanisme de type Mars-van Krevelen (MvK) faisant intervenir les oxygènes O^{2-} qui seront notées 'O' à distinguer des adsorbats O^* résultant de l'adsorption dissociative de O_2 .

Mécanisme II

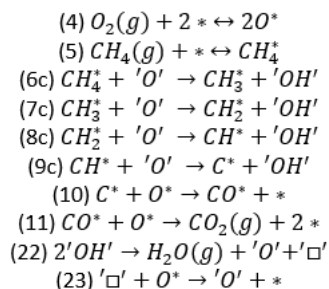


Figure 130 : Schéma représentant un mécanisme hypothétique pour décrire la réaction CH_4/O_2 sur des structures type spinelle la réaction CH_4/O_2 où l'espèce oxygène active pour rompre la liaison C-H provient du spinelle.

La vitesse de réaction du mécanisme II peut s'écrire selon l'équation (24) :

$$r_{6c} = k_{6c} \theta_{CH_4}^* \theta_o \quad (24)$$

où k_{6c} correspond à la constante de vitesse de l'étape supposée lente du mécanisme II, $\theta_{CH_4}^*$ le taux de recouvrement en CH_4 sur les sites de Co^{3+} et θ_o la fraction de ' O ' en surface. On peut considérer le même jeu d'hypothèses pour calculer $\theta_{CH_4}^*$ et θ_o^* selon les équations (13)-(15). On constate que ' OH ' se transforme ultérieurement pour libérer une molécule d'eau, régénérer ' O ' et former une lacune anionique ' $\square$ '. Si on suppose l'étape (23) rapide, alors on peut en première approximation négliger la fraction de lacunes anioniques en surface conduisant à l'équation (25)

$$\theta_o + \theta_{OH} = 1 \quad (25)$$

θ_o et θ_{OH} représentent respectivement la fraction des espèces ' O ' et ' OH ' en surface. Si on applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire sur les espèces ' O ' on obtient une équation du second degré à résoudre :

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = 4r_{6c} - 2r_{22} = 4k_{6c} \theta_{CH_4}^* \theta_o - 2k_{22} \theta_{OH}^2 = 2k_{6c} \theta_{CH_4}^* \theta_o - k_{22} (1 - \theta_o)^2 = 0 \quad (26)$$

En substituant θ_{OH} par $1 - \theta_o$ d'après l'équation (25) on obtient :

$$\theta_o = \frac{(k_{22} + k_{6c} \theta_{CH_4}^*)}{k_{22}} \left[1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{k_{22}}{k_{22} + k_{6c} \theta_{CH_4}^*} \right)^2} \right] \quad (23)$$

Finalement, en remplaçant θ_o dans l'équation (20), on obtient :

$$r_{6c} = k_{6c} \theta_{CH_4}^* \theta_o = \frac{k_{6c} \theta_{CH_4}^* k_{22} + (k_{6c} \theta_{CH_4}^*)^2}{k_{22}} \left[1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{k_{22}}{k_{22} + k_{6c} \theta_{CH_4}^*} \right)^2} \right] \quad (24)$$

En considérant l'étape 6c lente nous pouvons supposer que $k_{22} \gg k_{6c}$ et donc que

$\frac{2k_{22}}{2k_{22} + 4k_{6c} \theta_{CH_4}^*} \approx 1$. Par conséquent, l'expression de la vitesse définie par l'équation (24)

peut se simplifier conduisant à l'équation (25) :

$$r_{6c} = \frac{k_{6c} \theta_{CH_4}^* k_{22} + (k_{6c} \theta_{CH_4}^*)^2}{k_{22}} = k_{6c} \theta_{CH_4}^* \left(1 + \frac{k_{6c} \theta_{CH_4}^*}{k_{18}} \right) \quad (25)$$

En remplaçant $\theta_{CH_4}^*$ dans l'équation précédente à l'aide des équations (14) et (15), on obtient finalement l'équation suivante :

$$r_{6c} = \frac{k_{6c}K_{CH_4}P_{CH_4}}{[1+K_{CH_4}P_{CH_4}+\sqrt{K_O P_{O_2}}]} \left[1 + \frac{k_{6c}K_{CH_4}P_{CH_4}}{k_{22}[1+K_{CH_4}P_{CH_4}+\sqrt{K_O P_{O_2}}]} \right] \quad (26)$$

Les valeurs des constantes cinétique et thermodynamique ont été ajustées par la méthode des moindres carrés consistant à minimiser la somme du carré des écarts entre les valeurs des vitesses de réaction expérimentales et théoriques $\sum(r_{exp} - r_{theo})^2 \rightarrow \min$. Cette démarche peut être appliquée à chaque mécanisme considéré. Une autre approche a été privilégiée consistant à considérer sans *a priori* une combinaison des mécanismes I(b) et II. Dans ce cas, la vitesse prédite contient deux termes associés à chaque mécanisme. L'exemple donnée dans l'expression suivante prend en compte le mécanisme I(b) et II :

$$r = \frac{k_{6c}K_{CH_4}P_{CH_4}}{[1+K_{CH_4}P_{CH_4}+\sqrt{K_O P_{O_2}}]} * \left[1 + \frac{k_{6c}K_{CH_4}P_{CH_4}}{k_{18}[1+K_{CH_4}P_{CH_4}+\sqrt{K_O P_{O_2}}]} \right] + \frac{k_{6b}K_{CH_4}P_{CH_4}\sqrt{K_O P_{O_2}}}{[1+K_{CH_4}P_{CH_4}+\sqrt{K_O P_{O_2}}]^2} \quad (27)$$

3.2. Impact de l'ajout de palladium sur le mécanisme de réaction.

La cinétique de la réaction de CH_4/O_2 et les mécanismes associés ont été pour la plupart développés sur l'espèce PdO [28], [29]. PdO peut être considéré comme une référence exhibant en général une activité catalytique supérieure à celle mesurée sur des oxydes de métaux de transition. Dans le cadre de cette étude, les catalyseurs à base de palladium ont subi une étape de pré-réduction qui conduit à stabiliser le métal Pd^0 . Dans les conditions de température à 250°C, nous pouvons supposer une réduction quasi-complète du palladium indépendamment de la méthode d'introduction sélectionnée.

D'après la littérature, l'oxydation du méthane sur des catalyseurs à base de palladium est décrite selon mécanisme de type Mars-van Krevelen, au sein duquel une paire de site PdO et Pd^* (où * correspond un oxygène vacant) agit simultanément pour activer la liaison C-H. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'activité globale tels que la densité des sites paires en surface, la taille et la morphologie des cristallites PdO. Ces paramètres structuraux vont dépendre de la méthode de préparation du catalyseur qui agit directement sur la nature et la force d'interaction entre Pd et le support. La stabilité des cristallites PdO et de l'interface métal-support peut avoir dans certains cas un impact direct sur la réaction catalytique via un échange d'oxygène avec le palladium [16].

Dans une première approche et de manière similaire à ce qui a été discuté pour le support, nous pouvons faire intervenir un mécanisme avec un site actif unique impliquant l'espèce Pd. Cette approche est en accord avec les précédentes études expérimentales, par exemple, à partir de la mesure d'échange isotopique ou théorique grâce à l'introduction de calculs DFT examinant les différents chemins réactionnels pour rompre la liaison C-H du méthane [3]. Deux mécanismes à site actif unique peuvent être proposés pour la réaction d'oxydation du méthane sur les métaux nobles. Ces deux mécanismes peuvent être comme précédemment associés aux mécanismes I(a) et I(b). Dans la description des mécanismes le symbole * indique une adsorption sur un site vacant correspondant à un atome de palladium. La différence entre ces deux mécanismes provient de l'étape de rupture de la première liaison C-H dans la molécule CH₄, où dans le cas du mécanisme I(a) (conditions stœchiométriques) la rupture se fait grâce à l'intervention d'un site vacant * ou d'un atome O chimisorbé voisin dans le cas du mécanisme I(b) (excès d'oxygène). Le mécanisme I(a) peut être assimilé comme le démontre les calculs DFT à l'adsorption de la molécule de CH₄ sur un site pair *-* correspondant à une surface propre constituée d'atomes de palladium métallique Pd⁰. En effet, Chin et al. ont démontré que la rupture de la liaison C-H s'effectue par une oxydation additive d'un atome Pd dans la liaison C-H formant un état transitoire : (H₃C ... Pd ... H) suivi d'un transfert de l'atome H sur un atome Pd voisin [3]. Pour le mécanisme I(b) l'adsorption de la molécule de CH₄ se déroule sur un site pair *-O*, où l'abstraction de l'atome H est assistée par l'atome O chimisorbé sur un atome de palladium métallique. L'apparition du mécanisme I(b) est une conséquence d'un taux de recouvrement d'oxygène important θ_O^* à la surface des atomes de palladium métallique sans atteindre la saturation. Dans ce cas, le processus de rupture de la liaison C-H est assez similaire au mécanisme précédent où l'abstraction de l'atome H met en jeu un atome O voisin adsorbé sur Pd⁰.

Le mécanisme II sur les catalyseurs dopés au palladium peut être considéré. Dans ce cas la bi-fonctionnalité est associée au palladium où le méthane s'adsorberait au voisinage d'un oxygène provenant cette fois du spinelle. Au regard de ces différents éléments de discussion, les mécanismes I(a), I(b) et II ont été considérés indifféremment pour l'exploitation des vitesses de réaction sur le spinelle et après ajout de palladium.

Nous pouvons donc considérer les mêmes équations de vitesse démontrées précédemment :

$$\text{Mécanisme I(a)} \quad r_{6a} = k_{6a} \theta_{CH_4}^* \theta_v^* = \frac{k_{6a} K_{CH_4} P_{CH_4}}{[1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_O P_{O_2}}]^2} \quad (16)$$

$$\text{Mécanisme I(b)} \quad r_{6b} = k_{6b} \theta_{CH_4}^* \theta_v^* = \frac{k_{6b} K_{CH_4} P_{CH_4} \sqrt{K_O P_{O_2}}}{[1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_O P_{O_2}}]^2} \quad (17)$$

$$\text{Mécanisme II} \quad r_{6c} = \frac{k_{6c} K_{CH_4} P_{CH_4}}{[1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_O P_{O_2}}]} * \left[1 + \frac{k_{6c} K_{CH_4} P_{CH_4}}{k_{22} [1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_O P_{O_2}}]} \right] \quad (18)$$

4. Etude cinétique et mécanisme de la réaction d'oxydation du méthane

4.1. Système $Co_xFe_{3-x}O_4$ en présence et en absence de Pd

4.1.1. Effet du prétraitement du spinelle sur la cinétique

Dans un premier temps le spinelle sans palladium a été étudié. Nous avons considéré la composition la plus active Co_2FeO_4 et pu observer des évolutions du comportement catalytique selon le pré-traitement du catalyseur, c'est-à-dire : (i) sans prétraitement (SP), (ii) pré-réduit sous hydrogène à 250°C (RED 250) ou (iii) à 500°C (RED 500) (Cf. chapitre 4). L'effet des concentrations en méthane et d'oxygène a été étudié à température constante variant respectivement entre 500 et 2000 ppm et entre 1250 et 3000 ppm. L'effet de la température sur la vitesse de réaction a été étudié entre 320°C et 370°C en conditions stœchiométriques (1000 ppm CH_4 et 2000 ppm O_2). Les valeurs du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation de la constante de vitesse ont été calculées respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites d'Arrhenius reportées dans la Figure 131. Les valeurs des ordres apparents extraites de l'exploitation graphique (Cf. Figures 132 et 133) sont reportées dans le Tableau 49. Les taux de conversion en méthane sont inférieurs à 20%. Dans ces conditions, la comparaison des vitesse calculées à partir du bilan de matière d'un réacteur à écoulement piston ou d'un réacteur parfaitement agité ne montre pas d'écarts significatifs susceptibles de modifier les valeurs de A et E_a . Les variations observées sont dans l'intervalle d'erreur.

Tableau 49 : Présentation des paramètres cinétique pour le support Co_2FeO_4 suivant différent type de prétraitement en condition stœchiométrique.

Prétraitement	$P(\text{CH}_4)/10^{-3}$ (atm)	$P(\text{O}_2)/10^{-3}$ (atm)	Tréaction (°C)	Vitesse de réaction Spécifique à Tréaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$)	$E_{a,app}$ (kJ.mol^{-1})	Facteur pré-exponentielle A (s^{-1})	Ordre de réaction apparent	
							CH_4	O_2
SP			370	$8,1 \times 10^{-8}$	72.7	1.87×10^3	0.60	0.13
H_2 250°C	1	2	355	$8,9 \times 10^{-8}$	55.5	1.08×10^2	0.70	0.11
H_2 500°C			365	$5,4 \times 10^{-8}$	70.6	8.94×10^2	0.79	0.04

Les résultats présentés dans le Tableau 49 montrent conformément aux résultats précédents un impact du prétraitement réducteur appliqué au spinelle Co_2FeO_4 avec des vitesses spécifiques de réaction supérieures lorsque le catalyseur est pré-réduit à 250°C (RED 250). Ceci s'explique principalement par un abaissement de l'énergie d'activation passant de $72,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le support non prétraité SP à $55,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lorsque le catalyseur est pré-réduit sous H_2 à 250°C. Notons que pour ces deux catalyseurs la valeur de A est comparable est donc n'influe pas. Cependant, une pré-réduction à 500°C altère l'activité du catalyseur. En effet, une vitesse de réaction comparable requiert de travailler à plus haute température. Là encore, la valeur de A ne varie pas de façon significative. En revanche, l'augmentation de $E_{a,app}$ semble être le paramètre déterminant responsable de la diminution observée sur la vitesse de réaction.

L'exploitation graphique des vitesses en fonction des pressions partielles de méthane (Figure 132) montre un ordre positif pour le méthane. En revanche, l'exploitation est plus complexe pour l'oxygène dans la mesure où les variations de pression d'oxygène ont peu d'incidence sur les valeurs des vitesses de réaction (Figure 133). Ce point particulier est remarquable sur $\text{Co}_2\text{FeO}_4(\text{RED } 500)$ où les vitesses mesurées dans le domaine de pressions partielles de l'étude varient dans l'intervalle d'erreur traduisant un ordre proche de zéro. Cette tendance semble se reproduire sur les catalyseurs $\text{Co}_2\text{FeO}_4(\text{RED } 250)$ et $\text{Co}_2\text{FeO}_4(\text{RED } 250)$.

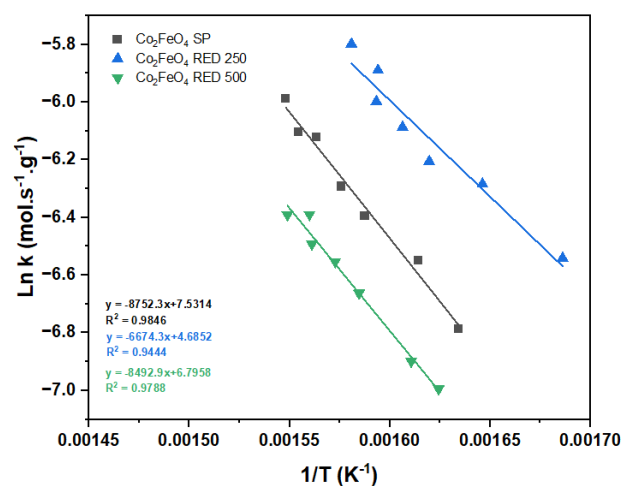


Figure 131 : Droites d'Arrhenius pour le support Co_2FeO_4 suivant le type de prétraitement.

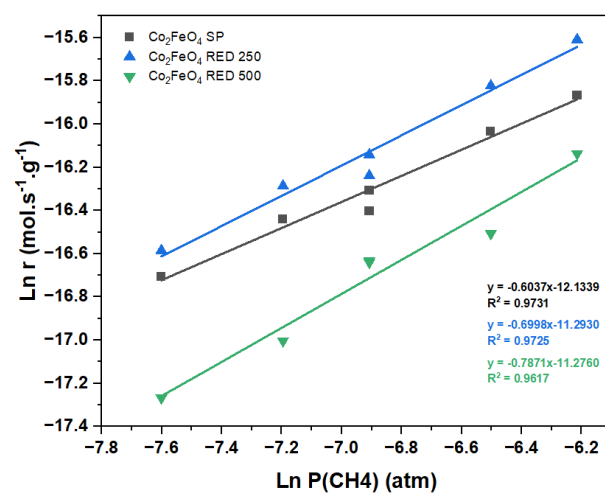


Figure 132 : Ordre de réaction par rapport au méthane pour le support Co_2FeO_4 suivant le type de prétraitement.

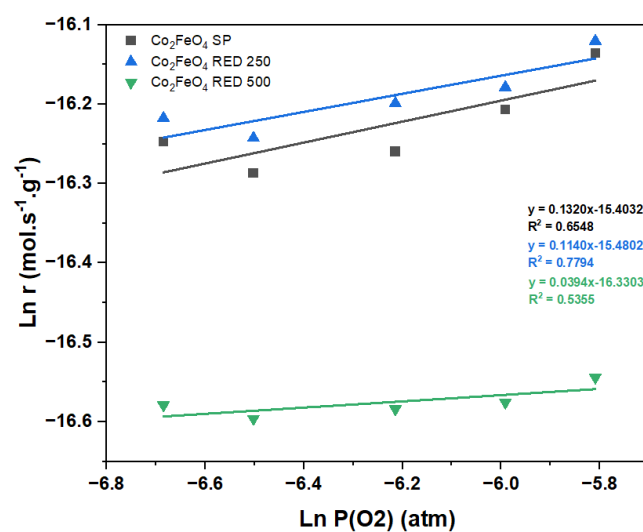


Figure 133 : Ordre de réaction par rapport à l'oxygène pour le support Co_2FeO_4 suivant le type de prétraitement.

Les tendances observées sur les ordres ne permettent pas de discriminer un mécanisme. En revanche, comme précédemment décrit, les expressions pseudo-linéaires des expressions de vitesse établies pour les mécanismes I(a) et I(b) permettent une résolution graphique en traçant les graphes $\sqrt{1/r_{6a}} = f \sqrt{P_{O_2}}$ et $\sqrt{P_{CH_4}/r_{6a}} = f P_{CH_4}$ pour le mécanisme I(a) et $\sqrt{P_{CH_4} \sqrt{P_{O_2}}/r_{6b}}$ en fonction de $\sqrt{P_{O_2}}$ et P_{CH_4} pour le mécanisme I(b). La validation nécessite de vérifier une droite présentant une valeur positive pour sa pente et son ordonnée à l'origine. Ces conditions sont uniquement vérifiées dans les cas du mécanisme I(b) (Figures 135 à 137). En effet, les pentes négatives observées dans le cas du mécanisme I(a) exclues cette proposition pour le catalyseur $Co_2FeO_4(SP)$ (Cf. Figure 134). Le mécanisme I(b) apparait donc plus plausible pour décrire l'effet des pressions partielles sur la vitesse de réaction et cette tendance est également vérifiée pour les catalyseurs $Co_2FeO_4(RE\ 250)$ et $Co_2FeO_4(RE\ 500)$. Les 4 équations associées aux expressions de pentes et des ordonnées à l'origine suffisent aux calculs des valeurs de la constante de vitesse k_{6b} et des constantes d'équilibre d'adsorption du méthane et de l'oxygène, respectivement K_{CH_4} et K_O . Leurs valeurs numériques sont reportées dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Calcul des constantes de vitesse et d'adsorption à partir de la méthode graphique.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	k _{6b} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH₄} (atm ⁻¹)	K _{O₂} (atm ⁻¹)
Co ₂ FeO ₄ (SP) ^(a)	370	(1,5±0,2)×10 ⁻⁶	529,6±53,0	653,8±65,4
Co ₂ FeO ₄ (RED 250) ^(a)	355	(2,0±0,2)×10 ⁻⁶	330,4±33,0	537,0±53,7
Co ₂ FeO ₄ (RED 500) ^(a)	365	(1,3±0,1)×10 ⁻⁶	210,3±21,0	433,1±43,3

^(a) condition opératoire : 1000 ppm (CH₄) ; 2000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

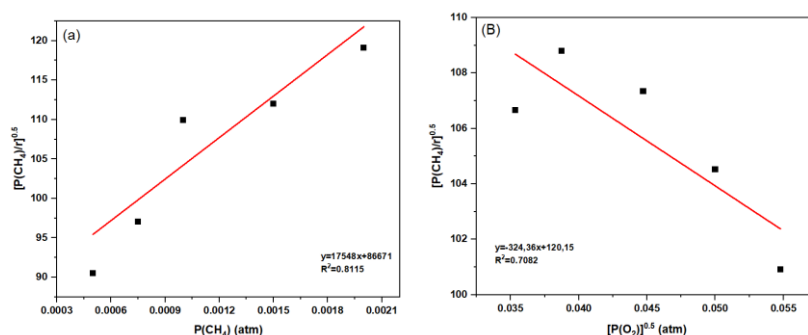


Figure 134 : Exploitation graphique des vitesses de réaction mesurées à 370°C à différentes pressions partielles d'oxygène et de méthane pour le catalyseur $Co_2FeO_4 SP$ pour le mécanisme I(a).

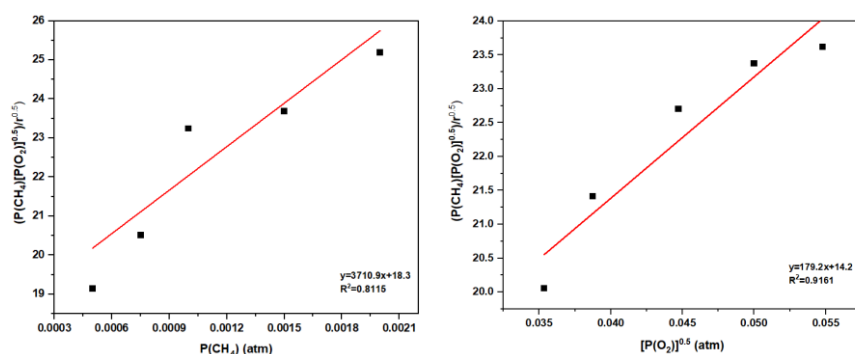


Figure 135 : Exploitation graphique des vitesses de réaction mesurées à 370°C à différentes pressions partielles d'oxygène et de méthane pour le catalyseur Co_2FeO_4 SP pour le mécanisme I(b).

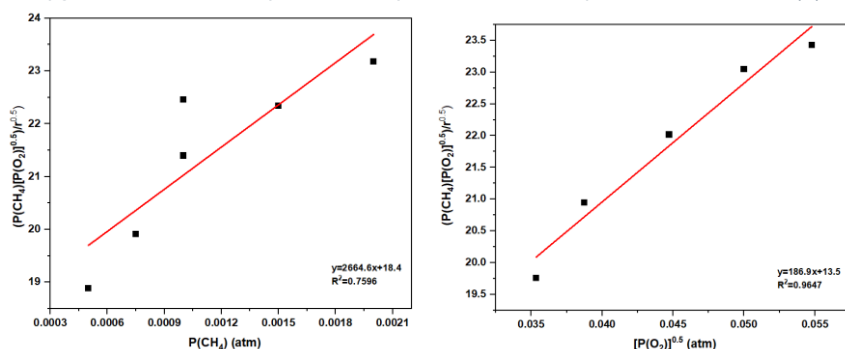


Figure 136 : Exploitation graphiques de vitesses de réaction mesurées à 370°C à différentes pressions partielles d'oxygène et de méthane pour le catalyseur Co_2FeO_4 RED 250 pour le mécanisme I(b).

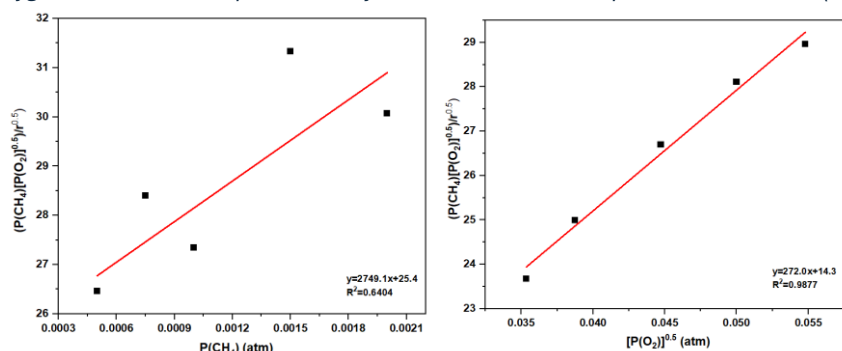


Figure 137 : Exploitation graphique des vitesses de réaction mesurées à 370°C à différentes pressions partielles d'oxygène et de méthane pour le catalyseur Co_2FeO_4 RED 500 pour le mécanisme I(b).

La confrontation des vitesses de réaction avec celles prédites à partir de l'équation de vitesse déduite du mécanisme II ne permet pas une exploitation graphique. Dans ce cas nous avons eu recours au solveur sur Excel. La procédure d'ajustement comme précédemment décrite adopte une méthode classique des moindres carrés s'agissant de minimiser la somme du carré des écarts entre les valeurs des vitesses de réaction expérimentales et théoriques $\sum (r_{exp} - r_{theo})^2 \rightarrow \min$. Aux minima obtenus on obtient les valeurs optimisées des constantes de vitesse et d'équilibre d'adsorption de CH_4 et O_2 . Dans un premier temps cette approche statistique a été appliquée à l'exploration du

mécanisme I(b) en vérifiant à partir de différentes valeurs d'entrée une bonne convergence entre vitesses expérimentales et prédites à partir de l'équation (17) (Cf Figure 138). Les valeurs des constantes optimisées sont reportées dans le Tableau 51 et sont comparables aux valeurs issues de la méthode graphique.

Tableau 51 : Ajustement des valeurs des constantes de vitesse et d'adsorption à partir du solveur sur Excel.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	k _{6b} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH4} (atm ⁻¹)	K _{O2} (atm ⁻¹)	Σ(r _{exp} -r _{theo}) ²
Co ₂ FeO ₄ (SP) ^(a)	370	(1,3±0,13)×10 ⁻⁶	408,8±40,9	317,3±31,7	1,1×10 ⁻¹⁶
Co ₂ FeO ₄ (RED 250) ^(a)	355	(2,9±0,29)×10 ⁻⁶	164,6±16,5	264,4±26,4	3,1×10 ⁻¹⁶
Co ₂ FeO ₄ (RED 500) ^(a)	365	(9,9±0,99)×10 ⁻⁷	324,4±32,4	711,3±71,1	2,8×10 ⁻¹⁶

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 2000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

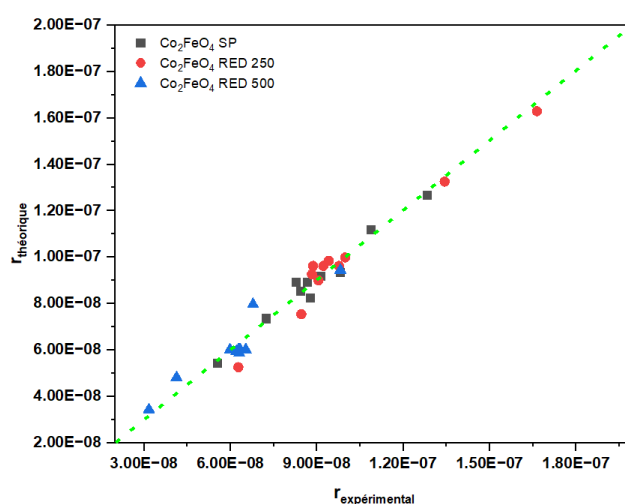


Figure 138 : Comparaison entre vitesses expérimentales et prédites (mécanisme I(b)) à partir de l'équation (17) sur Co₂FeO₄ soumis à différents prétraitements d'activation.

Nous pouvons remarquer que la valeur de la constante de vitesse k_{6b} associée à la réaction de dissociation du méthane augmente logiquement quand la valeur de l'énergie d'activation apparente diminue. Les valeurs K_{CH4} et K_O représentent la force d'adsorption de CH₄ et de l'oxygène sous forme dissocié. Elles dépendent des propriétés structurales et électroniques du site actif. Un pré-traitement réducteur modifie la compétition d'adsorption qui devient plus favorable à l'adsorption d'oxygène et cette tendance s'accroît sur Co₂FeO₄ (RED 500). On constate également que pour ce catalyseur la valeur de k_{6b} est la plus faible. Ces évolutions peuvent être discutées au regard des évolutions observées sur le degré d'oxydation du cobalt (Cf. chapitre 4 Tableau 21) dont une partie se réduit à l'état métallique sur Co₂FeO₄ (RED 500). L'augmentation du rapport

$O_{\text{surface}}/O_{\text{réseau}}$ en surface peut témoigner de la formation d'une nouvelle phase maghémite. L'ensemble de ces observations sont en mesure d'expliquer la perte d'activité catalytique enregistrée sur Co_2FeO_4 (RED 500).

Dans un second temps, nos mesures de vitesse ont été confrontées aux valeurs prédites par le mécanisme II. La structure de l'équation de vitesse ne permet plus une exploitation graphique mais uniquement statistique à l'aide du solveur sur Excel. Plutôt que d'analyser séparément le mécanisme II, l'expression de la vitesse prédite prend en compte les deux mécanismes I(b) et II (Figure 139). Dans ce cas l'expression de la valeur de vitesse prédite comprend deux termes associés aux équations de vitesse établies pour les deux mécanismes :

$$r_{\text{prédite}} = k_{6b}\theta_{\text{CH}_4}^*\theta_v^* + k_{6c}\theta_{\text{CH}_4}^*\theta_o^* = \frac{k_{6b}K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4}\sqrt{K_O P_{\text{O}_2}}}{[1+K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4}+\sqrt{K_O P_{\text{O}_2}}]^2}$$

$$= \frac{k_{6b}K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4}\sqrt{K_O P_{\text{O}_2}}}{[1+K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4}+\sqrt{K_O P_{\text{O}_2}}]^2} + \frac{k_{6c}K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4}}{[1+K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4}+\sqrt{K_O P_{\text{O}_2}}]} \left[1 + \frac{k_{6c}K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4}}{k_{22}[1+K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4}+\sqrt{K_O P_{\text{O}_2}}]} \right] \quad (19)$$

Les valeurs issues de la méthode graphique ont été de nouveau introduites comme valeurs d'entrée puis ensuite ajustées. La comparaison des valeurs vitesses expérimentales et prédites après ajustement montre également un bon accord.

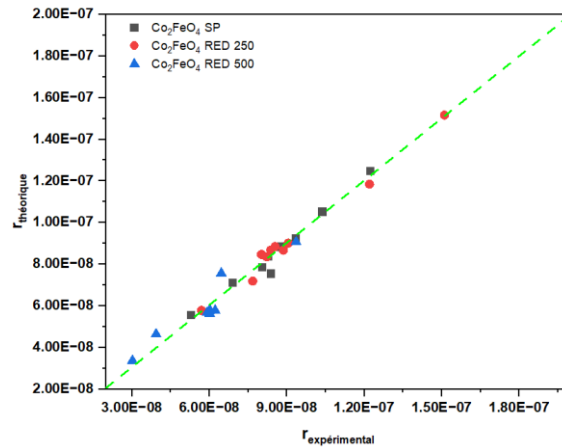


Figure 139 : Comparaison entre vitesses expérimentales et prédites à partir de l'équation (19) prenant en compte la contribution des mécanismes I(b) et II) sur Co_2FeO_4 soumis à différents prétraitements d'activation

Les valeurs optimisées des constantes sont collectées dans le Tableau 52. On constate des évolutions notables sur les ordres de grandeur. Cela concerne principalement les valeurs pour k_{6b} et la constante d'équilibre d'adsorption de O_2 qui tend vers des valeurs très faibles comparées à celles optimisées précédemment à partir du

mécanisme I(b) seul. Les valeurs des taux de recouvrement θ_O est θ_{CH_4} vont dépendre du rapport des constantes d'équilibre d'adsorption K_O/K_{CH_4} . Par conséquent, leur calcul avec les constantes optimisées dans le Tableau 52 vont donc correspondre à des taux de recouvrement en oxygène adsorbé beaucoup plus faibles. Il est possible d'estimer la contribution de chaque mécanisme sur la valeur prédite des vitesses de réaction et nous pouvons constater qu'après réduction du catalyseur le mécanisme II devient prépondérant. Ce résultat semble cohérent lorsque le catalyseur est pré-réduit avec une compétition d'adsorption largement en faveur du méthane et peu d'oxygène adsorbé disponible. Ceci semble coïncider avec la participation préférentielle des espèces oxygène appartenant au réseau spinelle. Les valeurs de la constante de dissociation du méthane k_{6b} sont également supérieures à celles précédemment optimisées excepté pour $Co_2FeO_4(SP)$. La constante de vitesse k_{18} très supérieures à k_{6b} valide a posteriori l'hypothèse pour aboutir à l'expression de vitesse pour le mécanisme II. Nous pouvons constater que le mécanisme I(b) prédomine sur le support n'ayant pas subi de prétraitement $Co_2FeO_4(SP)$. En revanche, un prétraitement sous hydrogène à 250°C serait plutôt favorable au mécanisme II. Cela peut être justifié par le fait que le prétraitement sous hydrogène modifie la structure surfacique en créant des lacunes anioniques. Ceci pourrait accélérer la diffusion des espèces oxygène de réseau du spinelle du cœur vers la surface.

Tableau 52 : Détermination des constantes de cinétique et thermodynamique pour Co_2FeO_4 suivant le type de prétraitement pour la combinaison des mécanismes I(b) et II.

Catalyseur	$T_{réaction} (°C)$	$r_{exp} (mol.g^{-1}.s^{-1})$	$k_{6b} (mol.g^{-1}.s^{-1})$	$k_{6c} (mol.g^{-1}.s^{-1})$	$k_{18} (mol.g^{-1}.s^{-1})$	$K_{CH_4} (atm^{-1})$	$K_{O_2} (atm^{-1})$	$\Sigma(r_{exp}-r_{theo})^2$	Contribution mécanisme I(b) (%)
$Co_2FeO_4(SP)^{(a)}$	370	$8,1 \times 10^{-8}$	$(4,0 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(7,3 \pm 0,7) \times 10^{-7}$	$1,0 \pm 0,1$	$217,9 \pm 21,8$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$5,5 \times 10^{-16}$	99,2
$Co_2FeO_4 (RED 250)^{(a)}$	355	$8,9 \times 10^{-8}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(7,9 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$4,8 \pm 0,5$	$8805,2 \pm 880,5$	$(8,1 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-16}$	15,6
$Co_2FeO_4 (RED 500)^{(a)}$	365	$5,4 \times 10^{-8}$	$(3,6 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$(6,4 \pm 0,6) \times 10^{-5}$	$10,1 \pm 1,0$	$6,1 \pm 0,6$	$(5,8 \pm 0,6) \times 10^{-1}$	$7,4 \times 10^{-16}$	1,2

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH_4) ; 2000 ppm (O_2) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

4.1.2. Influence de l'ajout de palladium

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 5, l'introduction de Pd par la méthode d'imprégnation sur le support Co_2FeO_4 modifie les valeurs de conversion de CH_4 . Deux méthodes pour introduire Pd ont été comparées, l'une par imprégnation et l'autre par co-précipitation. Rappelons que les catalyseurs préparés selon ces deux méthodes se distinguent par la distribution du métal essentiellement en surface par imprégnation et plutôt mieux réparti dans le volume par la méthode « One-pot ». Le même protocole a été

mis en œuvre pour l'étude de la réaction CH_4/O_2 . Nous avons choisi de pré-réduire les catalyseurs à 250°C afin de préserver la structure spinelle et d'éviter les processus de frittage. Les résultats seront discutés dans deux sous-chapitres. Une étape de vieillissement a été introduite et l'étude cinétique a été répétée selon le même protocole sur les catalyseurs vieillis après exposition au mélange réactionnel à 750°C. Dans le but d'apprécier l'impact du processus de réduction du catalyseur après vieillissement du catalyseur, un pré-traitement sous hydrogène à 250°C a été introduit dans le protocole.

4.1.2.1. Catalyseurs « Imprégnation »

Le Tableau 53 collecte les paramètres cinétiques (ordre, énergie d'activation et facteur pré-exponentiel). Les tendances dégagées sont contrastées. En effet, l'ajout de palladium à Co_2FeO_4 n'induit pas de gain d'activité après traitement réducteur. Cependant, on observe une forte sensibilité aux conditions opératoires avec des valeurs de vitesses nettement plus faibles en excès d'oxygène. Un effet de compensation est observé sur les valeurs de E_a et A : Une augmentation de la valeur E_a est contrebalancée par une augmentation du facteur pré-exponentiel A . Le fait le plus marquant est sans doute associé à la stabilité de l'activité catalytique après vieillissement du catalyseur en particulier lorsque le catalyseur est de nouveau pré-réduit accentuant le gain d'activité observé. Ceci peut être associé à une diminution significative de l'énergie d'activation. En même temps une diminution du facteur pré-exponentiel apparaît signifiant une diminution de la densité de surface des centres actifs. Une augmentation marginale de la valeur des ordres apparents en méthane est observée en excès d'oxygène et sur les catalyseurs vieillis en conditions stœchiométriques. Nous pouvons émettre l'hypothèse que dans ces conditions un renforcement de la liaison d'adsorption de méthane faciliterait son activation.

Tableau 53 : Paramètres cinétiques pour le catalyseur Pd(1.0) C400 / CF C600 suivant différent type de prétraitement et les conditions opératoires (Stœchiométrique et excès d'oxygène) à comparaison du support Co_2FeO_4 (CF).

Catalyseur	Prétraitement	$P(\text{CH}_4)/10^{-3}$ (atm)	$P(\text{O}_2)/10^{-3}$ (atm)	Température de réaction (°C)	Vitesse de réaction spécifique à T réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$)	$E_{a,\text{app}}$ (kJ.mol^{-1})	Facteur pré-exponentielle A (s^{-1})	Ordre de réaction apparent CH_4	O_2
Co_2FeO_4 (CF)	H_2 250°C	1	2	355	8.9×10^{-8}	55.5	1.08×10^2	0.70	0.17
Pd(1.0) C400 / CF C600	H_2 250°C			355	6.9×10^{-8}	95.3	1.95×10^5	0.72	0.14
			20	380	6.1×10^{-8}	69.4	5.52×10^2	0.83	0.07
Pd(1.0) C400 / CF C600 vieilli	SP			375	1.1×10^{-7}	61.7	2.77×10^2	0.81	0.11
	H_2 250°C		2	350	1.1×10^{-7}	60.7	3.58×10^2	0.79	0.09

La cinétique de la réaction CH_4/O_2 sur Pd(1.0) C400 / CF C600 a été étudiée à différentes températures entre 355°C et 380°C selon l'activité du catalyseur dépendant de la nature du pré-traitement et de son état de vieillissement. Il convient donc dans la comparaison des constantes de prendre en compte ces variations de température. L'ajustement des constantes cinétiques et thermodynamiques tient compte dans l'expression de la vitesse prédites de la combinaison des mécanismes I(b) et II. Les paramètres ajustés ont permis de quantifier la contribution de chacun de ces deux mécanismes.

Le premier commentaire extrait du comportement du catalyseur Pd(1.0)C400/CF C600 RED 250 est relié à sa meilleure activité en conditions stœchiométriques et une perte d'activité importante en excès d'oxygène. Dans ces conditions opératoires une réoxydation du catalyseur est attendue (Cf. mesure TPO chapitre 5 Figure 87). Par conséquent, il est logique de considérer qu'une fraction de palladium réoxydé sous forme PdO coexiste avec Pd⁰. En revanche, il semble plus probable que le catalyseur conserve son état réduit lorsqu'il travaille en conditions stœchiométriques. Dès lors une contradiction apparente apparaît avec la littérature qui montre une activité supérieure de PdO par rapport à Pd métallique [30], [31]. Selon les observations de ces auteurs, la tendance opposée devrait être attendue avec une meilleure activité pour Pd(1.0)C400/CF C600 RED 250 en excès d'oxygène. Il faut donc admettre que son comportement catalytique n'est pas complètement gouverné par la transition Pd-PdO. En fait, l'intervention de cette interface pour expliquer l'activité catalytique du palladium peut être nuancée lorsque Pd est dispersé sur un support réductible ou vieilli à haute température. En conditions trois-voies, des performances catalytiques supérieures sont observées lorsque de petites particules de palladium métallique interagissent avec les espèces oxygène de la cérine. Ainsi, il a pu être démontré que, dans ces conditions, l'interaction Pd-Ce est plus efficace que Pd-PdO [32].

Des observations comparables ont également été décrites lorsque PdO est initialement dispersé sur $\text{YFeO}_{3\pm\delta}$ et exposé en conditions trois voies à une température de 850°C [33]. La transition d'une phase $\text{YFeO}_{3\pm\delta}$ hexagonale vers une phase orthorhombique accompagnée d'une stabilisation de particules Pd⁰ induit un gain d'activité catalytique. Les évolutions observées sur k_{6b} et k_{6c} (Tableau 54) augmentant et diminuant lors d'une transition de la stœchiométrie coïncide bien avec un changement

de régime cinétique gouverné par le mécanisme I(b) et II. En milieu appauvri en oxygène, le mécanisme I(b) et dual (II) coexistent mais ce dernier prévaut avec l'intervention d'espèces oxygène O^{2-} en surface. En revanche, le mécanisme I(b) prédomine largement en conditions pauvres. L'évolution des constantes d'équilibre d'adsorption semble conforter ces observations. En effet la compétition d'adsorption représenté par leurs valeurs respectives et les taux de recouvrement en méthane et oxygène (Cf. Figure 140) montrent une compétition largement en faveur du méthane en conditions stœchiométriques avec des taux de recouvrement extrêmement faibles en oxygène adsorbé. Au contraire les taux de recouvrement pour ces deux adsorbats tendent à s'équilibrer avec une probabilité plus importante pour CH_4 adsorbé de retrouver à son voisinage une espèce oxygène adsorbée pour pouvoir se dissocier en milieu oxydant.

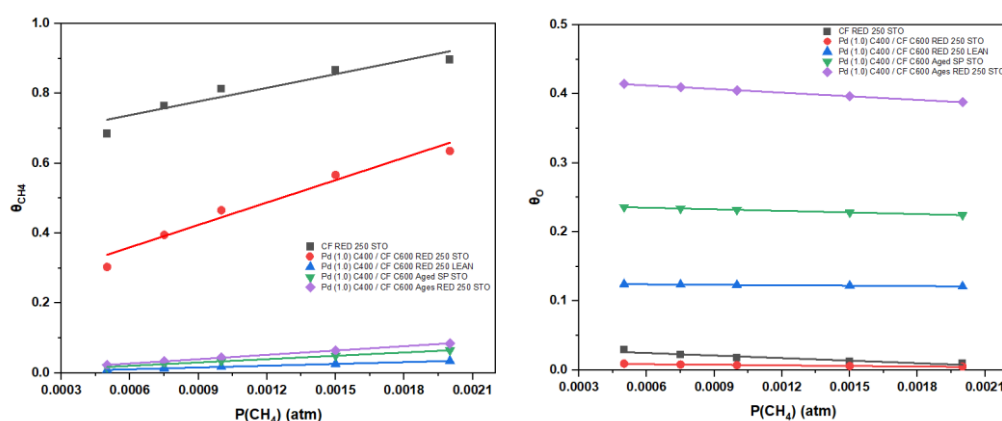


Figure 140 : Evolution des taux de recouvrement en méthane et oxygène θ_O^* et $\theta_{CH_4}^*$ à pression de méthane variable.

Le second commentaire est associé au comportement du catalyseur Pd(1.0)C400/CF C600 RED 250 vieilli. Notons un gain d'activité en conversion accentué lorsque le catalyseur vieilli subit une pré-réduction avant l'étude cinétique. Dans ce dernier cas l'hypothèse qu'il conserve son état réduit au cours de la réaction est plausible. Sans pré-traitement après vieillissement, le palladium est *a priori* sous sa forme oxydée. La température de 750°C semble trop basse pour qu'il se décompose en palladium métallique mais cette hypothèse ne peut pas être complètement exclue dans un milieu appauvri en oxygène. L'observation la plus marquante est associée à un glissement en faveur du mécanisme I(b) qui devient exclusif si on pré-réduit le catalyseur vieilli. Un vieillissement va donc altérer l'interface Pd-support. Sa détérioration accentuée par le traitement réduction n'entraîne pas de perte d'activité. Au contraire, on constate un accroissement de la vitesse de conversion de méthane démontrant ainsi un

comportement cinétique opposé à celui observé en excès d'oxygène. A la stœchiométrie, Pd serait le principal élément entrant dans la phase active et serait stabilisé à l'état réduit dans une forme plus active que celle observée en régime pauvre.

Tableau 54 : Détermination des constantes de cinétique et thermodynamique pour le catalyseur fait par Imprégnation Pd(1.0) C400 / CF C600 suivant le type de prétraitement pour une combinaison du mécanisme I(b) et II. STO : Stœchiométrique, Lean : excès d'oxygène et Aged : après vieillissement hydrothermal.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	r _{exp} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{ib} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{ic} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{is} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH4} (atm ⁻¹)	K _{O2} (atm ⁻¹)	Σ(r _{exp} -r _{theo}) ²	Contribution mécanisme I(b) (%)
Co ₂ FeO ₄ (CF) RED 250 STO ^(a)	355	8,9x10 ⁻⁸	(1,3±0,1)x10 ⁻⁴	(7,9±0,8)x10 ⁻⁵	4,8±0,5	8805,2±880,5	(8,1±0,8)x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻¹⁶	15,6
Pd(1.0) C400 / CF C600 RED 250 STO ^(a)	355	6,9x10 ⁻⁸	(7,2±0,7)x10 ⁻⁶	(4,6±0,5)x10 ⁻⁵	0,2±0,02	882,5±88,2	0,1±0,01	6,0x10 ⁻¹⁷	33,8
Pd(1.0) C400 / CF C600 RED 250 LEAN ^(b)	380	6,1x10 ⁻⁸	(1,5±0,2)x10 ⁻⁵	(2,8±0,3)x10 ⁻⁶	0,1±0,01	20,5±2,1	10,3±1,0	1,7x10 ⁻¹⁶	96
Pd(1.0) C400 / CF C600 Aged SP STO ^(a)	375	1,1x10 ⁻⁷	(6,2±0,6)x10 ⁻⁶	(5,0±0,5)x10 ⁻⁵	1,0±0,1	45,6±4,6	49,9±5,0	7,1x10 ⁻¹⁶	49,7
Pd(1.0) C400 / CF C600 RED 250 Aged RED 250 STO ^(a)	350	1,1x10 ⁻⁷	(5,4±0,5)x10 ⁻⁶	0	0,8±0,1	80,0±8,0	270,4±27,0	7,0x10 ⁻¹⁶	100

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 2000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

^(b) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 20000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

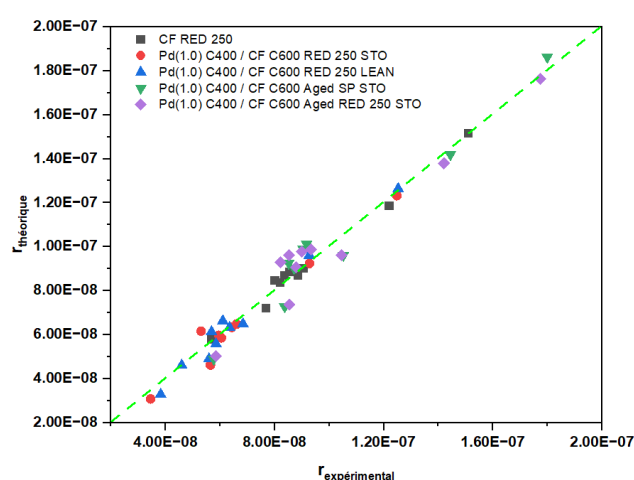


Figure 141 : Comparaison entre vitesses expérimentales et prédites en prenant en compte la contribution des mécanismes I(b) et II) après ajout de palladium à Co₂FeO₄ par imprégnation soumis à différents prétraitements d'activation

4.1.2.2. Catalyseur « One-pot »

Dans ce cas particulier, la fraction de palladium en surface est moins importante, une proportion est stabilisée dans la structure du spinelle avec une accessibilité limitée. Néanmoins, on constate des différences notables de comportement après pré-réduction à 250°C par rapport au support seul avec un gain significatif d'activité catalytique en conditions stœchiométriques (Tableau 55). En effet, les vitesses sont comparables mais mesurées à des températures nettement plus faibles sur Pd(1,0) – CF C600 (RED250), 340°C contre 355°C sur Co₂FeO₄. En revanche, l'effet inverse est observé en excès d'oxygène où l'activité résiduelle sur Pd(1,0) – CF C600 (RED250) devient inférieure à celle mesurée sur Co₂FeO₄. Le comportement des catalyseurs « One-pot » diffère de celui observé sur la série imprégnée dans la mesure où la désactivation est plus importante.

On observe toujours un regain d'activité si le catalyseur vieilli est pré-réduit mais dans des proportions beaucoup moins importante. Une augmentation de l'énergie d'activation est apparente après introduction de Pd. Pour les ordres, il n'apparaît pas de différences notables avec les observations reportées pour les catalyseurs imprégnés.

Tableau 55 : Présentation des paramètres cinétique pour le catalyseur Pd(1.0) - CF C600 suivant différent type de prétraitement et les conditions opératoires (Stœchiométrie et excès d'oxygène) à comparaison du support Co_2FeO_4 (CF).

Catalyseur	Prétraitement	P(CH ₄)/ 10 ⁻³ (atm)	P(O ₂)/ 10 ⁻³ (atm)	Température de réaction (°C)	Vitesse de réaction spécifique à T réaction (mol.s ⁻¹ .g ⁻¹)	E _{a,app} (kJ.mol ⁻¹)	Facteur pré-exponentielle A (s ⁻¹)	Ordre de réaction apparent CH ₄	O ₂
Co ₂ FeO ₄ (CF)	H ₂ 250°C	1	2	355	8.9x10 ⁻⁸	55.5	1.08x10 ²	0.70	0.17
Pd(1.0) - CF C600	H ₂ 250°C			340	5.3x10 ⁻⁸	64.3	4.89x10 ²	0.89	0.11
			20	380	7.8x10 ⁻⁸	71.9	1.24x10 ³	0.79	0.19
Pd(1.0) - CF C600 vieilli	SP			450	7.9x10 ⁻⁸	79.7	6.68x10 ¹	0.89	0.13
	H ₂ 250°C		2	450	1.1x10 ⁻⁷	91.0	1.09x10 ³	0.82	0.08

De manière similaire au catalyseur imprégné, l'étude cinétique de la réaction CH_4/O_2 a été exploitée en considérant la coexistence des deux mécanismes I(b) et II (Tableau 56). Une bonne convergence est observée entre les vitesses mesurées et prédites par le modèle (Cf. Figure 142). L'utilisation des constantes ajustées grâce au solveur, pour estimer les contributions de chaque mécanisme montre, comme précédemment, leur coexistence mais celle du mécanisme II est plus marquée excepté en milieu oxydant où le mécanisme I(b) reste prévalent. Notons une accentuation de la contribution du mécanisme II qui coïncide avec une activité catalytique plus faible. Globalement, les catalyseurs préparés par la méthode « *One-pot* » n'induisent pas de gain d'activité en conversion du méthane par comparaison aux catalyseurs imprégnés. Ceci peut en partie être expliqué par une densité surfacique en palladium plus faible. L'impact du vieillissement n'est pas révélateur d'un gain substantiel d'activité catalytique. Au contraire, un léger déclin est perceptible. La fraction de palladium resterait donc stabilisée dans le réseau minimisant les phénomènes d'ex solution même après pré-réduction. En effet, les conditions de température de pré-réduction sont trop modérées pour être étendue au volume du grain, celle-ci se limitant à l'extrême surface. Il est intéressant de constater que, comme précédemment la balance entre les mécanismes I(b) et II va être gouvernée par la compétition d'adsorption relié au rapport des constantes d'équilibre d'adsorption K_0/K_{CH_4} et du rapport des constantes de vitesse k_{6c}/k_{6b} sans pouvoir extraire le paramètre le plus déterminant.

Tableau 56 : Détermination des constantes de cinétique et thermodynamique pour le catalyseur fait par « One-pot » Pd(1.0) - CF C600 suivant le type de prétraitement pour la combinaison des mécanismes I(b) et II. STO : Stœchiométrique, Lean : excès d'oxygène et Aged : après vieillissement hydrothermal.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	r _{exp} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{eq} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{ac} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{is} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH4} (atm ⁻¹)	K _{O2} (atm ⁻¹)	Σ(r _{exp} -r _{theo}) ²	Contribution mécanisme I(b) (%)
Co ₂ FeO ₄ (CF) RED 250 STO ^(a)	355	8,9x10 ⁻⁸	(1,3±0,1)x10 ⁻⁴	(7,9±0,8)x10 ⁻⁵	4,8±0,5	8805,2±880,5	(8,1±0,8)x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻¹⁶	15,6
Pd(1.0) - CF C600 RED 250 STO ^(a)	340	5,3x10 ⁻⁸	(2,2±0,2)x10 ⁻²	(1,6±0,2)x10 ⁻⁴	9,8±1,0	0,4±0,04	(1,4±0,1)x10 ⁻³	2,7x10 ⁻¹⁶	23,8
Pd(1.0) - CF C600 RED 250 LEAN ^(b)	380	7,8x10 ⁻⁸	(2,1±0,2)x10 ⁻⁶	(1,6±0,2)x10 ⁻⁵	27,5±2,8	196,9±19,7	25,0±2,5	8,1x10 ⁻¹⁷	83,5
Pd(1.0) - CF C600 Aged SP STO ^(a)	450	7,9x10 ⁻⁸	(4,9±0,5)x10 ⁻⁶	(7,8±0,8)x10 ⁻⁵	10,0±1,0	18,4±1,8	0,8±0,1	1,7x10 ⁻¹⁵	4,2
Pd(1.0) - CF C600 Aged RED 250 STO ^(a)	450	1,1x10 ⁻⁷	(7,5±0,8)x10 ⁻⁷	(5,1±0,5)x10 ⁻⁵	0,9±0,1	514,2±51,4	258,1±25,8	3,3x10 ⁻¹⁶	52

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 2000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

^(b) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 20000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

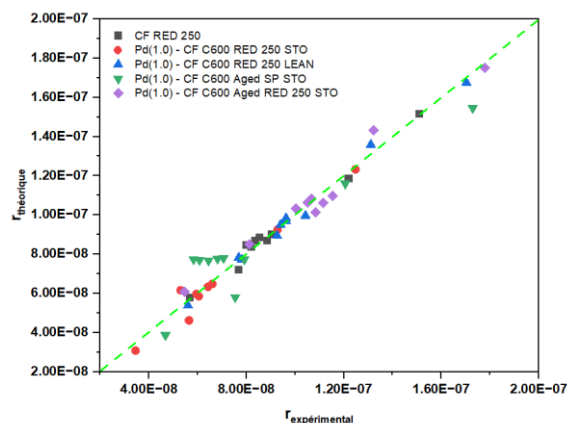


Figure 142 : Comparaison entre vitesses expérimentales et prédites en prenant en compte la contribution des mécanismes I(b) et II après ajout de palladium à Co₂FeO₄ selon la méthode soumise à différents prétraitements d'activation

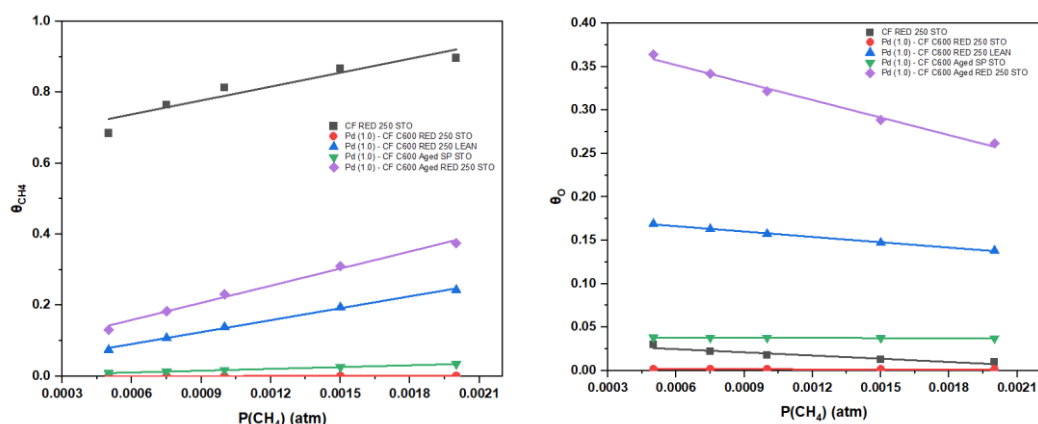


Figure 143 : Evolution des taux de recouvrement en méthane et oxygène θ_{O^*} et $\theta_{CH_4^*}$ à pression de méthane variable.

4.2. Système Mn_xFe_{3-x}O₄ en présence et en absence de Pd

4.2.1. Effet du prétraitement du spinelle sur la cinétique

Comme précédemment, l'étude cinétique de la réaction CH₄/O₂ a été étudiée sur le support seul. La composition Mn_{2,5}Fe_{0,5}O₄ s'est avérée être la plus active. La sensibilité de ses performances catalytiques au pré-traitement d'activation, en milieu oxydant ou réducteur, est illustrée dans le Tableau 57. Conformément aux résultats observés sur

Co_2FeO_4 ; un traitement réducteur aboutit à un gain substantiel d'activité associé à une forte diminution de la température de réaction. Un effet de compensation sur l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel est toujours observé mais les évolutions observées selon la nature du prétraitement n'aboutissent pas à l'observation de tendances claires. Une différence significative par rapport aux cobaltites est reliée à l'augmentation de l'ordre apparent par rapport à l'oxygène et au contraire une diminution significative pour l'ordre relatif au méthane. Cette tendance apparait plus marquée lors d'un pré-traitement en milieu oxydant et pourrait traduire la prévalence du mécanisme I(b) avec une vitesse de réaction où l'ordre par rapport à O_2 peut prendre de valeurs positives.

Tableau 57 : Présentation des paramètres cinétique pour le support $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ suivant différent type de prétraitement en condition stœchiométrique. SP : Sans prétraitement.

Prétraitement	$\text{P}(\text{CH}_4)/10^{-3}$ (atm)	$\text{P}(\text{O}_2)/10^{-3}$ (atm)	Température de réaction ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse de réaction spécifique à T réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{g}^{-1}$)	$E_{a,\text{app}}$ (kJ.mol^{-1})	Facteur pré-exponentielle A (s^{-1})	Ordre de réaction apparent	
							CH_4	O_2
SP			463	9.0×10^{-8}	51.5	1.12×10^1	0.47	0.31
AIR 600 $^{\circ}\text{C}$	1	2	495	9.8×10^{-8}	42.6	2.17	0.51	0.31
H_2 250 $^{\circ}\text{C}$			425	7.1×10^{-8}	58.6	4.86×10^1	0.77	0.20

Compte tenu des différences d'activité la cinétique a été étudiée à différentes températures. La plus élevée correspond au prétraitement sous air $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (AIR) à 495 $^{\circ}\text{C}$ montrant des performances catalytiques dégradées dans ces conditions de pré-traitement. Comme précédemment un traitement réducteur s'accompagne d'une exaltation des propriétés catalytiques avec une température de réaction fortement abaissée à 425 $^{\circ}\text{C}$. Dans un premier temps, une exploitation graphique permet de vérifier la validité du mécanisme I(b) et d'extraire les constantes cinétique et thermodynamique reportées dans le Tableau 58. Les valeurs des constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur mais correspondant à des température différentes confirmant bien une réactivité du méthane adsorbé nettement plus faible sur $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (AIR). Le calcul du rapport des constantes d'équilibre d'adsorption K_0/K_{CH_4} inférieur à 1 sur $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (SP) et $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (AIR) devient supérieur à 1 pour $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (RED 250). Un traitement réducteur donc modifie la compétition d'adsorption en faveur de l'oxygène.

Tableau 58 : Exploitation graphique des vitesses de réaction mesurées à différentes pressions partielles d'oxygène et de méthane.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	k _{6b} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH4} (atm ⁻¹)	K _{O2} (atm ⁻¹)
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (SP) ^a	463	(1,7±0,2)×10 ⁻⁶	2052,9±205,3	801,4±80,1
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (AIR 600) ^a	495	(2,1±0,1)×10 ⁻⁶	1579,5±158,0	628,9±62,9
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (RED 250) ^a	425	(2,7±0,3)×10 ⁻⁶	3251,0±325,1	39110,8±3911,0

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 2000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

L'analyse statistique à l'aide du solveur sur Excel permet d'ajuster les constantes cinétique et thermodynamique en utilisant comme valeurs d'entrée celles extraites de l'exploitation graphique. Les valeurs ajustées au minimum de la somme des écarts entre les vitesses expérimentales et prédites à partir de l'équation (17) sont reportées dans le Tableau 59. Un meilleur ajustement est obtenu pour Mn_{2.5}Fe_{0.5}O₄ (RED 250). Les ordres de grandeurs pour k_{6b} sont conservés et la même tendance sur le rapport K₀/K_{CH₄} est observé confirmant une compétition d'adsorption en faveur de O₂. L'évolution des taux de recouvrement en méthane et O adsorbé montre que la probabilité que CH₄ adsorbé retrouve dans son voisinage O adsorbé est importante ce qui semble cohérent avec la proposition du mécanisme I(b) où la dissociation de la liaison C-H facilitée par O adsorbé.

Tableau 59 : Détermination des constantes de cinétique et thermodynamique pour le support Mn_{2.5}Fe_{0.5}O₄ suivant les conditions de prétraitement pour le mécanisme I(b).

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	k _{6b} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH4} (atm ⁻¹)	K _{O2} (atm ⁻¹)	Σ(r _{exp} -r _{theo}) ²
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (SP) ^a	463	(1,4±0,14)×10 ⁻⁶	768,9±76,9	72,9±7,3	1,8E-15
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (AIR 600) ^a	495	(2,1±0,1)×10 ⁻⁶	522,9±52,3	48,3±4,8	3,8E-16
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (RED 250) ^a	425	(2,3±0,3)×10 ⁻⁶	225,4±22,5	131,8±13,2	1,2E-16

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 2000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

Tableau 60 : Détermination des constantes de cinétique et thermodynamique pour le support Mn_{2.5}Fe_{0.5}O₄ suivant le type de prétraitement pour la combinaison des mécanismes I(b) et II. Conditions stœchiométriques.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	r _{exp} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{6b} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{6c} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₁₈ (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH4} (atm ⁻¹)	K _{O2} (atm ⁻¹)	Σ(r _{exp} -r _{theo}) ²	Contribution mécanisme I(b) (%)
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (SP) ^a	463	9,0×10 ⁻⁸	(2,0±0,2)×10 ⁻⁶	(0,0±0,0)×10 ⁻⁶	1,0±0,1	697,4±70,0	45,0±4,5	2,3×10 ⁻¹⁵	100,0
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (AIR 600) ^a	495	9,8×10 ⁻⁸	(2,0±0,2)×10 ⁻⁶	(0,0±0,0)×10 ⁻⁶	1,0±0,1	525,7±52,7	51,2±5,1	3,8×10 ⁻¹⁶	100,0
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (RED 250) ^a	425	7,1×10 ⁻⁸	(2,0±0,2)×10 ⁻⁶	(3,1±0,3)×10 ⁻⁵	1,0±0,1	321,7±31,2	20,5±2,1	1,2×10 ⁻¹⁶	64,7

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 2000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

Dans une second temps la contribution éventuelle du mécanisme II a été envisagée. La vitesse prédite prend donc en compte deux termes relatifs au mécanismes I(b) et II. Ceci exclu l'exploitation graphique et l'unique recours à une méthode d'ajustement statistique permet d'accéder aux valeurs des constantes de vitesse et d'équilibre

d'adsorption reportée dans le Tableau 60. L'examen de la somme du carrée des écarts des vitesses expérimentales et prédites montre un accord comparable à celui obtenu à partir du mécanisme I(b). Notons que pour $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (SP) et $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (AIR), les valeurs numériques pour $k_{6(c)}$ tendent vers zéro permettant de conclure sur l'exclusivité du mécanisme I(b) pour ces deux catalyseurs. En revanche, sa valeur devient significative pour $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (RED 250) correspondant à une contribution significative du mécanisme II sans toutefois prévaloir. En effet la contribution estimée du mécanisme I(b) sur la valeur de la vitesse expérimentale de réaction est de l'ordre de 65%. Un point important apparaît lors de l'examen des constantes d'équilibre d'adsorption de l'oxygène et du méthane. On tend vers des rapports K_0/K_{CH_4} sensiblement équivalents à ceux calculés en considérant uniquement le mécanisme I(b) ce qui permet de conclure sur la prévalence de ce mécanisme I(b) pour décrire la cinétique sur le support $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$.

4.2.2. Influence de l'ajout de palladium

4.2.2.1. Catalyseurs « Imprégnation »

Après imprégnation les catalyseurs ont été réoxydés à 400°C. Ils sont ensuite pré-réduits à 250°C. L'analyse de surface par mesure XPS *in situ* montre qu'au minimum 2/3 du palladium est réduit à l'état métallique. Pour la partie non réduite, la question sur l'accessibilité des espèces Pd^{2+} au gaz réactif peut se poser, en particulier, si elles migrent dans la structure du spinelle les rendant moins réductibles. L'étude cinétique a été étudiée dans deux régimes à la stœchiométrie et en excès d'oxygène. Comme précédemment expliqué, une étape de vieillissement thermique à 750°C dans les conditions opératoires de la réaction intervient après cette première étude cinétique. Sans discontinuité une seconde étude cinétique est menée selon le même protocole.

L'option de nouveau de pré-réduire l'échantillon désactivé avant d'amorcer l'étude cinétique permet une comparaison avec le catalyseur initialement pré-réduit. Pour des raisons pratiques la même température n'a pas pu être choisie. La comparaison des vitesses spécifiques de réaction (Cf. Tableau 61) permet néanmoins de conclure que l'introduction de palladium induit un gain d'activité. En effet, une valeur comparable à celle mesurée sur $\text{Mn}_{2.5}\text{FeO}_4$ (RED 250) est observée mais à une température plus faible sur Pd(1) C400/MnFe C600 (RED 250) (420°C contre 425°C). Cette tendance s'accroît

en présence d'un excès d'oxygène où on constate un abaissement de la température tout en constatant un même ordre de grandeur sur la valeur de la vitesse de réaction. Ce point est singulier car il se distingue du comportement observé sur Pd(1) C400/MnFe C600 (RED250) où une perte d'activité est observée en conditions pauvres. Le vieillissement thermique induit une désactivation qui semble cependant s'atténuer si on inclut dans le protocole une pré-réduction du catalyseur vieilli. En revanche on n'observe pas de gain dans les mêmes proportions observées sur Pd(1) C400/CoFe C600 vieilli (RED250).

Comme précédemment un effet de compensation est observable sur les valeurs de E_a et A. Globalement, l'introduction de palladium induit une augmentation de l'énergie d'activation et une augmentation du facteur pré-exponentiel A. En revanche, une forte diminution de E_a est observée après vieillissement compensée par une diminution du facteur A traduisant une diminution de la densité de centres actifs possiblement associée au frittage thermique des particules de palladium. La baisse de l'énergie d'activation correspond à une modification de leur activité intrinsèque qui pourrait être associé à un changement d'environnement chimique pour le palladium.

Concernant les ordres de réaction apparents, on constate pour l'oxygène, à l'instar de ce qui a été observé sur les spinelles seuls, que l'introduction de palladium influe que modérément avec des valeurs positives supérieures à celles observées sur les cobaltites dopées au palladium ce qui laisse *a priori* augurer, comme ce qui a pu être démontré précédemment sur $Mn_{2.5}FeO_4$, la prévalence du mécanisme I(b).

Tableau 61 : Présentation des paramètres cinétique pour le catalyseur Pd(1.0) C400 / MnFe C600 suivant différent type de prétraitement et les conditions opératoires (Stœchiométrique et excès d'oxygène) à comparaison du support $Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ (MnFe).

Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (MnFe)									
Catalyseur	Prétraitement	P(CH ₄)/ 10 ⁻³ (atm)	P(O ₂)/ 10 ⁻³ (atm)	Température de réaction (°C)	vitesse de réaction		Facteur pré-exponentielle A	Ordre de réaction apparent	
					spécifique à T réaction (mol.s ⁻¹)	E _{a,app} (kJ.mol ⁻¹)		(s ⁻¹)	CH ₄
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (MnFe)	H ₂ 250°C	1	2	425	7.1x10 ⁻⁸	58.6	4.86x10 ¹	0.77	0.20
Pd(1.0) C400 / MnFe C600	H ₂ 250°C			420	8.9x10 ⁻⁸	62.0	1.18x10 ²	0.73	0.14
			20	410	7.2x10 ⁻⁸	51.6	1.72x10 ¹	0.92	0.20
Pd(1.0) C400 / MnFe C600 vieilli	SP		2		435	1.2x10 ⁻⁷	31.3	1.31	0.76
	H ₂ 250°C			430	1.1x10 ⁻⁷	39.9	3.08	0.81	0.16

Tableau 62 : Détermination des constantes de cinétique et thermodynamique pour le catalyseur fait par Imprégnation Pd(1.0) C400 / MnFe C600 suivant le type de prétraitement pour la combinaison des mécanismes I(b) et II. STO : stœchiométrique, Lean : excès d'oxygène et Aged : après vieillissement hydrothermal.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	r _{exp} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{eb} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{ec} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{ib} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH4} (atm ⁻¹)	K _{O2} (atm ⁻¹)	$\Sigma(f_{exp}-f_{theo})^2$	Contribution mécanisme I(b) (%)
$Mn_{2.5}Fe_{0.5}O_4$ (MnFe) RED 250 STO ^a	425	7.1×10^{-8}	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(3.1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	1.0 ± 0.1	321,7±31,2	20,5±2,1	1,2E-16	64,7
Pd(1.0) C400 / MnFe C600 RED 250 STO ^a	420	8.9×10^{-8}	$(4.7 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	0.2 ± 0.1	489,5±48,9	2,8±0,3	1,6E-15	76,8
Pd(1.0) C400 / MnFe C600 RED 250 LEAN ^b	410	7.2×10^{-8}	$(1.22 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(0.0 \pm 0.0) \times 10^{-9}$	0.9 ± 0.1	0,4±0,1	42,3±4,2	9,9E-15	100
Pd(1.0) C400 / MnFe C600 Aged SP STO ^a	435	1.2×10^{-7}	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(4.3 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$(8.7 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	412,8±41,3	5,9±0,6	5,1E-16	55,3
Pd(1.0) C400 / MnFe C600 Aged RED 250 STO ^a	430	1.1×10^{-7}	$(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(9.8 \pm 1.0) \times 10^{-6}$	1.0 ± 0.1	176,1±17,6	89,6±9,0	3,0E-16	91

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 20000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

^(b) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 20000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

Les résultats de l'ajustement des constantes de vitesse et d'équilibre pour l'adsorption de O_2 et CH_4 sont rassemblés dans le Tableau 62. Un point singulier apparaît lorsqu'on compare les rapport K_0/K_{CH_4} sur Pd(1,0)C400/MnFe C600 (RED 250) mesurés en conditions stœchiométriques et en en excès d'oxygène. Les valeurs respectivement égales à $1,8 \times 10^2$ et 10^{-2} suggèrent une réoxydation du palladium pour former PdO en excès d'oxygène. Le calcul de la contribution du mécanisme I(b) conduisant à sa contribution exclusive semble en bon accord avec la stabilisation de PdO. Ceci semble également cohérent avec l'évolution des constantes de vitesse avec k_{6c} tendant vers zéro en régime pauvre et une valeur de k_{6b} qui, au contraire, augmente fortement. A la stœchiométrie, la fraction d'oxygène adsorbé à la surface du palladium est très faible. Ceci permettrait de conserver le caractère métallique du palladium. Cette configuration semble en accord avec une augmentation de la contribution du mécanisme II associant l'oxygène réactifs à une espèce O^{2-} provenant de $Mn_{2,5}FeO_3$. Cette tendance semble s'accroître après le vieillissement thermique. Une comparaison apparaît plus instructive lorsque le catalyseur vieilli est pré-réduit. Dans ce cas, l'évolution des constantes ajustées avec celles optimisées avant vieillissement peut être reliée à une éventuelle évolution structurale de la surface au cours du vieillissement sans exclure l'effet du pré-traitement réducteur qui pourrait également impacter les propriétés catalytiques résultantes. On constate une augmentation de la contribution du mécanisme I(b) pouvant être attribuée à une dégradation de l'interaction Pd-support. Cependant, sur le catalyseur non pré-réduit cette évolution n'apparaît pas. Au contraire la contribution du mécanisme II est très significative. L'impact du pré-traitement réducteur se pose car une agglomération possible du palladium ou une réduction du support à l'interface de la particule de palladium réduirait la quantité d'espèces réactives O^{2-} accessibles.

4.2.2.2. Catalyseurs « One-pot »

Les résultats extraits de l'étude cinétique sur les catalyseurs dopés par ajout de palladium selon la méthode « One-pot » sont reportés dans le Tableau 63. On n'observe pas de différences notables avec le catalyseur « imprégné » pré-réduit dans les mêmes conditions lorsque la réaction est étudiée en conditions stœchiométriques sur le

catalyseur pré-réduit. Finalement l'introduction du palladium va avoir peu d'effet. En revanche, une vitesse comparable est mesurée à une température beaucoup plus faible en excès d'oxygène (385°C contre 425°C à la stœchiométrie) ce qui montre un gain d'activité catalytique très important qui n'a pas été observé dans de telles proportions sur le catalyseur imprégné. De fortes disparités apparaissent également après vieillissement. En effet, si une perte limitée est observée sur le catalyseur imprégné, on observe au contraire une perte d'activité substantielle du catalyseur « *One-pot* » correspondant à un déplacement vers des températures de réaction très élevées. Il en résulte une forte augmentation de l'énergie d'activation. En revanche, on constate comme précédemment un effet bénéfique du pré-traitement réducteur du catalyseur vieilli. Dans ces conditions la cinétique peut être étudiée à plus basse température. D'une façon générale, un vieillissement des catalyseurs « *imprégné* » et « *One-pot* » s'accompagne de variations contradictoires sur les valeurs de l'énergie d'activation qui diminue sur Pd(1,0)C400/MnFe C600 vieilli alors qu'elle augmente sur Pd(1,0)-MnFe C600 vieilli.

Tableau 63 : Paramètres cinétiques pour le catalyseur Pd(1.0) - MnFe C600 suivant différentes conditions de prétraitement et conditions opératoires (Stœchiométrie et excès d'oxygène).

Prétraitement de catalyseurs opérant en conditions atmosphériques									
Catalyseur	Prétraitement	P(CH ₄)/ 10 ⁻³ (atm)	P(O ₂)/ 10 ⁻³ (atm)	Température de réaction (°C)	vitesse de réaction spécifique à T réaction (mol.s ⁻¹ .g ⁻¹)	E _{a,app} (kJ.mol ⁻¹)	Facteur pré-exponentielle A (s ⁻¹)	Ordre de réaction apparent	
								CH ₄	O ₂
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (MnFe)	H ₂ 250°C	1	2	425	7.1x10 ⁻⁸	58.6	4.86x10 ¹	0.77	0.20
			2	425	9.7x10 ⁻⁸	62.0	1.07x10 ²	0.67	0.15
20	385		9.0x10 ⁻⁸	54.2	4.99x10 ¹	0.86	0.07		
Pd(1.0) - MnFe C600	H ₂ 250°C		2	620	9.1x10 ⁻⁸	111.2	7.99x10 ³	0.88	0.30
			2	555	6.4x10 ⁻⁸	75.2	9.45x10 ¹	1.07	0.13
Pd(1.0) - MnFe C600 vieilli	SP								
	H ₂ 250°C								

Tableau 64 : Détermination des constantes cinétique et thermodynamique pour le catalyseur préparé par Imprégnation Pd(1.0) - MnFe C600 suivant le type de prétraitement pour la combinaison des mécanismes I(b) et II. STO : stœchiométrique, Lean : excès d'oxygène et Aged : après vieillissement hydrothermal.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	r _{exp} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{th} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{ec} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	k _{st} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	K _{CH4} (atm ⁻¹)	K _{O2} (atm ⁻¹)	Σ(r _{exp} -r _{theo}) ²	Contribution mécanisme I(b) (%)
Mn _{2.5} Fe _{0.5} O ₄ (MnFe) RED 250 STO	425	7.1×10^{-8}	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(3.1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	1.0 ± 0.1	321,7±31,2	20,5±2,1	1,2E-16	64,7
Pd(1.0) - MnFe C600 RED 250 STO	425	9.7×10^{-8}	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(8.0 \pm 0.8) \times 10^{-6}$	1.0 ± 0.1	437,7±43,8	49,7±5,0	7,3E-16	91,8
Pd(1.0) - MnFe C600 RED 250 LEAN	385	9.0×10^{-8}	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(8.1 \pm 0.8) \times 10^{-6}$	1.5 ± 0.2	905,1±90,5	0,0±0,0	2,5E-16	16,5
Pd(1.0) - MnFe C600 Aged SP STO	620	9.1×10^{-8}	$(6.8 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	$(8.6 \pm 0.9) \times 10^{-5}$	1.0 ± 0.1	35,6±3,6	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	5,8E-16	11,1
Pd(1.0) - MnFe C600 Aged RED 250 STO	555	6.4×10^{-8}	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(0.0 \pm 0.0) \times 10^{-9}$	1.0 ± 0.1	1,0±0,1	197,8±19,8	3,0E-15	100

^(a) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 2000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

^(b) conditions opératoires : 1000 ppm (CH₄) ; 20000 ppm (O₂) ; WHSV = 100 L.h⁻¹.g⁻¹

Les résultats de l'ajustement des constantes cinétiques et thermodynamiques sont reportés dans le Tableau 64. A partir des valeurs ajustées, il est possible de chiffrer la contribution du mécanisme I(b). On constate qu'il prédomine sur Pd(1,0) – MnFe C600 (RED 250) en conditions stœchiométriques dans des proportions comparables à celles observées sur le catalyseur « *imprégné* ». Ensuite les tendances divergent lorsqu'on travaille en excès d'oxygène ou après vieillissement car dans ces conditions le mécanisme II va devenir prédominant. En revanche, un comportement similaire à celui

observé le catalyseur « *imprégné* » caractérise le catalyseur vieilli lorsqu'il subit une pré-réduction correspondant à une restauration du mécanisme I(b). Ces évolutions sont complexes. Toutefois, on constate des évolutions relatives logiques sur les constantes de vitesse k_{6b} et k_{6c} montrant clairement la prévalence du mécanisme I(b) sur Pd(1,0) – MnFe C600 Aged (RED 250) en raison d'une valeur k_{6c} négligeable devant k_{6b} et d'une compétition devenant en faveur de l'adsorption de O₂ sur palladium. Ce prétraitement réducteur aurait pour conséquence de rompre l'interaction Pd-support.

5. Conclusion

Ce chapitre était dédié à l'étude cinétique de la réaction CH₄/O₂ en excès d'oxygène et à la stœchiométrie correspondant à des conditions usuelles en catalyse trois-voies. Deux variétés de spinelles ont été étudiées se différenciant par leur composition, l'un contenant du manganèse et l'autre du cobalt. La méthode d'introduction de palladium selon une méthode séquentielle par « Imprégnation » ou au cours de la synthèse du spinelle selon une méthode dite « *One-pot* » a été discutée. Globalement, l'imprégnation conduit à de meilleures performances et la combinaison avec le cobalt est la plus performante en termes d'activité catalytique et de résistance à la désactivation. Il est intéressant de comparer nos valeurs extraites de ces mesures pour le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation apparente de la constante de vitesse avec celles reportées dans la littérature sur des structures type spinelle ou pérovskite ou sur alumine. On constate des variations importantes sur E_a dans un domaine compris entre 37,4 et 113,9 kJ/mol compatibles avec les valeurs que nous obtenons. Globalement, quelques études antérieures montrent que l'introduction de palladium contribue à diminuer l'énergie d'activation sur Co₂MnO₄ [34] en excès d'oxygène et de façon plus modérée sur NiCo₂O₄ [31]. Sur d'autres types de support où Pd est préalablement réduit on constate une forte élévation de l'énergie d'activation indépendamment des conditions opératoires pour l'étude de la réaction (excès d'oxygène ou à la stœchiométrie) [39]. Ce résultat semble compatible avec un affaiblissement des performances lorsque le palladium est réduit. Selon la nature du cation dans le spinelle, Ni²⁺ ou Co²⁺, les évolutions sur E_a diffèrent après ajout de palladium et pré-réduction. Les

valeurs de E_a et A obtenues sur nos solides sont dans l'ensemble cohérentes. Cependant, elles ne suivent pas complètement les évolutions observées antérieurement et peuvent dépendre du mode d'introduction du palladium et des conditions opératoires pour l'étude de la réaction. Dans le cas du support $Mn_{2,5}Fe_{0,5}O_4$ le choix de la méthode influe peu et E_a sera plutôt sensible à une variation de richesse avec un abaissement observé en excès d'oxygène. En revanche, l'impact de la méthode choisie pour introduire Pd est importante avec des variations contradictoires lorsque qu'on bascule de la stœchiométrie en excès d'oxygène. En effet pour les catalyseurs imprégnés on constate bien une diminution. En revanche l'inverse se produit pour la méthode « *One-pot* ».

Tableau 65 : Comparaison des paramètres cinétiques pour la réaction d'oxydation du méthane selon différents catalyseurs.

Catalyseur	Prétraitement	P(CH ₄)/ 10 ⁻³ (atm)	P(O ₂)/ 10 ⁻³ (atm)	Surface spécifique (m ² /g)	E _{a,app} (kJ/mol)	Facteur pré-exponentielle A (s ⁻¹)	Référence
Mn _{2,5} Fe _{0,5} O ₄ (MnFe)	H ₂ 250°C	1	2	24	59	4,86x10 ¹	Cette étude
Pd(1,0) C400 / MnFe C600			28	62	1,18x10 ²		
Pd(1,0) - MnFe C600			20	51,6	1,72x10 ¹		
			2	62	1,07x10 ²		
Co ₂ FeO ₄ (CF)			20	54,2	4,99x10 ¹		
			2	56	1,08x10 ²		
Pd(1,0) C400 / CF C600			20	95,3	1,95x10 ⁵		
			2	69,4	5,52x10 ²		
Pd(1,0) - CF C600			2	64,3	4,89x10 ²		
			20	71,9	1,24x10 ³		
Pd(1,0) - Co ₂ MnO ₄	SP	10	200	33,6	37,4	-	[34]
Pd(1,0) - Co ₃ O ₄				28,7	79,4	-	
Co ₂ MnO ₄				28,2	111	-	
Co ₃ O ₄				25,6	113,9	-	
Pd(1,0) / NiCo ₂ O ₄	SP	10	200	18,3	98,8	-	[31]
Pd(1,0) - NiCo ₂ O ₄				36,2	94,8	-	
NiCo ₂ O ₄				33,2	102,6	-	
Co ₂ FeO ₄	SP	0,65	200	-	35,7	1,51x10 ³	[38]
		1,25		-	51,1	2,77x10 ⁴	
		2,5		-	54,0	8,16x10 ⁴	
Pd(1,0) / LaMnO ₃	H ₂ 250°C	1	50	-	136	6,2x10 ¹¹	[39]
Pd(0,5) / Al ₂ O ₃	H ₂ 300°C	66	145	-	125	2,3	

SP : sans prétraitement

Les vitesses de réactions mesurées en conditions stationnaires ont été confrontées à deux mécanismes réactionnels. Le mécanisme I(b) a été décrit dans la littérature sur PdO [28]. Il se distingue du mécanisme II par la nature de l'oxygène actif. Dans le premier cas il provient de l'adsorption d'oxygène sur le centre actif alors que dans le second il s'agit d'un oxygène activé en surface provenant du spinelle. Finalement, il apparait pour Co₂FeO₄ dopé par ajout de palladium que l'introduction de Pd par « Imprégnation » aboutit aux meilleures propriétés catalytiques et sont plus représentatives du

mécanisme II excepté pour le catalyseur Pd(1)/CoFe C600 (RED VEILLI) en condition stœchiométrique pour lequel les meilleures performances observées sont représentatives du mécanisme I(b) après qu'il est subi une pré-réduction. Pour la méthode « *one pot* » la contribution du mécanisme II s'accroît lorsque le catalyseur est pré-réduit. Il persiste après vieillissement mais un pré-prétraitement réducteur du catalyseur vieilli va favoriser l'intervention du mécanisme II. Au-delà de ces observations décrivant de grandes tendances, une question se pose concernant les évolutions décrites sur les valeurs des énergies d'activation et du facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse et si une corrélation possible existe avec l'évolution sur contribution des mécanisme I(b) et II. Ceci peut être résumé dans le tableau suivant :

Tableau 66 : Présentation des données cinétiques à la stœchiométrie.

Catalyseur	E_a (kJ/mol)	A (s^{-1})	Contribution I(b) (%)
Pd/CoFe (RED 250)	95,3	$1,9 \cdot 10^5$	33,8
Pd/CoFe (RED 250) vieilli	61,7	$2,8 \cdot 10^2$	49,7
Pd-CoFe (RED 250)	64,3	$4,9 \cdot 10^2$	23,8
Pd-CoFe (RED 250) vieilli	79,7	67	4,2
Pd/MnFe (RED 250)	62,0	$1,2 \cdot 10^2$	76,8
Pd/MnFe (RED 250) vieilli	31,3	1.3	55,3
Pd-MnFe (RED 250)	62,0	$1,1 \cdot 10^2$	91,8
Pd-MnFe (RED 250) vieilli	111,2	$8,3 \cdot 10^3$	11,1

Dans ce Tableau seules les données cinétiques enregistrées à la stœchiométrie apparaissent. Deux paramètres sont examinés : (i) la méthode d'incorporation de Pd et (ii) la composition du spinelle. Nous n'avons pas *a priori* considéré que les surfaces spécifiques du même ordre de grandeur vont faiblement influencer la dispersion. Les données recueillies sur les catalyseurs vieillis pré-réduits ne figure pas dans ce Tableau. Le catalyseur Pd-MnFe (RED 250) vieilli se singularise de tous les autres car c'est le seul cas où après vieillissement on observe une augmentation du facteur pré-exponentiel correspondant à une forte augmentation de l'énergie d'activation. Il est intéressant de constater que ces évolutions correspondent à un basculement d'un mécanisme I(b) vers un mécanisme II. Ces tendances se manifestent également Pd-CoFe (RED 250) mais dans une moindre mesure. Ces évolutions traduisent un renforcement de l'interaction entre le palladium le spinelle mais qui correspond à l'état de surface présentant une moins bonne activité catalytique. Au contraire, le catalyseur Pd/CoFe (RED 250) est le plus actif.

Il voit évoluer à la baisse au cours du vieillissement son facteur A et son l'énergie d'activation ce qui correspond à une contribution accrue du mécanisme I(b). Notons qu'une pré-réduction après vieillissement s'accompagne d'un gain d'activité et d'un renforcement du mécanisme I(b). Cette tendance est également observée sur l'ensemble des catalyseurs vieillis qui subissent à nouveau une pré-réduction permettant *à priori* de stabiliser le métal à l'état métallique. En conclusion, l'état d'oxydation du palladium correspondant à une activité optimale à la stœchiométrie ne serait plus PdO mais son état métallique.

Références

- [1] C. Zhao, Y. Zhao, S. Li, et Y. Sun, « Effect of Pd doping on CH₄ reactivity over Co₃O₄ catalysts from density-functional theory calculations », *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, n° 5, p. 813-820, mai 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62817-1.
- [2] Y. Wang, X. Yang, L. Hu, Y. Li, et J. Li, « Theoretical study of the crystal plane effect and ion-pair active center for C–H bond activation by Co₃O₄ nanocrystals », *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, n° 4, p. 462-467, avr. 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60043-7.
- [3] Y.-H. (Cathy) Chin, C. Buda, M. Neurock, et E. Iglesia, « Consequences of Metal–Oxide Interconversion for C–H Bond Activation during CH₄ Reactions on Pd Catalysts », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 41, p. 15425-15442, oct. 2013, doi: 10.1021/ja405004m.
- [4] W. Wen *et al.*, « Co³⁺–O Bond Elongation Unlocks Co₃O₄ for Methane Activation under Ambient Conditions », *ACS Catal.*, vol. 12, n° 12, p. 7037-7045, juin 2022, doi: 10.1021/acscatal.1c05744.
- [5] R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenan, et L. J. E. Hofer, « Catalytic Oxidation of Methane », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 53, n° 10, p. 809-812, oct. 1961, doi: 10.1021/ie50622a024.
- [6] J. K. Lampert, M. S. Kazi, et R. J. Farrauto, « Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 14, n° 3, p. 211-223, déc. 1997, doi: 10.1016/S0926-3373(97)00024-6.
- [7] Z. Tang, T. Zhang, D. Luo, Y. Wang, Z. Hu, et R. T. Yang, « Catalytic Combustion of Methane: From Mechanism and Materials Properties to Catalytic Performance », *ACS Catal.*, vol. 12, n° 21, p. 13457-13474, nov. 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c03321.
- [8] S. Nasr, N. Semagina, et R. E. Hayes, « Kinetic Modelling of Co₃O₄- and Pd/Co₃O₄-Catalyzed Wet Lean Methane Combustion », *Emiss. Control Sci. Technol.*, vol. 6, n° 2, p. 269-278, juin 2020, doi: 10.1007/s40825-019-00143-0.
- [9] C. W. Moncada Quintero, G. Ercolino, et S. Specchia, « Effect of the Co₃O₄ load on the performance of PdO/Co₃O₄/ZrO₂ open cell foam catalysts for the lean combustion of methane: Kinetic and mass transfer regimes », *Catalysis Today*, vol. 383, p. 247-258, janv. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.03.014.
- [10] G. B. Hoflund et Z. Li, « Surface characterization study of a Pd/Co₃O₄ methane oxidation catalyst », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 5, p. 2830-2834, déc. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.05.115.

- [11] J. Nilsson *et al.*, « Methane oxidation over Pd/Al₂O₃ under rich/lean cycling followed by operando XAFS and modulation excitation spectroscopy », *Journal of Catalysis*, vol. 356, p. 237-245, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.10.018.
- [12] F. Zeng et K. L. Hohn, « Modeling of three-way catalytic converter performance with exhaust mixture from natural gas-fueled engines », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 182, p. 570-579, mars 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.10.004.
- [13] Y. Zheng *et al.*, « Combined theoretical and experimental kinetic approach for methane conversion on model supported Pd/La_{0.7}MnO₃ NGV catalyst: Sensitivity to inlet gas composition and consequence on the Pd-support interface », *Applied Catalysis A: General*, vol. 641, p. 118687, juill. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118687.
- [14] Y. Zheng, M. Marinova, et P. Granger, « Kinetics of methane combustion on model supported Pd/La_xMnO₃ natural gas vehicle catalysts: Sensitivity of La-stoichiometry on the catalytic properties of Pd », *Chemical Engineering Journal*, vol. 475, p. 146389, nov. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.146389.
- [15] J. Chen, H. Arandiyana, X. Gao, et J. Li, « Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion », *Catal Surv Asia*, vol. 19, n° 3, p. 140-171, sept. 2015, doi: 10.1007/s10563-015-9191-5.
- [16] J. B. Miller et M. Malatpure, « Pd catalysts for total oxidation of methane: Support effects », *Applied Catalysis A: General*, vol. 495, p. 54-62, avr. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.01.044.
- [17] Y. Tan *et al.*, « Redox-driven surface generation of highly active Pd/PdO interface boosting low-temperature methane combustion », *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 60, p. 242-252, mai 2024, doi: 10.1016/S1872-2067(24)60021-5.
- [18] R. J. Bunting, X. Cheng, J. Thompson, et P. Hu, « Amorphous Surface PdOX and Its Activity toward Methane Combustion », *ACS Catal.*, vol. 9, n° 11, p. 10317-10323, nov. 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b01942.
- [19] A. I. M. Rabee, C. B. A. Gaid, G. A. H. Mekhemer, et M. I. Zaki, « Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co₃O₄ », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 289, p. 126367, sept. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126367.
- [20] S. Trivedi, R. Prasad, A. Mishra, A. Kalam, et P. Yadav, « Current scenario of CNG vehicular pollution and their possible abatement technologies: an overview », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 27, n° 32, p. 39977-40000, nov. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-10361-7.
- [21] W. Hu, Z.-J. Shao, X.-M. Cao, et P. Hu, « Multi sites vs single site for catalytic combustion of methane over Co₃O₄(110): A first-principles kinetic Monte Carlo study », *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, p. 132817, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.132817.

Chinese Journal of Catalysis, vol. 41, n° 9, p. 1369-1377, sept. 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(20)63563-X.

[22] W. Hu, J. Lan, Y. Guo, X.-M. Cao, et P. Hu, « Origin of Efficient Catalytic Combustion of Methane over Co₃O₄(110): Active Low-Coordination Lattice Oxygen and Cooperation of Multiple Active Sites », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 8, p. 5508-5519, août 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b01080.

[23] F. Zasada, J. Gryboś, C. Hudy, J. Janas, et Z. Sojka, « Total oxidation of lean methane over cobalt spinel nanocubes—Mechanistic vistas gained from DFT modeling and catalytic isotopic investigations », *Catalysis Today*, vol. 354, p. 183-195, sept. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.03.061.

[24] P. N. Ndouka *et al.*, « Low-temperature catalytic methane deep oxidation over sol-gel derived mesoporous hausmannite (Mn₃O₄) spherical particles », *ChemPhysMater*, vol. 3, n° 3, p. 329-340, juill. 2024, doi: 10.1016/j.chphma.2024.06.003.

[25] « (PDF) Chemically reacting flow theory and practice », dokumen.tips. Consulté le: 4 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://dokumen.tips/engineering/chemically-reacting-flow-theory-and-practice.html>

[26] W. Meng *et al.*, « Engineering defective Co₃O₄ containing both metal doping and vacancy in octahedral cobalt site as high performance catalyst for methane oxidation », *Molecular Catalysis*, vol. 553, p. 113768, janv. 2024, doi: 10.1016/j.mcat.2023.113768.

[27] A. Kalantar Neyestanaki, « Catalysts for complete oxidation of gaseous fuels », 1995.

[28] M. V. den Bossche et H. Grönbeck, « Methane Oxidation over PdO(101) Revealed by First-Principles Kinetic Modeling », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 37, p. 12035-12044, sept. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b06069.

[29] H. Stotz, L. Maier, A. Boubnov, A. T. Gremminger, J.-D. Grunwaldt, et O. Deutschmann, « Surface reaction kinetics of methane oxidation over PdO », *Journal of Catalysis*, vol. 370, p. 152-175, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2018.12.007.

[30] F. H. Ribeiro, M. Chow, et R. A. Dallabetta, « Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts », *Journal of Catalysis*, vol. 146, n° 2, p. 537-544, avr. 1994, doi: 10.1006/jcat.1994.1092.

[31] K. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, et E. Iglesia, « Structure and Reactivity of PdOx/ZrO₂Catalysts for Methane Oxidation at Low Temperatures », *Journal of Catalysis*, vol. 179, n° 2, p. 431-442, oct. 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2178.

[32] J. Chen *et al.*, « New insights into the role of Pd-Ce interface for methane activation on monolithic supported Pd catalysts: A step forward the development of

novel PGM Three-Way Catalysts for natural gas fueled engines », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 264, p. 118475, mai 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118475.

[33] Y. Lu *et al.*, « Methane abatement under stoichiometric conditions on perovskite-supported palladium catalysts prepared by flame spray synthesis », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, p. 631-643, janv. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.08.001.

Conclusion générale

Pour rappel l'objectif de thèse est la réduction des émissions de méthane dans les gaz de combustion issus de véhicules alimentés au gaz naturel. Une technologie de post-traitement catalytique des effluents gazeux est adaptée aux caractéristiques du moteur. Cette technologie utilise des métaux nobles comme élément actifs parmi les plus performants pour la réaction de combustion du méthane. Cependant l'utilisation de métaux nobles comme phase active entraîne des coûts de production élevés. Leur stabilité thermique faible peut induire une désactivation à haute température consécutives à des modifications structurales irréversibles. A basse température leur sensibilité à l'empoisonnement peut limiter leur efficacité.

Afin de remédier à ces défauts, l'emploi de catalyseurs de substitution appartenant à la famille des métaux de transition stabilisés dans des structures type spinelle Co_3O_4 et Mn_3O_4 a peut-être envisagé. Une substitution cationique progressive de Co et Mn par Fe au sein de ces deux spinelles a permis d'obtenir des oxydes mixtes sous forme de solutions solides de compositions $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, le but étant de trouver une composition active pour la réaction considérée.

L'étude de la réaction d'oxydation totale du méthane sur ces deux systèmes a révélé des propriétés catalytiques supérieures pour les spinelles $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Les compositions suivantes Co_2FeO_4 et $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ présentent la meilleure efficacité en termes d'activité catalytique et de stabilité. Cependant ces compositions ne permettent pas de conclure sur une relation de cause à effet entre la teneur en Co ou Mn et leurs activités catalytiques respectives. En effet, les performances du composé Co_2FeO_4 semblent plutôt être associées à la distribution cationique au sein des sites de symétries tétraédrique et octaédrique. La présence majoritaire des cations Co^{3+} pour le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ dans les sites octaédriques, plus exposés à la surface, permettrait d'accroître l'activité catalytique. Par ailleurs, les performances catalytiques de ces oxydes mixtes peuvent être liées à la présence de deux structures spinelles inverses pour cette même composition, l'une étant riche en cobalt et l'autre riche en fer, renforçant la possibilité de coordination cationiques différentes pour les cations Co^{3+} qui seraient ainsi à proximité d'espèces oxygène actives O^{2-} . Dans le cas du composé $\text{Mn}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$, il est difficile de

relier l'activité catalytique aux propriétés de surface et donc de discriminer un ou plusieurs paramètres influençant les performances.

L'étude de la réaction catalytique montrent une plus forte sensibilité aux variations de pressions d'oxygène pour le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ par rapport à $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. L'effet bénéfique de la pression d'oxygène sur la cinétique est typique d'un mécanisme de Mars Van-Krevelen pour les deux systèmes étudiés. Notons que ces matériaux peuvent évoluer structuralement à haute température et perdre de la surface spécifique induisant une désactivation. La présence d'eau dans les gaz de combustion pose problème. Même à faible teneur, la forte adsorption d'eau à basse température retarde la conversion du méthane.

Ces catalyseurs sont *a priori* adaptés pour travailler à différentes richesses. Leurs performances ont été évaluées pour des rapports $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 2$ et 20 correspondant respectivement aux conditions stœchiométriques et à un régime pauvre (excès d'oxygène). L'impact du prétraitement catalytique sur les deux catalyseurs Co_2FeO_4 et $\text{Mn}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ a montré une amélioration des performances à la suite d'une réduction modérée sous hydrogène pur à une température de 250°C. Par contre, une réduction à 500°C induit une ségrégation de phases entraînant une forte désactivation. Cette amélioration a pu être expliquée dans le cas du catalyseur Co_2FeO_4 par analyse XPS *in situ* où une réduction surfacique a lieu provoquant une diminution des rapports $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ et $\text{O}_{\text{surface}}/\text{O}_{\text{réseau}}$ donnant la formation de lacunes anioniques favorables à l'adsorption du méthane et la création d'espèces oxygène plus réactive tout en conservant la structure spinelle.

Dans un second temps, l'impact de l'ajout d'un métal noble a été étudié. Pour cette réaction le palladium est un métal de choix. Deux méthodes d'ajout ont été étudiées. L'une consiste à introduire le précurseur du palladium en solution au cours de l'étape de coprécipitation des éléments constitutifs du spinelle. La seconde plus classique empreinte une méthode séquentielle consistant à imprégner la structure spinelle préparée dans une première étape. Dans le cas des cobaltites de fer dopées au Pd la méthode par « *Imprégnation* » aboutit à des performances catalytiques supérieures à celles obtenues par la méthode « *One-pot* ». Les différences de comportements observées pour chaque catalyseur ne semblent pas provenir d'un changement quelconque des propriétés massiques issues de l'introduction de Pd, où la réductibilité

des cations métalliques et la mobilité des oxygènes de réseau ne sont que peu modifiées. Seuls l'accessibilité en surface du palladium et l'état final de ce dernier après l'étape de prétraitement jouent un rôle clé dans l'activité catalytique. En effet, il semblerait que les faibles valeurs de conversion pour les catalyseurs « *One-pot* » soient expliquées par une faible accessibilité de Pd. Mais ce n'est pas le seul paramètre à considérer. Dans le cas des cobaltites dopées au palladium une analyse XPS *in situ* a démontré que l'introduction de Pd à la surface du catalyseur va affecter préférentiellement la réductibilité des cations Fe^{3+} en les réduisant en Fe^{2+} et de manière moindre la réductibilité du cobalt. Ceci pourrait supposer dans le cas de cette composition ayant deux structures spinelles que le palladium interagit dans une certaine mesure préférentiellement avec la phase spinelle riche en fer.

Concernant les manganites de fer l'introduction du palladium a démontré une tendance inverse de celle observée pour les cobaltites de fer, avec l'obtention de meilleures performances pour les catalyseurs préparés par la méthode « *One-pot* ». Cette différence d'activité pourrait s'expliquer par la coexistence de deux structures spinelles, l'une étant quadratique et l'autre cubique, alors que dans le cas du catalyseur obtenu par « *Imprégnation* » la présence de MnO_2 viendrait perturber l'interaction entre le support et le palladium. De plus, l'état du palladium diffère selon la méthode d'ajout appliqué : Dans le cas du catalyseur imprégné le palladium se trouverait à l'état de clusters PdO localisés à la surface, alors que dans le cas du catalyseur « *One-pot* » celui-ci présenterait un état mieux dispersé dans le volume du support améliorant ainsi la réductibilité du manganèse et du fer.

Dans une dernière partie nous avons essayé d'expliquer les performances catalytiques des supports en présence et en absence de palladium pour la réaction de combustion du méthane grâce à l'étude cinétique. Celle-ci nous a permis de discuter sur les espèces actives présentes selon le prétraitement d'activation mis en jeu, l'influence de l'introduction du palladium selon la méthode d'ajout employée et l'impact du vieillissement hydrothermal dans la perte d'activité observée lors des tests catalytiques. Lors de cette étude cinétique trois mécanismes réactionnels ont été confrontés mettant en jeu des espèces réactives différentes. Le premier mécanisme où intervient une adsorption de la molécule de CH_4 à la surface de Co ou de Mn sur un site noté $\ast-\ast$ ou Co-Co (Mn-Mn) a été rejeté en raison des critères de validation non respectés sur l'ensemble

des différents supports et catalyseurs étudiés contenant Pd. Un second mécanisme faisant intervenir une adsorption de la molécule de CH_4 sur un site $^*\text{-O}^*$ impliquant l'adsorption dissociative d'oxygène gazeux a été validé. Ce dernier mécanisme faisant référence à un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (LH). Enfin un dernier mécanisme a aussi été étudié et diffère des deux autres par la présence d'espèces oxygène réactives issues du réseau de la structure spinelle et non de l'adsorption d'oxygène gazeux. Ce dernier mécanisme faisant ici plutôt référence un mécanisme de type Mars van Krevelen (MvK). Finalement il s'avère que la cinétique va dépendre fortement : (i) de la méthode d'incorporation de Pd et (ii) de la composition du spinelle en cobalt ou manganèse. Un parallèle peut être établi entre l'évolution observée sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques et la contribution des mécanismes LH et MvK après vieillissement. Une augmentation du facteur pré-exponentiel correspondant à une forte augmentation de l'énergie d'activation peut être synonyme d'un renforcement de l'interaction entre Pd et le spinelle correspondant à contribution accentuée du mécanisme MvK. Au contraire, un vieillissement entraînant une diminution du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation serait plus représentatif d'une évolution vers le mécanisme LH. Cette configuration semble plus caractéristique des catalyseurs les plus actifs en particulier lorsque Pd est imprégné sur Co_2FeO_4 . Un point important est l'état d'oxydation du palladium qui lui confère son activité catalytique. Contrairement à ce qui est proposé en milieu oxydant, sa stabilisation à l'état métallique lui confère une activité catalytique beaucoup plus importante en conditions stœchiométriques.

Perspectives de recherche

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude de la réaction d'oxydation catalytique du méthane pour les véhicules alimentés au gaz naturel, cependant dans les conditions réelles d'utilisation des catalyseurs trois voies la présence d'autres polluants atmosphériques tels que les NO_x , CO et le soufre impacterait les performances des systèmes spinelles $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ étudiés. Il serait par conséquent intéressant d'évaluer les performances de ces systèmes dans de telles conditions opératoires. De plus, nous avons ici introduit comme hétéroatome le fer au sein des composés Co_3O_4 et

Mn₃O₄ dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques. D'autres éléments peuvent être envisagés tels que le cérium, le nickel ou le chrome dans l'objectif d'améliorer les performances de combustion du méthane à basse température.

Ces différents axes de recherche proposés ci-dessus permettraient de compléter l'état de l'art de la réaction de combustion catalytique du méthane dans le but de réduire les émissions de ce dernier à l'échappement ce qui faciliterait l'utilisation du GNV comme carburant de substitution pour une réduction du réchauffement climatique.