

N° ordre : 3911

THESE

Présentée à l'

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE**

STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS

Par

IVAN TWAGIRASHEMA



**FONCTIONNEMENT DES CATALYSEURS A BASE DE
PALLADIUM AU COURS DE LA REDUCTION DE NO PAR
L'HYDROGENE : APPORT DES SPECTROSCOPIES IN SITU ET
OPERANDO**

Date de soutenance prévue le 20 décembre 2006 devant la Commission d'Examen :

D. DUPREZ, Directeur de Recherche (LACCO, Poitiers)
M. DATURI, Professeur (LCS, Caen)
J.-C. MERLIN, Professeur (LASIR, Lille)
P. GRANGER, Professeur (UCCS, Lille)
G. BLANCHARD, Ingénieur de Recherche (PSA)
C. DUJARDIN, Maître de Conférences (UCCS, Lille)
E. PAYEN, Professeur (ENSCL)

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

Introduction générale

Ce travail de recherche porte sur la réduction des émissions de polluants atmosphériques de type NOx présents dans les effluents des installations industrielles ou des sources mobiles (automobile). Les effluents gazeux présentent le plus souvent un large excès d'oxygène et le traitement par réduction des composés NOx impliquant l'utilisation d'un réducteur est alors en compétition avec l'oxydation du réducteur par l'oxygène en excès.

L'objectif de ce travail est de préciser le mode de fonctionnement d'un catalyseur à base de pérovskite LaCoO_3 et de palladium au cours de la transformation de NO. Nous nous intéresserons à préciser le rôle de l'hydrogène et du métal noble. Cette étude vient en parallèle d'une étude cinétique effectuée sur des systèmes comparables ^[1].

Ce mémoire est composé de 5 chapitres. Dans le chapitre I, une étude bibliographique synthétise le contexte lié aux émissions des sources mobiles et fixes puis les nombreuses études illustrées dans la littérature mettant en jeu l'utilisation des différentes classes de catalyseurs et l'utilisation de l'hydrogène comme source alternative de réducteur. Le support choisi pour notre étude est une pérovskite, nous verrons brièvement l'intérêt de ces matériaux pour le domaine de la catalyse ainsi que les premières illustrations de ses potentialités. Enfin, un point sur les résultats des caractérisations rapportées dans la littérature permettra de venir en appui des caractérisations mises en œuvre dans cette étude par la suite.

Au cours du chapitre II, nous présenterons les détails liés aux différentes synthèses et expérimentations.

La thèse de Mme Marion Pirez-Engelmann ^[2] effectuée dans notre équipe a permis de mettre en évidence d'excellentes potentialités des systèmes Pd- LaCoO_3 , en particulier lorsqu'on effectue un traitement de réduction. Nous reviendrons sur l'étude des propriétés catalytiques au cours du chapitre III, sur les différents systèmes selon l'environnement réactionnel et le prétraitement d'activation.

Afin de comprendre le fonctionnement de ce système catalytique, nous ferons ensuite appel à une caractérisation des propriétés massiques par DRX puis superficielles par XPS au cours des réactions dans le chapitre IV. Nous mettrons en évidence les modifications de structure, de composition et d'environnement chimique des solides au cours des réactions en montée de température.

¹ F. Dhainaut, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1 (2006).

² M. Pirez-Engelmann, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1 (2004).

Bien que la caractérisation par XPS permette de mettre en évidence un certain nombre d'espèces adsorbées, elle ne précise pas la nature du site d'adsorption le plus souvent. Par contre, la spectroscopie infrarouge est connue pour sa sensibilité pour les espèces adsorbées. Dans le chapitre V, nous reprendrons les réactions effectuées dans la cellule réacteur, après comparaison de nos courbes d'activité par rapport à un réacteur plus conventionnel, et nous dégagerons la nature des espèces adsorbées observées au cours de la réaction. Alternativement, une étude en régime pulsé complétera notre étude. Enfin, l'ensemble des points les plus intéressants seront discutés dans le chapitre VI et confrontés à l'étude cinétique réalisée en parallèle.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	4
I-1 Les oxydes d'azote : contexte, sources et réglementation	4
I-2 Procédés de réduction des oxydes d'azote	7
I-2.1 Emissions des sources mobiles	7
I-2.2 Emissions des sources fixes	9
a) <i>les techniques primaires</i>	9
b) <i>Une technique intermédiaire : le reburning</i>	9
c) <i>Les techniques secondaires : traitement des effluents</i>	10
I-2.3 Différentes classes de catalyseurs en réduction catalytique sélective par NH ₃	12
a) <i>Les zéolithes</i>	14
b) <i>Les oxydes mixtes de vanadium et de titane V₂O₅/TiO₂</i>	15
c) <i>Les métaux nobles</i>	15
I-2.4 L'hydrogène, solution alternative à l'utilisation de NH ₃ comme réducteur dans les réactions de transformation des oxydes d'azote (NO _x).	16
<i>Effet de l'oxygène</i>	21
I-3 Intérêt des matériaux présentant des défauts de structure, utilisés comme support de la phase active en réduction des NO_x.....	22
I-4 Caractérisation, par spectroscopies XPS-IR, des catalyseurs à base de Palladium et de cobalt	29
I-4.1 Caractérisation par spectroscopie XPS	30
a) <i>Etat du palladium</i>	30
b) <i>Etat du cobalt</i>	31
c) <i>Espèces azotées adsorbées sur palladium et cobalt</i>	32
I-4.2 Caractérisation par spectroscopie IR	35
a) <i>Adsorption de NO sur Pd/Al₂O₃</i>	35
b) <i>Adsorption de CO sur Pd/Al₂O₃</i>	36
c) <i>Réactivité sous NO+CO sur Pd/Al₂O₃</i>	37
d) <i>Adsorption de NO+O₂ sur Al₂O₃</i>	40
e) <i>Réactivité NO+H₂ sur Pd supporté</i>	40
f) <i>Réactivité sous NO+O₂+CH sur le cobalt</i>	41
Conclusion	45

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I-1 Les oxydes d'azote : contexte, sources et réglementation

Les oxydes d'azote comprennent le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), le protoxyde d'azote (N₂O), le tétraoxyde de diazote (N₂O₄) et le trioxyde d'azote (N₂O₃). Les composés analysés par le réseau de surveillance sont NO et NO₂ et ils sont regroupés sous le terme d'oxydes d'azote (NO_x). Combinés à l'eau, les NO_x et le dioxyde de soufre (SO₂) se transforment respectivement en acide nitrique et sulfurique, générant de cette façon les pluies acides qui altèrent la végétation et la faune. De plus, les NO_x participent à la formation de l'ozone troposphérique et à l'effet de serre, puis ils détruisent la couche d'ozone stratosphérique. Si la majeure partie des oxydes d'azotes provient de source naturelle (combustion de la biomasse, activité microbienne), une proportion non négligeable est imputable à l'activité humaine. Les deux grandes sources d'émission de NO_x d'origine anthropique, sont la combustion dans les moteurs des véhicules automobiles (sources mobiles, avec 47% des émissions totales en France métropolitaine) et les installations de combustion (sources fixes). La formation de NO provient de l'oxydation de l'azote atmosphérique par l'oxygène de l'air à haute température (2800 K) dans les moteurs à explosion ou au contact d'une flamme (cuisinière, chauffe-eau...). Dans les moteurs automobiles, cette réaction décrite par Zeldovich ^[1] se produit en chaîne entre l'oxygène, l'azote et des radicaux hydroxylés à haute température selon les réactions 1, 2, 3 et 4.



La réaction de formation de NO par le mécanisme de Zeldovich est contrôlée par la réaction 2 qui a une énergie d'activation élevée (314 kJ/mol). Le mécanisme de Zeldovich étendu fait intervenir les étapes élémentaires 1, 2, et 3.

¹ Ya. B. Zeldovich, P. Ya. Sadovnikov, and D.A. Frank-Kamenetskii, Oxidation of Nitrogen in Combustion, Academy of Sciences of the USSR, Institute for Chemical Physics, Moscow-Leningrad (translated by M. Shelef), 1947.

Chapitre I

Les NOx sont par ailleurs des polluants qui provoquent, à l'échelle locale et régionale, des effets directs et indirects graves sur la santé. Le dioxyde d'azote (NO₂) présente le plus de risques pour la santé humaine car, très peu soluble dans l'eau, il atteint l'appareil pulmonaire et entraîne un accroissement des problèmes respiratoires et asthmatiques, en particulier chez les personnes sensibles. D'autres risques proviennent surtout de la transformation de NOx en particules de nitrates très fines et, à un degré moindre, à la transformation partielle en ozone troposphérique (polluant photochimique à effet direct sur la santé). Ces effets dépendent directement de la concentration de ces composés dans l'atmosphère, qui varie en fonction des sources et de leur caractère plus ou moins confiné. La Figure I-1 représente l'évolution de la répartition des émissions anthropiques des NOx en France métropolitaine en fonction des secteurs d'activité de 1960 à 2004 ^[2]. Le maximum d'émission a été observé en 1980 et le niveau d'émission diminue régulièrement depuis 1991 en France. D'après le CITEPA, chargé du suivi des émissions françaises de polluants atmosphériques, les émissions des oxydes d'azote avaient plus que doublé entre 1960 et 1973 puis augmenté plus lentement (+1% par an) entre 1973 et 1980 du fait du renchérissement des énergies et de la politique d'économie d'énergie. En 1980, elles atteignaient 2 Mt/an. Durant les années 80, elles se sont mises à baisser puis ont recommencé à augmenter à partir de 1986 en raison de l'accroissement du trafic automobile. Depuis 1991 jusqu'à aujourd'hui, elles baissent plus ou moins régulièrement, à un rythme moyen de 3% par an, grâce à la généralisation des pots catalytiques sur les voitures à essence et aux mesures prises par les industriels, sous la pression notamment de la Taxe Générale sur les Activités Polluantes.

² www.citepa.org

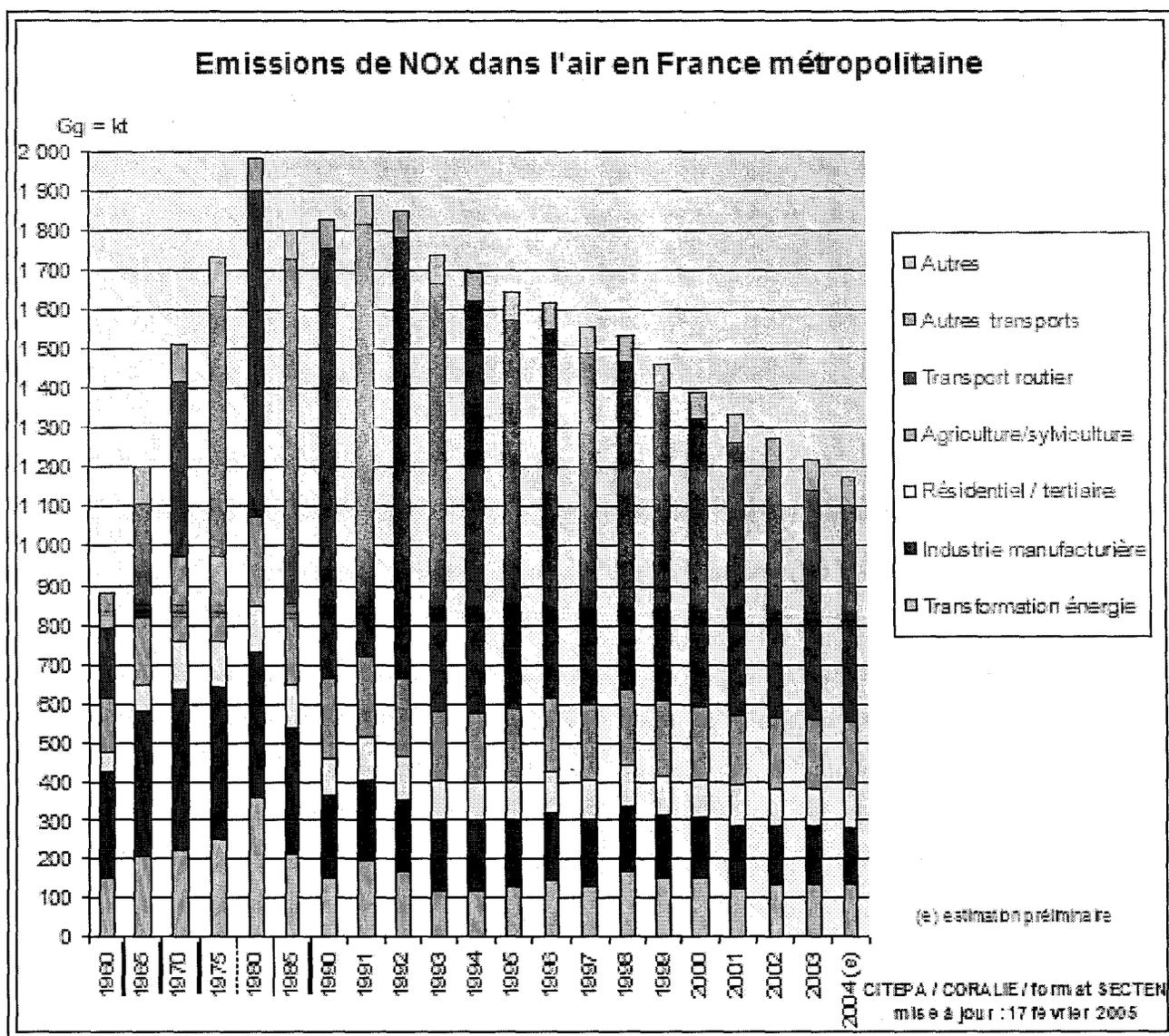


Fig. I-1 : Répartition des émissions d'oxydes d'azote en France métropolitaine en fonction des secteurs d'activité de 1960 à nos jours

Pendant toute cette période de 1980 à aujourd'hui, la répartition sectorielle de ces émissions s'est profondément modifiée et ce sont désormais les polluants des sources mobiles qui sont largement majoritaires. Les émissions de protoxyde d'azote (N₂O) ne sont mesurées que depuis 1990 et la France est le plus gros émetteur européen, avec une part de 23% des émissions totales. Cette place peu enviable s'explique par l'importance du secteur agricole français, responsable à lui seul de 72% des émissions nationales de N₂O. Elle se traduit aussi par le fait que le protoxyde d'azote, en raison de son potentiel de réchauffement global très élevé (sur 100 ans ce potentiel est 306 fois plus élevé que celui du gaz carbonique), est le second gaz à effet de serre par ordre d'importance en France.

Chapitre I

Entre 1990 et 1999, les émissions totales des NO_x ont baissé de 16,6% en France, grâce aux améliorations engagées par l'industrie chimique (production d'acides nitrique, adipique et glyoxylique).

Une convention internationale, le *protocole de Göteborg*, et une directive européenne, la *directive NEC* (National Emission Ceilings) adoptée en 2001, fixent pour l'horizon 2010 des plafonds nationaux d'émissions de NO_x pour chaque pays signataire ou état membre. La directive étant plus ambitieuse que le protocole de Kyoto, c'est elle qui va faire force de loi. L'objectif fixé à la France à l'horizon 2010 est ainsi de limiter ses émissions annuelles à 810 kT de NO_x, ce qui représente une diminution de moitié qui ne sera pas facile à atteindre. Les émissions de N₂O sont, elles, traitées dans le cadre du Protocole de Kyoto. En outre, les directives GIC (grandes installations de combustion), adoptée aussi en 2001, et UIOM (Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères), entrée en vigueur au 1^{er} janvier 2002, fixent des limites d'émission beaucoup plus sévères qu'auparavant. Les autres oxydes d'azote, par le biais de réactions complexes avec les composés organiques volatils (COV), sont à l'origine de l'accroissement de la pollution photochimique par l'ozone, qui est lui aussi un puissant gaz à effet de serre.

I-2 Procédés de réduction des oxydes d'azote

I-2.1 Emissions des sources mobiles

Les normes d'émission évoluent continuellement ces dernières années et deviennent de plus en plus restrictives. Les industries automobile et pétrolière essaient continuellement d'apporter des améliorations dans la formulation des carburants, avec notamment la diminution de la teneur en soufre, dans les procédés de combustion au niveau des moteurs et dans les systèmes de post-traitement catalytiques avant rejet dans l'atmosphère. Le moteur à combustion idéal permettrait d'oxyder complètement les hydrocarbures du carburant pour ne former que du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O). Pourtant dans les conditions réelles d'utilisation, en raison de la température de travail du moteur, la combustion est incomplète et produit du monoxyde de carbone (CO), mais aussi des oxydes d'azote, NO_x (NO et NO₂) voire N₂O. Enfin une fraction des hydrocarbures est imbrûlée. Par conséquent le pot catalytique doit être performant dans le traitement simultané de ces trois types de polluants. Il faut noter que ces polluants atmosphériques ne participent que pour un faible pourcentage dans la composition du gaz d'échappement : les imbrûlés (0,5 - 1%), le CO (0,1 - 6%) et les NO_x (0,04 - 0,4%).

L'utilisation des pots catalytiques trois voies (capables d'éliminer simultanément les NO_x, le CO et les imbrûlés) est le moyen mis en œuvre depuis 1993, en France, pour réduire les émissions de monoxyde de carbone (CO), d'hydrocarbures (HC) et d'oxydes d'azote (NO_x) produits au cours de la combustion dans les moteurs à allumage commandé. La technologie pour convertir simultanément chacun des trois polluants en composés inoffensifs est désignée par le terme de catalyse trois voies (ou TWC, *three way catalysis* en Anglais) ^[3]. Le moteur ESSENCE, pour les véhicules équipés d'un pot catalytique, fonctionne avec un rapport air-carburant proche du rapport stoechiométrique, dans une fenêtre de fonctionnement étroite pour le catalyseur trois voies. Les émissions de monoxyde de carbone et d'oxyde d'azote peuvent être réduites de 90 à 99%. Le système complet comprend un pot catalytique avec un catalyseur contenant des métaux nobles (Pt, Pd et Rh) déposés sur cérine-zircone supportés sur alumine, une sonde de détection d'oxygène à base de zirconium (sonde λ) et une unité de commande électronique. L'unité de commande électronique reçoit un signal de la sonde de détection d'oxygène contenu dans les gaz et maintient le rapport air/combustible du moteur au point stoechiométrique, ce qui permet d'obtenir des performances optimales avec le catalyseur. Le taux massique idéal est de 1g de carburant pour 14,7g d'air. Si la proportion de carburant est supérieure (mélange riche), les rejets de monoxyde de carbone (CO) et des imbrûlés augmentent et si elle est inférieure (mélange pauvre), c'est au contraire le taux d'oxydes d'azote (NO_x) qui augmente.

Les pots catalytiques des moteurs DIESEL sont des modèles deux voies (CO et HC). Leur mise en place depuis 1996, accompagnée de l'amélioration des réglages moteurs et l'arrivée des nouvelles technologies à injection directe, ont permis de respecter les normes d'émission fixées par l'Union Européenne. Si l'oxydation catalytique de polluants tels que CO et HC ne posent pas de difficultés au sein de flux gazeux fortement oxydants sortant d'un moteur diesel, la réduction des NO_x en N₂ dans un tel milieu est un problème non résolu à ce jour.

Le défi des constructeurs automobiles repose sur l'efficacité des moteurs qui fonctionnent avec un large excès d'air car ils permettent de diminuer la consommation de carburant. Le développement récent des moteurs ESSENCE à injection directe a permis de mettre en pratique cet atout car ce type de système fonctionne avec un rapport massique air / combustible autour de 30 comparé au rapport massique stoechiométrique de 14,7 présenté pour le moteur ESSENCE à allumage commandé, d'où la dénomination de moteur « Lean-

³ R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York (1995) 94.

burn » (moteur à mélange « pauvre » en hydrocarbures et riche en oxygène). L'économie de carburant apportée par un tel système a été estimée à plus de 25% par rapport à un moteur Essence à allumage commandé. Toutefois, on retrouve également le problème concernant les NOx. C'est pourquoi leur élimination dans un flux contenant un large excès d'oxygène est plus que jamais un enjeu économique et environnemental crucial.

I-2.2 Emissions des sources fixes

Pour les sources fixes (ou encore dites stationnaires), et en particulier des installations de combustion, trois types de techniques existent : les techniques primaires, intermédiaire (le reburning) et les techniques secondaires.

a) les techniques primaires

Le principe de fonctionnement de ces techniques consiste à éviter, autant que possible, la formation des oxydes d'azote. Celle-ci dépendant fortement de la température (NOx "thermiques"), leur principe repose sur l'abaissement de la température de flamme, soit par étagement de la combustion, soit par recirculation d'une partie des fumées. Depuis une quinzaine d'années, on a vu ainsi apparaître divers types de "brûleurs bas NOx" dont l'efficacité, en terme de réduction des émissions, peut s'inscrire entre 10 et 40% suivant leur conception et le combustible utilisé. Pour les turbines, les constructeurs ont mis au point des "chambres sèches" où ils préconisent d'injecter de l'eau ou de la vapeur d'eau, toujours dans le but d'abaisser la température de combustion.

b) Une technique intermédiaire : le reburning

Le reburning, ou recombustion, consiste à étager la combustion en trois zones successives :

- * une zone primaire où le combustible est brûlé classiquement en milieu légèrement oxydant, ce qui provoque la formation de NOx ;
- * une zone secondaire, dite de "reburning", où l'on injecte un complément de combustible. La combustion se poursuit alors en léger déficit d'air, donc en milieu réducteur, et les NOx réagissant avec le combustible de reburning sont transformés en composés azotés (HCN, NHx) puis finalement en azote ;
- * une zone tertiaire, dite de "burnout", où l'on injecte de l'air. Ceci permet de compléter la combustion des imbrûlés en excès de la zone précédente. En présence de cet air, les composés azotés résiduels sont principalement convertis en azote (N₂).

Le combustible de reburning est le plus souvent du gaz naturel, mais on étudie actuellement l'injection de charbon pulvérisé, notamment dans les centrales électriques.

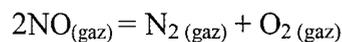
Les expérimentations et réalisations actuelles montrent que la technique du reburning permet de réduire les émissions de NOx dans une fourchette de 50 à 70%.

c) Les techniques secondaires : traitement des effluents

La technique utilisée pour réduire les NOx dans les effluents repose sur l'injection d'ammoniac ou d'urée qui, en réagissant avec les oxydes d'azote, transforme ces derniers en azote moléculaire, en vapeur d'eau et, avec l'urée, en gaz carbonique. Cette technique donne lieu à deux procédés :

* La réduction sélective non catalytique (RSNC) consiste à injecter une solution d'ammoniac dans une zone de la chambre de combustion où la température est comprise entre 850 et 1000°C. L'efficacité de l'abattement est de l'ordre de 70%. Si l'on veut aller au-delà, il est nécessaire d'injecter d'avantage de réactifs (on peut par exemple atteindre 80% avec un facteur stoechiométrique supérieur à 2), mais on retrouve alors un excès d'ammoniac dans les fumées et les cendres volantes, qui peut exiger un traitement complémentaire selon la réglementation en vigueur ou les contraintes environnementales.

* La réduction catalytique sélective (RCS) : La réaction de décomposition de NO est thermodynamiquement possible à basse température compte tenu de la valeur de l'enthalpie libre standard.



$$\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{activation}} = 364 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Bien que favorisée par la thermodynamique, la vitesse de réaction est lente à basse température car l'énergie d'activation est élevée. Pour avoir une vitesse de réaction suffisante, il faut travailler soit à haute température, soit utiliser un système catalytique pour abaisser l'énergie d'activation. Cependant l'adsorption forte d'oxygène provenant du mélange gazeux ou de la décomposition des NOx sur les sites actifs du catalyseur, entraîne l'empoisonnement progressif du système. Un moyen d'éviter cet effet inhibiteur sur la vitesse de transformation de NO, est de travailler à haute température ou en présence d'un réducteur. L'emploi d'un réducteur tel que l'ammoniac (NH₃) est

actuellement la solution retenue et la plus utilisée pour les sources fixes. En présence d'oxygène dans les effluents gazeux à traiter, les réactions d'oxydation du réducteur par O_2 et par NO interviennent simultanément. La réduction catalytique est dite sélective si cette compétition est en faveur de l'oxydation du réducteur par les NOx. Dans ce procédé (RCS), un mélange d'air et d'ammoniac gazeux est injecté en aval de la chambre de combustion et les fumées chargées d'ammoniac traversent ensuite un catalyseur, généralement constitué d'oxydes métalliques à base de Ti, V, W, à des températures comprises entre 250 et 380°C. Le taux de conversion peut dépasser 90% pour un dosage en NH_3 proche de la stoechiométrie.

La comparaison économique de ces deux procédés indique que la RCNS est beaucoup moins onéreuse en investissement mais beaucoup plus chère en exploitation que la RCS. Cette comparaison doit en outre tenir compte du fait que cette dernière permet un taux d'épuration plus élevé des NOx ainsi que la destruction simultanée des dioxines et furanes sans surcoût notable, ce qui s'avère intéressant dans le cas des Unités d'Incinération d'Ordures Ménagères.

I-2.3 Différentes classes de catalyseurs en réduction catalytique sélective par NH₃

Actuellement, la réduction catalytique sélective (RCS) par NH₃ ^[4,5] est la technique la plus utilisée pour réduire les NO_x des sources stationnaires. Bien que ce processus soit très efficace, la nécessité d'avoir une source externe de NH₃ avec un système d'injection séparé oblige à travailler avec un dispositif plus complexe (Figure I-2).

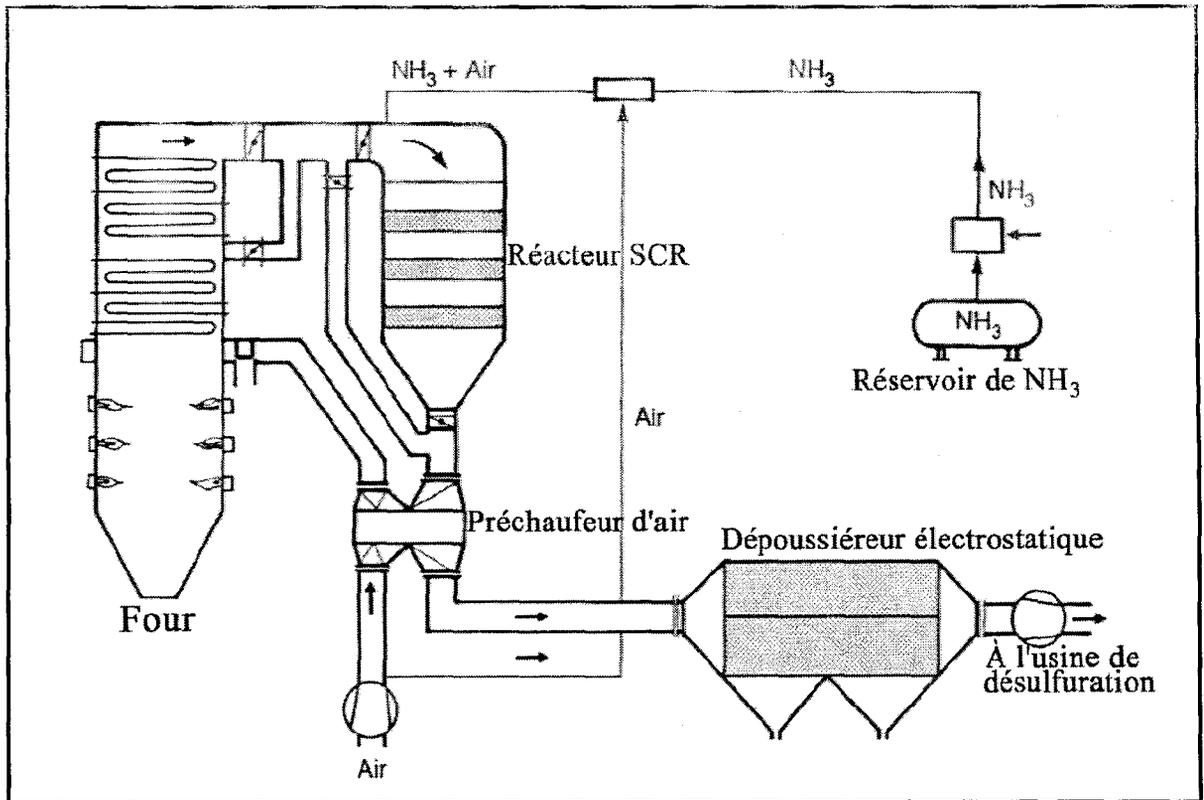
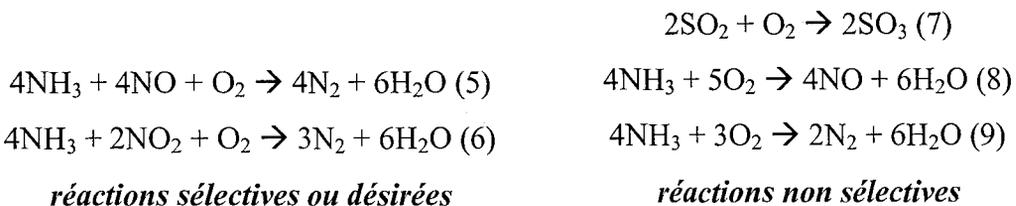


Fig. I-2 : Configuration d'une unité de convertisseur RCS dans le système de gaz d'échappement des fours de centrales électriques

Les réactions suivantes interviennent au cours de la RCS par NH₃ :



⁴ G.T. Went, L.J. Leu, R.R. Rosin, A.T. Bell, J. Catal. 134 (1992) 492.

⁵ G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Appl. Catal. B 18 (1998) 1.

Les procédés catalytiques pour la réduction sélective des NOx par l'ammoniac sont les plus développés en raison de leur grande efficacité en milieu oxydant. Les principaux avantages, liés à l'usage de NH₃, sont une sélectivité de transformation de NO essentiellement en N₂ et l'effet promoteur de l'oxygène sur la vitesse de transformation de NO. Cependant, l'usage de l'ammoniac présente aussi de nombreux inconvénients liés à sa toxicité, tels que des problèmes de stockage, de rejets et de transport, mais aussi des problèmes d'ordre économiques liés à la formation de sels d'ammonium qui favorisent la corrosion des installations. En effet, le SO₃, formé par la réaction 7, peut réagir avec l'eau et l'ammoniac pour former de l'acide sulfurique et des sulfates d'ammonium NH₄HSO₄ et (NH₄)₂SO₄, qui entraînent une corrosion et des pertes de charge importantes ^[6], altérant le bon fonctionnement de l'installation. Ces procédés doivent être bien optimisés, particulièrement l'alimentation en NH₃, pour limiter au maximum les rejets dans l'atmosphère. Il serait plus intéressant de développer des catalyseurs actifs en réduction de NOx qui sont capables d'utiliser un réducteur déjà présent dans les effluents gazeux.

On distingue trois grandes classes de catalyseurs dans les procédés de réduction catalytiques par l'ammoniac ^[7] (Figure I-3), chacun fonctionnant dans des domaines de température différents. Les catalyseurs à base de métaux nobles (comme Pt ou Pd) sont actifs à basse température entre 150 et 300°C. Les oxydes mixtes de vanadium et de titane sont les plus commercialisés et fonctionnent pour des températures comprises entre 260°C et 425°C. Les zéolithes sont actives à plus haute température, entre 345°C et 590°C mais sont sensibles à la désactivation en présence de l'eau.

⁶ P. Forzatti, Appl. Catal. A. 222 (2001) 221.

⁷ B. Speronello, J. Chen, R. Heck, A Family of Versatile Catalyst Technology for NOx and CO Removal in Co-generation, 92-109.06, 85th Annual AWMA Meeting, Kansas City, Mo, 21-26 June

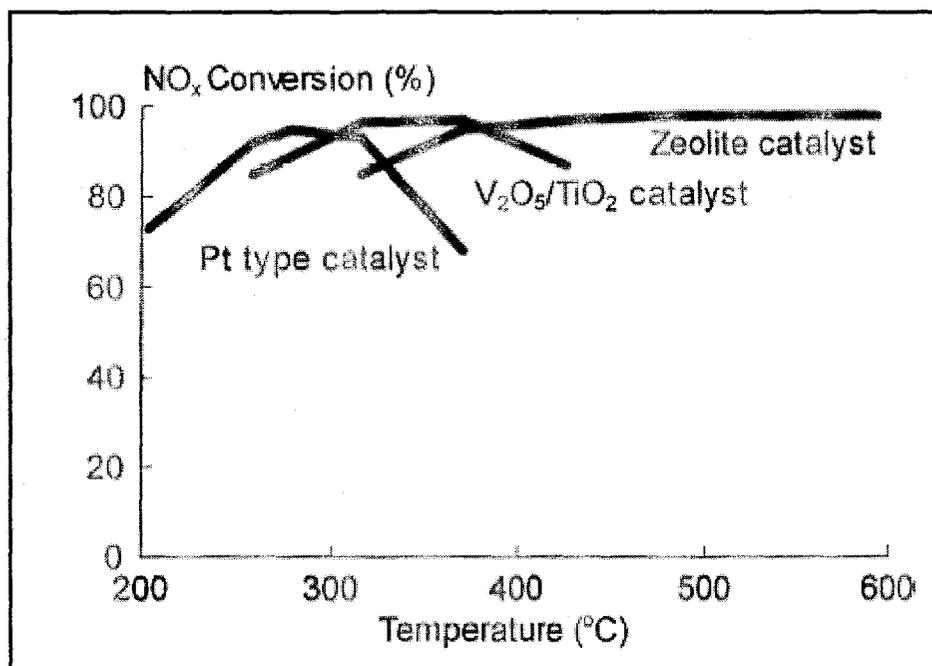


Fig. I-3 : Trois classes de catalyseurs actifs en RCS par NH_3 ^[7]

a) Les zéolithes

Pour des procédés fonctionnant à des températures plus élevées (345-590°C), des catalyseurs à base de zéolithes ont été principalement étudiés ^[8]. Bien moins résistants à l'empoisonnement au soufre, ces matériaux ont la particularité de ne pas favoriser l'oxydation de l'ammoniac qui est un facteur limitant pour ce type d'application. De nombreuses zéolithes modifiées par ajout de différents métaux, tels que Cu, Fe, Co, Ga, Ge, ont été étudiées. Parmi celles-ci la zéolithe au cuivre (Cu/ZSM5) est la plus couramment utilisée en réduction catalytique sélective. Elle présente également des propriétés remarquables en décomposition de NO ^[9,10]. Néanmoins elle se désactive en présence d'eau ^[11]. D'une façon générale, la sensibilité des zéolithes à l'empoisonnement par SO₂, et à leur faible résistance thermique en présence d'eau limitent leur application commerciale ^[12,13]. La nature de l'interaction entre le cation échangé dans les sites de coordination de la zéolithe pourrait être un point fondamental dans le développement des performances catalytiques de ce type de matériaux. Pour illustration, l'échange ionique entre les protons de la zéolithe ZSM5 et le fer par sublimation

⁸ F. Poignant, J.L. Freysz, M. Daturi, J. Saussey, Catal. Today 70 (2001) 197.

⁹ M. Iwamoto, H. Furukawa and S. Kagawa, in: New Developments in Zeolite Science Technology, eds. Y. Murakami, A. Iijima and J.W. Ward (Elsevier, Amsterdam, 1986) p. 943.

¹⁰ M. Hamad, H. Iwamoto, Catal. Today 10 (1991) 57.

¹¹ R.A. Grinstead, H.-W. Jen, C.N. Montreuil, M.J. Rokosz, M. Shelef, Zeolites, 13 (1993) 8.

¹² K. Arakawa, S. Matsuda, H. Kinoshita, Applied Surface Science, 121-122 (1997) 382.

¹³ M.B. Padley, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, F. King, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91 (1) (1995) 141.

du chlorure ferrique dans la porosité de la zéolithe, confère aux catalyseurs un gain d'activité expliqué par une meilleure interaction entre le fer et la structure de la zéolithe ^[14]. Cependant cette méthode d'introduction du cation métallique ne semble pas applicable à tout type de structure et à tout type de cations comme semblent le démontrer les résultats obtenus sur Co/Zéolithe pour lequel la phase active est plutôt associée à la formation des particules d'oxyde Co_3O_4 plutôt qu'à la formation d'ions Co^{2+} localisés dans des sites préférentiels de la zéolithe ^[15].

b) Les oxydes mixtes de vanadium et de titane $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium et de titane $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ sont depuis une vingtaine d'années les catalyseurs les plus employés en raison de leurs performances optimales entre 260°C et 425°C , et surtout leur résistance au soufre très souvent présent dans les effluents gazeux industriels. L'oxydation de SO_2 en SO_3 puis leur forte adsorption à la surface des catalyseurs sous forme de sulfates est souvent synonyme de désactivation. L'oxyde de titane présente la particularité d'exercer une interaction plus faible avec les sulfates comparée aux autres oxydes, ce qui confère au catalyseur une plus grande résistance à la désactivation. Le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ est actuellement la formulation la plus commercialisée, l'ajout d'oxyde de tungstène ayant pour effet d'améliorer la sélectivité du catalyseur.

c) Les métaux nobles

Pour des applications dites basse température, les catalyseurs à base de métaux nobles sont parmi les plus actifs. Malheureusement tous présentent l'inconvénient majeur d'oxyder rapidement l'ammoniac. Par ailleurs dans le domaine de conversion de NO, la formation majoritaire de N_2O limite considérablement leur intérêt compte tenu de l'impact de l'oxyde nitreux sur les écosystèmes ^[16]. Néanmoins dans les systèmes à épurer où les vitesses volumétriques horaires (VVH) des flux entrant sont très grandes, on trouve peu de concurrents présentant des activités intrinsèques comparables à celles des métaux nobles.

¹⁴ H.-Y. Chen, Sachtler, Catal. Today 42 (1998) 73.

¹⁵ H. Ohtuka, O. Tabata, L.M.F. Sabatino, Catal. Today 42 (1998) 45.

¹⁶ P. Granger, P. Malfoy, P. Esteves, L. Leclercq, G. Leclercq, J. Catal. 187 (1999) 321.

I-2.4 L'hydrogène, solution alternative à l'utilisation de NH₃ comme réducteur dans les réactions de transformation des oxydes d'azote (NOx).

L'étude de la réaction de réduction de NO par l'H₂ (et CO) a débuté dans les années 70 aux Etats-Unis, avec l'avènement de la catalyse de post-combustion automobile ^[17,18]. L'adoption de normes drastiques sur les teneurs en oxydes d'azote des rejets dans l'atmosphère a stimulé de nombreux projets de recherche. Ces études ont porté initialement sur la formulation des catalyseurs actifs et sélectifs pour la formation de N₂ dans l'élimination des oxydes d'azote provenant aussi bien de sources mobiles que de sources fixes. Actuellement l'intérêt pour cette réaction demeure, avec cependant des objectifs différents. Pour illustration, il s'agit de remplacer les métaux nobles très performants pour ce type de réactions par d'autres composés aussi actifs et sélectifs mais moins coûteux, ou de minimiser leur teneur. La réduction de NO par H₂ peut produire intermédiairement NH₃ et N₂O, ces deux composés constituent des polluants au même titre que NO. Leur formation, qui est intimement liée à la nature du catalyseur étudié et aux conditions expérimentales, doit donc être minimisée.

L'intérêt pour cette molécule réductrice (H₂) est lié sa présence dans les flux d'échappement des véhicules automobiles. La réaction NO+H₂ n'est cependant pas sélective en N₂ de part la quantité généralement importante de NH₃ produit. Par exemple, Shelef et Gandhi ^[19] ont entrepris des recherches sur cette réaction sur un catalyseur Cu/Cr₂O₃. NH₃ est le produit de réaction principal dans un large domaine de température sur ces oxydes. La distribution des produits de réaction pour ces oxydes varie fortement avec la concentration des réactifs. La conversion de NO en NH₃ décroît de façon constante avec la concentration de NO. Des résultats similaires ont été obtenus sur d'autres oxydes et des mécanismes de réaction plus détaillés ont depuis été proposés ^[20] mais tous mettent en évidence la formation de NH₃ pour ces catalyseurs. De plus la vapeur d'eau, en abondance dans les flux de cette réaction, perturbe le processus catalytique de plusieurs façons. Dans certains cas, elle inhibe la réaction de réduction en modifiant et altérant la surface du catalyseur. Sur les catalyseurs actifs dans la réaction de gaz à l'eau (comme les oxydes basiques), NH₃ est formé en quantité supérieure lorsque la source de l'hydrogène est H₂O au lieu de l'hydrogène moléculaire ^[21]. Les catalyseurs à base de métaux supportés présentent une forte activité mais à basse température.

¹⁷ T. Koblinski, B. Taylor, J. Catal. 33 (1974) 376.

¹⁸ M. Shelef, H. S. Gandhi, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 11 (1972) 2.

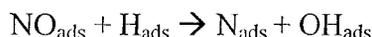
¹⁹ M. Shelf et H. S. Gandhi, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 13 (1974) 80.

²⁰ W. C Hecker et A. T. Bell, J. Catal. 92 (1985) 247.

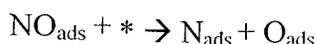
²¹ M. Shelf, Catal. Rev.-Sci. Eng. 11 (1975) 1.

Chapitre I

A ce propos les travaux de Hecker et Bell ^[20] consacrés à l'étude cinétique et spectroscopiques de la réaction NO+H₂ sur Rh/SiO₂ font référence. Ils observent une activité en conversion de NO très supérieure à celle observée en présence de CO. Ils attribuent cette observation à l'intervention de différentes étapes pour la dissociation de NO généralement considérée comme déterminante. En présence d'hydrogène, les atomes d'hydrogène provenant de sa dissociation sur les particules métalliques favorisent la dissociation de NO selon la réaction :

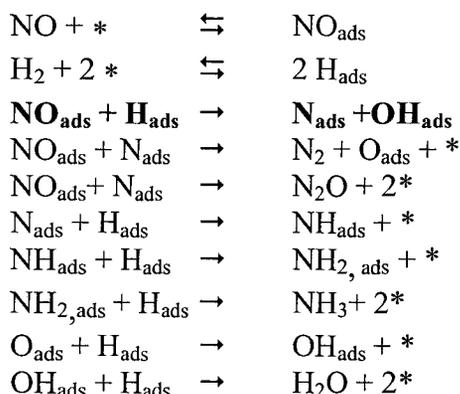


En absence d'hydrogène, l'étape suivante plus lente interviendrait :

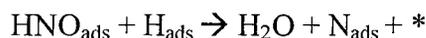
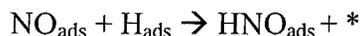


Où * représente un site vacant.

La proposition du mécanisme suivant pour décrire la réaction NO+H₂ sur les métaux nobles a servi de support à de nombreuses études en particulier sur la nature de l'étape de dissociation de NO initiée par l'hydrogène et la nature de l'intermédiaire.



Actuellement, il n'y a pas de consensus pour expliquer le rôle bénéfique de l'hydrogène en particulier sur l'intervention d'une espèce HNO_{ads}.



Cet intermédiaire très controversé initialement proposé par Gonzalez et Audette ^[22], puis réfuté par Pirug et Barrel ^[23] sur des considérations thermodynamiques, a récemment été proposé par William et coll. ^[24] sur Rh à partir des études par spectroscopie Raman.

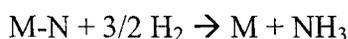
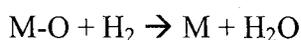
²² R.D. Gonzalez, D.E. Audette, J. Catal. 17 (1970) 117.

²³ G. Pirug, H.P. Bonzel, J. Catal. 50 (1997) 64.

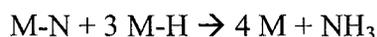
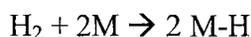
²⁴ C.T Williams, A.A. Tolia, C.G. Takoudis, M.J. Weaver, J. Phys.Chem. 99 (1995) 4599.

Des études plus récentes sur Pt/SiO₂ et Pt/Al₂O₃ [25] ont montré que ces catalyseurs sont actifs dans la réaction NO+H₂ en milieu oxydant mais que N₂O est souvent produit, en particulier à basse température et en présence d'eau. Burch pense que la formation de N₂O selon la variation des réactifs est complexe. Il a également évoqué le travail de Tanaka et coll. sur Pt-Mo-Na/SiO₂ qui montre que ce catalyseur dans les mêmes conditions de fonctionnement produisait peu de N₂O (N₂/N₂O=4/1) [26] et ce résultat est attribué à la présence de Mo-Na dans le catalyseur qui stabiliserait le caractère métallique du Pt. Dans ces conditions, la production de N₂ est favorisée. Les mécanismes suggérés pour la réduction de NO par H₂ sur les métaux nobles supportés considèrent une dissociation du monoxyde d'azote sur la surface métallique (même type d'équation de réaction que pour la décomposition directe). Selon Pirug et Bonzel [23] l'interaction des espèces chimisorbées avec H₂ a lieu :

- selon un mécanisme type Eley-Rideal qui conduit à la formation de H₂O et NH₃ :



- selon un mécanisme type Langmuir-Hinshelwood qui conduit simplement à la formation de l'ammoniac :



Ces dernières décennies, la réaction NO+H₂ a été largement étudiée mais en absence d'oxygène, en raison de son caractère non sélectif. Très peu de travaux ont été réalisés en présence d'un excès d'oxygène. Néanmoins des études très récentes ont montré que certains catalyseurs à base de métaux nobles étaient actifs dans ces conditions. Par exemple, les travaux de Costa et Efstathiou [27,28] rapportent que le platine supporté sur des pérovskites donnent des catalyseurs plus actifs et plus sélectifs pour la réaction NO+H₂+O₂ en présence d'eau, entre 100°C et 150°C. L'hydrogène est un agent réducteur idéal qui peut résoudre les problèmes rencontrés avec l'utilisation des systèmes RCS par NH₃ ou RCS par HC dans les conditions lean-burn [29,30]. Un certain nombre d'autres auteurs ont montré que le platine est

²⁵ R. Burch et M. D. Coleman, Appl. Catal. B 23 (1999) 115.

²⁶ T. Tanaka, K. Yokota, H. Doi et M. Sugima, Chem. Lett. (1997) 409.

²⁷ C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, J. Catal. 197 (2001) 350.

²⁸ C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, J. Catal. 209 (2002) 350.

²⁹ A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayahi, Catal. Today 45 (1998) 135.

³⁰ S. Satokawa, J. Shibata, K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, Appl. Catal. B 42 (2003) 179.

un bon catalyseur pour la réduction des NOx à de basses températures sous NO+H₂ et NO+H₂+O₂ [25,31,32].

En revanche, il y a peu d'études sur les catalyseurs qui fonctionnent sous un mélange de NO+H₂+CO+O₂. Il est important de trouver un catalyseur stable, actif, économique qui fonctionne à basse température en présence de CO et H₂, pour des applications automobiles. De plus, la méthode de préparation du support et le mode de dépôt du métal sur le support ont une influence sur les performances catalytiques. Yokota et coll. [33] et Macleod et coll. [34] ont montré que le platine perd son activité catalytique en présence de CO suite à l'empoisonnement. Par conséquent, il est nécessaire de développer un catalyseur qui résiste à l'empoisonnement par le CO lors de la réduction des NOx en milieu oxydant, car le CO fait partie des gaz d'échappement au même titre que le H₂. Macleod et coll. [34] ont constaté que Pd/Al₂O₃ favorise la réduction de NOx en milieu oxydant par un mélange H₂/CO et qu'il est moins influencé par CO. Cependant, ce système catalytique a besoin d'être amélioré, parce que le catalyseur Pd/Al₂O₃ montre de faibles conversions à basse température. Les catalyseurs à base de palladium ont toujours attiré beaucoup d'attention en raison de leur potentiel en réduction des émissions de NOx automobiles et parce que le palladium était moins cher et plus abondant que d'autres métaux nobles [35]. Les résultats reportés dans le Tableau 1 illustrent bien l'intérêt du palladium comparé au platine en particulier lorsqu'il est dispersé sur un support réductible tel que TiO₂ [29].

³¹ Y.J. Mergler, B.E. Nieuwenhuys, Appl. Catal. B 12 (1997) 95.

³² C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, J. Catal. 209 (2002) 456.

³³ K. Yokota, M. Fukui, T. Tanaka, Appl. Surf. Sci. 121/122 (1997) 273.

³⁴ N. Macleod, R.M. Lambert, Appl. Catal. B 35 (2002) 269.

³⁵ A.B. Gaspar, L.C. Diegiez, Appl. Catal. A 201 (2000) 241.

Tableau 1 : Comparaison des performances catalytiques des différents catalyseurs à base de métaux nobles supportés^[29] sous mélange de 0,1%NO+0,3%H₂+5%O₂+10%H₂O, VVH=20000h⁻¹ mL.g_{cata}.

Catalyseurs 1% métal/support	T=100°C			T=300°C		
	N ₂ ^a	N ₂ O ^b	NO ^c	N ₂ ^a	N ₂ O ^b	NO ^c
Pd/TiO ₂	21,7	25,8	47,5	27,4	17,5	44,9
Pd/Al ₂ O ₃	2,7	0	2,7	2,1	0	2,1
Pd/MgO	7,8	5,4	13,2	8,1	3,7	11,8
Pd/SiO ₂	4,5	2,3	6,8	10,2	5,4	15,6
Pt/TiO ₂	10,5	40,1	50,6	0,6	0	0,6
Pt/Al ₂ O ₃	6,6	55,6	62,2	2,8	0	2,8
Pt/MgO	5,4	38,2	43,6	1,4	0	1,4

^a pourcentage de conversion de NO en N₂, ^b de NO en N₂O ; ^c conversion total de NO.

Y.-W. Lee et coll. ^[36] ont étudié la réaction NO-H₂-O₂ en présence de CO sur un catalyseur 0,5% en poids Pd/Al₂O₃ préparé par imprégnation humide du palladium sur alumine à partir d'une solution de chlorure de palladium (PdCl₂). Ces auteurs présentent les résultats qui montrent que Pd/Al₂O₃ a une bonne stabilité thermique et une activité catalytique élevée à basse température pour la réduction simultanée des NOx par CO et H₂ en milieu oxydant. Ce catalyseur a donné des conversions de NOx allant jusqu'à 95,2% à 150°C, avec l'oxydation complète de CO et H₂ entre 150 et 200°C. La présence de CO et H₂ crée un effet de synergie qui augmente la sélectivité de transformation de NO en N₂ à basse température. Nous nous sommes intéressés à ce métal noble, le palladium, supporté soit sur l'alumine, soit sur des matériaux présentant des défauts de structure comme la pérovskite LaCoO₃.

³⁶ Y.-W Lee, E. Gulari, catal. Communications 5 (2004) 499.

Effet de l'oxygène

L'effet de l'oxygène sur la réduction de NO par l'hydrogène est primordial. En effet, les métaux nobles étant généralement peu sélective, un large excès d'oxygène favorise à basse température l'oxydation de H₂ par O₂. Frank et Coll. ^[37] ont examiné l'effet de l'oxygène sur la cinétique de réduction des oxydes d'azote par l'hydrogène sur Pt-Mo-Co/ α -Al₂O₃. Ils ont exploité leurs données sur la base du même mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood proposé antérieurement par Hecker et Bell ^[20]. Ces auteurs mentionnent pour la première fois un effet bénéfique de l'oxygène lorsqu'on travaille à des pressions relatives en oxygène pas trop élevées (2% O₂) avec un gain d'activité en conversion de NO en N₂. Pour des concentrations plus élevées en oxygène, les auteurs observent au contraire un effet inhibiteur. L'effet promoteur de l'oxygène a déjà été souligné au cours de la réaction NO+CO. Il a été attribué à un affaiblissement de la liaison Pt-CO consécutivement à la ségrégation d'entités électrophiles Pt ^{δ^+} ^[38] favorisée en présence d'oxygène. L'effet promoteur de l'oxygène est également signalé lorsque le réducteur est un hydrocarbure. Dans ce cas il est associé à la formation de NO₂ jugé meilleur oxydant que NO. L'oxygène pourrait jouer un autre rôle par exemple en éliminant les résidus hydrocarbonés à la surface libérant ainsi l'accessibilité des sites actifs. Ces différentes interprétations ne semblent pas complètement satisfaisantes pour expliquer le maximum de vitesse de réaction observé par Frank et coll. ^[37] lors d'une variation de la pression d'hydrogène lorsque la pression de O₂ est faible.

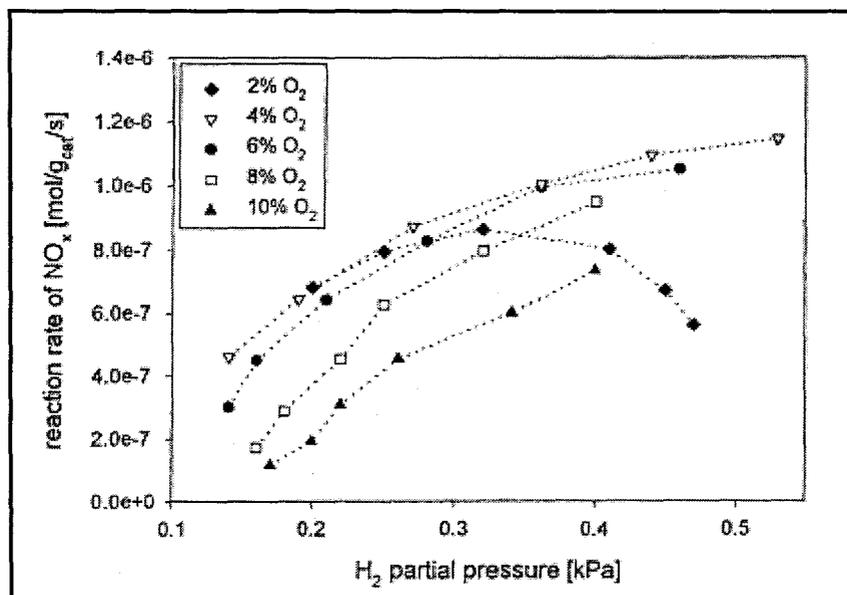


Fig. I-4 : Taux de réaction de NOx en fonction de la pression partielle de H₂ pour différentes fractions molaire d'O₂ ^[37]

³⁷ B. Frank, G. Emig, A. Renken, Appl. Catal. B 19 (1998) 45.

³⁸ M. Sasaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Ito, Catal. Lett. 15 (1992) 297.

En fait ces auteurs montrent un effet promoteur de l'hydrogène pour des faibles taux de recouvrement en H. Dans ce cas la probabilité de retrouver deux atomes d'azote adjacents capables de se recombinaison pour former N₂ serait importante et permettrait d'expliquer l'effet promoteur de O₂ sur la sélectivité de transformation de NO en N₂. En revanche, pour des pressions élevées cette probabilité diminuerait fortement. Dans ces conditions la consommation des atomes d'hydrogène adsorbés pour des pressions d'hydrogène élevées permettrait de maintenir des taux de recouvrement faibles expliquant de cette façon l'effet bénéfique de l'oxygène. Le taux de recouvrement en hydrogène semble être également un paramètre essentiel pour contrôler la sélectivité des catalyseurs Pt/La_{0,7}Sr_{0,2}Ce_{0,1}FeO₃ [32]. Costa et coll. [32] montrent également une conversion élevée de NO en N₂ en présence d'oxygène. Parallèlement la réaction H₂+O₂ est moins rapide comparée à un catalyseur Pt supporté sur SiO₂. Dans le cas particulier de supports présentant une mobilité importante des espèces oxygène, une valeur de θ_H optimale pourrait être obtenue grâce à la réactivité de ces espèces oxygène du support.

La formation d'azote via la formation d'une espèce dimère N₂O_{4,ads} reste également d'actualité notamment en milieu oxydant.



I-3 Intérêt des matériaux présentant des défauts de structure, utilisés comme support de la phase active en réduction des NOx

Généralement cette catégorie de matériaux concerne les différents types d'oxydes dont l'activité dépend de la force de la liaison métal-oxygène. L'intérêt consiste à trouver des oxydes présentant des défauts de structure ou des stoechiométries en oxygène excédentaire permettant une stabilisation des métaux à des degrés d'oxydation normalement instable [39], et d'autre part une structure cristalline résistante à haute température. L'exemple typique est celui des oxydes de type pérovskite. La structure pérovskite apparaît dans de nombreux oxydes métalliques, dans quelques complexes halogénés de métaux, ainsi que dans certains nitrures ou carbures métalliques [40]. Les pérovskites ont des structures de type ABO₃. La structure idéale cubique, représentée sur la Figure I-5, présente une maille primitive d'environ

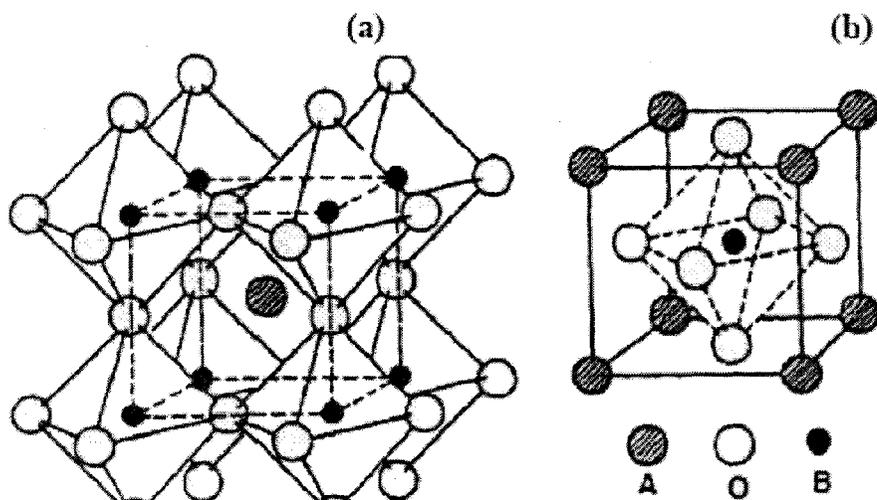
³⁹ D. Kieling, R. Shneider, P. Kraak, M. Haftendorn, G. Wendt, Appl. Catal. B 19 (1998) 143.

⁴⁰ M.A. Pena, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.

4Å contenant une unité ABO_3 . Le cation B, généralement un élément de transition 3d, 4d ou 5d, occupe le centre d'un octaèdre formé par 6 ions O^{2-} . Le cation A possède la coordinence 12. Il appartient le plus souvent à la famille des alcalino-terreux, une terre rare ou un cation de rayon ionique important (Pb^{2+} , Bi^{3+} , etc...). Goldschmidt^[41] a défini un facteur de tolérance (t) pour la structure pérovskite ABO_3 , défini par l'équation suivante :

$$t = r_A + r_O / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

La formation de la pérovskite n'est possible que si ce facteur de tolérance est compris entre 0,75 et 1. Si ce dernier est différent de 1, la structure subit des déformations, conduisant à des structures orthorhombiques, rhomboédriques et parfois quadratiques, monocliniques ou tricliniques. Un facteur de tolérance compris entre 0,75 et 0,9 entraîne une déformation orthorhombique, représentée sur la Figure I-6, due à une inclinaison des octaèdres BO_6 autour du cation B. Lorsque ce facteur est compris entre 0,9 et 1, la structure est sous forme rhomboédrique, représentée sur la Figure I-7. La déformation est due à des elongations et des contractions de deux octaèdres BO_6 adjacents.



*Fig. I-5 : Structure idéale cubique de la pérovskite ABO_3 .
(a) A au centre de la maille, (b) B au centre de la maille*

⁴¹ V.M. Goldschmidt, Skr. Nor. Viedenk-Akad, KI. I: Mater-Naturvidensk 1926. N°8.

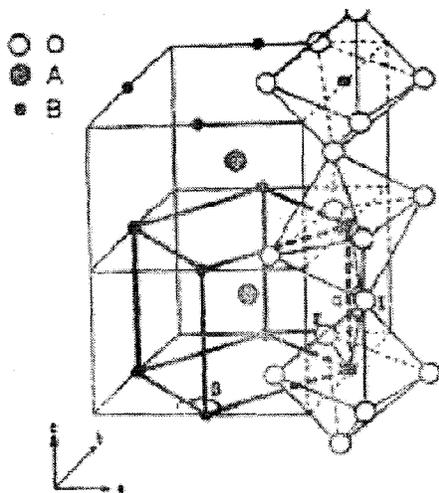


Fig. I-6 : Déformation orthorhombique de la pérovskite ABO_3 .

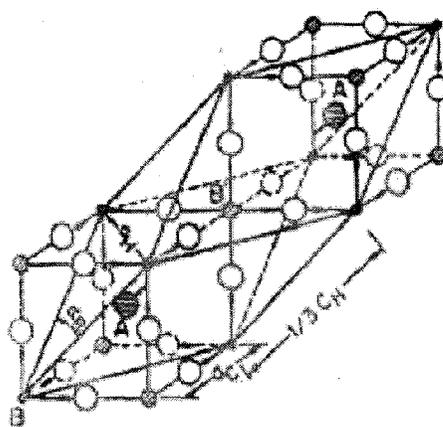


Fig. I-7 : Déformation rhomboédrique de la pérovskite ABO_3 .

La possibilité de synthétiser des pérovskites par substitutions partielles des cations des sites A et B, entraîne un large domaine d'application de ces solides. Les pérovskites ont été tout d'abord utilisées en électronique pour leurs propriétés di-, ferro-, piezo-, ou pyro-électriques, mais également dans la fabrication de capteurs pour la détection des gaz. En catalyse, l'intérêt des pérovskites est qu'elles peuvent supporter des défauts de structure ou des stoechiométries en oxygène excédentaires, entraînant une mobilité plus ou moins importante des espèces oxygène de réseau ^[42]. Ferri et Forni ^[43] ont observé un défaut d'oxygène dans les pérovskites contenant Co en position B, et un excès d'oxygène pour celles contenant le Mn. Les pérovskites contenant le Fe et le Ni présentent un comportement intermédiaire. Ces mêmes auteurs ont également montré que la substitution de La par Sr entraîne un état d'oxydation supérieur du cobalt en Co^{4+} normalement instable, ce qui entraîne la formation de lacunes anioniques. L'emploi des pérovskites s'est limité initialement aux réactions de combustion, où les températures peuvent atteindre 1200°C. A l'heure actuelle, de nouvelles voies de synthèse par précipitation d'hydroxydes à partir de solutions complexantes, permettent d'obtenir des pérovskites plus homogènes et de plus grande aire spécifique. Ces améliorations ont ouvert leur champ d'application en catalyse de post-combustion, dans les réactions de réformage du méthane, l'oxydation de composés organiques volatils (COV) chlorés ou la réduction de NO par les hydrocarbures ^[44,45,46,47].

⁴² S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, J. Catal. 234 n°2 (2005) 364.

⁴³ D. Ferri, L. Forni, Appl. Catal.B, 16 (1998) 119.

⁴⁴ R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remelka, L.E. Trimble, The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides, Plenum Press, New York, 1975, p. 215.

Actuellement ce type de matériau conserve un intérêt important, des résultats intéressants continuent d'abonder dans la littérature, notamment en intercalant des métaux nobles dans les sites de coordination de la pérovskite ^[48].

Plusieurs oxydes mixtes de type pérovskite ont été longtemps identifiés en tant que catalyseurs très actifs en réaction d'oxydation/réduction avec beaucoup d'applications potentielles en catalyse environnementale ^[49,50]. Dans le passé, ces applications ont été essentiellement limitées par la faible surface spécifique de ces catalyseurs. Les pérovskites sont des phases oxydes obtenues essentiellement après calcination à haute température. Dans le cas de la pérovskite LaCoO_3 , Crespin et Hall ^[51] mentionnent que cette température est au moins de 800°C . Des rapports plus récents montrent que lors de la préparation par la méthode sol-gel, des températures plus basses autour de $550\text{-}650^\circ\text{C}$ sont suffisantes ^[52]. Les résultats DRX donnés par S. Kaliaguine et coll. ^[53] prouvent très clairement qu'une phase bien cristallisée de LaCoO_3 n'est cependant obtenue qu'après calcination à des températures supérieures à 800°C . Des travaux récents de L. Shu ^[54] décrivent une méthode de synthèse améliorée (par complexation de citrate), en utilisant ZnO comme additif soluble, et ils ont montré qu'une phase hautement cristallisée de LaCoO_3 a été obtenue après calcination à 500°C . La température de calcination est d'une importance particulière dans la préparation des catalyseurs oxyde mixte ABO_3 . En effet, l'augmentation de cette température entraîne un processus d'agglomération qui réduit non seulement la surface spécifique du matériau mais également la densité des défauts superficiels qui pourraient être probablement les sites actifs en catalyse.

Des catalyseurs type pérovskite ABO_3 contenant le lanthane en position A et le cobalt en position B ont une très bonne activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures ^[55,56,57,58]. Cette activité est encore améliorée par la substitution du lanthane (La) en position

⁴⁵ L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds.), *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, New York, 1992, p. 271.

⁴⁶ R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York (1995) p. 95.

⁴⁷ C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350.

⁴⁸ Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenichi, M. Kimura, *J. Phys. Chem. Sol.* 66 (2000) 274.

⁴⁹ R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remelka, L.E. Trimble, *The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*, Plenum Press, New York (1975) 215.

⁵⁰ L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro (Eds.), *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, New York (1992) 271.

⁵¹ M. Crespin, K.W. Hall, *J. Catal.* 69 (1981) 359.

⁵² G. Xiong, Z.L. Zhi, X.J. Yang, L. Lu, X. Wang, *J. Mat. Sci. Lett.* 16 (1997) 1064.

⁵³ S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuka, *Appl. Catal. A: Gen.* 209 (2001) 345.

⁵⁴ L. Shu, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B* 16 (1998) L303.

⁵⁵ W.F. Libby, *Science* 171 (1971) 499.

A par des ions ayant une valence différente telle que le Strontium (Sr) ou le Cérium (Ce) [59,60,61,62,63,64]. Dans le cas des catalyseurs de post-combustion, une limitation dans leur fonctionnement est le démarrage à froid du moteur et les quelques minutes nécessaires pour que les catalyseurs trois-voies atteignent leur température de fonctionnement. Au cours de ce laps de temps, les oxydes d'azote sont incomplètement réduits en N_2O . Actuellement plusieurs solutions techniques sont proposées, par exemple l'insertion du système catalytique sur la ligne d'échappement de façon qu'il soit le plus proche du moteur. Toutefois, le catalyseur est exposé à des températures extrêmement élevées dépassant $900^\circ C$ qui vont activer les phénomènes liés à la désactivation en particulier les réactions de frittage. Par conséquent, l'activité catalytique et la stabilité structurale dans une telle situation deviennent des conditions essentielles pour le catalyseur automobile. D'autres auteurs ont précédemment rapporté qu'un catalyseur type pérovskite $La_{0,9}Ce_{0,1}Co_{0,4}Fe_{0,6}O_3$, contenant le palladium avec des oxydes mixtes du cérium, a non seulement montré une activité catalytique (catalyseurs trois voies) élevée permettant d'enlever simultanément HC, CO et NO_x ($NO+NO_2$) [65,66], mais a également des conversions plus élevées, sous atmosphère fortement oxydante approchant l'état réel de fonctionnement du moteur, en comparaison avec les catalyseurs conventionnels à base de platine et rhodium [67].

Le catalyseur est exposé à des températures élevées pendant l'utilisation du véhicule, et se désactive suite à l'agglomération et à la croissance des particules de métaux précieux qui réduisent la surface spécifique globale des sites actifs disponibles pour la conversion catalytique. Aujourd'hui, les catalyseurs conventionnels contiennent un excès de métaux précieux afin de répondre aux nouvelles législations. Le besoin de protéger l'environnement régional et global a permis de renforcer les réglementations concernant les émissions automobiles à l'échelle mondiale. Les systèmes catalytiques conventionnels utilisent ainsi un excès de métaux précieux afin d'assurer l'activité lors de l'usage du véhicule à long terme. On s'attend à ce que les nouveaux catalyseurs automobiles conservent les matériaux précieux tout

⁵⁶ Y.F.Y. Yao, J. Catal. 36 (1975) 266.

⁵⁷ T. Kudo, T. Gejo, K. Yoshida, Environ. Sci. Tech. 12 (1978) 185.

⁵⁸ R.M. Hazen, Sci. Am. 6 (1988) 52.

⁵⁹ T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima, Y. Yoneda, Nippon Kagaku Kaishi 11 (1980) 1679.

⁶⁰ Y. Teraoka, S. Furukawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, Nippon Kagaku Kaishi 8 (1985) 1529.

⁶¹ T. Nitadori, M. Misono, J. Catal. 93 (1985) 459.

⁶² H. Fujii, N. Mizuno, M. Misono, Chem. Lett. (1987) 2147.

⁶³ L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, Adv. Catal. 36 (1989) 237.

⁶⁴ L. Forni, C. Oliva, T. Barzetti, E. Selli, A.M. Ezerets, A.V. Vishniakov, Appl. Catal. B Environ. 13 (1997) 35.

⁶⁵ H. Tanaka, H. Fujikawa, I. Takahashi, SAE Paper No. 930251 (1993).

⁶⁶ H. Tanaka, I. Takahashi, J. Soc. Auto. Eng. Jpn. 47 (10) (1993) 51.

⁶⁷ H. Tanaka, H. Fujikawa, I. Takahashi, SAE Paper No. 950256 (1995).

en gardant un rendement élevé. En particulier, concernant les émissions lors du démarrage à froid (émissions juste après le démarrage du moteur), la demande du palladium, qui montre une bonne activité à basse température, a été multiplié par dix par rapport à son niveau de 1992. Un nouveau système catalytique pour les véhicules à moteur, qui permettrait de réduire la consommation du métal précieux, particulièrement le palladium, est beaucoup recherché. Des catalyseurs à base de pérovskite ont été étudiés pour des applications de transformation catalytique depuis le début des années 1970 [3,65,67,68,69,70,71].

Récemment, Uenishi et coll.^[72,73] ont rapporté qu'un catalyseur à base de pérovskite contenant du palladium, $\text{LaFe}_{0,57}\text{Co}_{0,38}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$, gardait une activité catalytique élevée et une bonne dispersion du métal sous atmosphères oxydo-réducteur (fluctuation) à 800°C. Les mesures XAD et XAFS ont clairement prouvé que le palladium cationique occupait le site B de la structure cristalline de la pérovskite (ABO_3) sous atmosphère oxydante, et que le palladium métallique (Pd^0) ségrégerait à la surface pour former un alliage métallique Pd-Co sous atmosphère réductrice. Ce changement d'environnement chimique et d'état d'oxydation du palladium au cours du cycle oxydo-réducteur typique rencontré dans le cas des catalyseurs trois-voies permet de préserver la dispersion du Pd et d'éviter l'agglomération et la croissance des particules métalliques couramment observées sur des supports conventionnels tel que l'alumine. La longévité marquée du catalyseur LaFeCoPdOx est due à l'auto-régénération du palladium et à sa bonne dispersion à la surface de catalyseur. Comme le cobalt a été reconnu en tant que élément cancérigène, Uenishi et coll.^[74] ont étudié une pérovskite sans cobalt, $\text{LaFe}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$, pour différentes applications connues pour les catalyseurs à base de pérovskite [75,76,77,78]. Le but de leur étude était de clarifier les espèces actives pour limiter les émissions au démarrage, et d'étudier la probabilité du comportement auto-régénératif du catalyseur $\text{LaFe}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ à des températures comprises entre 100°C à 400°C. Ce catalyseur

⁶⁸ D.B. Meadowcroft, *Nature* 226 (1970) 847.

⁶⁹ W.F. Libby, *Science* 171 (1971) 499.

⁷⁰ H. Tanaka, I. Takahashi, M. Kimura, H. Sobukawa, in: Y. Izumi, H. Arai, M. Iwamoto (Eds.), *Science and Technology in Catalysts*, Kodansya/Elsevier, Tokyo, (1994) 457.

⁷¹ H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Kimura, K. Dohmae, in: N. Kruse, A. Frennet, J.M. Bastin (Eds.), *Topics in Catalysis*, vols. 16/17, Kluwer Academic Publishers, New York (2001) 63.

⁷² Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature* 418 (2002) 164.

⁷³ H. Tanaka, M. Uenishi, I. Tan, M. Kimura, J. Mizuki, Y. Nishihata, SAE Paper 01-1302, 2001.

⁷⁴ M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, *Appl. Catal. B: Environmental* 57 (2005) 267.

⁷⁵ I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, Y. Nishihata, J. Mizuki, SAE Paper 01-0812, 2003.

⁷⁶ N. Sato, H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, K. Narita, M. Kimura, SAE Paper 01-0813, 2003.

⁷⁷ H. Tanaka, M. Taniguchi, N. Kajita, M. Uenishi, I. Tan, N. Sato, K. Narita, M. Kimura, *Top. Catal.* vols. 30/31, Kluwer Academic Publishers, New York (2004) 389.

⁷⁸ Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, *J. Phys. Chem. Solid*, in press.

a montré une fonction d'auto-régénération du palladium ainsi qu'une excellente activité catalytique globale. Il a été commercialisé sur le marché japonais depuis 2002 ^[76]. Ce catalyseur $\text{LaFe}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ est connu pour son activité catalytique élevée à basse température ^[75,76,77]. Le comportement du palladium selon la fluctuation des gaz d'échappement, ainsi que la fonction auto-régénératrice ont été déjà montrés à 800°C ^[75,76,77,78]. Ce catalyseur de type pérovskite $\text{LaFe}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ a la stabilité thermique de la phase pérovskite LaFeO_3 dans une atmosphère réductrice ^[79], et empêche ainsi la ségrégation réductrice du palladium. Quelques études ont suggéré que le palladium métallique Pd^0 est plus actif que le PdO pendant l'oxydation des alcènes ^[80].

Les catalyseurs automobiles doivent maintenir un niveau élevé de purification depuis le démarrage du moteur, pendant l'accélération et la circulation à grande vitesse. Particulièrement, avec le renforcement des réglementations à l'échelle mondiale concernant les émissions à froid, l'activité catalytique lors du démarrage à basse température est devenue un enjeu crucial.

⁷⁹ T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 649.

⁸⁰ T. Mallet, C. Solleau, J. Barbier Jr., D. Duprez, Appl. Catal. B 14(1997) 85.

I-4 Caractérisation, par spectroscopies XPS-IR, des catalyseurs à base de Palladium et de cobalt

Le palladium Pd ($Z = 46$) est un élément de transition de la deuxième période. Il est situé entre le rhodium et l'argent, sous le nickel et au-dessus du platine. Sa structure électronique est en $4d^{10} 5s^0$. Le métal cristallise dans le système cubique à faces centrées. Cet élément est couramment employé comme phase active dans plusieurs procédés catalytiques utilisés dans l'industrie pour la conversion de polluants gazeux. Tout comme le platine, le palladium présente des températures d'allumage ou températures de « light off » basses pour la réaction d'oxydation des hydrocarbures ^[81,82,83,84,85], par exemple le palladium est reconnu comme étant le catalyseur le plus actif pour la combustion du méthane ^[86] depuis 1961. De plus, comparé au platine, il est plus résistant au frittage au cours de traitements thermiques ^[87]. En revanche, il présente une sensibilité plus importante à l'empoisonnement par le soufre ^[83,84,85,86,87,88] ou le plomb ^[89].

Il y a quelques années le palladium pouvait présenter un intérêt économique. En effet, son coût était moins élevé que celui du platine et ce facteur, non négligeable, pouvait être déterminant aussi bien pour son étude (de nombreuses recherches ont été alors menées sur des catalyseurs à base uniquement de palladium pour des applications automobiles ^[90,91]) que pour ses applications industrielles. Les catalyseurs trois voies sont typiquement composés de petites particules de Rh associé à du Pt comme phase active. Cependant, il a été montré qu'un catalyseur à base uniquement de Pd était aussi efficace qu'un simple catalyseur trois voies pour la conversion simultanée de NO, CO et d'HC ^[91,92]. En effet, depuis le début des années 1990, des catalyseurs trois voies à base de palladium (composé uniquement de particules de

⁸¹ P. Papaefthimiou, T. Ioannides X.E. Verykios, *Appl. Catal. B : Environ.* 13 (1997) 175.

⁸¹ G. Vesser, M. Ziauddin, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B : Environ.* 13 (1997) 175.

⁸² G. Vesser, M. Ziauddin, L.D. Schmidt, *Catal. Today* 47 (1999) 219.

⁸³ R. Burch, D.J. Crittle, M.J. Hayes, *Catal. Today* 47 (1999) 229.

⁸⁴ M. Aryafar, F. Zaera, *Catal. Lett.* 48 (1997) 173.

⁸⁵ P. Paulis, L.M. Gandia, A. Gil, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B : Environ.* 26 (2000) 37.

⁸⁶ R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Hofer, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 809.

⁸⁷ J.C. Summers, D.R. Monzoe, *IEC Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 23.

⁸⁸ V. Meeyoo, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Appl. Catal. B : Environ.* 16 (1998) L101.

⁸⁹ M. Shelef, K. Otto, N.C. Otto, *Adv. Catal.* 27 (1978) 311.

⁹⁰ R.W. McCabe, R.K. Hsman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 355.

⁹¹ J.C. Summers, W.B. Williamson, in : J.N. Armor (Ed.), *Environmental Catalysis*, ACS Symposium Series 552, ACS, Washington, DC (1994) 94.

⁹² M. Härkönen, M. Kivioja, P. Lappi, P. Mannila, T. Maunula, T. Slotte, *SAE Tech. Pap. Ser.* 940935 (1994) 303.

Pd ou associé à des particules de Rh) ont remplacé certaines formulations de catalyseurs trois voies, constitué de Pt et Rh, plus particulièrement aux Etats-Unis^{93,94}.

I-4.1 Caractérisation par spectroscopie XPS

a) Etat du palladium

L'oxyde de palladium sert de phase active pour la plupart des catalyseurs d'oxydation à base de palladium. Des catalyseurs de palladium sont couramment utilisés dans la combustion catalytique du gaz naturel et en tant que catalyseurs automobiles^[95,96,97]. Le vieillissement de ces catalyseurs est souvent provoqué par la décomposition de l'oxyde de palladium en palladium métallique. Les particules métalliques de palladium s'agglomèrent facilement, et par conséquent provoque une perte irréversible de l'activité selon le support^[98]. Par conséquent la stabilité des particules de palladium (oxyde) pendant l'oxydation et la réduction a été le sujet de plusieurs études. Particulièrement les catalyseurs à base de palladium supporté sur alumine ont suscité beaucoup d'attention ces dernières années. Les études de Chen et Ruckenstein^[99,100,101], Lieske et Völter^[102] et Hicks et coll.^[96] ont donné des indications sur la répartition des particules pendant l'oxydation. Les études d'Otto et coll.^[103,104,105] ont donné des indications sur la formation d'une espèce PdO-Al₂O₃ pendant l'oxydation des catalyseurs à faible teneur en Pd.

Otto et coll.^[103] ont identifié deux types d'oxyde de palladium supportés sur γ -alumine par XPS en fonction de la teneur en poids de métal. Ces deux entités chimiques différentes peuvent être distinguées par la mesure de leur énergie de liaison associée à une réduction sélective. Les grosses particules oxydées, pour des teneurs en métal supérieures à 0,8% en poids, sont caractérisées par une énergie de liaison attribuée à PdO (E_1 Pd 3d_{5/2} = 336,5 eV). Cette forme d'oxyde est réduite en palladium métallique (E_1 Pd 3d_{5/2} = 335,2 eV) à

⁹³ M. Shelef, G.W. Graham, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994) 433.

⁹⁴ B.E. Nieuwenhuys, Adv. Catal. 44 (1999) 259.

⁹⁵ R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly and E.M. Waterman, Appl. Catal. 81 (1992) 227.

⁹⁶ R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young and R.G. Lee, J. Catal. 122 (1990) 295.

⁹⁷ P. Schmitz, K. Otto and J. de Vries, Appl. Catal. A 92 (1992) 59.

⁹⁸ J. Chen and E. Ruckenstein, J. Catal. 69 (1981) 254.

⁹⁹ J. Chen and E. Ruckenstein, J. Phys. Chem. 85 (1981) 1606.

¹⁰⁰ E. Ruckenstein and J. Chert, J. Catal. 70 (1981) 233.

¹⁰¹ E. Ruckenstein and J. Chen, J. Colloid Interface Sci. 86 (1982) 1.

¹⁰² H. Lieske and J. Vrlter, J. Phys. Chem. 89 (1985) 1841.

¹⁰³ K. Otto, L. Haack and J. de Vries, Appl. Catal. B 1 (1992) 1.

¹⁰⁴ K. Otto, C. Hubbard, W. Weber and G. Graham, Appl. Catal. B 1 (1992) 317.

¹⁰⁵ T. Hoost, K. Otto, Appl. Catal. A 92 (1992) 39.

température ambiante sous hydrogène. D'autre part, à faible teneur en palladium jusqu'à 0,5% en poids, la majorité du palladium est présente à une énergie de liaison déplacée vers les plus hautes énergies de liaison d'approximativement 1,6 eV, soit une énergie de liaison de 338,1 eV, par rapport à celle observée pour PdO. Cette énergie de liaison plus élevée correspondrait à celle de la présence de PdO₂^[106] ou d'espèces Pd²⁺ avec des insaturations de coordination. Ce déplacement semble aussi être associé à une interaction métal-support à des concentrations où le palladium est hautement dispersé. Contrairement à ce qui a été observé pour des teneurs supérieures à 0,5% en poids, ce type de palladium reste essentiellement oxydé quand il est exposé sous hydrogène à température ambiante. Enfin il est à noter que l'écart énergétique entre les deux composantes du doublet du Pd3d ainsi que leur rapport d'intensité ont été fixées respectivement à 5,25 eV et 1,45 (ces valeurs ont été déterminées de façon expérimentale). En outre une moyenne de 2,2 eV pour la largeur à mi-hauteur a été appliquée aux composantes du doublet au cours de la décomposition de pics^[103].

b) Etat du cobalt

Lambardo et coll.^[107] ont caractérisé par XPS la réduction de la pérovskite LaCoO₃ sous H₂ pur. La réduction totale des particules de cobalt est observée à 450°C (il obtiennent du Co⁰ + La₂O₃) et en dessous de cette température, il a un mélange de Co³⁺, Co²⁺ et Co⁰. Les énergies de liaison ainsi que les largeurs à mi-hauteur des différents états d'oxydation du cobalt utilisées pour la décomposition spectrale sont présentées dans le Tableau I-2.

Tableau II-2 : Energies de liaison et largeurs à mi-hauteur utilisées pour la décomposition spectrale des photopics Co2p^[107]

Espèces	E ₁ (Co2p) (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
Co ⁰	778,0	2,8
Co ²⁺	779,6	4,3
Co ³⁺	780,3	4,3

¹⁰⁶ K.S. Kim, A.F. Gossman, N. Winograd, Anal. Chem. 46 (1975) 197.

¹⁰⁷ E. A. Lombardo, K. Tanaka, I. Toyoshima, J. Catal. 80 (1983) 340.

c) *Espèces azotées adsorbées sur palladium et cobalt*

Moriki *et coll.* ^[108] ont étudié par XPS l'adsorption de NO, ainsi que la co-adsorption de NO et de CO, sur Pd/SiO₂. L'analyse XPS révèle un photopic N1s large, correspondant à une espèce NO moléculairement adsorbé à 25°C (398,7 eV) et une autre contribution due à des espèces de surface de type nitrite (-NO₂) (404,0-404,2 eV) à 180°C.

A.-S. Mamede a pu montrer ^[109] que l'adsorption de NO à température ambiante sur des catalyseurs à base de palladium massique et supporté sur alumine conduit à la formation en surface d'espèces azotées adsorbées de différentes natures : des espèces ioniques (N_{ads} à 398,3 – 399,4 eV) et/ou moléculaires (NO_{ads} à 400,0 – 401,6 eV, nitrite NO_{2ads} à 403,8 – 404,7 eV, nitrate NO_{3ads} à 406,8 – 407,7 eV). Les catalyseurs à base de palladium supportés sur alumine sont oxydés superficiellement à température ambiante, la formation d'oxyde de palladium, PdO, étant observable par spectroscopies Raman et XPS. Les résultats suggèrent l'existence d'interactions entre les espèces nitrate et/ou nitrite et les particules de palladium. La formation d'espèces nitrate et nitrite en interaction avec l'alumine pouvant également intervenir.

D'autres auteurs ont montré de fortes interactions entre le palladium et le support pour les catalyseurs Pd/MgO ^[110], Pd/TiO₂ ^[111] et Pd/La₂O₃ ^[112].

M. Kantcheva *et coll.* ^[113] ont récemment étudié et caractérisé, par spectroscopie FTIR, les espèces NO_x adsorbées ou co-adsorbées avec O₂ sur des catalyseurs contenant la même teneur en cobalt supporté soit sur la zircone (CoO_x/ZrO₂), soit sur la zircone sulfatée (CoO_x-SO₄²⁻/ZrO₂). Des catalyseurs à base de cobalt sont préparés par imprégnation sur la zircone et sur la zircone sulfatée en utilisant une solution d'acétate de cobalt (II). Les résultats obtenus par Diffractions des Rayons X prouvent que les catalyseurs avec 5 % poids de cobalt (5CoZ et 5CoSZ) contiennent un peu de Co₃O₄. L'analyse des résultats FT-IR après adsorption de NO à température ambiante montre la formation des espèces mono et dinitrosyles sur le cobalt (II). Ils ont montré que les espèces nitrosyles formés sur le catalyseur CoO_x/ZrO₂ sont instables en fonction du temps d'adsorption de NO à température ambiante. Cette instabilité provient probablement de l'oxydation des espèces NO en surface par le cobalt (III) de la phase Co₃O₄ qui donne des espèces NO₂⁻ (nitro) et NO₃⁻ (nitrates). Ils n'ont pas observé le même comportement avec les catalyseurs sulfatés contenant la même quantité de

¹⁰⁸ S. Moriki, Y. Inoue, E. Miyazaki, I. Yasumori, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78 (1982) 171.

¹⁰⁹ A.-S. Mamede, Thèse de doctorat, Université de Lille1 (2003).

¹¹⁰ A. Ogata, A. Obuchi, K. Mizuno, A. Ohi and H. Ohuchi, J. Catal. 144 (1993) 452.

¹¹¹ J.W.M. Jacobs and D. Schryvers, J. Catal. 103 (1987) 436.

¹¹² T. Fleisch, R. Hicks and A. Bell, J. Catal. 87 (1984) 398.

¹¹³ M.Kantcheva, A.S. Vakkasoglu, J. Catal. 223 (2004) 352.

cobalt, et pourtant l'existence d'une phase Co_3O_4 est également détectée. Ce fait expérimental mène à la conclusion que les ions sulfates diminuent la réductibilité du cobalt (III). Lors de la coadsorption de NO et O_2 à température ambiante sur ces échantillons, ils ont observé divers types de nitrates adsorbés et ils se différencient par leur mode de coordination. Dans le cas du catalyseur $\text{CoOx}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, une partie des espèces nitrates bidentates se transforment en espèces NO_2^- (nitro) à 100°C . Les espèces nitro-nitrato sur les catalyseurs sulfatés sont caractérisées par une stabilité thermique inférieure à celle des nitrates sur les échantillons CoOx/ZrO_2 . L'ensemble des résultats obtenus par M. Kantcheva et coll. ^[113] puis par E. Ivanova et coll. ^[114,115] qui ont fait une étude similaire, sont rassemblés dans les Tableaux I-4 et I-5.

Tableau I-4 : Attribution des bandes FTIR observées lors de l'adsorption de 0,67 kPa de NO et de la coadsorption de NO et O_2 ($\text{NO}/\text{O}_2 = 1$) à température ambiante sur CoOx/ZrO_2 [113]

Espèces NOx	Position des bandes (cm^{-1})	Modes
$-\text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^-$	1930	$\gamma(\text{NO})$
$-\text{Co}^{2+} - \text{NO}_2^-$	1906-1904	$\gamma(\text{NO})$
$\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$	1885, 1787 1868, 1767	$\gamma_s(\text{NO}), \gamma_{as}(\text{NO})$
$\text{Co}^{2+} - \text{NO}$	1860	$\gamma(\text{NO})$
NO_2^- (bridging nitro)	1545-1530	$\gamma_{as}(\text{NO}_2)$
NO_2^- (bidentate nitro)	1200, 1140	$\gamma_{as}(\text{NO}_2), \gamma_s(\text{NO}_2)$
NO^-	1182	$\gamma(\text{NO})$
H_2O adsorbé	3660-3000 1610-1590	$\gamma(\text{OH}),$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$
NO_3^- (bridged)	1640-1620 1220,1060 2900-2700 2224 1990,1910	$\gamma(\text{N=O})$ $\gamma_{as}(\text{NO}_2), \gamma_s(\text{NO}_2)$ $\gamma(\text{N=O}) + \gamma_{as}(\text{NO}_2)$ $\gamma_{as}(\text{NO}_2), \gamma_s(\text{NO}_2)$ $\gamma_s(\text{NO}_2) + \delta(\text{NO}_2)$
NO_3^- (bidentate)	1615-1550 1229 1040, 997 2615-2580 2420 2224	$\gamma(\text{N=O})$ $\gamma_{as}(\text{NO}_2)$ $\gamma_s(\text{NO}_2)$ $\gamma(\text{N=O}) + \gamma_s(\text{NO}_2)$ $2 \gamma_{as}(\text{NO}_2)$ $\gamma_{as}(\text{NO}_2), \gamma_s(\text{NO}_2)$
NO_3^- (monodentate)	1580, 1540 1292, 1270	$\gamma_{as}(\text{NO}_2)$ $\gamma_s(\text{NO}_2)$

¹¹⁴ E. Ivanova, K. Hadjiivanov, D. Klissurski, M. Bevilacqua, T. Armaroli, G. Busca, *Microp and Mesop Materials* 46 (2001) 299.

¹¹⁵ K. Hadjiivanov, E. Ivanova, M. Daturi, J. Saussey, J.-C. Lavalley, *Chem. Phys. Letters* 370 (2003) 712.

Tableau I-5 : Attribution des bandes FTIR observées lors de l'adsorption de NO et la coadsorption de NO+O₂ sur le catalyseur CoY, suivie d'une comparaison avec les résultats obtenus sur les catalyseurs Co-ZSM-5 et NaY ^[115]

Echantillons	Espèces NOx	Position des bandes (cm ⁻¹)
CoY	NO ⁺	2194, 2133
	Co ²⁺ (NO) ₂	1900, 1819
	N ₂ O ₃	1900-1886, 1583, 1300
	N ₂ O ₄	1747
	NO ₂	1662
	Bridged nitrates	1640-1610, 1340-1320
	Espèces nitro	1563, 1383
	Nitrates symétriques	1488, 1473
	Bidentate nitrites	1270
	Co-ZSM-5	Co ²⁺ (NO) ₂
Co ³⁺ -NO		1940
Co ²⁺ -NO		1857
NO ⁺		2133
Bridged nitrates		1646
Bidentate nitrates		1598, 1575
Bridged nitrates		1539-1507
NaY	Nitrates symétriques	1415, 1383
	Bidentate nitrites	1270
	NO ⁻	1260

I-4.2 Caractérisation par spectroscopie IR

Dans la suite de ce paragraphe seront évoquées les études antérieures par IR sur la réactivité du palladium sous différents environnements réactionnels (NO, CO, NO+CO, NO+O₂, NO+O₂+HC, NO+H₂). On évoquera également les études IR concernant la nature des espèces azotées adsorbées sur le cobalt.

a) Adsorption de NO sur Pd/Al₂O₃

Paul *et coll.* ^[116] ont employé la spectroscopie FT-IR à basse température afin d'étudier l'adsorption et la décomposition thermique de NO sur Al₂O₃ et sur palladium supporté sur Al₂O₃. A -163°C, NO s'adsorbe moléculairement et de manière réversible formant des espèces dimères (NO)₂ via une liaison hydrogène à des groupes hydroxyles (-OH) isolés en surface. La formation du dimère est caractérisée par les modes d'élongation symétrique et antisymétrique $\nu(\text{N-O})$ à 1871 et 1761 cm⁻¹. Cependant, durant la montée en température, l'espèce dimère adsorbé se décompose pour former des espèces N₂O adsorbé. Elles sont observables sous la forme d'une bande d'absorption à 2241 cm⁻¹ qui est attribuée à la vibration $\nu(\text{N-N})$ tandis que la vibration $\nu(\text{N-O})$ se situe à 1273 cm⁻¹. Ensuite, à -73°C, la forme de la bande se transforme en faveur d'une enveloppe montrant clairement les branches PQR des bandes de vibration-rotation de la molécule gazeuse désorbée N₂O. Ils ont ainsi mis en évidence que l'espèce réactive qui aboutit à la formation de N₂O est bien le dimère adsorbé mais il ne peut pas être formée au-delà de -133°C, suite à un manque de liaison hydrogène. La formation de N₂O résulte effectivement du dimère et non de la dissociation de NO qui ne serait pas favorisée à basse température.

Hoost *et coll.* ^[117] ont étudié l'adsorption de NO sur un catalyseur Pd(2% pds)/Al₂O₃ par spectroscopie FT-IR. Les bandes d'absorption observées sont dues à l'adsorption de la molécule NO sur Pd. Ces modes vibrationnels sont attribués à des espèces NO linéaire (1750-1753 cm⁻¹), des espèces NO ponté (1599-1615 cm⁻¹) et des espèces NO triplement coordonné (1572-1580 cm⁻¹). Il semblerait que les espèces NO linéaire soient favorisées sur le catalyseur réduit tandis que les espèces NO doublement et triplement coordonnés seraient majoritaires sur le catalyseur oxydé. Durant la montée en température jusqu'à la valeur maximale de 300°C, une diminution en intensité de la forme linéaire est accompagnée de l'augmentation des espèces multipontées. Ce résultat semble indiquer une conversion des modes d'adsorption linéaire en modes d'adsorption multipontée suivant la montée en température. L'interaction

¹¹⁶ D.K. Paul, B.W. Smith, C.D. Marten, J. Burchett, J. Mol. Catal. A : Chem. 167 (2001) 67.

¹¹⁷ T.E. Hoost, K. Otto, K.A. Laframboise, J. Catal. 155 (1995) 303.

de NO avec l'alumine pure mène à la formation d'une bande d'absorption à 1807 cm^{-1} , attribuée à un mode d'adsorption linéaire et faible. Cette bande augmente de façon importante au cours de l'oxydation de Pd/Al₂O₃, indiquant une amélioration de l'adsorption sur l'alumine due à la présence du métcoll. Cette augmentation d'intensité est expliquée par les sites d'adsorption de NO sur l'alumine qui sont impliqués dans une interaction métal-support, générée par l'oxydation du catalyseur. Il est cependant à noter que cette fréquence de vibration à 1807 cm^{-1} n'a été rapportée dans aucune autre étude à notre connaissance.

Sur le support seul, l'adsorption de NO à température ambiante mène à la formation de bandes d'absorption à 1232 , 1475 et 1628 cm^{-1} qui sont dues aux espèces de type Al-NO₂ et Al-NO₃ [118]. A plus haute température ($100 - 300^\circ\text{C}$), les intensités de ces bandes augmentent et une nouvelle bande d'absorption se forme à 2249 cm^{-1} ($100 - 400^\circ\text{C}$) qui est attribuée par ces auteurs à la présence de N₂O formé par la dissociation de NO [118]. Sur les catalyseurs supportés, l'adsorption de NO aboutit à la formation d'espèces Pd²⁺-NO dont les bandes d'absorption sont observées à 1815 et 1855 cm^{-1} . Une faible bande d'absorption est observée à 1780 cm^{-1} , attribuée à des espèces NO linéaire (Pd⁺-NO). Plus la teneur en PdO augmente, plus l'adsorption de NO sur le métal est faible. Ces bandes disparaissent à $200 - 400^\circ\text{C}$ en faveur de la formation d'espèces nitrite et nitrate sur le support (1240 , 1463 et 1612 cm^{-1}) et de nouveau il y a formation de N₂O identifié par la bande à 2243 cm^{-1} . D'après ces auteurs, les espèces NO₂ adsorbé peuvent se former par la réaction entre une molécule NO gaz et un atome d'oxygène lié au Pd résultant de la dissociation de NO_{ads}. La formation de N₂O a lieu par la réaction entre NO_{ads} et un atome N_{ads}.

b) Adsorption de CO sur Pd/Al₂O₃

La nature et la force d'adsorption de CO sur le catalyseur dépendent principalement de l'état d'oxydation du métal [119].

Dulaurent *et coll.* [120] ont étudié l'adsorption de CO à différentes températures ($27 - 527^\circ\text{C}$) sur un catalyseur Pd(1,4% pds)/Al₂O₃ par FT-IR. La technique FT-IR aboutit à l'identification d'espèces CO linéaire adsorbé soit sur un Pd^{δ+}, soit sur un Pd⁰ [119], alors que les études menées sur monocristaux ont montré que CO s'adsorbait principalement sous la forme d'espèces pontées. La proportion d'espèces CO linéaire par rapport aux espèces CO ponté est fonction de plusieurs paramètres comme par exemple la dispersion du métcoll. Par exemple,

¹¹⁸ H. Arai, H. Tominaga, J. Catal. 43 (1976) 131.

¹¹⁹ K.I. Choi, M.A. Vannice, J. Catal. 127 (1991) 465.

¹²⁰ O. Dulaurent, K. Chandès, C. Bouly, D. Bianchi, J. Catal. 188 (1999) 237.

sur des catalyseurs Pd/SiO₂, le rapport d'intensité des bandes IR dues aux espèces CO ponté sur celle des bandes IR dues aux espèces CO linéaire diminue suivant la diminution de la taille des particules ; ce rapport est d'environ 10 pour une dispersion de 0,1 et de seulement 2 pour une dispersion de 1 ^[121]. Suite à l'adsorption de CO à 27°C sur le catalyseur pré-réduit, des bandes IR sont observées à 2072 cm⁻¹ (espèces CO linéaire adsorbé sur des atomes de Pd) et à 1980 et 1942 cm⁻¹ (deux espèces CO ponté adsorbé sur des plans de Pd différents). A plus haute température d'adsorption (295°C), les intensités de ces bandes diminuent progressivement, accompagné d'un déplacement vers les plus faibles fréquences. La bande due aux espèces linéaires se déplace jusqu'à 2046 cm⁻¹ et les deux bandes dues aux espèces pontées ne deviennent qu'une seule bande large centrée à 1920 cm⁻¹. De plus, ils ont montré que la structure des particules de Pd jouait aussi un rôle dans le rapport d'intensité entre les différentes espèces adsorbées. Un traitement sous hélium à haute température intervient après l'étape de réduction, il sert à supprimer de la surface des espèces hydrogène adsorbé. Cependant si l'hydrogène est présent en surface à température ambiante, il est connu que la chimisorption de CO mène au remplacement de ces atomes d'hydrogène chimisorbé ^[122]. Dulaurent et coll. ^[120] ont cependant dû envisager que le traitement sous He à haute température pouvait conduire à une contamination de la surface par de faibles traces d'oxygène.

c) Réactivité sous NO+CO sur Pd/Al₂O₃

Rainer et coll. ^[123] ont étudié la réaction NO+CO sur des catalyseurs Pd/γ-Al₂O₃ sous forme de poudre. Ils ont clairement mis en évidence un effet de la taille des particules de Pd sur l'activité catalytique. En effet, l'activité de ces catalyseurs pour la réaction NO+CO augmente avec l'augmentation de la taille des particules métalliques. Une caractéristique similaire avait auparavant été observée par Oh et Eickel ^[124] sur des catalyseurs Rh supportés. Ils ont en outre expliqué que le comportement catalytique des petites particules tendrait à suivre celui des surfaces de monocristaux avec des faces moins denses, comme la face de Pd(100), parce que les petites particules métalliques présenteraient une densité plus importante de sites dus à des défauts de structure. Cependant une controverse existe au sujet de la dépendance de la réactivité en fonction de la taille des particules. Rainer *et coll.* concluent que les gros agrégats

¹²¹ L.L. Sheu, Z. Karpinski, W.M.H. Sachtler, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4890.

¹²² M.A. Vannice, S.Y. Wang, S.H. Moon, J. Catal. 71 (1981) 152.

¹²³ D.R. Rainer, S.M. Vesecky, M. Koranne, W.S. Oh, D.W. Goodman, J. Catal. 167 (1997) 234.

¹²⁴ S.H. Oh, C.C. Eickel, J. Catal. 128 (1991) 526.

sont plus actifs que les petits ^[123,125] tandis que Piccolo et Henry démontrent que les agrégats de petite ou moyenne taille ($\sim 70\text{\AA}$) sont plus actifs ^[126,127].

Almusaiteer et Chuang ^[128] ont étudié le comportement dynamique des espèces NO et CO adsorbés sur Pd/Al₂O₃ en régime transitoire par spectroscopie IR *in situ* en transmission. Avant la température de « light off » (288°C), Pd⁰-CO et Pd⁰-NO (espèces adsorbées sur sites métalliques) sont les espèces adsorbées prépondérantes observées respectivement à 2080 cm⁻¹ et 1754 cm⁻¹. Des espèces CO ponté (Pd)₂-CO à 1950 cm⁻¹ et NO coudé Pd-NO⁻ à 1655 cm⁻¹ se forment également. L'espèce Pd⁰-NO l'emporte sur Pd⁰-CO (pour la compétition d'adsorption sur les mêmes sites réduits de Pd⁰) lorsque la température augmente. La réaction par pulse étudiée à 200°C suggère que le NO coordonné sur Pd⁰ se dissocie pour donner de l'azote adsorbé (N_{ads}) et de l'oxygène adsorbé (O_{ads}). Ce dernier réagit alors avec Pd⁰-CO pour produire CO₂. Le comportement de ces espèces, CO_{ads} et NO_{ads}, semble montrer que la désorption de l'oxygène sur les sites de Pd de surface est l'étape limitante de la réaction. Une exposition prolongée du catalyseur au flux de NO à 200°C entraîne une oxydation de Pd⁰ en Pd⁺ et produit Pd-NO⁺; la présence de CO dans la phase gaz réduit Pd⁺ en Pd⁰ et augmente le taux de recouvrement en Pd⁰-NO. Au-dessus de la température de « light off », Pd-NO⁺ (1803 cm⁻¹), isocyanates (Al-NCO à 2241 cm⁻¹), nitrates (1630 cm⁻¹) et carbonates (1572 cm⁻¹) sont les espèces adsorbées dominantes. La présence de Pd-NO⁺ indique que le processus d'oxydation de Pd⁰ en Pd⁺ par NO est plus rapide que celui de la réduction de Pd⁺ en Pd⁰ par CO.

Une nouvelle approche expérimentale couplant une analyse infrarouge *in situ* avec un empoisonnement sélectif ou une exaltation sélective de la réaction a été développée pour tenter d'identifier les espèces adsorbées actives dans la réaction NO+CO sur catalyseur Pd/Al₂O₃ ^[129]. Ces études IR réalisées durant la réaction en régime stationnaire ont montré que NO s'adsorbait pour donner les espèces Pd-NO^{δ+} (1780 cm⁻¹), Pd-NO (1741 cm⁻¹) et Pd-NO^{δ-} (1685 cm⁻¹). CO s'adsorbe quant à lui pour donner Pd-CO (2083 cm⁻¹) et Pd₂-CO (1908 et 1852 cm⁻¹). L'hydrogène, ajouté au flux de NO et CO comme accélérateur de la réaction, réagit avec l'azote et l'oxygène et entraîne un épuisement de Pd-NO, alors que l'addition de O₂ comme poison de la réaction provoque l'accumulation de Pd-NO en surface du catalyseur puisque O_{ads} empêche alors la dissociation de NO en bloquant les sites libres de la surface.

¹²⁵ D.R. Rainer, M. Koranne, S.M. Vesecky, D.W. Goodman, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 10769.

¹²⁶ L. Piccolo, C.R. Henry, Appl. Surf. Sci. 162 (2000) 670.

¹²⁷ L. Piccolo, C.R. Henry, J. Mol. Catal. A 167 (2001) 181.

¹²⁸ K. Almusaiteer, S.S.C. Chuang, J. Catal. 184 (1999) 189.

¹²⁹ K. Alumsaiteer, S.S.C. Chuang, J. Catal. 180 (1998) 161.

Chapitre I

Ces informations suggèrent alors que l'espèce Pd-NO est l'espèce adsorbée active impliquée dans la dissociation de NO. Les variations observées dans les concentrations de CO₂ et Pd-CO amènent à penser que Pd-CO intervient comme espèce active dans la formation de CO₂. Il faut noter également la formation, en quantité importante, d'espèces isocyanate sur le support à haute température qui sont considérées comme des espèces spectatrices.

Au cours d'études antérieures, *Paul et coll.* ^[130,131,132] ont pu identifier deux types d'espèces isocyanates sur des surfaces de métal supportés sur alumine. Les espèces -NCO lié à l'alumine (2246 cm⁻¹) sont stables jusqu'à 127°C, même après une purge du système, alors que les espèces isocyanate lié au Pd (2180 cm⁻¹) sont instables et migrent facilement sur le support.

Sica et coll. ^[133] ont étudié l'interaction de CO, NO et NO+CO sur un catalyseur à faible teneur Pd(0,64% pds)/Al₂O₃ par FT-IR et TPR. L'adsorption seule de CO sur le catalyseur pré-réduit conduit à la formation de bandes d'absorption à 1656, 1430, 1228 cm⁻¹ et à 2078, 1902 cm⁻¹. La bande d'absorption à 1430 cm⁻¹ correspond à la présence d'ions « libres » CO₃²⁻ ^[134]. D'autre part les bandes à 1656 et 1228 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux fréquences d'élongation ($\nu(\text{C}=\text{O})$) et de déformation antisymétrique ($\delta(\text{COO})$) d'espèces carbonate ponté. Les bandes observées à 2078 et 1902 cm⁻¹ correspondent à des espèces CO linéaire sur Pd et à des espèces CO multicoordiné. Suite à l'adsorption de NO, ils observent une bande faible vers 1228 cm⁻¹ (espèces pontées de type nitrate et/ou nitrite), une bande large vers 1638 cm⁻¹ qu'ils attribuent à des espèces NO ponté sur Pd ^[117] ou des espèces NO coudé sur Pd ^[129] et enfin une bande intense à 1735 cm⁻¹ due à des espèces NO linéairement adsorbé sur Pd métallique. La co-adsorption de NO et CO à température ambiante conduit à la formation des mêmes espèces observées à 2069, 1955, 1726, 1653 et 1430 cm⁻¹. L'augmentation de la température mène à la formation de deux bandes intenses qui se recouvrent à 2233 et 2249 cm⁻¹ dues à la formation d'espèces isocyanate adsorbé sur des sites Al mais avec des coordinations différentes. Sous conditions transitoires, un minimum de la production de N₂O coïncide en effet avec un maximum en intensité des espèces isocyanate sur la surface du catalyseur. Ils avancent l'hypothèse que les vitesses de formation de N₂O et des espèces -NCO soient liées.

¹³⁰ D.K. Paul, S.D. Worley, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8956.

¹³¹ D.K. Paul, S.D. Worley, N.W. Hoffman, D.H. Ash, J. Gautney, *Surf. Sci.* 223 (1989) 509.

¹³² D.K. Paul, C.D. Marten, *Langmuir* 14 (1998) 3820.

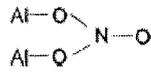
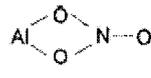
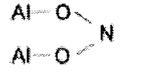
¹³³ A.M. Sica, C.E. Gigola, *Appl. Catal. A : Gen.* 6204 (2002) 1.

¹³⁴ A.A. Davydov, "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides", Wiley, New York (1990) Chapitre 1, 38.

d) Adsorption de NO+O₂ sur Al₂O₃

Westerberg et coll. ^[135] ont étudié par IR l'état des espèces adsorbées pendant la coadsorption de NO et O₂ puis NO₂ et O₂ sur Al₂O₃. Ces travaux ont permis de mettre en évidence différents types d'espèces azotées adsorbées sur le support alumine. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Espèces azotées adsorbées sur Al₂O₃ ^[135] lors de la coadsorption de 1000 ppm NO et 5% O₂; 1000 ppm NO₂ et 5% O₂.

Species	Structure	Remark	Position/cm ⁻¹	FWHM/cm ⁻¹	Height ratio
Nitrogen dioxide	NO ₂ (g)		1630.4 ± 0.4 1599.5 ± 0.6	7.9 ± 0.3 11.9 ± 0.3	1.30 ± 0.08
Bridged nitrate		High coverage	1629.5 ± 1.3 1265.7 ± 2.9	22.9 ± 1.1 36.1 ± 2.7	1.52 ± 0.05
		Low coverage	1605.6 ± 0.6 1210.8 ± 1.0	7.6 ± 0.2 15.4 ± 0.6	1.68 ± 0.20
Bidentate nitrate		High coverage	1611.6 ± 1.4 1292.5 ± 0.7	11.7 ± 0.5 14.8 ± 0.8	1.28 ± 0.18
		Low coverage	1570.9 ± 1.1 1249.2 ± 1.2	29.6 ± 0.4 27.9 ± 1.4	1.79 ± 0.08
Monodentate nitrate		High coverage	1588.0 ± 1.5 1296.9 ± 0.6	9.6 ± 0.3 7.1 ± 0.4	1.44 ± 0.18
		Low coverage	1574.7 ± 1.6 1291.7 ± 0.4	22.4 ± 0.6 14.1 ± 0.5	0.95 ± 0.08
Bridged nitrite			1319.8 ± 0.6 1230.7 ± 0.2	8.4 ± 0.5 13.4 ± 0.2	0.20 ± 0.01
N-coordinated nitrite			1522.5 ± 4.3 1127.7 ± 2.8	56.9 ± 3.4 27.9 ± 3.4	1.36 ± 0.11
Linear nitrite	Al-O-N-O		1464.4 ± 0.7 1083.8 ± 0.7	19.4 ± 0.9 25.3 ± 0.7	0.57 ± 0.02
Bulk nitrate	Al ⁺ NO ₃ ⁻		1397.0 ± 2.2	21.3 ± 2.6	
Hyponitrite	Al ⁺ NO ⁻		1343.3 ± 1.5	26.1 ± 1.8	
Superoxide	Al ⁺ O ₂ ⁻		1196.2 ± 1.1	35.1 ± 0.7	

e) Réactivité NO+H₂ sur Pd supporté

Yang et coll. ^[136] ont effectué une étude DRIFT, en programmation de température, de la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃ en absence et en présence d'un excès d'oxygène.

En présence d'un excès d'hydrogène (0,1%NO+0,8%H₂ dans Ar), de faibles bandes attribuées à NH₃ adsorbé sur des sites acide de Lewis apparaissent à 1250 et 1620 cm⁻¹ à 150°C ^[137,138].

¹³⁵ B. Westerberg, E. Fridell, J. Molec. Catal. A : Chem. 165 (2001) 249.

¹³⁶ J.-B. Yang, O.-Z. Fu, D.-Y. Wu, S.-D. Wang, Appl. Catal. B: Env. 49 (2004) 61.

A haute température une nouvelle bande apparaît à 3332 cm^{-1} et ils l'ont attribuée à l'espèce NH adsorbée. Les bandes caractéristiques de H_2O adsorbée sont aussi observées à 3448 et 1630 cm^{-1} . En présence d'un excès d'oxygène ($0,1\%\text{NO}+0,8\%\text{H}_2+3\%\text{O}_2$ dans Ar), seules les espèces H_2O adsorbées (3450 cm^{-1}) et nitrates bidentates (1587 cm^{-1}) sont observées à température ambiante. A 70°C on observe la bande IR gaz de N_2O à 2237 et 2210 cm^{-1} . A plus haute température la bande à 3332 cm^{-1} attribuée à NH adsorbé est observée ainsi que les bandes à 1620 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} attribuées au NH_3 adsorbée sur les sites acide de Lewis ^[139].

f) Réactivité sous $\text{NO}+\text{O}_2+\text{CH}$ sur le cobalt

Montanari et coll. ^[140] ont récemment effectué une étude IR operando lors de la réduction catalytique sélective de NO par CH_4 ($\text{CH}_4\text{-SCR}$) en présence d'oxygène sur un catalyseur contenant du cobalt (Co-H-MFI). L'activité catalytique de cette réaction a été précédemment décrite par Resini et coll. ^[141]. La Figure I-8A montre les spectres enregistrés dans des conditions de fonctionnement (operando) à 400°C . Dans ces conditions les conversions du méthane et de NO dans la cellule transmission sont respectivement de 10 et 30%, la sélectivité en N_2 étant inférieure à 20%. Les performances catalytiques obtenues dans la cellule DRIFT sont moins bonnes que celles qu'ils ont eu dans le réacteur catalytique à lit fixe. D'une part la sélectivité en N_2 est toujours basse à 400°C mais elle augmente de manière significative avec la montée de température (quand la production de NO_2 devient thermodynamiquement limitée). Les spectres IR montrent la formation de plusieurs espèces de surface. Ils observent une bande en à 1930 cm^{-1} attribuée aux espèces mononitrosyles adsorbées sur Co^{3+} (Co^{3+} -mononitrosyles) alors que une bande à 1630 cm^{-1} est attribuée à H_2O adsorbée. Une autre bande, qui augmente avec le temps, est observée dans le domaine $1575\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$ et elle est attribuée aux espèces nitrates (bridging) ou les espèces N_2O_3 adsorbées sur cations Co^{nt} ^[142]. D'autres auteurs ^[143,144] ont observé une bande à 1530 cm^{-1} qu'ils attribuent aux intermédiaires réactionnels probablement impliqués dans la $\text{CH}_4\text{-SCR}$. Montanari et coll. ^[140] observent également une bande très faible à 2130 cm^{-1} attribuée aux espèces de NO^+ . Après décomposition du nitrométhane sur Co-ZSM5, Beloshapkin et coll. ont observé une bande à

¹³⁷ M.A. Centeno, M. Debois, P. Grange, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 6835.

¹³⁸ J.M. Watson, U.S. Ozkan, J. Mol. Catal. A 192 (2003) 79.

¹³⁹ D.K. Captain, M.D. Amiridis, J. Catal. 184 (1999) 377.

¹⁴⁰ T. Montanari, O. Marie, M. Daturi, G. Busca, Appl. Catal. B : Env. 71 (2006) 216.

¹⁴¹ C. Resini, T. Montanari, L. Nappi, G. Bagnasco, M. Turco, G. Busca, F. Bregani, M. Notaro, G. Rocchini, J. Catal. 214 (2003) 179.

¹⁴² K. Hadjiivanov, J. Saussey, J.L. Freysz, J.C. Lavalley, Catal. Lett. 52 (1998) 103.

¹⁴³ T. Beutel, B.J. Adelman, W.M.H. Sachtler, Appl. Catal. B 9 (1996) L1.

¹⁴⁴ B. Djonev, B. Tsyntsarski, D. Klissurski, K. Hadjiivanov, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93 (1997) 4055.

2265 cm^{-1} et elle est attribuée aux espèces isocyanates adsorbées sur le cobalt (élongation asymétrique de NCO) ^[145], espèces qui peuvent également être considérées comme des intermédiaires réactionnels dans la CH_4 -SCR. Par conséquent, Montanari attribue la bande à 2270 cm^{-1} aux espèces Co-isocyanates. Ce sont les seules espèces observées contenant du carbone et ils proviendraient de la réaction CH_4 et NO .

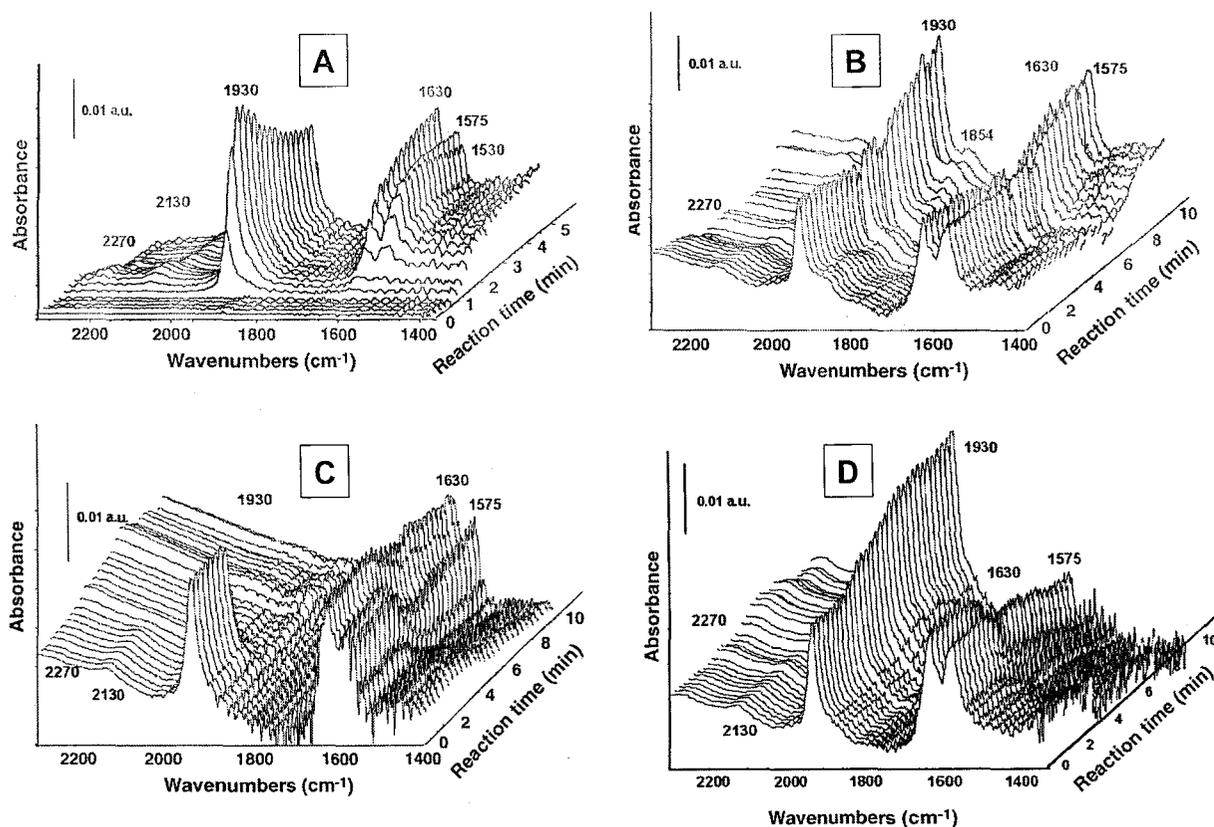


Fig. I-8 :

- A) spectres IR enregistrés pendant la réaction $\text{NO} + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ sur Co-H-MFI à 400°C*
- B) spectres IR après arrêt du flux de CH_4*
- C) spectres IR après arrêt du flux de NO*
- D) spectres IR après arrêt du flux de O_2*

La Figure I-8B montre les spectres IR quand on coupe le flux de CH_4 pendant la réaction. Ils rapportent que NO_2 est le seul produit de réaction après arrêt du flux de CH_4 . L'intensité des bandes attribuées aux espèces Co^{3+} -mononitrosyles et des nitrates augmente, alors que la bande attribuée aux Co-isocyanates disparaît. L'intensité de la bande attribuée à H_2O adsorbée diminue progressivement. En même temps une faible bande apparaît à environ 1854 cm^{-1} et elle a été attribuée aux espèces Co^{2+} -mononitrosyles.

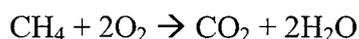
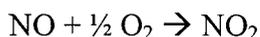
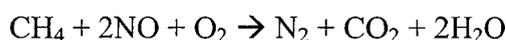
¹⁴⁵ S.A. Beloshapkin, E.A. Paukshtis, V.A. Sadykov, J. Mol. Catal. A 158 (2000) 355.

Chapitre I

La Figure I-8C montre les spectres IR quand on coupe le flux de NO pendant la réaction. CO₂ et H₂O sont les seuls produits de réaction observés (issus de la combustion de méthane). La bande de Co³⁺-mononitrosyles disparaît immédiatement tandis que l'intensité de la bande à 1575 cm⁻¹ diminue rapidement. Ceci suggère que les espèces nitrates caractérisées par la bande à 1575 cm⁻¹ sont constituées par oxydation de Co³⁺-mononitrosyles. Ces espèces sont probablement des intermédiaires dans la formation NO₂. La bande des isocyanates disparaît également, alors que la bande caractéristique de H₂O_{ads} diminue légèrement.

La Figure I-8D montre les spectres IR quand on coupe le flux de O₂ pendant la réaction. L'intensité de la bande caractéristique de Co³⁺-mononitrosyls augmente, probablement parce que leur oxydation en espèces nitrates ne peut pas se produire en l'absence de O₂. L'intensité de la bande à 1575 cm⁻¹ caractéristique des espèces nitrates diminue avec le temps. Contrairement à ces espèces, l'intensité de la bande caractéristique des espèces isocyanates (2270 cm⁻¹) augmente, passe par un maximum puis stabiliser en fonction du temps. Montanari et coll. rapportent qu'une faible décomposition de NO en N₂ et O₂ à 400°C pourrait fournir l'oxygène nécessaire pour la formation de nitrates expliquant ainsi la présence d'une bande résiduelle à 1575 cm⁻¹ et la formation d'isocyanate.

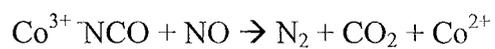
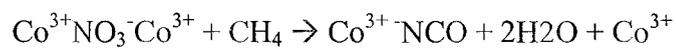
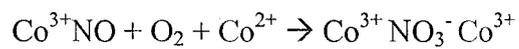
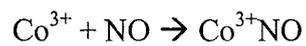
D'après cette étude, les auteurs en concluent que trois réactions sont en compétition dans le système réactionnel :



La présence de la bande forte à 1930 cm⁻¹ indique que le catalyseur contient en grande partie des ions Co³⁺ actifs. L'oxydation de NO se produit probablement sur ses sites actifs, provoquant ainsi la formation d'espèces nitrates adsorbées qui se décomposent plus tard pour donner la phase gazeuse NO₂ à basse température de réaction (quand la thermodynamique permettent cette réaction). L'étude operando ne donne pas beaucoup d'informations sur le mécanisme de la réaction NO+CH₄. Cependant, il semble que les espèces Co-isocyanates sont impliquées dans la CH₄-SCR. L'hypothèse avancée est que le méthane réduit les espèces nitrates adsorbées pour former H₂O et les espèces isocyanates.

Les isocyanates réagiraient par la suite avec NO pour produire N₂ et CO₂ selon les expressions suivantes:

Chapitre I



Il semble que les ions Co^{2+} ne jouent pas un rôle principal dans la réaction, les espèces Co^{2+} -dinitrosyles observées se décomposent bien en dessous de la température de réaction et ne semblent pas être impliqués dans la réaction.

Conclusion

Dans le chapitre I, une synthèse bibliographique a été effectuée sur les nombreuses études qui ont été menées ces dernières décennies, d'une part sur le procédé SCR-NH₃, d'autre part, sur l'utilisation de l'hydrogène comme alternative à l'utilisation de NH₃ comme réducteur en réaction de transformation des oxydes d'azote (NO_x) en milieu oxydant. Les catalyseurs les plus performants, leurs domaines de fonctionnement, ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients, ont été étudiés pour les deux type de réducteurs. Cette synthèse a permis de sélectionner une formulation de catalyseur intéressante pour notre étude. Ainsi, le catalyseur choisi est constitué d'un support de type pérovskite sur lequel est dispersé un métal noble, le palladium. Ces supports ont l'intérêt de présenter des défauts de structure ainsi que des propriétés de mobilité des espèces oxygène.

Dans la suite du chapitre, nous avons vu quelques études menées en particulier sur le palladium. Nous avons tout examiné, grâce aux techniques de la science des surfaces, l'état du palladium et du cobalt suite à l'adsorption de NO, CO ainsi que la réactivité et la caractérisation d'espèces adsorbées suite à l'adsorption de NO+CO, NO+O₂, NO+H₂+O₂, NO+CH₄+O₂ sur des catalyseurs à base de palladium.

Par spectroscopie XPS, quelques études nous ont permis de mettre en évidence les différents états d'oxydation du palladium et du cobalt pendant l'adsorption de NO et/ou de CO ou pendant le traitement réducteur sous hydrogène. Cette technique peut aussi donner des informations sur les interactions métal-support ainsi que la nature des espèces azotées adsorbées soit sur le palladium, soit sur le support.

Par spectroscopie IR, différents types d'adsorption pour NO, CO, NO+O₂, NO+H₂+O₂, NO+CH₄+O₂ ont pu être mis en avant, mais il existe encore des divergences quant aux attributions exactes. Par des études *in situ et operando*, il a été possible d'évaluer la réactivité des différentes espèces observées et d'avancer des hypothèses sur les mécanismes réactionnels.

CHAPITRE II

CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

CHAPITRE II : CARACTERISATION ET PROTOCOLES

EXPERIMENTAUX.....	47
II-1 Préparation des catalyseurs.....	47
II-1.1 Synthèse des supports	47
a) Le support LaCoO_3	47
b) Le support Al_2O_3	47
II-1.2 Modes de dépôt du palladium sur les supports LaCoO_3 ou Al_2O_3	48
a) par imprégnation humide sur LaCoO_3	48
b) par synthèse des colloïdes suivi du dépôt du métal sur LaCoO_3	48
c) par imprégnation sur Al_2O_3	50
II-2 Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	51
II-2.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	51
a) Spectre XPS général.....	51
b) Instrumentation	52
c) Protocole expérimental.....	53
II-2.2 Spectroscopies vibrationnelles	54
a) Spectroscopie infrarouge.....	54
b) Spectroscopie Raman.....	55
II-2.3 Diffraction des rayons X (DRX)	56
II-2.4 Mesure des aires spécifiques	57
II-3 Description du montage expérimental	58
II-3.1 Réacteurs	58
a) Réacteur tubulaire (dynamique) à lit fixe pour les études catalytiques.....	58
b) Cellule réacteur DRS pour les études in situ et operando.....	58
II-3.2 Distribution des gaz	59
II-3.3 Analyse par chromatographie et spectrométrie de masse.....	60

CHAPITRE II : CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

II-1 Préparation des catalyseurs

II-1.1 Synthèse des supports

a) Le support LaCoO_3

La pérovskite de type (ABO_3) LaCoO_3 a été préparée par la méthode dite aux citrates, à partir des sels de nitrates ^[1]. Dans le cas de la pérovskite LaCoO_3 , les précurseurs utilisés sont le nitrate de lanthane hexahydraté, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le nitrate de cobalt hexahydraté, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Chaque précurseur est dissous dans un minimum d'eau avec la masse nécessaire d'acide citrique, correspondant à un nombre de moles tel que $n_{\text{acidicitrique}} = n\text{La}^{3+} + n\text{B}^{3+}$, les deux solutions sont mélangés par la suite. La solution finale est mise à l'évaporateur rotatif avec un bain à 70°C pendant 2 heures. Le gel obtenu est ensuite séché 12 heures dans une étuve à 80°C . Le solide obtenu est broyé puis chauffé à 250°C dans un four à moufle, permettant la réaction de décomposition des nitrates très exothermique. L'explosion de l'échantillon, dans ces conditions, est moins dangereuse que dans le réacteur en quartz au cours de la calcination. Le solide final est ensuite calciné à 600°C sous flux d'air de 3L/h. La vitesse de chauffe est de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ suivie d'un palier de 5 heures. Après calcination le solide présente une surface spécifique voisine de $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

b) Le support Al_2O_3

Le support alumine utilisé est synthétisé au laboratoire par une méthode sol gel. L'alcoolate (50 mL de ASB : Aluminium-tri-sec-butoxide) $\text{Al}[\text{OCH}[\text{CH}_3]\text{C}_2\text{H}_5]_3$ est dissous dans 100 mL de 2-butanol à 85°C sous agitation. L'hydrolyse est effectuée dans 35 mL d'eau avec un rapport molaire $R = \text{eau}/\text{ASB} = 10$. Après hydrolyse, la solution est laissée 1 h à 85°C sous agitation puis 1 h à température ambiante sans agitation.

Le gel obtenu est séché sous vide à l'évaporateur rotatif à 40°C . Après évaporation du solvant résiduel, une poudre est obtenue. Celle-ci est séchée à l'étuve à 100°C pendant 12 h puis calcinée à 500°C ($40^\circ\text{C}/\text{h}$) pendant 3 h. Après calcination, le solide présente une surface spécifique de $314 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0,6 \text{ mL}/\text{g}$.

¹ M. Engelmann-Pirez, Thèse de doctorat, Université Lille1 (2004).

II-1.2 Modes de dépôt du palladium sur les supports LaCoO_3 ou Al_2O_3

a) par imprégnation humide sur LaCoO_3

L'imprégnation est la méthode la plus commode pour disperser un métal à la surface d'un catalyseur. Un support poreux est mis en contact avec une solution, souvent aqueuse, contenant le métal à imprégner. Le solide est alors séché puis le catalyseur est activé selon la réaction visée. Cette méthode nécessite peu d'équipement et les étapes de lavage du solide final ne sont généralement pas nécessaires. C'est historiquement le procédé le plus utilisé industriellement pour la préparation de catalyseurs contenant des métaux nobles ^[2].

La solution d'imprégnation a été préparée à partir d'un 1g de nitrates de palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ dissous dans 100 mL d'eau distillée. Après imprégnation, le précurseur est séché à l'évaporateur rotatif puis calciné à 400°C sous air pendant 4 heures. Des caractérisations physico-chimiques ont ensuite été effectuées sur cet échantillon. Avant réaction, le catalyseur subit un prétraitement sous atmosphère réducteur (H_2 pur) à 500°C . Dans ces conditions, les études antérieures ^[3] ont montré une destruction de la structure LaCoO_3 catalysée par la présence du palladium. Finalement on obtient un catalyseur Pd^0 supporté sur $\text{CoO}_x/\text{La}_2\text{O}_3$.

b) par synthèse des colloïdes suivi du dépôt du métal sur LaCoO_3

L'intérêt de cette méthode de préparation par voie colloïdale est de déposer sur un support des particules métalliques de palladium dans des conditions douces. La suppression d'un traitement thermique sous H_2 permet de conserver la structure pérovskite et d'avoir un meilleur contrôle de la taille des particules et de leur distribution. Un colloïde est un système constitué de fines particules (1 nm à 1 μm) en suspension dans un milieu liquide. Un système colloïdal n'est pas thermodynamiquement stable à long terme. Pour stabiliser plus longtemps une émulsion, il faut ajouter des molécules tensioactives ou des surfactants (amines et thiols à longue chaîne) qui permettent au système colloïdal d'exister plus longtemps ^[4]. Le surfactant utilisé dans notre étude pour supporter le palladium métallique sur LaCoO_3 est le chlorure de N,N-diméthyl-N-cétyl-N-(2-hydroxyéthyl) ammonium (HEA16-Cl).

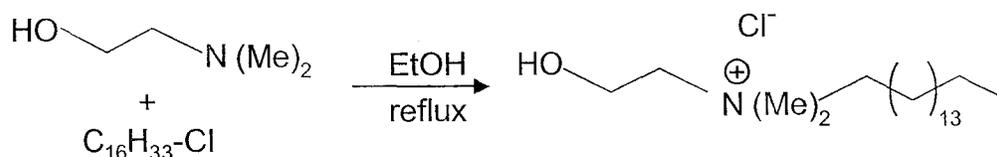
² C. Satterfield, Heterogeneous catalysis in practice, Mc Graw Hill editions (1980)

³ M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, Applied Catal. B: Environmental 57 (2005) 267.

⁴ C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.J. Casanove, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 7584.

Préparation du surfactant HEA16-Cl^[5]

Pour préparer le surfactant (HEA16-Cl), on mélange le N,N-diméthyléthanolamine et le chlorohexadécane dans 15 ml d'éthanol absolu. Le mélange est porté au reflux pendant 24 h. L'éthanol est ensuite évaporé à 73°C pendant 30 min. Le mélange restant est refroidi à température ambiante. Il se forme un solide blanc qui est recristallisé dans un mélange acétone/éthanol pour donner le chlorure de N,N-diméthyl-N-dodécyl-N-(2-hydroxyéthyl)ammonium (HEA16-Cl) avec un rendement d'environ 90%.

**Préparation de la solution de colloïdes suivie du dépôt du métal sur le support**

Les solutions aqueuses de borohydrure de sodium (NaBH_4) et de nitrate de palladium ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont ajoutées simultanément sous l'agitation à la solution de tensioactif (HEA16-Cl) pour donner une suspension colloïdale aqueuse de Pd^0 . La réduction s'effectue instantanément et est caractérisée par un changement de couleur, du rouille au noir. Après quelques minutes (environ 10 min) d'agitation de la solution colloïdale, le support LaCoO_3 est ajouté dans la solution de colloïdale. L'ensemble est laissé sous agitation 24 h à 25°C. Le solide est ensuite filtré sur Büchner puis placé dans un soxhlet. Le lavage est effectué 24 h avec un mélange eau/éthanol (50 mL + 50 mL) à reflux. Après filtration sur Büchner, le solide est placé 24 h à l'étuve (40°C).

Cette méthode a été développée par l'équipe de A. Roucoux^[5,6] et l'échantillon $\text{Pd}_{\text{colloïde}}-\text{LaCoO}_3$ utilisé dans cette partie a été réalisé par son équipe (V. Mevellec, thèse dirigée par A. Roucoux).

Cette approche présente des avantages :

a) il est possible de contrôler la nature des espèces qui viennent se fixer à la surface des particules et donc de contrôler leurs propriétés physiques et chimiques ;

b) s'il est quasi impossible de contrôler la première étape d'agglomération des particules qui est très rapide, il est en revanche possible de contrôler dans une deuxième étape la croissance de ces particules afin d'obtenir des particules de taille et surtout de forme définies (sphères, cubes, fils, rubans, bâtonnets).

⁵ J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, Chem. Eur. J., 6 n°4 (2000) 618.

⁶ A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 345 (2003) 222.

c) il est possible d'obtenir des particules métalliques de la phase active sur le support et ceci permet d'éviter l'étape de prétraitement réducteur avant réaction, étape qui est souvent à l'origine de la destruction de la structure du support.

Par opposition aux méthodes conventionnelles d'imprégnation ou de précipitation, ces méthodes de préparation par voie colloïdale peuvent gouverner la formation des nanoparticules métalliques (taille, composition, structure...) indépendamment du support.

c) par imprégnation sur Al_2O_3

L'imprégnation à sec du support alumine a été faite à partir d'une solution d'acétylacétonate de palladium $\text{Pd}(\text{acac})_2$ dans le toluène. L'alumine est dissout dans le toluène puis le mélange est versé dans un ballon, contenant du $\text{Pd}(\text{acac})_2$ dissout aussi dans le même solvant. Le mélange obtenu est séché à l'évaporateur rotatif, sous agitation pendant 4h, puis on évapore sous vide à 50°C jusqu'à l'élimination complète du solvant. Le solide obtenu est mis à l'étuve à 120°C pendant 12h puis calciné à 400°C pendant 12h (vitesse de montée de température = $2^\circ\text{C}/\text{min}$).

II-2 Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs

II-2.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

a) Spectre XPS général

Le spectre dit « général » présente des pics de différentes natures :

- pics de cœur (orbitales proches des différents noyaux) pour le carbone 1s et l'oxygène 1s.
- des pics Auger (transition Auger KLL du carbone).

Ces spectres obtenus par calcul des énergies de liaisons à partir des énergies cinétiques mesurées, montrent la présence des photoélectrons caractéristiques des atomes constitutifs de la surface et des électrons résultant de la désexcitation des états ionisés suite à l'éjection des photoélectrons. La Figure II-1 représente un spectre XPS global caractéristique du support LaCoO_3 calciné à 600°C . Les pics peuvent se présenter sous la forme de singulets (O 1s) ou de doublets (La $3d_{3/2-5/2}$), ces derniers provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage spin orbite $\vec{L} - \vec{S}$. Certaines de ces raies sont accompagnées de pics satellites situés du côté des basses énergies cinétiques par rapport au pic principal. En outre les électrons ayant perdu de l'énergie cinétique par des chocs inélastiques durant la traversée du solide, provoquent l'apparition d'un fond continu sur lequel reposent les pics de photoémission. Enfin il existe des structures qui ont pour origine la désexcitation « Auger » et dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie des photons X incidents.

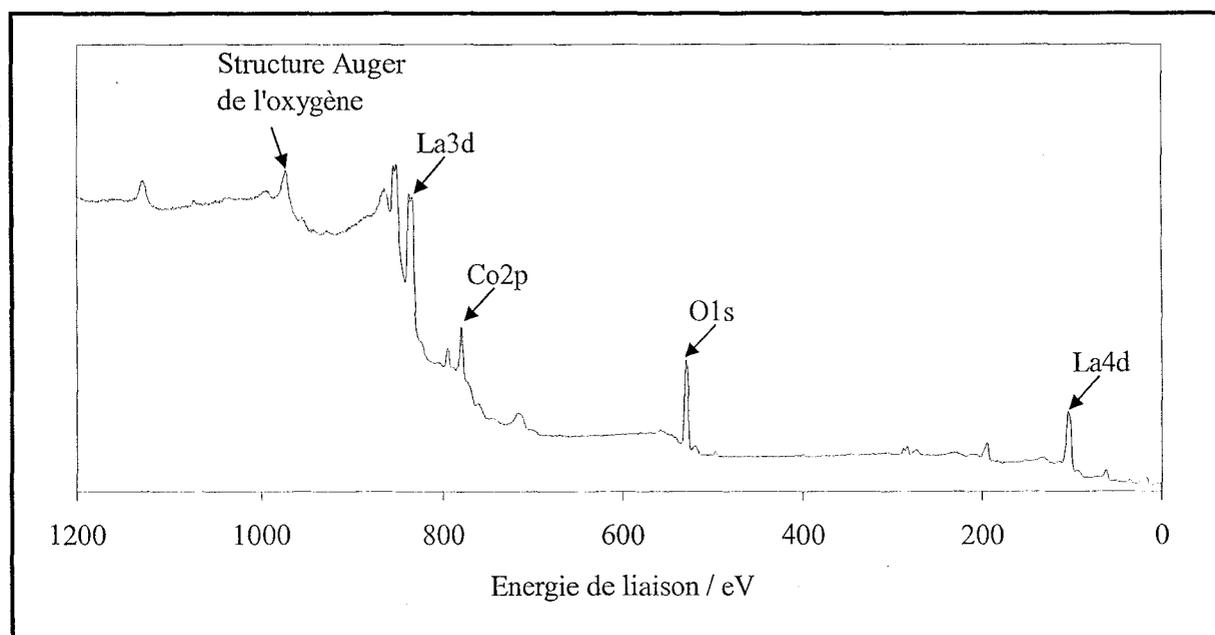


Fig. II-1 : Spectre XPS global du catalyseur LaCoO_3 calciné à 600°C , avant traitement.

b) Instrumentation

Les mesures XPS ont été réalisées avec un spectromètre Vacuum Generators Escalab 220XL, équipé d'une source standard d'aluminium ($\text{Al K}_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$). L'analyseur a été utilisé en mode d'énergie passante (40 eV) et la lentille en mode électromagnétique. La pression de la chambre d'analyse est proche de 10^{-8} mbar au cours des analyses et cette chambre est directement couplée à la chambre de préparation (10^{-6} mbar). Cette particularité technique permet de transférer les échantillons du réacteur vers la chambre d'analyse sans exposition à l'air ambiant. Une décomposition spectrale des photopics expérimentaux a été menée en utilisant le programme « peak fit » (Fig. II-2), inclus dans le logiciel d'exploitation (eclipse) fourni par la société VG Scientific, avec des composantes mixtes gaussiennes/lorentziennes. Enfin des données quantitatives ont pu être calculées en opérant au préalable une soustraction de ligne de base non linéaire de type Shirley^[7] et en corrigeant les pics respectifs par les facteurs de sensibilité de Scofield^[8]. Le calcul des énergies de liaison nécessite de connaître l'énergie de liaison d'un élément de référence présent dans l'échantillon. Dans le cas de la pérovskite LaCoO_3 , l'énergie du niveau 3d du lanthane (La3d) à 833,7 eV sert de référence.

⁷ D.A. Shirley, Phys. Rev. B5 (1972), 4709.

⁸ J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 8 (1976) 129.

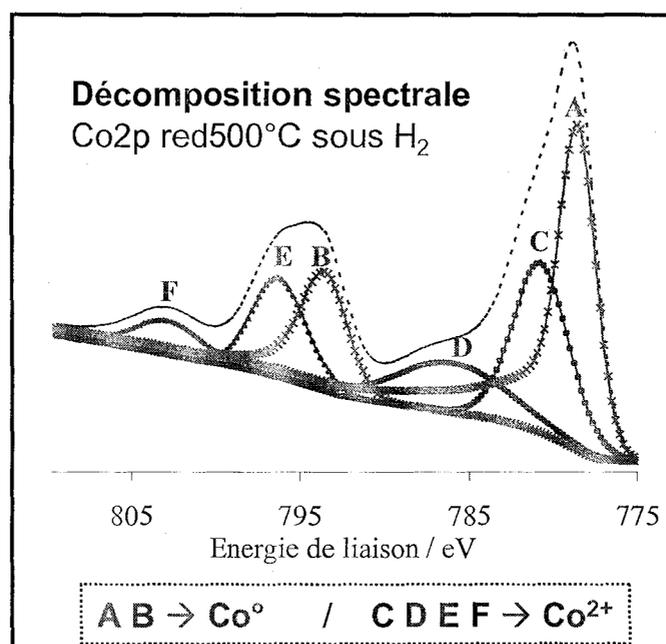


Fig. II-2 : Décomposition spectrale de photopic Co2p après réduction de 1%Pd-LaCoO₃ sous H₂ pur

c) Protocole expérimental

Les catalyseurs sont pressés sur une plaque de verre avant introduction dans la chambre de préparation (C_p) où se trouve le réacteur. Cette chambre est directement couplée à la chambre d'analyse (C_a), permettant ainsi le transfert des échantillons dans la chambre d'analyse sans exposition à l'air ambiant. Les traitements effectués à pression atmosphérique et détaillés ci-dessous ont eu lieu dans la chambre de préparation sous flux réactionnel.

A chaque expérience, le catalyseur subit un traitement d'activation à 500°C sous flux d'hydrogène pur avec une montée de température de 3°C/min. Le spectre est pris sans palier de température. L'échantillon est ensuite laissé dans la chambre d'analyse une nuit sous vide puis il est transféré dans la chambre de préparation le matin et exposé directement à un flux du mélange gazeux 0,15%NO+0,5%H₂ (+3%O₂) dilué dans l'hélium pendant 30 minutes (et 2 heures) à différentes températures de réaction comprises entre 25°C et 500°C (Figure II-3).

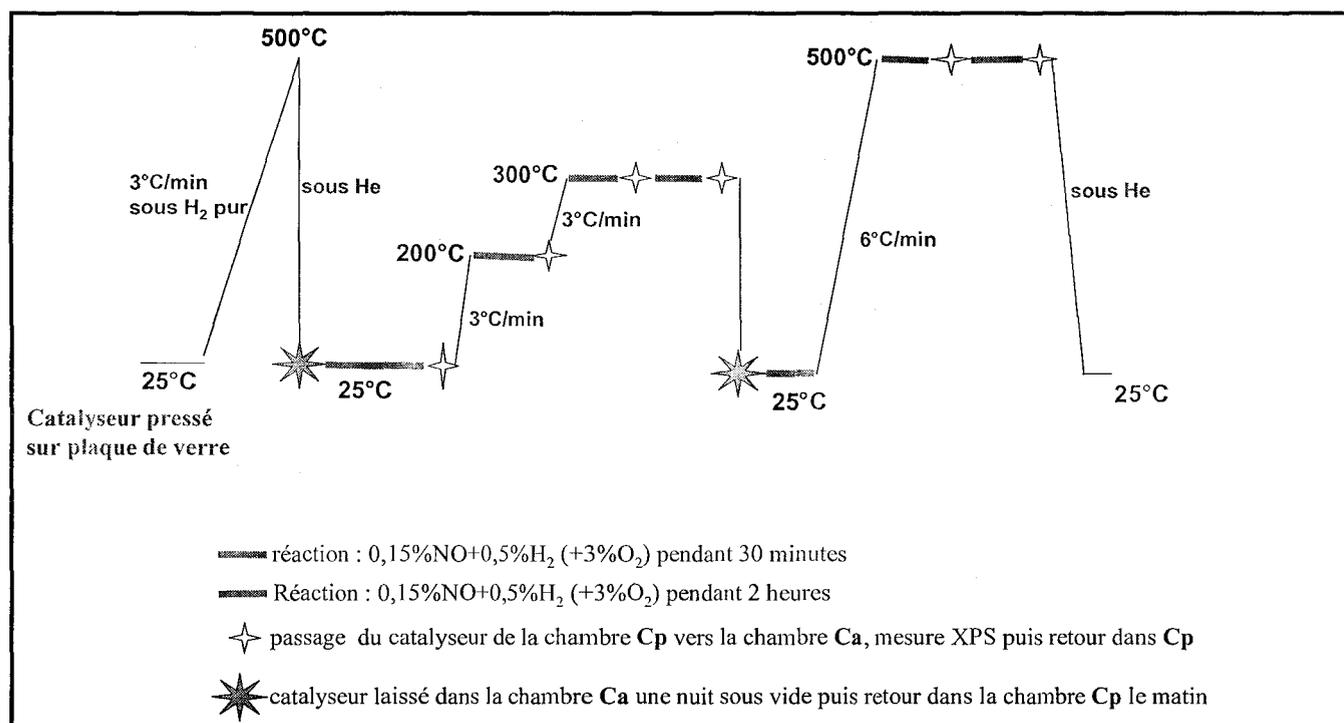


Fig. II-3 : Protocole expérimental lors des analyses XPS

II-2.2 Spectroscopies vibrationnelles

a) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation de molécules adsorbées. En effet, cette méthode est rapide et sensible. De plus, son utilisation est simple.

Instrumentation et protocole expérimental

Des spectres IR sont enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier (NICOLET 460 Protégé) équipé d'un détecteur MCT. L'enregistrement a été effectué avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ et une accumulation de 64 balayages/ spectre (soit 1 spectre toutes les 25 s) pour améliorer le rapport signal/bruit. Les spectres sont enregistrés en série (enregistrement continu des interférogrammes en mode Rapid Scan).

b) Spectroscopie Raman

Spectromètre Raman

Le spectromètre Raman utilisé, de type microsonde, comprend :

- Une source laser (longueur d'onde dans le domaine du visible) dont le faisceau est acheminé par une optique spécifique puis focalisé sur l'échantillon à analyser.
- Un porte-échantillon où peut être aisément adaptée une cellule d'analyse *in situ* sous le microscope.
- Une optique de collection de la lumière diffusée couplée au dispositif d'analyse spectrale.
- Un système d'analyse spectrale ou spectrographe dispersif.
- Un détecteur de rayonnement très sensible : détection multicanale CCD (Charge Coupled Devices).
- Une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales par le logiciel LabSpec.

Les mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées sur un microspectromètre LabRAM Infinity (Jobin Yvon). Il est équipé de deux sources laser dans le domaine du visible :

- Un laser solide Nd-YAG, doublé en fréquence, dont la longueur d'onde est de 532,16 nm (vert).
- Un laser HeNe de longueur d'onde 632,86 nm (rouge).

Un microscope optique, équipé d'objectifs Olympus à fort grossissement (x100 et x50), permet de visualiser l'échantillon, de focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser, garantissant un éclairage local plus intense, et de collecter la lumière diffusée. De plus les propriétés de la microscopie confocale permettent d'améliorer la résolution spatiale en discriminant un certain volume en profondeur. En effet le principe de confocalité permet d'éliminer, grâce à un filtrage spatial, de la lumière provenant de régions situées au-dessus et au-dessous du point de focal de l'échantillon.

Après l'optique de collection et avant l'entrée du spectrographe, un dispositif de filtrage permet d'éliminer la raie excitatrice qui pourrait masquer les faibles raies Raman. Cette coupure est obtenue par un filtre optique coupe-bande appelé filtre « notch » (signifiant réponse en créneau).

Ensuite les différentes composantes de la lumière diffusée sont dispersées par le spectrographe sur le détecteur multicanal CCD, refroidi à l'azote liquide. La très bonne

Chapitre II

sensibilité de détection de ce dispositif permet de diminuer la puissance de la raie excitatrice, ce qui réduit les risques d'échauffement local et consécutivement de détérioration, voire de destruction de l'échantillon. Le spectromètre est calibré quotidiennement utilisant la raie principale de Si à 521 cm^{-1} et sa résolution spectrale est d'environ 4 cm^{-1} . Le temps d'acquisition d'un spectre est variable et peut être de l'ordre de 15 à 20 minutes pour l'étude des phases adsorbées en cours de réaction.

II-2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier les différentes phases cristallines d'un échantillon. Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractogramme BRUKER D8. Les rayons X sont générés par l'action d'électrons émis par un filament de tungstène et accélérés par une forte différence de potentiel, qui viennent percuter une anticathode de cuivre ($\lambda=1,54056\text{Å}$). Le faisceau de rayons X atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté vérifie la loi de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$) et est détecté par un détecteur VANTECK-1. A un angle de diffraction de θ correspond un déplacement de 2θ du compteur sur le diffractogramme. L'enregistrement des diffractogrammes des échantillons à température ambiante est effectué avec un pas de mesure de $0,04^\circ$ et un domaine de 2θ allant de 10° à 80° et un temps d'intégration de 4 secondes. Les diffractogrammes de certains précurseurs ont été enregistrés au cours d'une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C , d'hydrogène ou sous mélange réactionnel composé de 0,15% de NO et 0,5% de H_2 en absence ou en présence de 3% de O_2 . Le débit total des gaz est de 1L/h. Préalablement à cette étude, l'échantillon a pu être prétraité in situ une nuit sous hydrogène à 500°C , lorsque ce traitement était nécessaire avant exposition sous mélange réactionnel. Au cours de ces analyses en montée de température, les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de $0,04^\circ$, un domaine de valeurs 2θ allant de 20° à 80° . On a effectué un palier tous les 100°C jusqu'à 1000°C et à chaque palier, on a laissé une heure de stabilisation et une heure d'enregistrement de diffractogramme. Le dernier diffractogramme est enregistré après refroidissement à température ambiante.

Les positions et les intensités des raies observées sur les diffractogrammes sont comparées à celles données par des fiches références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

II-2.4 Mesure des aires spécifiques

La surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. Les aires spécifiques des solides sont déterminées à l'aide d'un appareil QUANTASORB Junior (Ankersmidt). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) à un point. La mesure de la quantité d'un gaz physisorbé par la surface, en une monocouche d'un catalyseur, permet de calculer son aire spécifique. L'équation B.E.T utilisée dans son domaine de validité (pour une pression relative comprise entre 0,05 et 0,3) est :

$$\frac{X}{V_a \times (1 - X)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times X$$

X : la pression relative,

V_a : le volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant,

V_m : le volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant,

C : la constante d'adsorption du gaz utilisé.

De cette équation le volume adsorbé **V_m** en monocouche peut être estimé, puis la surface spécifique **S_{B.E.T}** calculée à partir de l'équation :

$$\mathbf{S_{B.E.T} = 4,37 \cdot 10^6 \times V_m}$$

II-3 Description du montage expérimental

II-3.1 Réacteurs

a) Réacteur tubulaire (dynamique) à lit fixe pour les études catalytiques

C'est un réacteur tubulaire en verre dans lequel on peut déposer un empilement de grains de catalyseurs. Ainsi on peut travailler avec une masse constante de 0,7 g ; une vitesse volumique horaire (VVH) de l'ordre de 5000 h⁻¹ et un débit total de 10L/h (le temps de contact $m/Q_0 = 252 \text{ Kg.s.m}^{-3}$). Un thermocouple accolé à la paroi du four est relié à un régulateur de puissance permettant une montée linéaire de température, ou des analyses en isotherme. Les réactions sont réalisées à pression atmosphérique.

b) Cellule réacteur DRS pour les études *in situ* et *operando*

Dans une cellule DRS (cellule à réflectance diffuse, Fig. II-4) le catalyseur en poudre est traversé par le flux réactionnel. Cette cellule facilite la mise en œuvre des analyses, elle a une large gamme d'utilisation (température jusqu'à 550°C) et elle est conçue de façon que le lit catalytique soit traversé par le flux gazeux. Cette cellule permet de travailler à pression atmosphérique avec de faibles quantités du catalyseur (20-30 mg), une VVH d'environ 15000 h⁻¹ et un débit total de 0,9 L/h (le temps de contact $m/Q_0 = 120 \text{ Kg.s.m}^{-3}$).

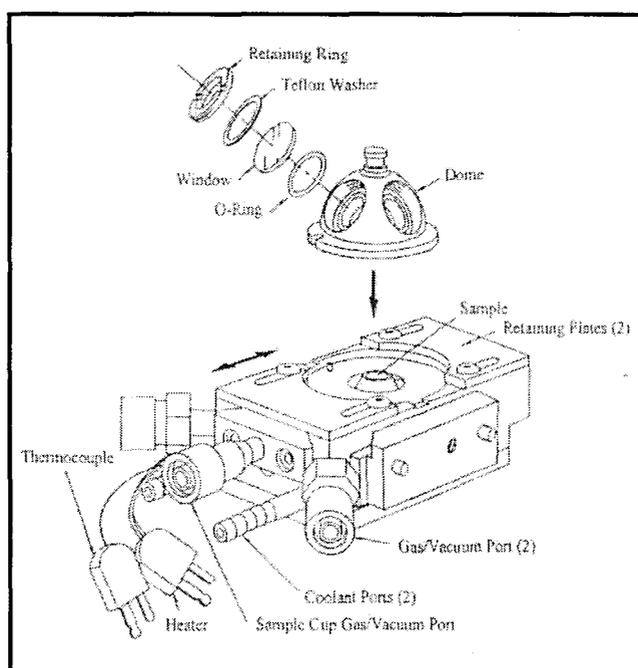


Fig. II-4 : Schéma de la cellule réacteur DRS pour l'étude IR operando

Afin de limiter l'écart de température entre la surface observée par IR et l'ensemble du lit catalytique, le sens de circulation du flux gazeux est choisi comme suit : le gaz est préchauffé le long de la cartouche chauffante et entre dans le lit catalytique par-dessous (flux gazeux ascendant). L'écart de température entre la température du four et la température dans le creuset, a été évalué en plaçant un thermocouple dans le lit catalytique et permet de corriger et d'obtenir la température réelle (Fig. II-5).

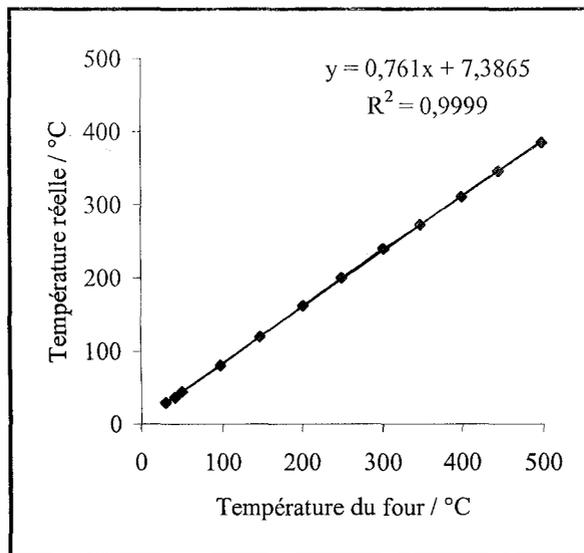


Fig. II-5 : Courbe d'étalonnage permettant d'obtenir la température réelle dans le lit catalytique

La même cellule est utilisée pour des études Raman operando après changement du dôme DRS par un dôme spécifique équipé d'une fenêtre en ZnSe.

II-3.2 Distribution des gaz

Le système de distribution des gaz est constitué par des lignes de gaz classiques (5%NO/He, 5%H₂/He, 5%CO/He, O₂ pur, He utilisé comme gaz vecteur, H₂ pur utilisé pour le prétraitement) et le dispositif est relié à une cellule réacteur DRS qui peut être utilisée en Raman et en Infrarouge. Les gaz sont introduits dans les lignes et les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques (BROOKS série S). Le dispositif est monté de telle façon que le volume mort soit le plus petit possible pour obtenir des réponses rapides dans les phénomènes transitoires. Ce système nous permet d'analyser en continu les flux en sortie du réacteur. Une boucle d'injection permet d'envoyer dans le réacteur de faibles quantités de réactif, de les faire réagir permettant ainsi la quantification des produits de la réaction.

II-3.3 Analyse par chromatographie et spectrométrie de masse

La réduction de NO par l'hydrogène, en présence ou en absence d'oxygène, est effectuée soit dans un réacteur dynamique à lit fixe en verre pour des analyse ex-situ, soit dans la cellule réacteur DRS pour des analyses « operando ».

L'analyse chromatographique est effectuée avec un chromatographe Shimadzu de type GC14A équipé d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les différents constituants du mélange sont préalablement séparés sur une colonne CTR1 fournie par la société ALLTECH. Elle est constituée de deux colonnes concentriques. La colonne externe est composée d'un tamis moléculaire 5Å qui permet de séparer H₂, N₂, O₂, NO, CH₄ et retient N₂O et CO₂. La colonne interne, remplie de porapak Q, sépare N₂O et CO₂. Les autres composés, non retenus, sont élués en début d'analyse sous la forme d'un pic composite. Le gaz vecteur est l'hélium. Les conditions de l'analyse chromatographique sont les suivantes :

- Débit du gaz vecteur (He) : 35 mL/mn
- Température de l'injecteur : 110°C
- Température de la colonne : 30°C
- Température du détecteur : 110°C

Pour quantifier les résultats obtenus, il est nécessaire de relier la surface du pic chromatographique d'un composé avec la pression partielle de ce dernier, dans le mélange à analyser. Ainsi, pour un composé *i*, on a la relation :

$$S_i = K_i \times P_i$$

S_i : la surface du pic chromatographique du composé *i*

P_i : la pression partielle du composé *i*

K_i : le facteur de réponse spécifique du détecteur pour le composé *i*.

Si on trace *S_i* en fonction de *P_i* pour des mélanges de composition connue, il est possible de calculer *K_i* pour chaque composé. Afin de s'affranchir de certains paramètres qui affectent la réponse du détecteur, il est préférable de calculer le facteur de réponse molaire relatif (*R_i*) selon l'expression :

$$R_i = \frac{K_i}{K_{CO}} \times R_{CO}$$

Chapitre II

Le monoxyde de carbone ayant été choisi comme gaz de référence pour la détermination des différents R_i . Les valeurs obtenues pour chacun des composés sont reportées dans le tableau suivant :

Composé	CO	NO	N ₂	N ₂ O	H ₂	O ₂
Ri	42	35	38,6	47	1,05	38

Ainsi les taux de conversion de NO en N₂ et N₂O et de H₂ en H₂O sont calculés selon les relations suivantes :

$$\tau_{H_2} = \frac{S^0_{H_2} - S_{H_2}}{S^0_{H_2}} \quad \tau_{NO \rightarrow N_2O} = \frac{2 \times k \times \left(\frac{S_{N_2O}}{R_{N_2O}} \right)}{\left(\frac{S^0_{NO}}{R_{NO}} \right)} \quad \tau_{NO \rightarrow N_2} = \frac{2 \times \left(\frac{S_{N_2}}{R_{N_2}} \right)}{\left(\frac{S^0_{NO}}{R_{NO}} \right)}$$

Avec k correspondant au rapport des débits gazeux entre les colonnes interne et externe, tel que

$$k = \frac{\sum S(\text{pics } 5A)}{\sum S(\text{pics } \text{porapak } Q)}$$

Cependant, si il y a de l'oxygène dans le mélange réactionnel, NO va se combiner avec O₂. Ils seront alors retenus sous forme de NO₂ sur le tamis moléculaire 5Å. Le pic de NO présente une forme traînante, entraînant une sous-évaluation de ce dernier. Ainsi en présence d'oxygène, le bilan en azote sera sous-estimé.

L'analyse par spectrométrie de masse est effectuée à l'aide d'un appareil Omnistar de type GSD 300 fourni par la société Balzers. L'évolution de l'intensité du courant ionique pour différentes valeurs m/e correspondant aux fragments ioniques des réactifs et produits susceptibles d'être formés a été enregistrée au cours de la réaction catalytique à l'aide du logiciel « Quadstar ». Les valeurs m/e et les abondances relatives des principaux ions fragments caractéristiques des différentes molécules, sont reportées dans le Tableau II-1 :

Tableau II-1 : Courants ioniques relatifs issus de la fragmentation des réactifs et des produits formés

m/e	NO	N ₂ O	NO ₂	N ₂	NH ₃	H ₂	H ₂ O	CO ₂	O ₂	He
2						100				
4										100
12								9,7		
13										
14	7	8	9,6	6	2					
15	2,4				7					
16	*	4	22,3		80		2	16	11,4	
17					100		27			
18							100			
20										
22								2,1		
28		10,8		100				13		
30	100	33	100							
32									100	
33									*	
34									*	
35										
36										
40										
44		100						100		
45								1,2		
46			37							

* contribution mesurée très faible (de l'ordre du rapport signal/bruit)

L'intensité totale I_α du signal d'une molécule α est égale à la somme des intensités i_α des signaux de chacun de ses fragments ioniques.

$$I_\alpha = \sum_{\beta=1}^n i_{\alpha,\beta} \quad \text{avec } n, \text{ la somme des fragments ioniques de ce gaz.}$$

Chapitre II

Si on considère $i_{\alpha,M}$ l'intensité associée au fragment ionique majoritaire, on peut poser :

$$I_{\alpha} = \left(\sum_{\beta=1}^n \frac{i_{\alpha,\beta}}{i_{\alpha,M}} \right) i_{\alpha,M} \quad \begin{array}{l} \text{L'énergie des électrons émis par la cathode est constante,} \\ \text{par conséquent, la fragmentation d'un composé est reproductible.} \end{array}$$

On peut donc poser
$$K_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^n \frac{i_{\alpha,\beta}}{i_{\alpha,M}}$$

K_{α} représente la somme des intensités relatives des ions fragments détectés au cours de l'analyse d'un composé α .

I_{α} peut donc être calculé directement à partir de l'intensité du pic majoritaire $i_{\alpha,M}$ suivant la relation : $I_{\alpha} = K_{\alpha} \times i_{\alpha,M}$. Un étalonnage du système de détection est nécessaire pour établir une relation de proportionnalité entre l'intensité totale I_{α} du courant ionique pour le composé α et sa pression partielle P_{α} dans la chambre d'analyse : $I_{\alpha} = C_{\alpha} \times P_{\alpha}$

L'intensité du signal délivré par le spectromètre de masse peut être perturbée par la variation de la pression totale régnant dans la chambre d'analyse au cours d'une expérience. Il importe donc d'étalonner le spectromètre par rapport à un composé gazeux de référence : l'argon. Aucune interférence n'intervient entre ces ions et ceux présents au cours de l'analyse des réactifs, ou produits de réactions étudiés.

La relation suivante doit être considéré
$$\frac{P_{\alpha}}{P_{Ar}} = \frac{C_{Ar}}{C_{\alpha}} \times \frac{I_{\alpha}}{I_{Ar}} \quad : P_{\alpha} \text{ la pression partielle du composé } \alpha \text{ et } P_{Ar} \text{ celle de l'argon.}$$

Grâce au système d'introduction à deux étages, le rapport des pressions partielles P_{α}/P_{Ar} dans la chambre d'analyse est identique au rapport des concentrations de ces produits en sorties de réacteur. C_{Ar}/C_{α} représente le facteur de calibration relatif à l'argon du composé α . Les valeurs déterminées à partir de la construction des graphes $P_{\alpha}/P_{Ar} = f(I_{\alpha}/I_{Ar})$ sont reportées dans le Tableau II-2.

	NO	N ₂ O	N ₂	NO ₂	NH ₃	O ₂	CO ₂	CO	Ar
K_{α}	1,09	1,62	1,06	1,69	1,89	1,18	1,42	1,11	1,23
C_{Ar}/C_{α}	1,3	1,53	1,25	1,4	2	1,65			1

Tableau II-2 : Somme des ions fragments et facteurs de calibration relatifs à l'argon et comparaison avec des valeurs de la littérature

Chapitre II

Dans ces conditions, pour un composé α donné, sa concentration est proportionnelle à

$\frac{C_{Ar}}{C_{\alpha}} \times K_{\alpha} \times i_{\alpha}$, ainsi les concentrations en NO, N₂, N₂O, et H₂ sont calculées de la façon suivante :

$$[\text{NO}]_f = \left(i_{30,t} - \left(i_{40,t} \times \frac{100}{37} \right) - \left(i_{44,t} \times \frac{33}{100} \right) \right) \times 1,3 \times 1,09$$

$$[\text{N}_2\text{O}]_f = i_{44,t} \times 1,62 \times 1,53$$

$$[\text{N}_2]_f = \left(i_{28,t} - \left(i_{44,t} \times \frac{10,8}{100} \right) \right) \times 1,06 \times 1,25$$

$$[\text{NO}_2]_f = \left(i_{45,t} \times \frac{100}{37} \right) \times 1,69 \times 1,4$$

Les conversions de NO total, de NO en N₂ et N₂O sont calculées de la façon suivante :

$$\tau_{\text{NO total}} = \frac{2 \times [\text{N}_2]_f + 2 \times [\text{N}_2\text{O}]_f}{2 \times [\text{N}_2]_f + 2 \times [\text{N}_2\text{O}]_f + [\text{NO}]_f + [\text{NO}_2]_f} \times 100$$

$$\tau_{\text{NO} \rightarrow \text{N}_2} = \frac{2 \times [\text{N}_2]_f}{2 \times [\text{N}_2]_f + 2 \times [\text{N}_2\text{O}]_f + [\text{NO}]_f + [\text{NO}_2]_f} \times 100$$

$$\tau_{\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}} = \frac{2 \times [\text{N}_2\text{O}]_f}{2 \times [\text{N}_2]_f + 2 \times [\text{N}_2\text{O}]_f + [\text{NO}]_f + [\text{NO}_2]_f} \times 100$$

Les conversions de H₂ total ainsi que celle correspondant à la réaction proprement dite NO+H₂ sont calculées de la façon suivante :

$$i) \tau_{\text{H}_2 \text{ total}} = \frac{[\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_t}{[\text{H}_2]_0} \times 100 \quad ii) \tau_{\text{H}_2 \text{ réaction}} = \left(\tau_{\text{N}_2} + \frac{\tau_{\text{N}_2\text{O}}}{2} + \frac{5 \times \tau_{\text{NH}_3}}{2} \right) \times \frac{P_{\text{NO}}^0}{P_{\text{H}_2}^0}$$

CHAPITRE III

**ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS LaCoO_3
ET Pd/ LaCoO_3**

**CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES
CATALYSEURS LaCoO_3 ET Pd/LaCoO_3 66**

III-1 ETUDE DE LA REACTION $\text{NO}+\text{H}_2$ SUR LE SUPPORT LaCoO_3 .. 67

III-1.1 Réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ sur LaCoO_3 sans prétraitement réducteur..... 67

A) Etude de la réaction en milieu réducteur..... 67

B) Etude de la réaction en milieu oxydant 68

Discussion 70

III-1.2 Réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ sur LaCoO_3 avec prétraitement réducteur 72

A) Etude de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ en milieu réducteur..... 72

B) Etude de la réaction en milieu oxydant 73

Discussion 74

III-2 ETUDE DE LA REACTION $\text{NO}+\text{H}_2$ SUR Pd/ LaCoO_3 76

**III-2.1 Réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ sur Pd/LaCoO_3 préparé par voie conventionnelle
(*imprégnation*) 76**

A) Etude de la réaction en milieu réducteur..... 76

B) Etude de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ en milieu oxydant..... 77

Discussion 78

III-2.2 Réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ sur Pd/LaCoO_3 préparé par voie colloïdale 79

A) Etude de la réaction en milieu oxydant 79

Discussion 82

CONCLUSIONS 84

CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS LaCoO_3 ET Pd/LaCoO_3

Il est admis que l'hydrogène n'est pas un réducteur sélectif en présence d'un grand excès d'oxygène. Dans un large domaine de température, la réaction $\text{H}_2 + \text{O}_2$ sur les métaux nobles est favorisée au détriment de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ ^[1].

Les travaux de Ueda ^[2] ont permis d'isoler deux domaines de conversion pour la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en présence d'oxygène sur les métaux nobles. Un gain d'activité en conversion de NO en N_2 est observé lorsque Pd est déposé sur un support réductible en particulier à basse température. Ce comportement est amplifié lorsque les métaux nobles sont dispersés sur une pérovskite ^[1]. Les résultats obtenus antérieurement au laboratoire montrent qu'il est possible d'orienter la sélectivité de transformation de NO selon la nature du prétraitement d'activation. En effet, une pré-réduction sous hydrogène a un effet bénéfique.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'étude de la transformation de NO par H_2 sur des catalyseurs à base de pérovskite. Nous examinerons l'influence d'un prétraitement réducteur, de l'ajout de l'oxygène et du mode de dépôt du métal noble sur LaCoO_3 (imprégnation et voie colloïdale) sur les propriétés catalytiques des différents solides. Les études ont été menées en programmation de température.

¹ C.N. Costa, P.G. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V.C. Belessi, V.N. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A.M. Efstathiou, J. Catal. 209 (2002) 456.

² A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayahi, Catal. Today 45 (1998) 135.

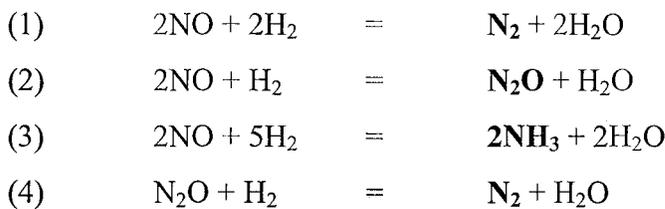
III-1 ETUDE DE LA REACTION NO+H₂ SUR LE SUPPORT LaCoO₃

III-1.1 Réaction NO+H₂ sur LaCoO₃ sans prétraitement réducteur

A) Etude de la réaction en milieu réducteur

Les propriétés catalytiques de LaCoO₃ calciné à 600°C ont été étudiées sous un mélange réducteur constitué de 0,15%NO+0,5%H₂ (H₂/NO=3,33), dans un réacteur tubulaire à lit fixe (m/Qo = 252 Kg.s.m⁻³), au cours d'une montée de température jusqu'à 500°C.

La réduction catalytique de NO+H₂ peut être décrite par les réactions suivantes :



Les courbes de conversion de NO, de H₂ et de sélectivité de formation de N₂O, N₂ et NH₃ en fonction de la température sont représentées sur les Figures III-1A et B.

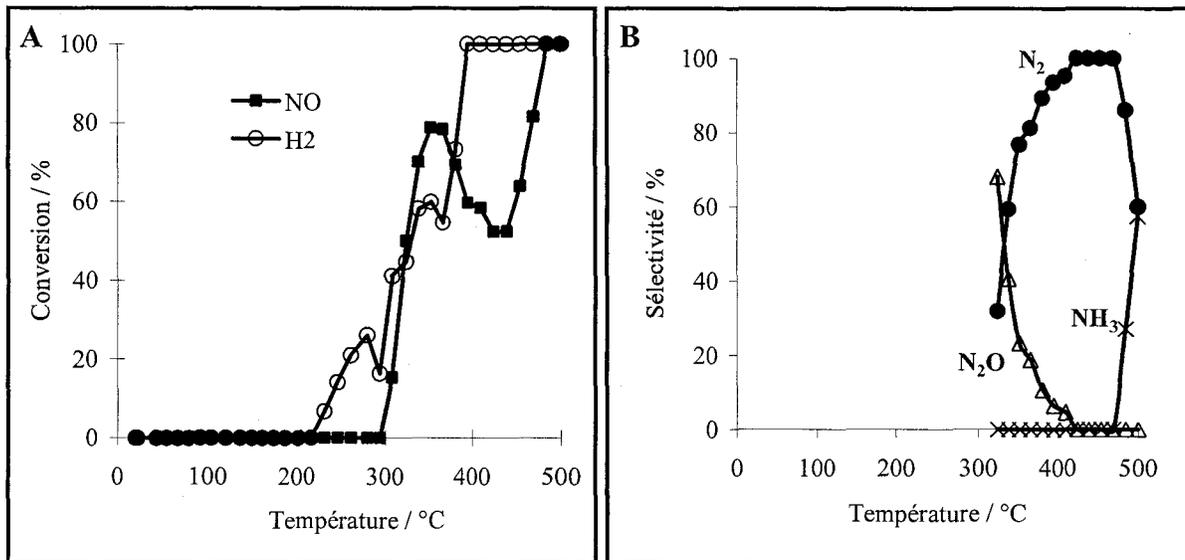


Fig. III-1 : Courbes de conversion de NO et H₂ (A), courbes de sélectivité en N₂O, NH₃ et N₂ (B) pendant la réaction 0,15%NO+0,5%H₂ sur LaCoO₃ sans prétraitement réducteur.

L'observation des profils de conversion de NO et de H₂ montre un seul domaine de conversion pour l'hydrogène compris entre 200 et 500°C. La conversion de NO débute vers 300°C lorsque celle de H₂ atteint de 18%. Elle augmente puis passe par un maximum de 80%

à 350°C. Au-delà on observe une décroissance jusqu'à 55% à 450°C. A partir de cette température, elle augmente à nouveau pour atteindre 100% de conversion à 500°C. Des changements de sélectivités sont observés dans ces deux domaines de conversion. En dessous de 450°C, seuls N₂O et N₂ sont les produits de transformation de NO, selon les réactions globales (1), (2), (4). Corrélativement à l'augmentation de la conversion de NO, on observe une diminution de la production de N₂O jusqu'à 350°C due vraisemblablement à l'intervention de la réduction successive de N₂O en N₂ (réaction (4)). En revanche, le phénomène inverse n'est pas observé lorsque la conversion de NO décroît pour atteindre le minimum à 450°C. Au contraire, on observe une augmentation de la sélectivité en N₂. Le minimum de conversion de NO observé à 450°C se trouve dans le domaine de température où le comportement sélectif du catalyseur change, avec la formation significative de NH₃ au-delà de 470°C au détriment de N₂ selon la réaction globale (3). Dans ce domaine de température, la formation de N₂O n'est plus observée.

B) Etude de la réaction en milieu oxydant

Les performances catalytiques de la pérovskite LaCoO₃ sans traitement réducteur ont été évaluées sous mélange réactionnel 0,15%NO+0,5%H₂ en présence d'un excès d'oxygène (3%O₂), dans les mêmes conditions. Les courbes de conversion de NO et H₂ ainsi que de sélectivités en N₂O et N₂ en fonction de la température sont représentées sur les Figures III-2A et B. Dans ces conditions, l'oxydation compétitive de l'hydrogène par O₂ doit être considérée ($H_2 + 1/2O_2 = H_2O$).

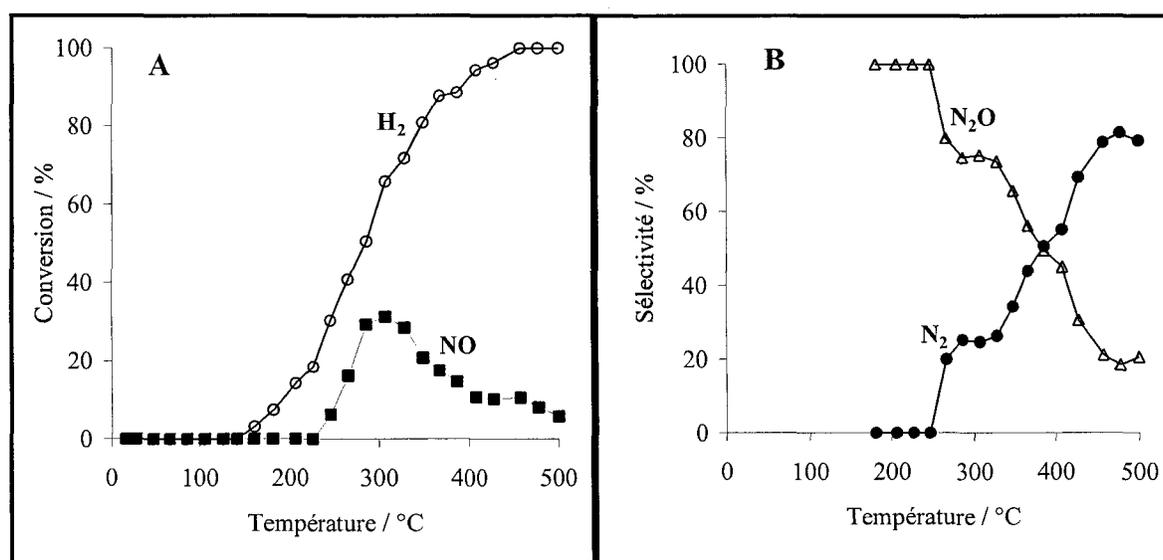


Fig. III-2 : Courbes de conversion de NO et H₂ (A), courbes de sélectivité en N₂O et N₂ (B) pendant la réaction 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ sur LaCoO₃ sans prétraitement.

Chapitre III

La conversion de H_2 débute à 160°C contre 200°C en absence de O_2 et croît de façon continue pour atteindre 100% à 450°C . La conversion de NO débute à 226°C contre 300°C en absence de O_2 . Un maximum de conversion de 31% est observable à 300°C , avant de diminuer progressivement pour atteindre 7% à 500°C .

En parallèle, on observe une inversion de la sélectivité au dessus de 400°C avec une sélectivité de transformation de NO principalement en N_2 . Ce comportement déjà remarqué précédemment ne peut pas simplement s'expliquer par la cinétique de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$. L'accroissement de la sélectivité en N_2 parallèlement à la diminution du taux de conversion pourrait s'expliquer par une modification de l'état de surface du catalyseur.

Aucune conversion de NO en NH_3 n'a été observée dans le domaine de température étudié. Dans ces conditions expérimentales, la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ débute à plus basse température.

Discussion

Les pérovskites sont instables sous environnement réducteur. Cette sensibilité a déjà été remarquée et les transformations à l'état solide sont bien décrites dans la littérature ^[3].

Nous avons étudié la réductibilité du support sous un mélange H₂ dilué dans l'hélium (Fig. III-3). La courbe de consommation d'hydrogène en fonction de la température montrent l'existence de deux domaines, l'un entre 200 et 400°C correspondant à la transformation d'espèces Co (III) stabilisées dans une structure pérovskite en Co (II). Au-delà de 500°C, Co (II) est réduit en cobalt métallique. Les rapports atomiques proches de 1 et 2 pour les deux domaines de consommation d'hydrogène soulignent une réduction complète du cobalt.

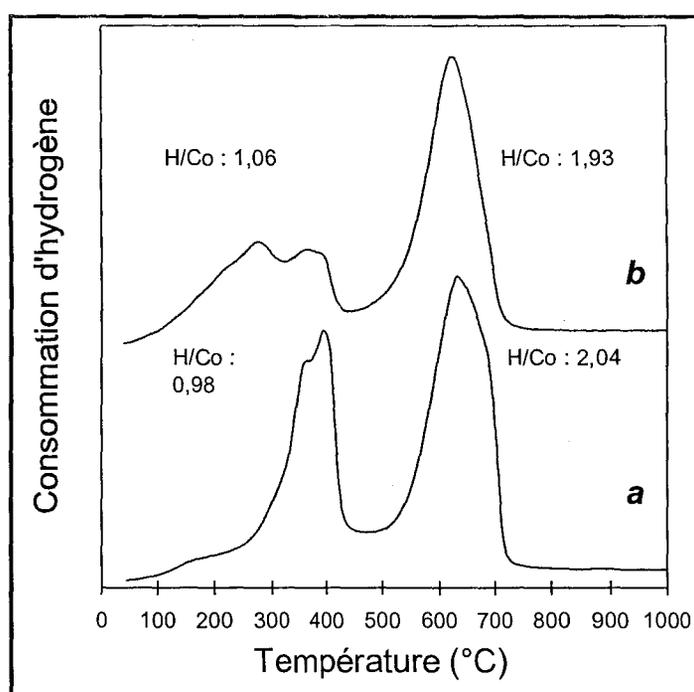
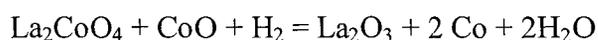


Fig. III-3 : Etude de la réductibilité des pérovskites sous hydrogène (5% H₂ dilué dans He) en température programmée – LaCoO₃ seul (a), après ajout de Pd (1% en masse) (b)

Au regard de la littérature nous pourrions suggérer la séquence suivante avec la formation intermédiaire de CoO et La₂CoO₄.



Dans les conditions de réaction en présence d'un excès d'hydrogène, nous pourrions suspecter ces transformations sur une pérovskite stabilisée après traitement sous air à 600°C. Les Figures III-4 et III-5 permettent de comparer les profils de conversion globale de l'hydrogène et celui résultant de la réduction de NO calculés selon les expressions suivantes :

³ M. A. Pena, J. L. G Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.

$$i) \tau_{H_2} \text{ total} = \frac{[H_2]_0 - [H_2]_t}{[H_2]_0} \times 100$$

$$ii) \tau_{H_2} \text{ réaction} = \left(\tau_{N_2} + \frac{\tau_{N_2O}}{2} + \frac{5 \times \tau_{NH_3}}{2} \right) \times \frac{P_{NO}^0}{P_{H_2}^0}$$

où τ_{N_2} , τ_{N_2O} et τ_{NH_3} sont respectivement les taux de conversion de NO en N_2 , N_2O et NH_3 . P^0_{NO} et $P^0_{H_2}$ sont les pressions initiales de NO et d'hydrogène.

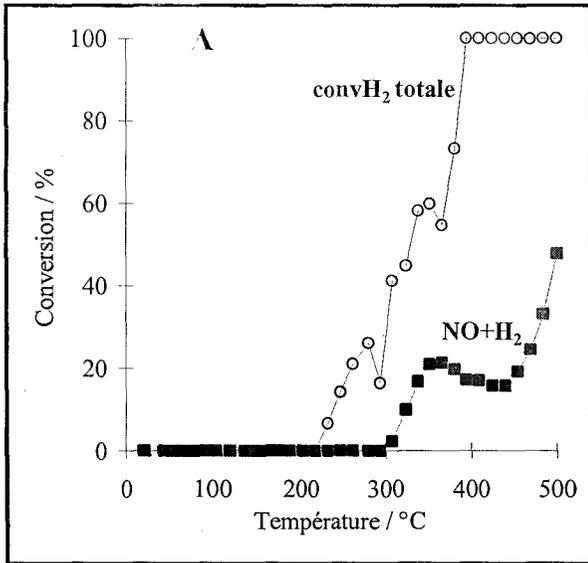


Fig. III-4 : Evolution de la conversion globale de H_2 comparée à celle correspondant à la réaction $NO+H_2$ en fonction de la température, sur $LaCoO_3$ non prétraité sous H_2 , exposé au mélange réactionnel de 0,15%NO+0,5% H_2 .

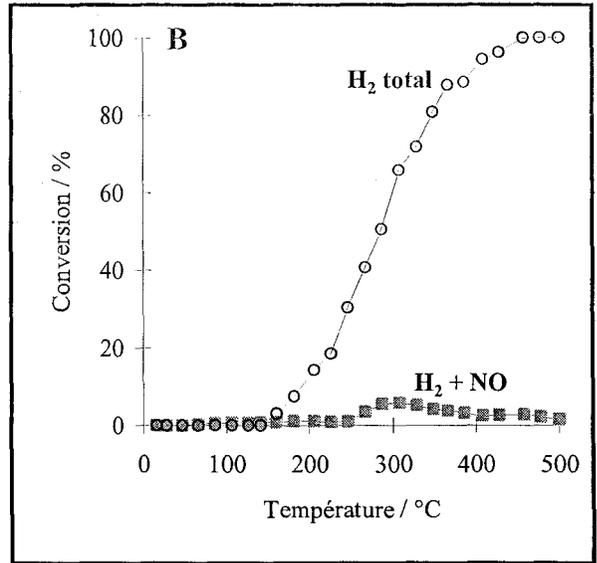


Fig. III-5 : Evolution de la conversion globale de H_2 comparée à celle correspondant à la réaction $NO+H_2$ en fonction de la température, sur $LaCoO_3$ sans prétraitement réducteur, exposé au mélange réactionnel de 0,15%NO+0,5% H_2 +3% O_2 .

La Figure III-4 montre une conversion de H_2 qui ne coïncide pas à la réduction catalytique de NO, celle-ci débutant à plus faible température vers 200°C. A cette température la réduction de Co (III) en Co (II) est initiée. Cette transformation pourrait favoriser la réaction $NO+H_2$. Au-delà de 400°C, on constate une brusque augmentation de la conversion de H_2 et un changement de sélectivité avec la formation d'ammoniac. Ces variations peuvent témoigner d'un changement d'état de surface pouvant être lié par exemple à une réduction superficielle des espèces Co (II) en Co^0 . L'introduction de l'oxygène a un effet défavorable sur la formation d'ammoniac. En présence d'un large excès d'oxygène, la réduction successive de Co (II) en Co^0 ne serait pas favorisée. La comparaison des courbes de conversion H_2 globale et consommé par la réduction de NO (Fig. III-5) montre une différence accentuée en présence d'oxygène vraisemblablement due à la réaction H_2+O_2 prépondérante dans tout le domaine de température de l'étude.

III-1.2 Réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur LaCoO_3 avec prétraitement réducteur

A) Etude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en milieu réducteur

Les propriétés catalytiques de la pérovskite LaCoO_3 en fonction de la température ont été étudiées en milieu réducteur (excès d'hydrogène). Dans ce cas la pérovskite a été prétraitée sous hydrogène pendant une nuit à 500°C . Ces conditions opératoires sont suffisantes pour détruire la structure. L'étude par diffraction des rayons X ne montre pas après traitement les raies caractéristiques de la pérovskite. On observe exclusivement une phase La_2O_3 . Aucune phase associant le cobalt n'est observée^[4].

Les Figures III-6A et B montrent les courbes de conversion et de sélectivité enregistrées en milieu réducteur, sur l'échantillon pré-réduit pendant une nuit à 500°C sous H_2 pur. Dans ce cas, on observe des profils différents de ceux obtenus précédemment sur LaCoO_3 . Ces évolutions peuvent s'expliquer par des états de surface différents selon le prétraitement d'activation considéré. Après exposition sous H_2 à 500°C , on stabilise une phase CoOx ségrégué sur un oxyde La_2O_3 .

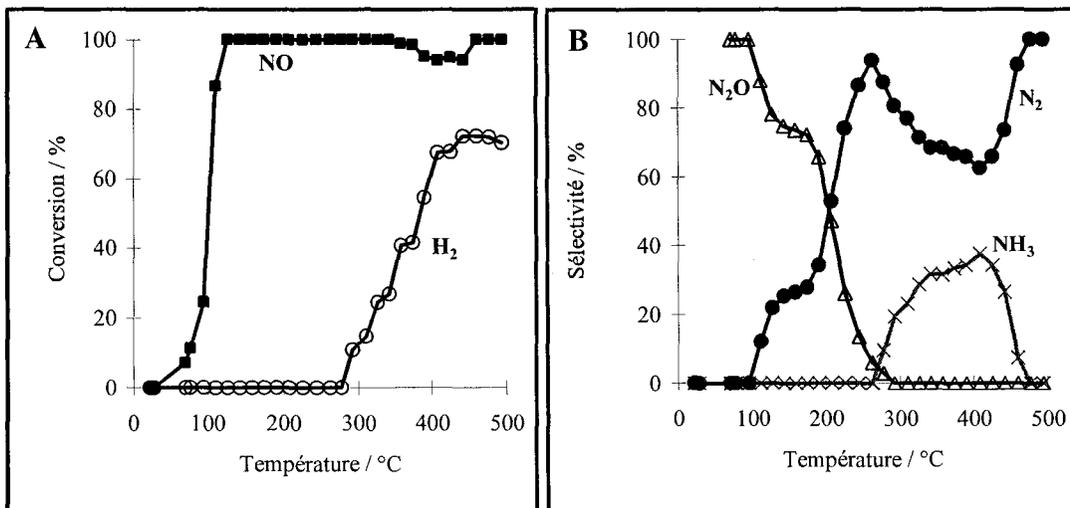


Fig. III-6 : Courbes de conversion de NO et H_2 (A), courbes de sélectivité en N_2O , N_2 et NH_3 (B) pendant la réaction $0,15\%\text{NO} + 0,5\%\text{H}_2$ sur LaCoO_3 pré-réduit à 500°C

La conversion de NO débute à basse température (en dessous de 100°C) et conduit à la formation de N_2O . Il est intéressant de noter qu'aucune conversion de H_2 n'est observée dans ce domaine de température. Ceci suggère que le NO se décompose ou réoxyde le catalyseur initialement pré-réduit (CoOx sur La_2O_3). La conversion de l'hydrogène commence à des températures plus élevées (autour de 277°C). On observe parallèlement la formation de NH_3

⁴ M. Engelmann-Pirez, Thèse de Doctorat de l'Université Lille 1 (2004).

et de N_2 . Au maximum de sélectivité de NH_3 correspond un minimum de conversion de NO . Au-delà de $470^\circ C$ la formation exclusive de N_2 est observée.

B) Etude de la réaction en milieu oxydant

Les Figures III-7A et B montrent les profils de conversion et de sélectivité en fonction de la température enregistrés au cours de l'étude de la réaction $NO+H_2+O_2$. On observe des allures très différentes de celles observées en milieu réducteur avec une forte atténuation du domaine de conversion de NO . Au contraire, la conversion de l'hydrogène commence à plus basse température. Ces tendances montrent que la compétition est largement en faveur de la réaction H_2+O_2 . La conversion de O_2 n'a pas été mesurée au cours de cette expérience. Toutefois, il est vraisemblable que la réoxydation du solide envisagée en absence de O_2 intervienne également en particulier à basse température. Dans ce cas, O_2 pourrait être un meilleur oxydant que NO . La faible conversion de NO indique également que l'hypothèse concernant la formation de nitrites/nitrates semble peu probable. Sur les courbes de sélectivité, on observe la formation de N_2 et N_2O , la formation de l'ammoniac n'a pas été observée.

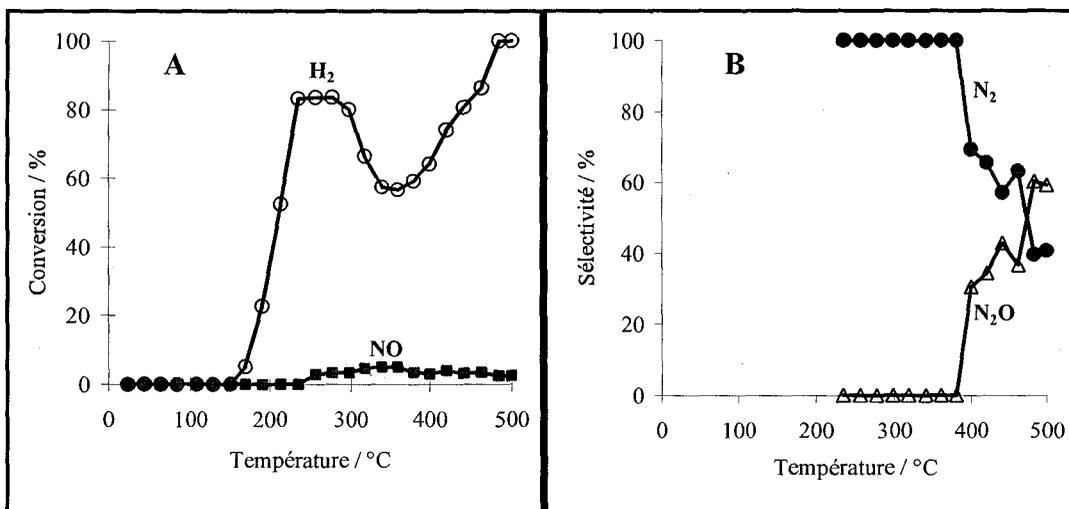


Fig. III-7 : Courbes de conversion de NO et H_2 (A), courbes de sélectivité de N_2O , N_2 et NH_3 (B) pendant la réaction $0,15\%NO+0,5\%H_2+3\%O_2$ sur $LaCoO_3$ préréduit

De même que les expériences précédentes en milieu réducteur, on observe un changement du comportement catalytique au-dessus de $480^\circ C$. Toutefois, contrairement aux résultats précédents où la formation de N_2 est promue au détriment de celle de N_2O (cf. Fig. III-2B), on observe dans ce cas la tendance inverse. En effet la formation de N_2O est favorisée en milieu oxydant dans ce domaine de température. La conversion de NO reste néanmoins très faible en absence de métaux nobles.

Discussion

L'étude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur LaCoO_3 pré-réduits sous H_2 pur à 500°C , au cours d'une montée programmée de température, montrent d'importantes modifications aussi bien en milieu réducteur qu'en milieu oxydant. En absence d'oxygène, la conversion de NO débute à faible température ($T < 100^\circ\text{C}$) mais ne coïncide pas avec la conversion d'hydrogène qui débute au-delà de 250°C . La réaction de $\text{NO} + \text{H}_2$ n'est pas activée entre 100 et 280°C . La réoxydation du catalyseur par NO mise en évidence précédemment à basse température devrait également opérer. En présence d'oxygène la conversion de NO est fortement atténuée dans tout le domaine de température. En revanche, la conversion d'hydrogène est favorisée en raison de l'intervention de la réaction $\text{H}_2 + \text{O}_2$. La formation de O_2 n'est pas mesurable à partir de l'analyse chromatographique.

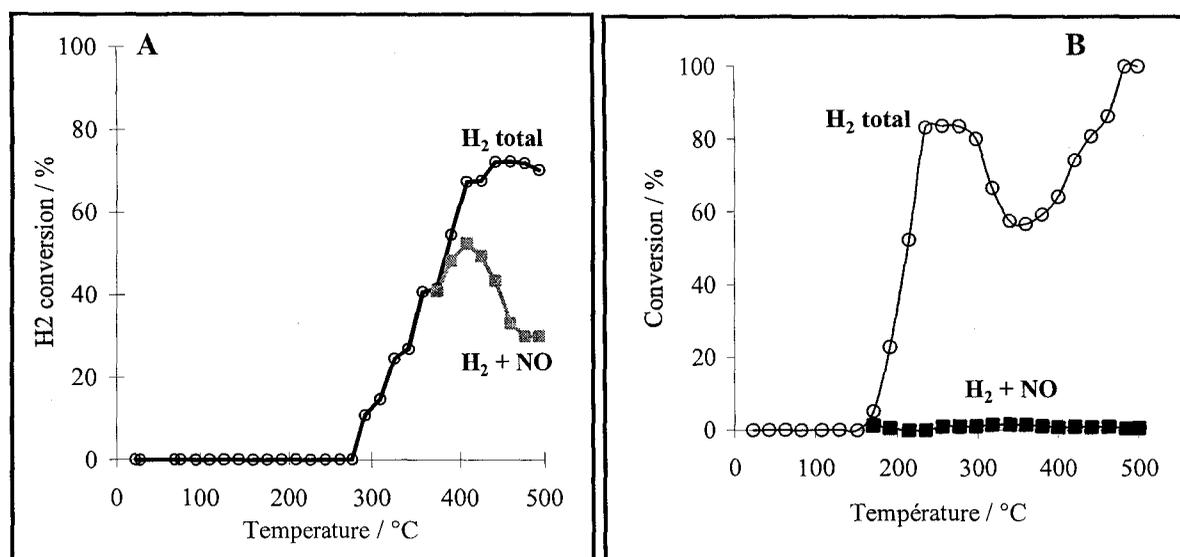


Fig. III-8 : Evolution de la conversion globale de l'hydrogène comparée à celle correspondant à la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur LaCoO_3 prétraité sous H_2 pendant une nuit à 500°C puis exposé au mélange réactionnel $0,15\% \text{NO} + 0,5\% \text{H}_2$ en absence (A) et en présence de $3\% \text{O}_2$ (B).

Les courbes de conversion globale de H_2 et correspondant à la réduction de NO sont reportées sur la Figure III-8. La réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ débute à 280°C en absence de O_2 . Les deux courbes de conversion se superposent jusqu'à 370°C ne signalant pas de processus supplémentaire de consommation d'hydrogène. Par contre au-delà de cette température les deux courbes divergent. On constate une consommation supplémentaire d'hydrogène.

En résumé, trois phénomènes ont été observés au cours de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en absence d'oxygène : la consommation de NO associée à une réoxydation du solide ou au stockage de

Chapitre III

nitrites/nitrates, la réduction catalytique de NO par H₂ et la réduction du catalyseur par H₂ à haute température.

L'expérience en milieu oxydant sur le support LaCoO₃ pré-réduit à 500°C sous H₂ montre que le domaine de conversion de NO sans conversion de H₂ observé en milieu réducteur a totalement disparu. La consommation de NO associée à la réoxydation du catalyseur est donc totalement inhibée par l'ajout d'un excès d'oxygène. L'ajout d'oxygène entraîne une compétition entre les réactions d'oxydation de H₂ par NO et O₂. La comparaison des courbes de conversion totale de H₂ et de conversion de H₂+NO sur la Figure III-8B montre que cette compétition est largement en faveur de la réaction H₂+O₂. La courbe de conversion correspondant à la réaction proprement dite NO+H₂ montre une conversion très faible sur le domaine de température étudié avec un maximum de conversion de 1,5 % d'H₂ consommé pour la réaction H₂+NO à 360°C.

En résumé, les courbes de conversion de H₂ globale et pour la réaction avec NO ont des allures différentes. Globalement cette comparaison montre que la réaction H₂+O₂ prédomine. L'oxygène inhibe également et fortement la réduction de NO par H₂.

III-2 ETUDE DE LA REACTION $\text{NO} + \text{H}_2$ SUR Pd/LaCoO_3

III-2.1 Réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur Pd/LaCoO_3 préparé par voie conventionnelle (imprégnation)

A) Etude de la réaction en milieu réducteur

L'influence de palladium a été étudiée dans les mêmes conditions de réaction. Les courbes de conversion et de sélectivité enregistrées en programmation de température dans la cellule réacteur DRS pendant la réaction de $0,15\% \text{NO} + 0,5\% \text{H}_2 + \text{He}$ sur Pd/LaCoO_3 imprégné et pré-réduit sont présentées respectivement sur les Figures III-9A et B.

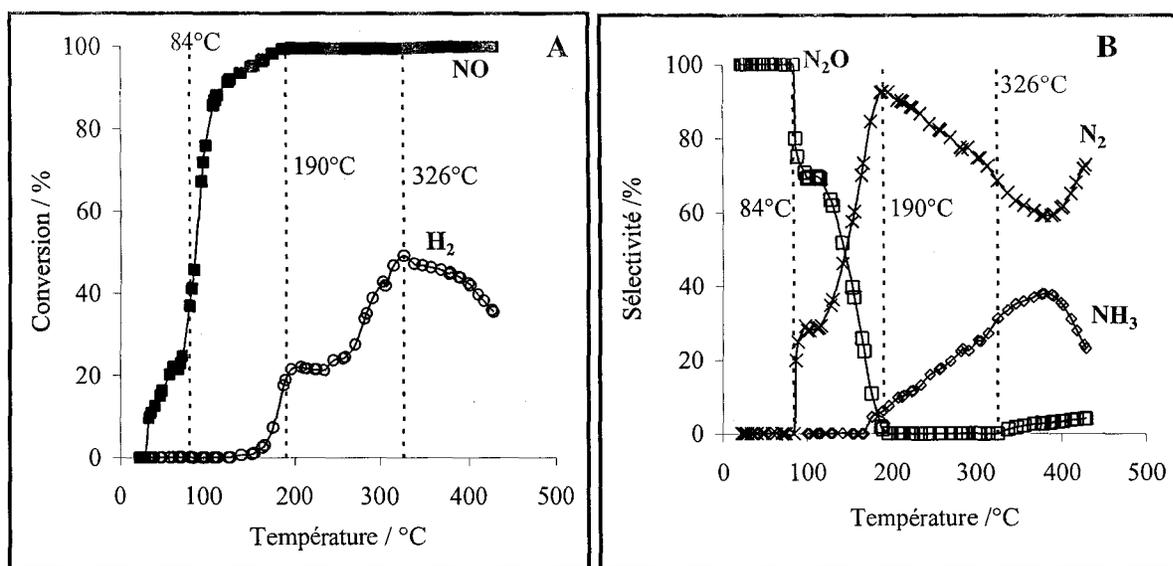


Fig. III-9 : Courbes de conversion de NO et H_2 (A), courbes de sélectivité en N_2O , N_2 et NH_3 (B) pendant la réaction $0,15\% \text{NO} + 0,5\% \text{H}_2$ sur $1\% \text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ imprégné et pré-réduit

La conversion de NO débute à basse température (en dessous de 50°C) conduisant à la formation de N_2O et elle atteint 100% à 200°C . Il faut de noter qu'aucune conversion de H_2 n'est observée en dessous de 150°C et on peut supposer que NO se décompose et/ou réoxyde le support pré-réduit à basse température. Par comparaison avec l'étude en milieu réducteur sur le support LaCoO_3 , on observe après ajout du palladium des allures comparables sur les évolutions des courbes de conversion et de sélectivité. Toutefois la conversion de H_2 débute à plus faibles températures (à 160°C au lieu de 277°C). Le comportement catalytique du catalyseur change au-delà de 370°C . En effet, on observe une diminution de la sélectivité de NH_3 accompagnée par une diminution de la conversion de H_2 et au même moment la

sélectivité en N_2 augmente. Ces tendances ont été remarquées au chapitre précédent sur $LaCoO_3$.

B) Etude de la réaction $NO+H_2$ en milieu oxydant

L'influence du palladium a été étudiée en milieu oxydant. Les courbes de conversion de NO et H_2 ainsi que celles des sélectivités de N_2O et N_2 en fonction de la température, enregistrées pendant la réaction $0,15\%NO+0,5H_2+3\%O_2$ sont reportées sur les Figures III-10A et B.

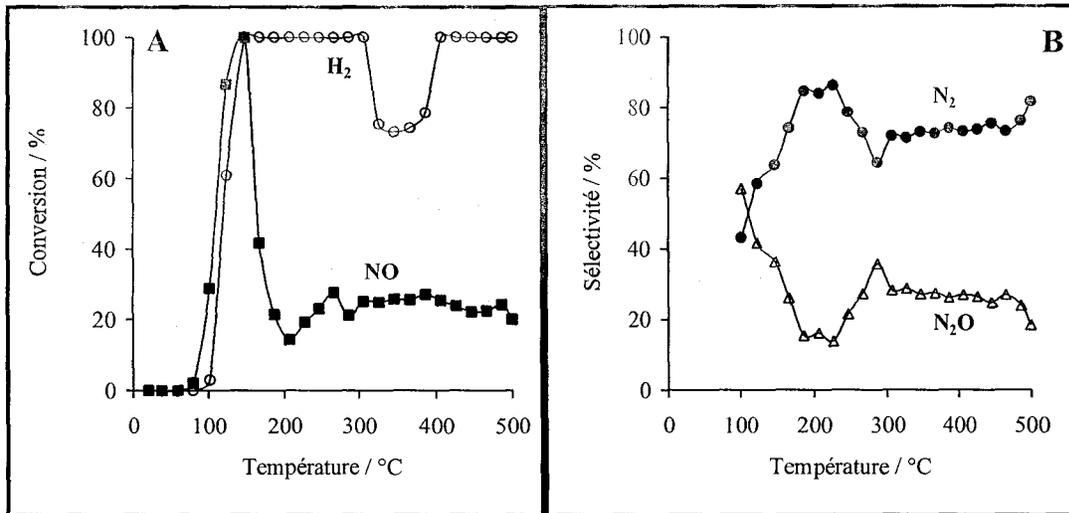


Fig. III-10 : Courbes de conversion de NO et H_2 (A), courbes de sélectivités de N_2O , N_2 et NH_3 (B) pendant la réaction $0,15\%NO+0,5\%H_2+3\%O_2$ sur $1\%Pd-LaCoO_3$ imprégné et pré-réduit

En présence d'oxygène, on observe deux domaines de conversion : en dessous de 200°C, la compétition entre la réaction $NO+H_2$ et H_2+O_2 est en faveur de la réduction de NO. Le maximum de conversion de NO se produit autour de 140°C et coïncide avec la conversion de H_2 . La sélectivité de transformation de NO en N_2O (S_{N_2O}) est d'environ 40 % au maximum de conversion de NO. Au-dessus de cette température, la conversion de NO baisse brusquement et se stabilise à environ 23 %. Contrairement au résultat attendu du point de vue cinétique, la sélectivité (S_{N_2O}) ne change pas dans ce domaine de température, alors qu'une diminution de la conversion de NO devrait défavoriser la réduction successive de N_2O en N_2 et par conséquent s'accompagner d'une augmentation de la formation de N_2O . Par comparaison avec le catalyseur $LaCoO_3$ pré-réduit, l'ajout du palladium a augmenté de façon considérable l'activité de transformation de NO. Parallèlement la formation d'ammoniac n'est pas observée.

Discussion

L'étude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ a été effectuée sur Pd/LaCoO_3 pré-réduit sous hydrogène. Dans ces conditions, une réduction complète de la pérovskite intervient et les particules de palladium métalliques n'interagissent plus avec LaCoO_3 mais avec $\text{CoO}_x/\text{La}_2\text{O}_3$. Nous avons représenté les courbes de conversion de H_2 globale et ayant réagi avec NO . En absence d'oxygène, on retrouve initialement le processus de réoxydation du solide par NO . L'examen de la Figure III-11 montre que la réduction de NO par H_2 débute vers 160°C . Jusqu'à 200°C , les deux courbes se superposent puis divergent au-delà de cette température montrant l'existence d'un processus supplémentaire de consommation d'hydrogène. La comparaison des courbes enregistrées avec et sans palladium (Fig. III-8 et III-11) montre un effet bénéfique important du palladium sur la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$. Cet effet semble amplifié en présence d'oxygène dans le domaine de réduction de NO qui démarre à plus basse température. Toutefois la réaction $\text{H}_2 + \text{O}_2$ reste prédominante dans tout l'intervalle de température de l'étude.

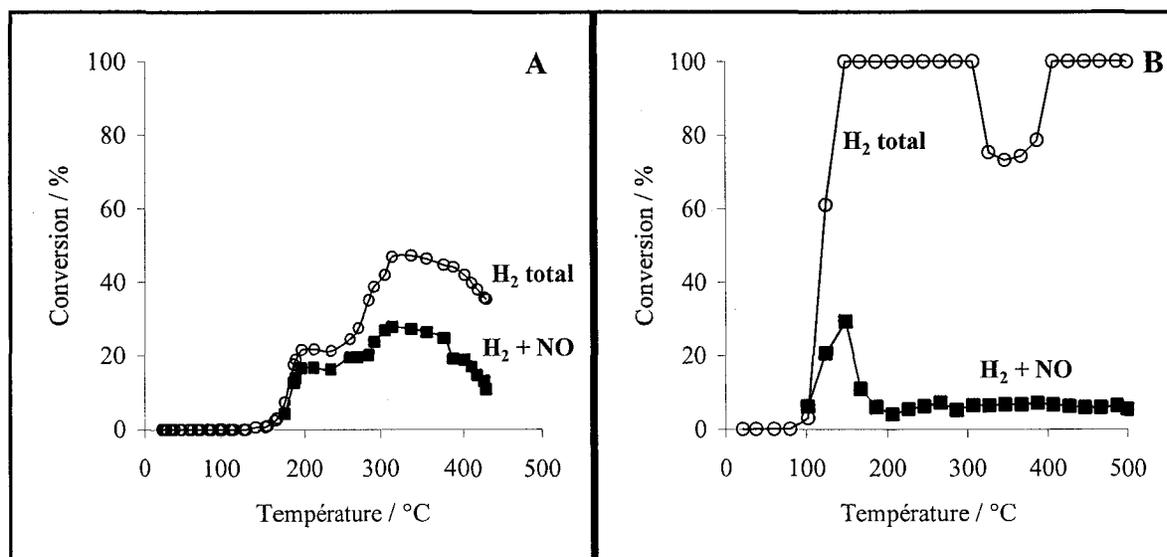


Fig. III-11 : Evolution de la conversion globale de l'hydrogène comparée à celle correspondant à la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur Pd/LaCoO_3 imprégné et prétraité sous H_2 pendant une nuit à 500°C puis exposé au mélange réactionnel $0,15\%\text{NO} + 0,5\%\text{H}_2$ en absence (A) et en présence de $3\%\text{O}_2$ (B).

Ces tendances sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature^[1,5]. L'intervention de la réaction $\text{H}_2 + \text{O}_2$ au détriment de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ pourrait s'expliquer par une oxydation en surface des particules de palladium. De nombreux travaux rapportent que la formation d'oxydes est un processus défavorable. Par ailleurs, le support subit sans doute de

⁵ C.N. Costa, V.N. Stathopoulos, V.C. Belessi, A.M. Efstathiou, J. Catal. 197 (2001) 350.

profondes modifications sous environnement réactionnel. L'effet bénéfique de l'oxygène sur la conversion de NO_x sur Pd supporté sur LaCoO₃ préalablement réduit sous H₂ à 500°C a été remarqué à partir d'une étude cinétique menée à basse température ^[6], avec un ordre positif par rapport à la pression partielle d'oxygène contre un ordre négatif lorsque la réaction NO+H₂ est étudiée en excès d'oxygène sur Pd/Al₂O₃.

III-2.2 Réaction NO+H₂ sur Pd/LaCoO₃ préparé par voie colloïdale

A) Etude de la réaction en milieu oxydant

Globalement, l'ensemble des résultats suggère qu'il pourrait y avoir un effet coopératif si le palladium est initialement pré-réduit et si la pérovskite avec laquelle il interagit conserve sa structure. Par conséquent un effet de synergie sur l'activité en conversion de NO en N₂ pourrait être obtenu si l'on adopte une méthode de préparation permettant de stabiliser les particules métalliques sans altérer la structure pérovskite. Dans ce cas, il faut éviter un traitement réducteur sous H₂ à haute température. Le dépôt des particules métalliques via la formation de colloïdes sur LaCoO₃ peut être une alternative intéressante. Cette méthode de préparation a été développée en collaboration avec l'équipe du professeur A. Roucoux ^[7]. Elle présente l'intérêt de déposer des particules métalliques à 25°C avec une distribution étroite de la taille des particules. Cette particularité peut être intéressante compte tenu de la sensibilité à la structure de la dissociation de NO. Nous nous sommes limités à l'étude de la réaction en milieu oxydant, en présence d'un excès d'oxygène. En effet, l'étude en milieu réducteur (0,15%NO+0,5%H₂) conduit à une réduction du support. Au cours de cette étude en milieu oxydant, plusieurs cycles de montée en température ont été effectués afin d'observer le vieillissement du catalyseur.

1^{ère} montée en température programmée sous NO+H₂+O₂

Les Figures III-12A et B présentent les courbes de conversion de NO et H₂ et les courbes de sélectivité en N₂O et N₂ en fonction de la température obtenues lors de la réaction NO+H₂+O₂ sur 1%Pd/LaCoO₃ colloïde.

⁶ F. Dhainaut, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (2006).

⁷ A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Adv. Synth. Catal. 345 (2003) 222.

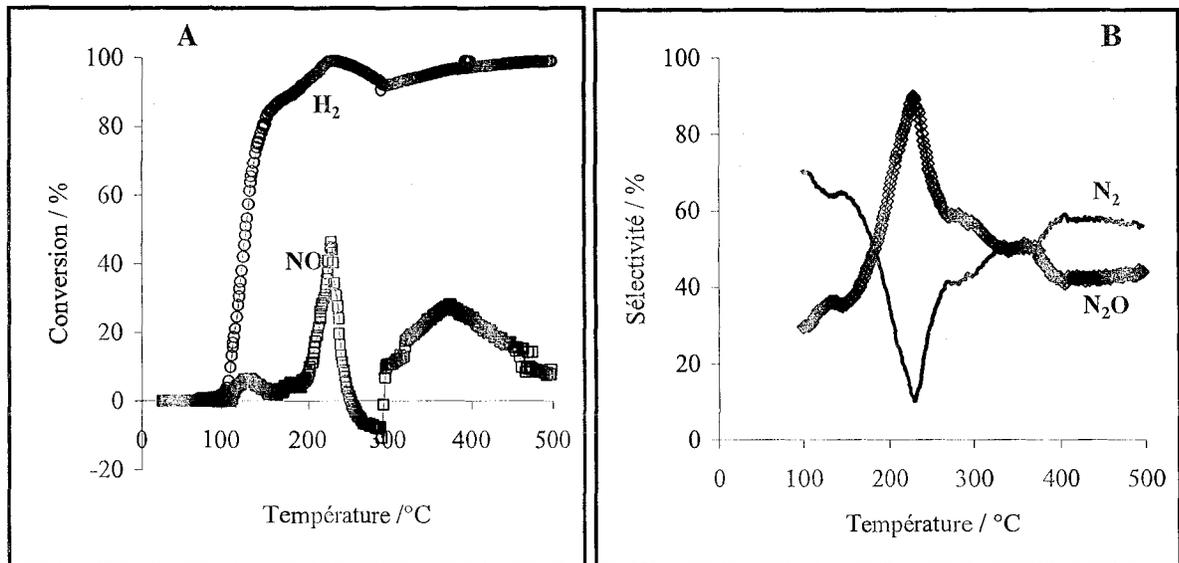


Fig. III-12: Courbes de conversion de NO et H₂ (A), courbes de sélectivité de N₂O et N₂ (B) pendant la réaction 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ sur 1% Pd/LaCoO₃ colloïde sans prétraitement réducteur.

La courbe de conversion de NO présente une allure particulière comparée aux expériences précédentes sur les catalyseurs prétraités ou non sous H₂. Elle commence autour de 100°C mais reste faible en dessous de 200°C. Au-delà de cette température, elle augmente brusquement pour atteindre 46% à 230°C puis diminue très vite. La particularité de cette courbe est la conversion négative observée entre 250°C et 300°C suivie d'une augmentation de la conversion pour atteindre un deuxième maximum de conversion à 375°C (28%). Au dessus de 400°C, l'activité du catalyseur diminue et atteint 9% à 500°C.

La conversion de H₂ commence en même temps que celle de NO (autour de 100°C) puis atteint rapidement 98% à 230°C.

Les courbes de sélectivité en N₂ et N₂O sont présentées sur la Figure III-12B. Entre 100 et 150°C, la production de N₂ est majoritaire. Lors du second pic de conversion du NO, la sélectivité est fortement perturbée et s'inverse pour former principalement du N₂O. A plus haute température, la sélectivité en N₂ redevient prédominante.

2^{ème} montée en température programmée sous NO+H₂+O₂

Afin de mieux comprendre l'origine de la conversion négative, nous avons effectué une seconde montée de température à la suite de la première montée de température pour vérifier la reproductibilité du phénomène. Les Figures III-13A et B présentent les courbes de conversion de NO et H₂ et les courbes de sélectivité en N₂O et N₂ obtenues lors de la seconde montée en température sous NO+H₂+O₂ sur 1%Pd/LaCoO₃ colloïde.

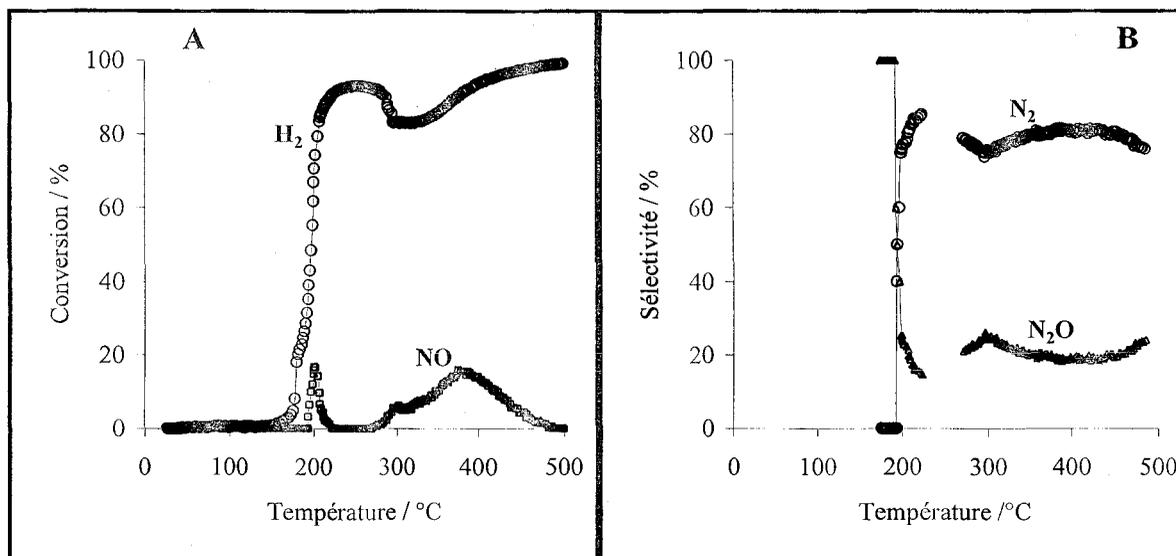


Fig. III-13 : Courbes de conversion de NO et H₂ (A), courbes de sélectivité de N₂O et N₂ (B) au cours de la seconde montée en température sous 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ sur 1% Pd/LaCoO₃ colloïde.

La conversion de NO est observée à partir de 193°C mais l'activité du catalyseur diminue très rapidement jusque 220°C. La conversion de NO recommence à plus haute température et atteint 16% à 376°C puis diminue à nouveau. L'hydrogène est largement converti entre 200 et 500°C.

Les courbes de sélectivité présentées sur la Figure III-13B montrent qu'à partir de 200°C, NO est majoritairement transformé en N₂.

3^{ème} montée en température programmée sous NO+H₂+O₂

Les Figures III-14A et B présentent les courbes de conversion de NO et H₂ et les courbes de sélectivité en N₂O et N₂ obtenues lors de la troisième montée en température sous NO+H₂+O₂ sur 1%Pd/LaCoO₃ colloïde.

La conversion de NO débute vers 196°C mais chute à nouveau très rapidement. Un second pic de conversion de NO apparaît à partir de 270°C et une conversion croissante de NO intervient entre 300 et 385°C.

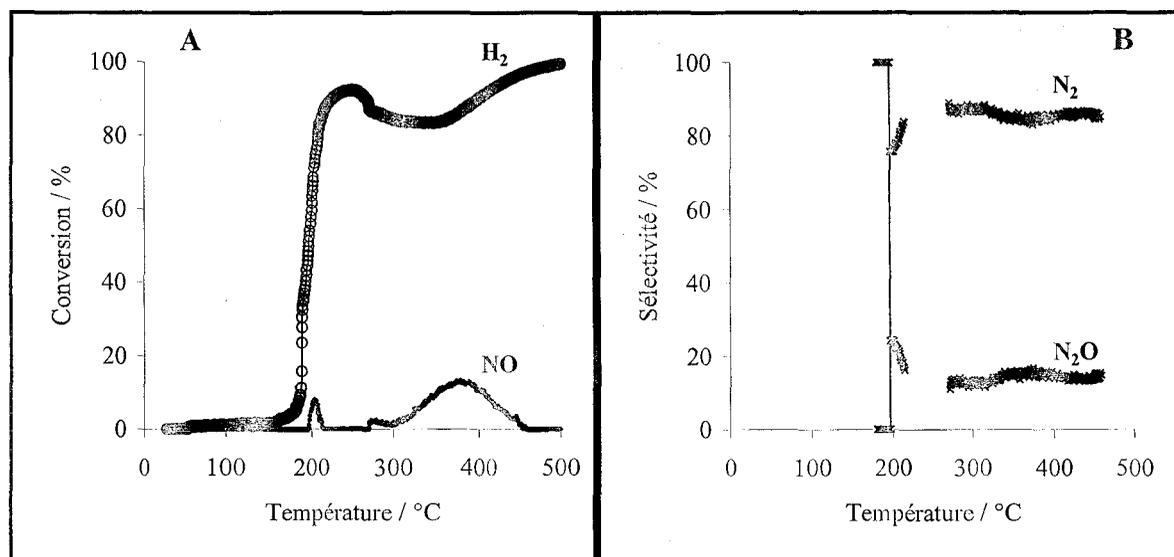


Fig. III-14 : Courbes de conversion de NO et H₂ (A), courbes de sélectivité de N₂O et N₂ (B) au cours de la troisième montée en température sous 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ sur 1% Pd/LaCoO₃ colloïde.

Les courbes de sélectivité présentées sur la Figure III-14B mettent en évidence pour ce catalyseur une sélectivité supérieure à 80% entre 200 et 450°C pour la formation de N₂.

Discussion

Les courbes de conversion et de sélectivité en fonction de la température sont caractérisées par deux domaines de conversion. A basse température entre 100 et 200°C la conversion est nettement moins importante que celle observée sur la catalyseur Pd/LaCoO₃ préparé par imprégnation qui a subi un traitement thermique sous H₂ à 500°C. Aux températures supérieures, on observe également une moins bonne activité catalytique et une sélectivité de transformation de NO en N₂ comparable. L'examen des courbes de conversion obtenues après trois cycles successifs montre des différences importantes. La conversion négative pourrait s'expliquer par une décomposition du ligand HEA qui contient de l'azote et qui n'est pas complètement éliminé au cours de la préparation. La formation et la décomposition de nitrates pourraient également expliquer l'observation d'une conversion négative. L'examen du second cycle ne montre plus le domaine de conversion négative. Cette observation semble en faveur de la première hypothèse. Parallèlement on observe un domaine de conversion basse température accentué. Dans l'hypothèse où on brûle une fraction de ligand on peut augmenter l'accessibilité du métal. Toutefois la conversion reste très inférieure à celle observée sur le catalyseur imprégné (cf. Fig. III-10). Enfin, au cours du dernier cycle, on observe au contraire une atténuation du domaine de conversion basse température.

Chapitre III

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sur les catalyseurs préparés par voie colloïdale montrent des performances inférieures à celles observées sur le catalyseur Pd/LaCoO₃ pré-réduit. Nous ne caractérisons pas d'effet de synergie. Une pré-réduction du catalyseur conduit donc à un état de surface qui confère au catalyseur de meilleures performances.

Par ailleurs, l'examen du second et du troisième cycle semble indiquer une atténuation du domaine de conversion basse température. Deux explications peuvent être proposées : la présence de radicaux hydrocarbonés pourrait préserver le caractère métallique des particules de palladium. Leur élimination favoriserait l'oxydation des particules métalliques en surface et/ou leur frittage sous l'effet de la température.

CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés catalytiques de catalyseurs à base de LaCoO_3 avec ou sans ajout de palladium pour la réaction de réduction de NO par l'hydrogène.

En absence d'oxygène, plusieurs phénomènes ont pu être mis en évidence au cours des montées en température sous mélange réactionnel $0.15\% \text{NO} + 0.5\% \text{H}_2$: la décomposition de NO, la réduction de NO par l'hydrogène et la réduction du catalyseur par l'excès d'hydrogène.

L'ajout d'oxygène entraîne une diminution significative d'activité pour la réduction de NO par l'hydrogène. Les pérovskites seules sont peu actives pour la réduction de NO par l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène. L'ajout de palladium permet d'avoir un gain d'activité notamment dans le domaine basse température, pour les catalyseurs ayant subi un pré-traitement réducteur à 500°C sous H_2 . Cependant, l'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène reste majoritaire à haute température.

Au cours des réactions en montée de température, une proportion importante de N_2O peut être observée. L'origine de la formation ainsi que la nature du site actif conduisant à la formation de N_2O est un paramètre important pour pouvoir améliorer l'activité catalytique des solides selon les prétraitements.

D'autre part, le prétraitement réducteur sous hydrogène induit de profonds changements du comportement catalytique par comparaison au catalyseur LaCoO_3 initial. Une caractérisation au cours des réactions selon les milieux réactionnels et les prétraitements doit permettre de compléter la compréhension des phénomènes catalytiques mis en jeu.

CHAPITRE IV

**ETUDE PAR XPS ET DRX DES MODIFICATIONS STRUCTURALES ET
SUPERFICIELLES PENDANT LA REACTION $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ SUR DES CATALYSEURS
 LaCoO_3 ET Pd/ LaCoO_3**

CHAPITRE IV : ETUDE PAR XPS ET DRX DES MODIFICATIONS STRUCTURALES ET SUPERFICIELLES PENDANT LA REACTION NO+H₂ (+O₂) SUR DES CATALYSEURS LaCoO₃ et Pd-LaCoO₃ 86

IV-1 EVOLUTIONS DES PROPRIETES DE STRUCTURE ET DE SURFACE DES CATALYSEURS SUPPORTES, PREPARES PAR VOIE CONVENTIONNELLE, LORS DE LA TRANSFORMATION DES NO_x 88

IV-1.1 Réaction NO+H₂ en milieu réducteur..... 88

A) Etude de la réaction en milieu réducteur sur le support LaCoO₃..... 88

B) Etude de la réaction en milieu réducteur sur 1%Pd/LaCoO₃ imprégné..... 94

Discussion 99

IV-1.2 Influence de l'ajout d'oxygène sur la réaction NO+H₂ 101

A) Etude de la réaction en milieu oxydant sur le support LaCoO₃ 101

B) Etude de la réaction en milieu oxydant sur 1%Pd/LaCoO₃ imprégné..... 105

Discussion 110

IV-2 EVOLUTIONS DES PROPRIETES DE STRUCTURE ET DE SURFACE DES CATALYSEURS SUPPORTES, PREPARES PAR VOIE COLLOIDALE, LORS DE LA TRANSFORMATION DES NO_x 113

IV-2.1 Etude préliminaire de la réaction NO+H₂ sur LaCoO₃ non prétraité..... 113

A) Etude de la réaction NO+H₂ en absence d'oxygène 113

B) Etude de la réaction NO+H₂ en présence d'un excès d'oxygène 116

IV-2.2 Etude de la réaction NO+H₂+O₂ sur 1%Pd/LaCoO₃ colloïde 118

IV-2.3 Activation douce de Pd-LaCoO₃ colloïde 121

Discussion 123

Conclusions..... 125

CHAPITRE IV : ETUDE PAR XPS ET DRX DES MODIFICATIONS STRUCTURALES ET SUPERFICIELLES PENDANT LA REACTION $\text{NO} + \text{H}_2$ ($+\text{O}_2$) SUR DES CATALYSEURS LaCoO_3 et Pd-LaCoO_3

L'objectif de ce chapitre est de caractériser notre système catalytique dans les conditions de fonctionnement avec des mélanges non stœchiométriques à partir d'observations spectrales. Dans le chapitre III, nous avons pu mettre en évidence que le solide pouvait subir des modifications superficielles ou massiques sans toutefois les caractériser de façon détaillée. Dans cette partie, nous ferons appel à deux techniques de caractérisation des solides dans des conditions *in situ* pour compléter ces observations :

- La diffraction des rayons X a été utilisée pour suivre l'évolution de la structure du catalyseur sous environnement réactionnel dans les conditions opératoires proches de celles appliquées à l'étude de la réaction (cf. Chapitre III). L'enregistrement des diffractogrammes a été effectué « *in situ* », sous un flux gazeux mis en contact avec le solide.
- La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été utilisée pour suivre l'évolution de la surface du catalyseur pendant la réaction en programmation de température. Le spectromètre XPS utilisé (présenté dans le chapitre II) comprend un micro-réacteur situé dans la chambre de préparation directement couplée à la chambre d'analyse. Ceci permet de transférer l'échantillon après exposition sous une atmosphère contrôlée dans le réacteur vers la chambre d'analyse sans re-exposition à l'air ambiant, (analyse *quasi in situ*). Nous pourrions également suivre l'évolution de la composition de surface des solides ainsi que l'état et l'environnement chimiques des éléments entrant dans la composition du catalyseur tels que Pd et Co ou résultant de l'interaction catalyseur-réactif.

Ce chapitre IV est constitué de deux parties :

- Dans la première partie, les résultats obtenus sur des catalyseurs préparés selon une méthode conventionnelle, par imprégnation, seront présentés. L'influence de l'oxygène sur les propriétés de surface sera examinée attentivement. Chaque expérience est précédée d'une étape de réduction sous flux de H_2 pur afin d'activer le Pd sous sa forme métallique. Une étude préliminaire est effectuée d'abord sur le support LaCoO_3 pré-réduit puis nous examinerons l'influence du palladium.

Chapitre IV

- Dans la seconde partie, les résultats obtenus sur un catalyseur préparé par voie colloïdale seront examinés pendant la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en présence ou en absence d'un excès d'oxygène. Cette méthode de synthèse permet d'éviter l'étape de prétraitement réducteur sous H_2 .

IV-1 EVOLUTIONS DES PROPRIETES DE STRUCTURE ET DE SURFACE DES CATALYSEURS SUPPORTES, PREPARES PAR VOIE CONVENTIONNELLE, LORS DE LA TRANSFORMATION DES NO_x

IV-1.1 Réaction NO+H₂ en milieu réducteur

A) Étude de la réaction en milieu réducteur sur le support LaCoO₃

Caractérisation in situ du prétraitement sous hydrogène pur

Après calcination sous air à 600°C pendant 5 h, le solide présente une structure rhomboédrique typique de la pérovskite LaCoO₃, habituellement stable à la température ambiante (Fig. IV-1, le diffractogramme a), avec les raies de diffraction X les plus intenses à $2\theta = 32,4^\circ$; 48° et 59° . Les propriétés de surface de la pérovskite ont été étudiées par XPS. L'énergie de liaison du photopic Co 2p à 780,2 eV avec une faible structure satellite à 789,5 eV enregistré sur le solide calciné est caractéristique de l'espèce Co³⁺ dans un environnement octaédrique de LaCoO₃^[1] (Fig. IV-2, spectre a).

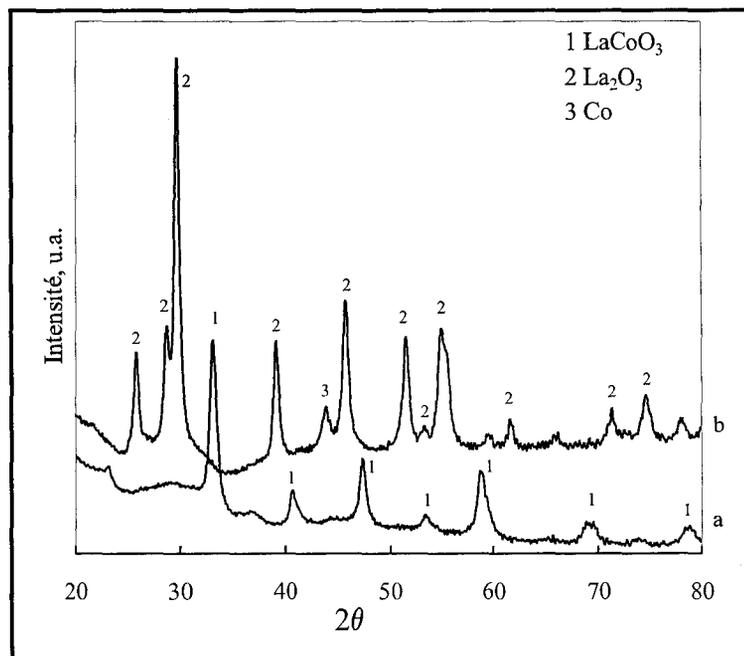


Fig. IV-1 : Analyse par diffraction de rayons X de LaCoO₃ calciné à 600°C, (a) avant et (b) après traitement de réduction sous H₂ pur, au cours d'une montée de température de 3°C/min jusqu'à 500°C suivie d'une isotherme d'une nuit.

¹ E. A. Lombardo, K. Tanaka, I. Toyoshima, J. Catal 80 (1983) 340.

La position du photopic La 3d à 833,7 eV ne change pas pendant toute l'expérience et les autres énergies de liaison sont corrigées par rapport à ce niveau de référence.

Afin d'être dans les mêmes conditions de traitement que le catalyseur après ajout du métal noble Pd sur la pérovskite, nous avons étudié l'influence du traitement réducteur sur la pérovskite LaCoO₃. La réduction de LaCoO₃ sous H₂ pur à 300°C et à 500°C (Fig. IV-2) permet de confirmer un processus de réduction en deux étapes précédemment observé [2] avec la formation intermédiaire d'une espèce Co²⁺ (spectre b) qui pourrait être stabilisée dans différents environnements chimiques tels que CoO ou La₂CoO₄. On constate que la réduction de Co³⁺ en Co²⁺ puis en Co⁰ s'accompagne d'un décalage des énergies de liaison de Co2p vers des valeurs plus basses et le développement intermédiaire d'une structure satellite à 785,6 eV, caractéristique de l'espèce Co²⁺. La deuxième étape de réduction à 500°C conduit à la formation d'un mélange de 60 % de Co⁰ et de 40 % de Co²⁺ (spectre c, Fig. IV-2). Après le traitement thermique de LaCoO₃ sous H₂ pur, le diffractogramme obtenu est caractéristique des particules métalliques de Co sur La₂O₃ (Fig. IV-1, spectre b). Les analyses XPS du photopic Co2p montrent une réduction incomplète puisqu'une partie de cobalt reste oxydée (état Co²⁺). Ceci peut être expliqué par le fait que le catalyseur est maintenu pendant une nuit sous H₂ pur à 500°C lors des analyses DRX alors que nous n'avons pas effectué de palier de température à 500°C sous H₂ pur au cours des analyses XPS.

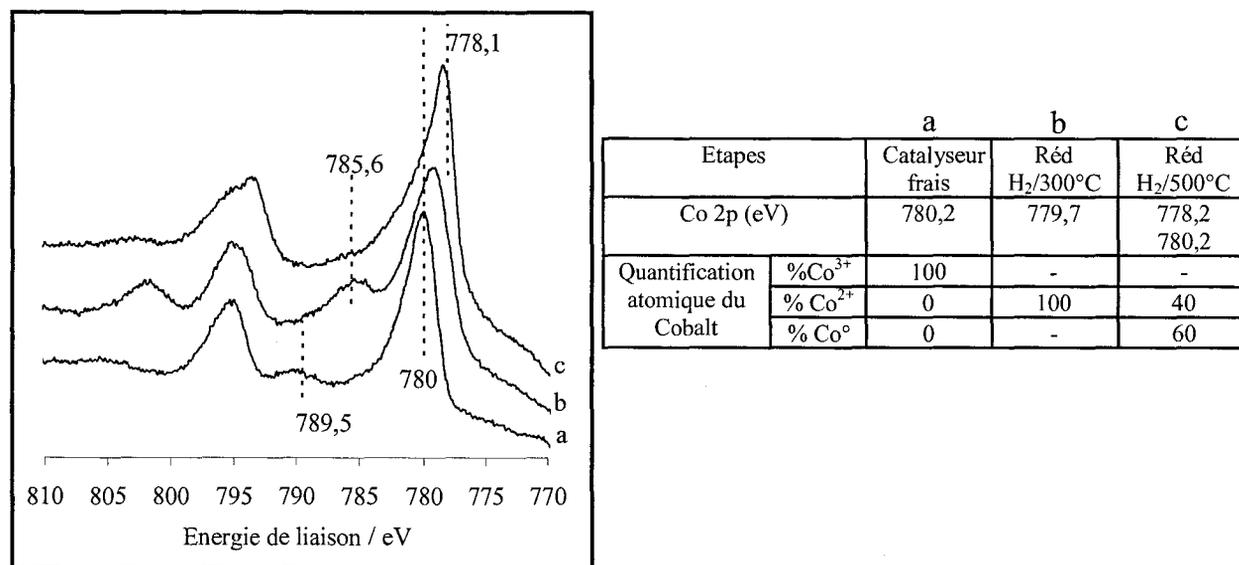


Fig. IV-2 : Evolution du photopic XPS Co2p après différentes étapes : catalyseur LaCoO₃ frais (a), après réduction à 300°C (b), après réduction à 500°C (c)

² T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, Mat. Res. Bull., 14 (1979) 649.

Caractérisation pendant la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ sur LaCoO_3 pré-réduit

Après réduction, le catalyseur est traité en absence d'oxygène, sous un mélange réactionnel composé de 0,15%NO+0,5%H₂+He. Le diffractogramme enregistré à température ambiante sous flux réactionnel (Fig. IV-3 a) montre des modifications structurales avec l'apparition des raies de diffraction caractéristiques de la phase La₂O₃ et des raies supplémentaires situées à $2\theta = 28,7 ; 30,5 ; 40,1$ et $49,1^\circ$.

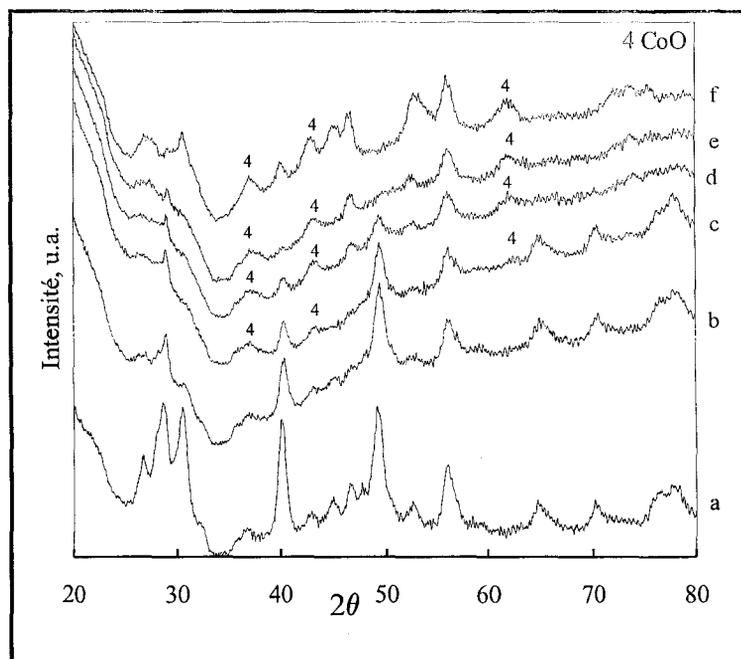


Fig. IV-3 : Analyse par diffraction de rayons X de LaCoO_3 après réduction, pendant la réaction $\text{He}+\text{NO}+\text{H}_2$ en montée de température ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) : (a) 25°C , (b) 100°C , (c) 200°C , (d) 300°C , (e) 400°C , (f) 500°C .

Ces raies sont très larges et indiquent la présence de structures de petite taille avec un ordre à courte distance. L'étude préalable des performances catalytiques montre une réoxydation importante du catalyseur. Le stockage des nitrates n'est pas à exclure. A partir de cette hypothèse, nous avons tenté de comparer les diffractogrammes expérimentaux et théoriques extraits dans les fichiers JCPDS pour différentes phases telles que LaONO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ dont les raies les plus intenses sont observées respectivement à $2\theta = 29^\circ$ et $49,5^\circ$ et à $2\theta = 27^\circ ; 40^\circ ; 46^\circ$ et 56° . Les valeurs 2θ correspondent pour le diffractogramme (a). En revanche les intensités relatives ne correspondent pas aux diffractogrammes théoriques. L'augmentation de la température conduit à une forte atténuation de ces raies de diffraction.

Entre 200°C et 500°C , on observe la formation de la phase CoO avec des raies de diffraction caractéristiques à $2\theta = 37, 43$ et 62° . A partir de 600°C on observe la formation d'un mélange

de phases cristallines constitué de La_2CoO_4 , de particules de cobalt métalliques Co° et la phase hexagonale de La_2O_3 . Au-dessus de 600°C , le cobalt est complètement réduit et on observe la présence de particules métalliques de cobalt Co° sur La_2O_3 (Fig. IV-4 i).

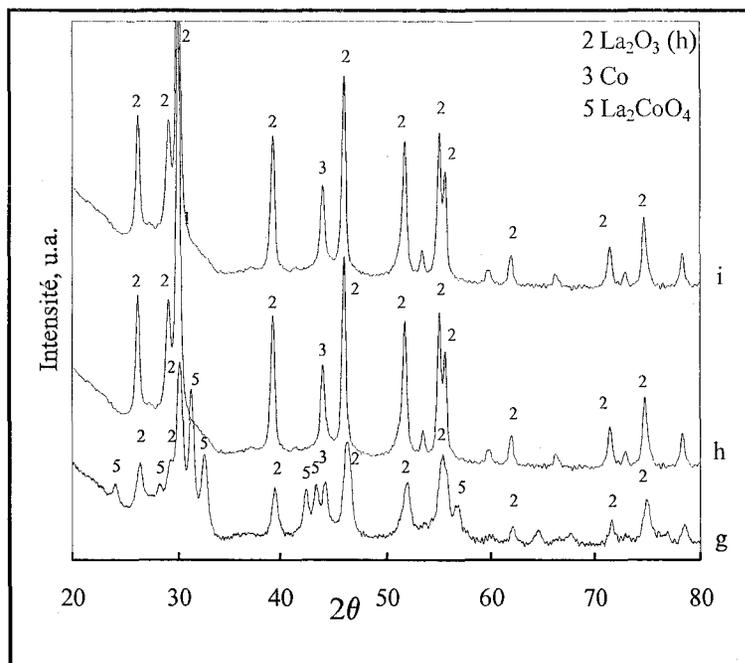


Fig. IV-4 : Analyse par diffraction de rayons X de LaCoO_3 après réduction, pendant la réaction $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2$ en montée de température ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) : (g) 600°C , (h) 700°C et (i) 1000°C .

Les modifications en surface du catalyseur préréduit sont étudiées par XPS. Les mesures sont effectuées sous ultravide (10^{-10} mmHg) après exposition au mélange réactionnel. Au cours du transfert, la température n'est pas contrôlée. L'échantillon sous mélange réactionnel à pression atmosphérique, maintenu à la température de traitement, est transféré directement dans une chambre de préparation sous vide secondaire puis dans la chambre d'analyse sous ultra-vide sans refroidissement préalable à température ambiante. Dans ces conditions une désorption des espèces en surface peut intervenir au cours du transfert.

Les modifications observées sont récapitulées sur la Figure IV-5 où sont reportés les photopics $\text{Co}2p$ et $\text{N}1s$. Une contribution se développe à $398,5 \pm 0,5$ eV sur les spectres $\text{N}1s$, correspondant à une espèce N atomique^[3,4,5]. Ce signal diminue fortement après exposition sous le mélange réactionnel à des températures supérieures à 300°C jusqu'à disparaître à 500°C sous le mélange réactionnel, probablement suite à la désorption associative du N

³ S. Sugai, H. Watanabe, T. Kioka, H. Miki, K. Kawasaki, Surf. Sci. 259 (1991) 109.

⁴ D. R. Rainer, S. M. Vesecky, M. Koranne, W. S. Oh and D. W. Goodman, J. Catal. 167 (1997) 234.

⁵ A. S. Mamede, G. Leclercq, E. Payen, P. Granger, L. Gengembre, J. Grimblot, Surf. Interface Anal. 34 (2002) 105.

atomique pour produire du N_2 . Aucune contribution significative caractéristique d'autres espèces telles que NO moléculaire à 400-401,6 eV ou les nitrites et les nitrates à 404 et 407 eV ^[6] n'apparaît à plus haute température. Parallèlement, on observe des modifications significatives sur le photopic Co2p avec le développement d'une contribution à 780,5 eV aux dépens du signal à plus basse énergie de liaison (778,1 eV), ainsi que l'apparition d'une structure satellite à 785,6 eV indiquant la présence de l'espèce Co^{2+} . Apparemment la réoxydation du Co^0 en Co^{2+} commence à température ambiante sous le mélange réactionnel et s'accroît avec l'augmentation de la température (Fig. IV-5 et Tableau IV-1).

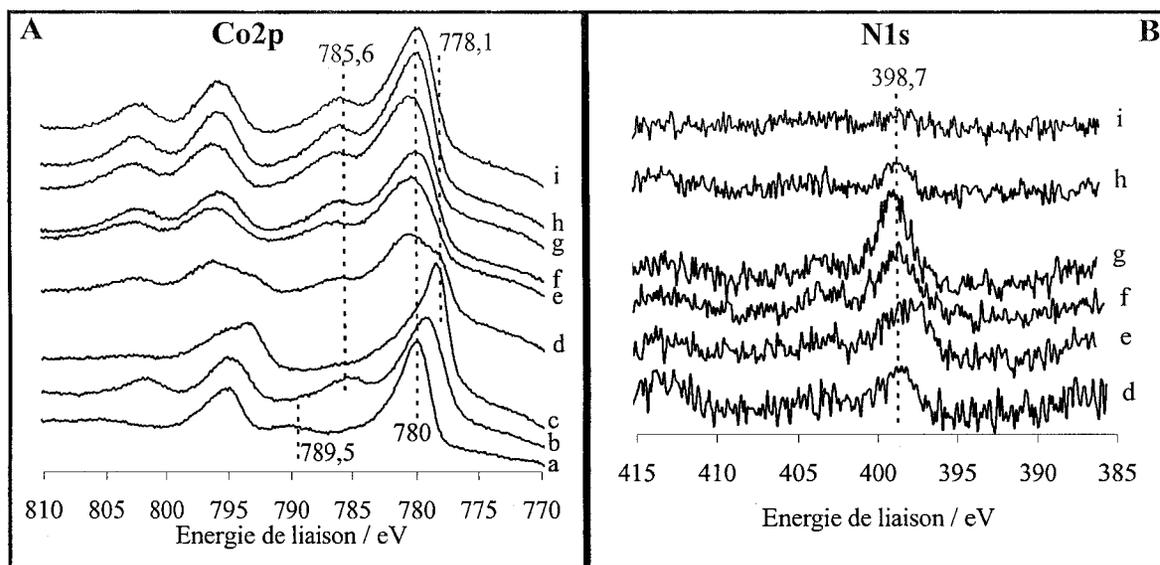


Fig. IV-5 : Evolution des photopic XPS (A) Co2p et (B) N1s après différentes étapes : catalyseur $LaCoO_3$ frais (a), après réduction à 300°C (b), après réduction à 500°C (c), après réaction 0,15%NO+0,5%H₂ à 25°C pendant 30 min (d), à 200°C pendant 30 min (e), à 300°C pendant 30 min (f), à 300°C pendant 2h (g), à 500°C pendant 30 min (h), à 500°C pendant 2h (i).

Cette réoxydation est complète à 200°C. Notons que le processus de réoxydation se limiterait à la formation de Co^{2+} car on n'observe pas de spectre caractéristique d'espèces Co^{3+} où on observe une forte atténuation des structures satellites. Dans ces conditions, la formation de Co_3O_4 n'interviendrait pas significativement.

Un autre paramètre pris en compte pour les résultats XPS est l'évolution de la composition atomique de la surface (Tableau IV-1). Le rapport atomique Co/La peut fournir des informations sur la ségrégation des phases à la surface du solide. Avant la réduction sous H_2 ,

⁶ S. Moriki, Y. Inoue, E. Miyazaki, I. Yasumori, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78 (1982) 171.

le rapport Co/La de 0,49 ne correspond pas au rapport théorique de 1 pour la pérovskite LaCoO_3 . Un enrichissement du lanthane en surface est caractérisé. Pendant la réduction, ce rapport demeure inférieur à 1 tandis que ce rapport atteint un maximum à 1,03 après exposition sous mélange réactionnel à 300°C, puis diminue à plus haute température après réaction pendant 2h à 500°C pour atteindre finalement une valeur égale à 0,69.

Tableau IV-1 : Analyse semi-quantitative des résultats XPS obtenus pendant l'activation et après la réaction 0,15%NO+0,5%H₂ sur LaCoO₃

Etapas	Energie de liaison /eV		Quantification atomique du Cobalt			Rapport atomique
	Co 2p	N 1s	% Co ³⁺	% Co ²⁺	% Co ⁰	Co/La
Catalyseur frais	780,2	-	100	-	-	0,49
Réduction/H ₂ 300°C	779,7	-	-	100	-	0,61
Réduction/H ₂ 500°C	778,1 780,2	-	-	40	60	0,54
Réaction 25°C, 30'	778,2 780,4	398,5	-	79	21	0,86
Réaction 200°C, 30'	780,4	397,9	-	100	-	0,83
Réaction 300°C, 30'	780,1	398,7	-	100	-	0,95
Réaction 300°C, 2h	780,5	398,9	-	100	-	1,03
Réaction 500°C, 30'	779,7	398,7	-	100	-	0,82
Réaction 500°C, 2h	779,8	399,0	-	100	-	0,69

B) Etude de la réaction en milieu réducteur sur 1%Pd/LaCoO₃ imprégné

i) Caractérisation du prétraitement sous hydrogène pur du Pd/LaCoO₃ imprégné

Avant la réaction, le catalyseur calciné a été traité sous hydrogène pur à 500°C. Cette étape de prétraitement permet d'obtenir les particules métalliques jugées responsables de l'activité catalytique à basse température.

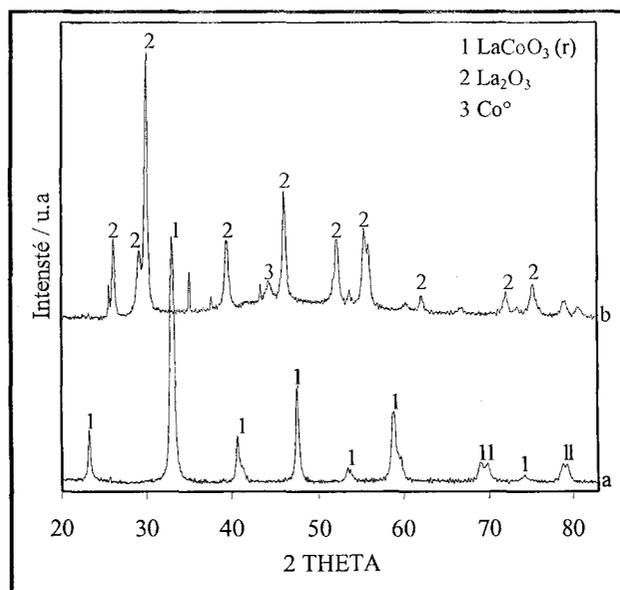


Fig. IV-6 : Analyse par diffraction de rayons X de 1%Pd-LaCoO₃ imprégné calciné à 600°C, (a) avant et (b) après traitement de réduction sous H₂ pur, au cours d'une montée de température de 3°C/min jusqu'à 500°C suivie d'une isotherme d'une nuit.

L'analyse DRX (Fig. IV-6) montre la disparition des raies de diffraction caractéristique de la pérovskite après l'étape de réduction. Une réduction complète du solide conduit à la formation des particules de cobalt métalliques et de l'oxyde La₂O₃ (diffractogramme b, Fig. IV-6). Ces transformations sont bien en accord avec les résultats précédents lors des expériences sur le support seul.

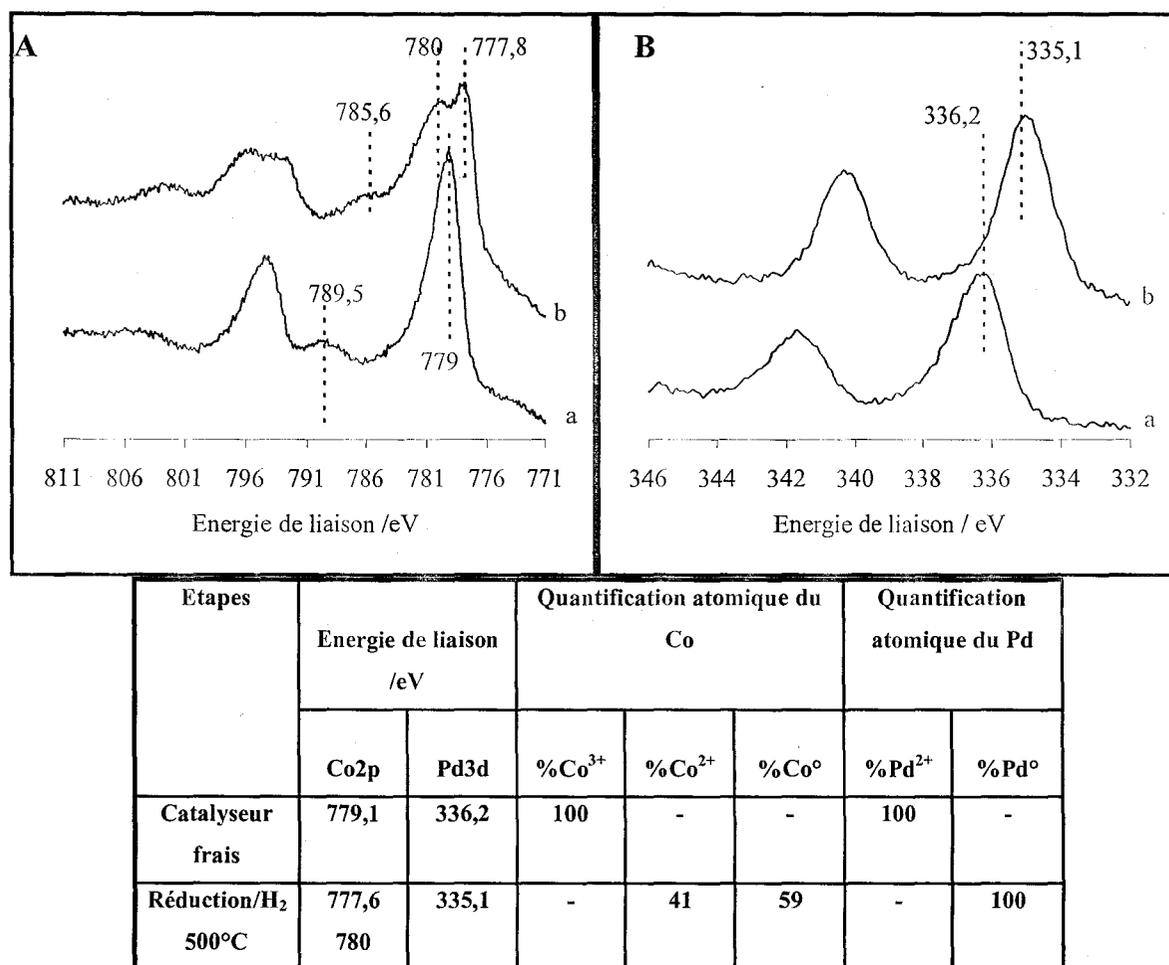


Fig. IV-7 : Evolution des photopics XPS Co2p (A) et Pd3d (B) du catalyseur 1%Pd-LaCoO₃ imprégné frais (a), puis après réduction à 500°C sous H₂ pur (b) avec le tableau de l'analyse semi-quantitative.

Après réduction in situ, l'examen du photopic Co2p (Fig. IV-7A) montre que la réduction des espèces Co³⁺ en espèces Co⁰ n'est pas complète puisqu'une partie du cobalt reste à l'état Co²⁺. Ceci peut être dû aux conditions expérimentales, la réduction en isotherme à 500°C pendant une nuit au cours des analyses DRX étant favorable à une réduction totale. A propos du palladium, aucune raie de diffraction caractéristique du Pd n'a été détectée, ce qui laisse supposer une bonne dispersion sur le support LaCoO₃. L'analyse XPS du photopic Pd3d (Fig. IV-7B) montre une réduction complète d'entités Pd²⁺ en Pd⁰ après activation sous H₂ à 500°C avec un décalage de l'énergie de liaison du photopic Pd3d_{5/2} (de 336,2 à 335,1 eV) ^[7,8].

⁷ D. Briggs, M.P. Seah, In Practical Surface Analysis (2nd edn), vol. 1. John Wiley: Chichester (1990) 599.

⁸ J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomden, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Physical Electronic Division, Eden Prairie, MN, 1992.

Caractérisation du catalyseur 1%Pd/LaCoO₃ lors de la réaction NO+H₂

Après réduction, nous avons suivi le même protocole expérimental que dans le cas du support seul. Le diffractogramme enregistré après une heure à température ambiante sous mélange réactionnel 0,15%NO + 0,5%H₂ (Fig. IV-8a) montre d'importantes modifications structurales avec l'apparition d'une nouvelle phase La(OH)₃ (principales raies de diffraction caractéristiques à $2\theta = 16,72 ; 27,43 ; 28 ; 39,5 ; 42,32 ; 63,9 ; 69,4^\circ$) en plus des deux phases Co⁰ et La₂O₃ obtenues après réduction. Cette nouvelle phase La(OH)₃ se décompose au dessus de 300°C sous mélange et elle n'avait pas été observée lors de l'étude en absence du palladium. Le solide présente deux phases qui restent présentes jusqu'à 1000°C (Co⁰ sur La₂O₃, Fig. IV-8j).

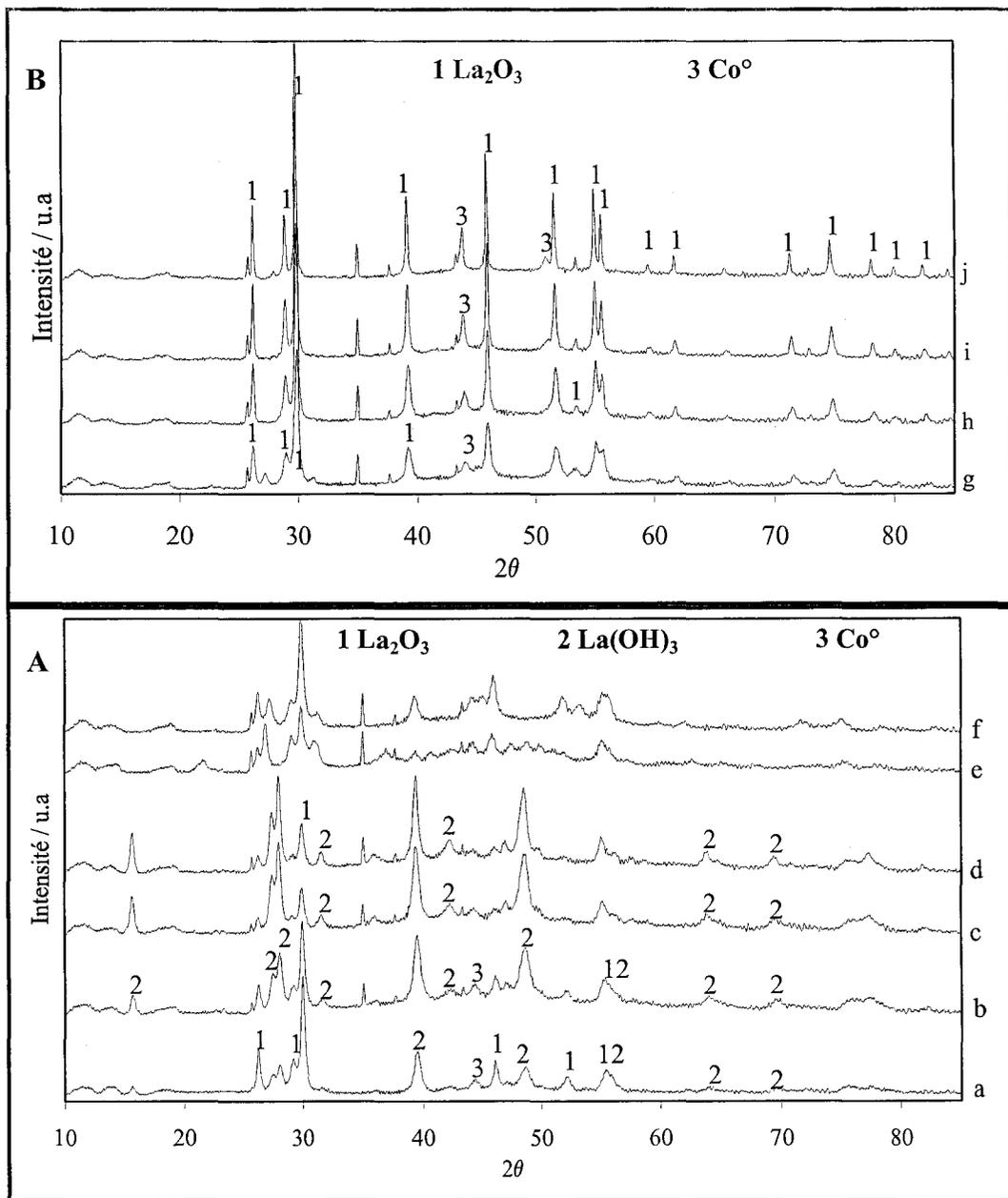


Fig.IV-8 : Analyse par diffraction de rayons X de 1% Pd-LaCoO₃ imprégné réduit, pendant la réaction He+0,15%NO+0,5%H₂ en montée de température (3°C/min) :

(A): (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, (f) 500°C.

(B): (g) 600°C, (h) 700°C, (i) 800°C, (j) 1000°C.

L'évolution des propriétés de surface a été suivie par XPS et l'ensemble des résultats est exposé sur la Figure IV-9 et le Tableau IV-2 rapportant l'évolution des énergies de liaison associées aux phototopes Co2p, N1s et Pd3d et des compositions relatives.

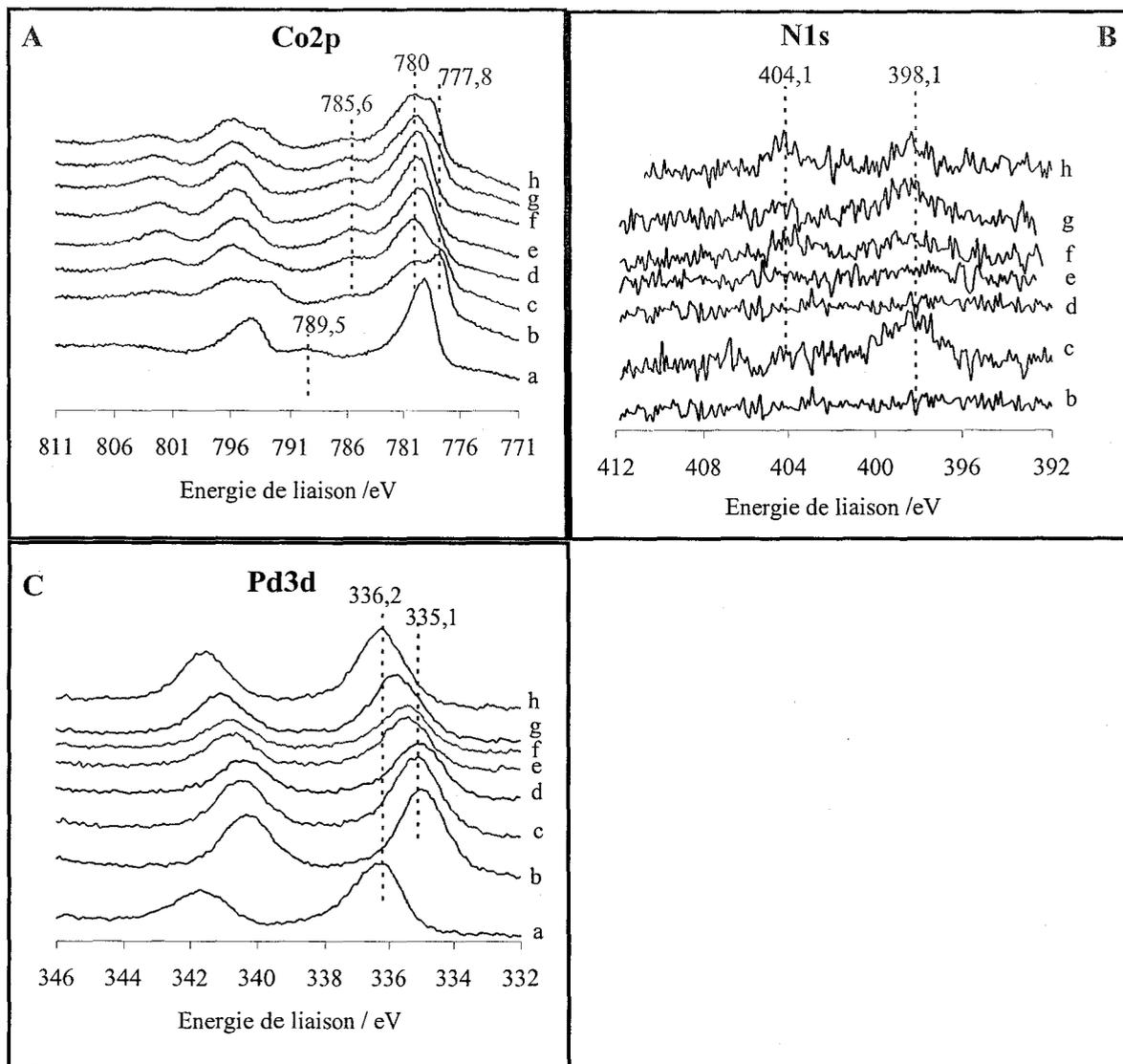


Fig. IV-9 : Evolution des phototopes XPS Co₂p, N1s et Pd3d après différentes étapes de réaction : catalyseur 1%Pd-LaCoO₃ imprégné frais (a), après réduction à 500°C (b), après réaction 0,15%NO+0,5%H₂ à 25°C pendant 30 min (c), à 200°C pendant 30 min (d), à 300°C pendant 30 min (e), à 300°C pendant 2h (f), à 500°C pendant 30 min (g), 500°C pendant 2h (h).

On observe des modifications significatives sur le phototop Co₂p : après l'étape de prétraitement sous environnement réducteur, le phototop présente deux contributions, une située à 777,8 eV caractéristique du cobalt métallique Co⁰ (60%) et l'autre située à 780 eV accompagnée d'une structure satellite à 785,6 eV caractéristique de Co²⁺ (40%). Après contact avec le mélange réactionnel à 25°C, le cobalt métallique se réoxyde car on observe

une diminution importante de l'intensité de la contribution située à 777,8 eV. Cette réoxydation est totale à partir de 200°C. Au-delà de 300°C, on observe distinctement le développement d'une contribution caractérisant Co^{2+} . La décomposition du spectre enregistré après exposition à 500°C montre que Co° et Co^{2+} coexistent dans les proportions suivantes : 66% Co^{2+} et 34% Co° . Ce comportement n'avait pas été observé à 500°C lors de l'étude préliminaire de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ sur le support LaCoO_3 seul suivie par XPS (Fig. IV-5). Le palladium semble jouer un rôle dans ce processus de réduction du cobalt à haute température.

Tableau IV-2 : Analyse semi-quantitative des résultats XPS obtenus pendant l'activation et après la réaction 0,15%NO+0,5%H₂ sur 1%Pd-LaCoO₃ imprégné

Etapas	Energie de liaison /eV			Quantification atomique du Co			Quantification atomique du Pd		Rapport atomique	
	Co2p	N1s	Pd3d	%Co ³⁺	%Co ²⁺	%Co ⁰	%Pd ²⁺	%Pd ⁰	Co/La	Pd/La
Catalyseur frais	779,1	407,1 403,4	336,2	100	-	-	100	-	0,49	0,032
Réduction/H ₂ 500°C	777,6 780	398	335,1	-	41	59	-	100	0,62	0,042
Réaction 25°C, 30'	777,8 780	398,5	335,1	-	88	12	-	100	0,76	0,044
Réaction 200°C, 30'	779,7	-	335,2	-	100	-	-	100	0,69	0,030
Réaction 300°C, 30'	779,8	-	335,5	-	100	-	-	100	0,62	0,026
Réaction 300°C, 2 h	779,8	-	335,4	-	100	-	10	90	0,59	0,025
Réaction 500°C, 30'	777,8 780	398,3	335,1 336,2	-	80	20	52	48	0,55	0,032
Réaction 500°C, 2h	777,8 780	398,3 404,1	336,2	-	66	34	100	-	0,47	0,028

Chapitre IV

Le photopic N1s montre une contribution qui se développe à 398,1 eV à basse température et qui s'atténue au cours d'une augmentation de température. Cette contribution correspond à l'espèce N atomique caractérisée précédemment [3,4,5]. Contrairement au catalyseur en absence de Pd, on observe une contribution vers 404,1 eV associée à la présence des espèces nitrites.

Le photopic Pd3d du catalyseur frais est caractéristique du Pd²⁺ dans PdO avec une énergie de liaison à 336,2 eV. L'étape de prétraitement sous hydrogène à 500°C permet de réduire complètement le palladium, avec un photopic Pd3d déplacé vers les basses énergies de liaison ($E_1 = 335,1$ eV). Le contact avec le mélange réactionnel à 25°C n'entraîne pas de modification du signal Pd3d. Le palladium reste donc dans son état métallique au contact avec le mélange réactionnel à température ambiante et l'oxydation des particules de palladium caractérisée par le déplacement de l'énergie de liaison à 336,2 eV intervient à partir de 300°C. Les entités palladium se stabilisent dans un environnement chimique caractéristique du PdO (Pd²⁺, $E_1 = 336,2$ eV) [9] à 500°C.

Les rapports atomiques Co/La et Pd/La (Tableau IV-2) augmentent après réduction à 500°C indiquant probablement la ségrégation en surface de Pd⁰ et Co⁰. Ces deux rapports diminuent progressivement pendant les différentes étapes de réaction en programmation de température.

Discussion

Les analyses XPS effectuées sur LaCoO₃ et Pd/LaCoO₃ ont été réalisées sous atmosphère contrôlée en présence de NO et d'un excès d'hydrogène. Les conditions opératoires sont semblables à celles suivies au cours de l'étude des performances catalytiques de ces solides où un certain nombre d'observations concernant une modification de leurs propriétés physico-chimiques a été mentionnée. Il s'agit principalement d'une réoxydation du catalyseur avec une formation hypothétique de nitrites/nitrates à basse température consécutivement à la réoxydation et d'un processus supplémentaire de réduction de H₂ à haute température.

Avant contact avec le milieu réactionnel, les solides sont pré-réduits sous hydrogène pur à 500°C. Dans ces conditions, on observe la ségrégation en surface des particules de cobalt et de palladium métalliques sur La₂O₃. La structure de la pérovskite est complètement détruite.

⁹ A.H. Padmasri, A. Venugopal, V. Siva Kumar, V. Shashikala, B.M. Nagaraja, P. Seetharamulu, B. Sreedhar, B. David Raju, P. Kanta Rao and K.S. Rama Rao, J. Mol. Catal. A : chemical 223 (2004) 329



Les résultats semblent dans l'ensemble cohérents avec ceux obtenus au cours de l'évaluation des performances catalytiques de ces solides. Une réoxydation du solide intervient à basse température avec une transformation en surface de Co^0 en Co^{2+} . La présence du palladium favorise ce processus. En effet, on observe une contribution sur le photopic $\text{Co}2p$ due à la présence de Co^{2+} dès la température ambiante contre 200°C en absence de palladium. Ce résultat peut s'expliquer par l'aptitude du palladium métallique à adsorber et dissocier NO . L'oxygène formé pourrait migrer et favoriser ainsi la réoxydation du cobalt.

Au-delà de 300°C , on observe une réduction des espèces Co^{2+} en Co^0 . Cette tendance semble en accord avec le processus supplémentaire de conversion de H_2 observé au chapitre III. Une fraction de l'hydrogène servirait à la réduction de Co^{2+} . En revanche la tendance inverse est observée sur les particules de palladium où le déplacement de l'énergie vers les énergies plus élevées traduit la ségrégation d'entités électrophiles (PdO). La formation d'une contribution à 404 eV sur le photopic $\text{N}1s$ associé à la formation de nitrites peut être consécutive à la stabilisation d'une phase PdO . En effet, à l'état métallique la dissociation de NO sous forme de O_{ads} et N_{ads} est favorisée sur Pd^0 . En revanche, sur des sites Pd électrophiles, la sélectivité serait différente dans la mesure où la dissociation de NO adsorbé serait défavorisée. La réaction de ces espèces avec O_{ads} serait propice à la formation de NO_2 adsorbé. Notons qu'à haute température, au-delà de 400°C , les évolutions de sélectivité observées sur Pd/LaCoO_3 et LaCoO_3 pré-réduits sont identiques et semblent représentatives du support et peu de la phase palladium. L'ensemble de ces observations suggère l'existence d'une interaction entre Pd et Co qui se manifeste à basse température. En revanche, à haute température, cette interaction pourrait être altéré consécutivement à la réoxydation du palladium qui intervient en présence de NO dans un environnement gazeux globalement réducteur.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les conséquences des modifications superficielles et structurales lors de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ en milieu réducteur ainsi que l'apport du palladium sur l'évolution de la surface du solide.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier en détail le comportement du solide pendant la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ en présence d'un excès d'oxygène.

IV-1.2 Influence de l'ajout d'oxygène sur la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$

A) Etude de la réaction en milieu oxydant sur le support LaCoO_3

Examinons les modifications structurales et superficielles qui peuvent se produire pendant la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ sur LaCoO_3 en présence d'un excès d'oxygène (3%). La même procédure expérimentale qu'en absence d'oxygène a été suivie afin de mettre en évidence l'influence de l'excès de l'oxygène sur les modifications des propriétés structurales et superficielles du solide. Après mise en contact du catalyseur avec le flux réactionnel composé de $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2+3\%\text{O}_2+\text{He}$ à 25°C , les raies caractéristiques du Co° et La_2O_3 disparaissent et des raies intenses sont observées à $2\theta = 27^\circ ; 29^\circ ; 31^\circ ; 40^\circ ; 46^\circ ; 49,5^\circ$ et 56° (Fig. IV-10, diffractogramme a). Remarquons que ces raies ont été précédemment observées sur LaCoO_3 pré-réduit dans les mêmes conditions de réaction en absence d'oxygène (cf. Fig. IV-3). Ces raies ont une intensité importante à 200°C , au-delà de cette température elles s'atténuent considérablement. Les mêmes tendances sont observées en comparaison avec la Figure IV-3 mais cette atténuation intervient à basse température à 100°C . Cette comparaison montre une stabilisation de ces phases en présence d'oxygène. Ces observations semblent cohérentes après les tentatives d'attribution de ces bandes aux phases $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et LaONO_3 . La présence d'oxygène favoriserait la formation de ces espèces.

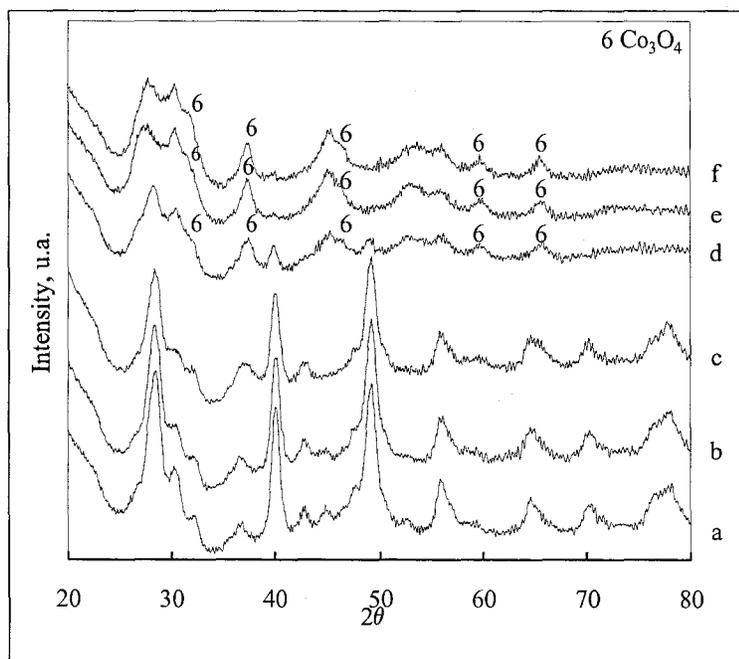


Fig.IV-10 : Analyse par diffraction de rayons X de LaCoO_3 après réduction, pendant la réaction $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2+3\%\text{O}_2$ en montée de température ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) : (a) 25°C , (b) 100°C , (c) 200°C , (d) 300°C , (e) 400°C , (f) 500°C .

A partir de 200°C, le développement des raies de diffraction à $2\theta = 31,2 ; 37 ; 45 ; 60$ et 65° montre la croissance d'une phase Co_3O_4 en cours de réaction. L'oxydation intense du Co^0 conduit à la formation de Co^{2+} et Co^{3+} . A plus haute température, à partir de 600°C , les raies caractéristiques de la phase cubique de LaCoO_3 sont clairement mises en évidence (Fig. IV-11g).

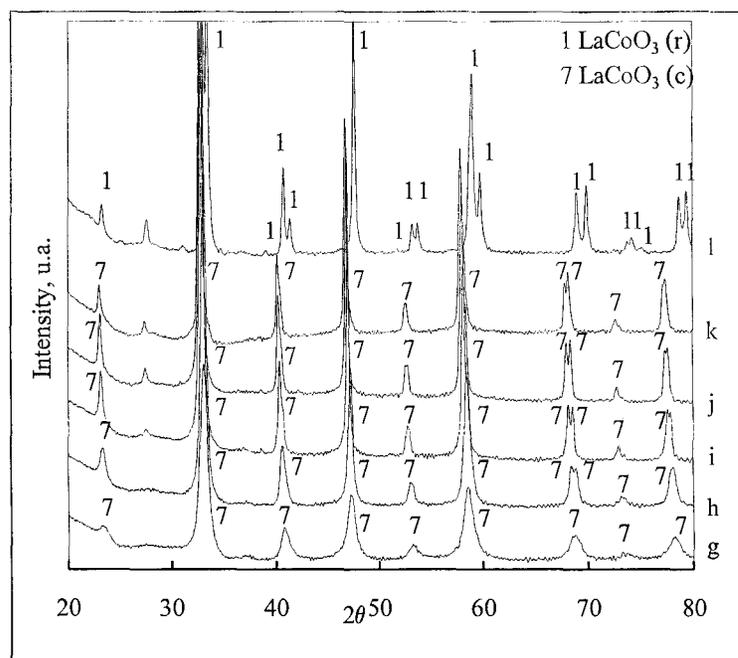


Fig. IV-11 : Analyse par diffraction de rayons X de LaCoO_3 après réduction, pendant la réaction $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2+3\%\text{O}_2$ en montée de température ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) : (g) 600°C , (h) 700°C , (i) 800°C , (j) 900°C , (k) 1000°C , (l) après retour à température ambiante.

Cette observation montrent clairement une reconstruction in situ de la structure LaCoO_3 . Après réaction, le refroidissement à température ambiante permet de retrouver la structure rhomboédrique de LaCoO_3 stabilisé à température ambiante.

L'évolution de l'environnement chimique du cobalt et de l'azote a été suivie par XPS au cours de la montée en température sous flux réactionnel (Fig. IV-12A, Tableau IV-3).

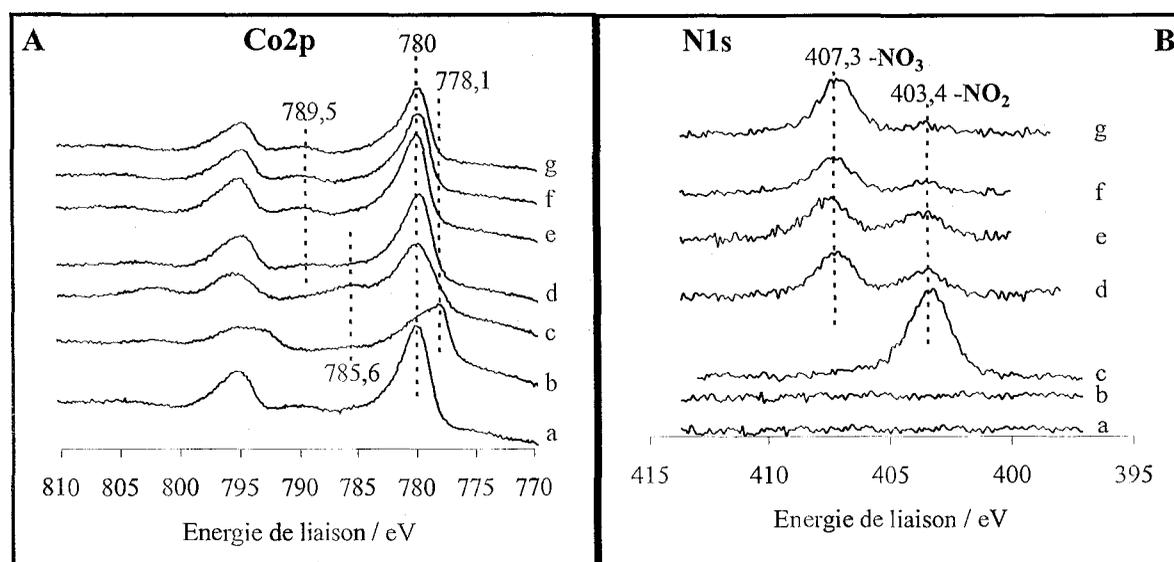


Fig. IV-12 : Evolution des photopic XPS (A) Co2p et (B) N1s après différentes étapes de réaction : catalyseur LaCoO₃ frais (a), après réduction à 500°C (b), après réaction 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ à 25°C pendant 30 min (c), à 200°C pendant 30 min (d), à 300°C pendant 30 min (e), à 300°C pendant 2h (f), à 500°C pendant 2h (g).

Tableau IV-3 : Analyse semi-quantitative des résultats XPS obtenus pendant l'activation et après la réaction 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ sur LaCoO₃

Etapas	Energie de liaison /eV		Quantification atomique du Cobalt			Rapport atomique Co/La
	Co 2p	N 1s	% Co ³⁺	% Co ²⁺	% Co ⁰	
Catalyseur frais	780,2	-	100	-	-	0,53
Réduction/H ₂ 500°C	778,1 780	-	-	34	66	0,50
Réaction 25°C, 30'	780	403,2	-	100	-	0,65
Réaction 200°C, 30'	779,8	407,2	75	25	-	0,64
Réaction 300°C, 30'	780,1	407,4	100	-	-	0,54
Réaction 300°C, 2 h	779,9	407,3	100	-	-	0,51
Réaction 500°C, 2 h	779,8	407	100	-	-	0,45

Après réduction sous H₂ pur, l'énergie de liaison du cobalt (Co2p) évolue vers les plus basses énergies (de 780,2 à 778,1 eV) ^[1] indiquant une réduction importante de Co³⁺ en Co⁰. La décomposition spectrale du photopic Co2p montre une proportion résiduelle de Co²⁺ de 34% après réduction, ce qui est similaire aux valeurs obtenues précédemment. Après exposition au mélange réactionnel à température ambiante, le déplacement de l'énergie de liaison du photopic Co2p à 780,8 eV et le développement d'une structure satellite à 785,6 eV indiquent la stabilisation du cobalt sous forme Co²⁺. On observe donc une oxydation en surface beaucoup plus marquée en présence qu'en absence d'oxygène car aucune espèce Co⁰ n'est discernable à température ambiante (la totalité des espèces cobalt de surface se retrouvant à l'état Co²⁺). L'augmentation de la température est à l'origine des modifications importantes principalement liées à la forte atténuation puis la disparition de la structure satellite à 785,6 eV. Parallèlement à ces observations, les valeurs des énergies de liaison changent légèrement, convergeant vers une valeur de 780 eV (Tableau IV-3). A la température intermédiaire de 200°C, on retrouve un rapport Co²⁺/Co³⁺ proche de celui caractéristique de l'oxyde Co₃O₄. Au-delà de cette température, l'analyse XPS montre une oxydation complète du Co²⁺ en Co³⁺. Le rapport atomique Co/La observé après la réduction sous H₂ à 500°C varie autour de 0,5 et il est semblable à celui observé lors de l'expérience précédente. L'introduction du mélange réactionnel oxydant à température ambiante augmente la concentration du cobalt en surface. Le rapport observé à 300°C est similaire à celui observé pour la pérovskite initiale. Contrairement à la réaction en milieu réducteur, le rapport Co/La diminue de façon continue (de 0,65 à 0,45) en fonction de la température ou du temps lors de la réaction en présence d'oxygène.

En parallèle, des espèces nitrites (contribution du photopic N1s à E₁ = 403,4 eV) sont observées dès 25°C tandis qu'une contribution intense (à E₁ = 407,3 eV) se développe au-dessus de 200°C aux dépens de l'espèce nitrite (Fig. IV-12B). Ce signal intense est caractéristique des espèces nitrates (-NO₃) adsorbées à la surface du solide ^[7]. En absence du métal noble, les espèces nitrates s'accumulent jusqu'à 500°C.

B) Etude de la réaction en milieu oxydant sur 1%Pd/LaCoO₃ imprégné

Avant la réaction, le catalyseur calciné a été traité sous hydrogène à 500°C afin de réduire les particules de palladium déposées sur le support LaCoO₃.

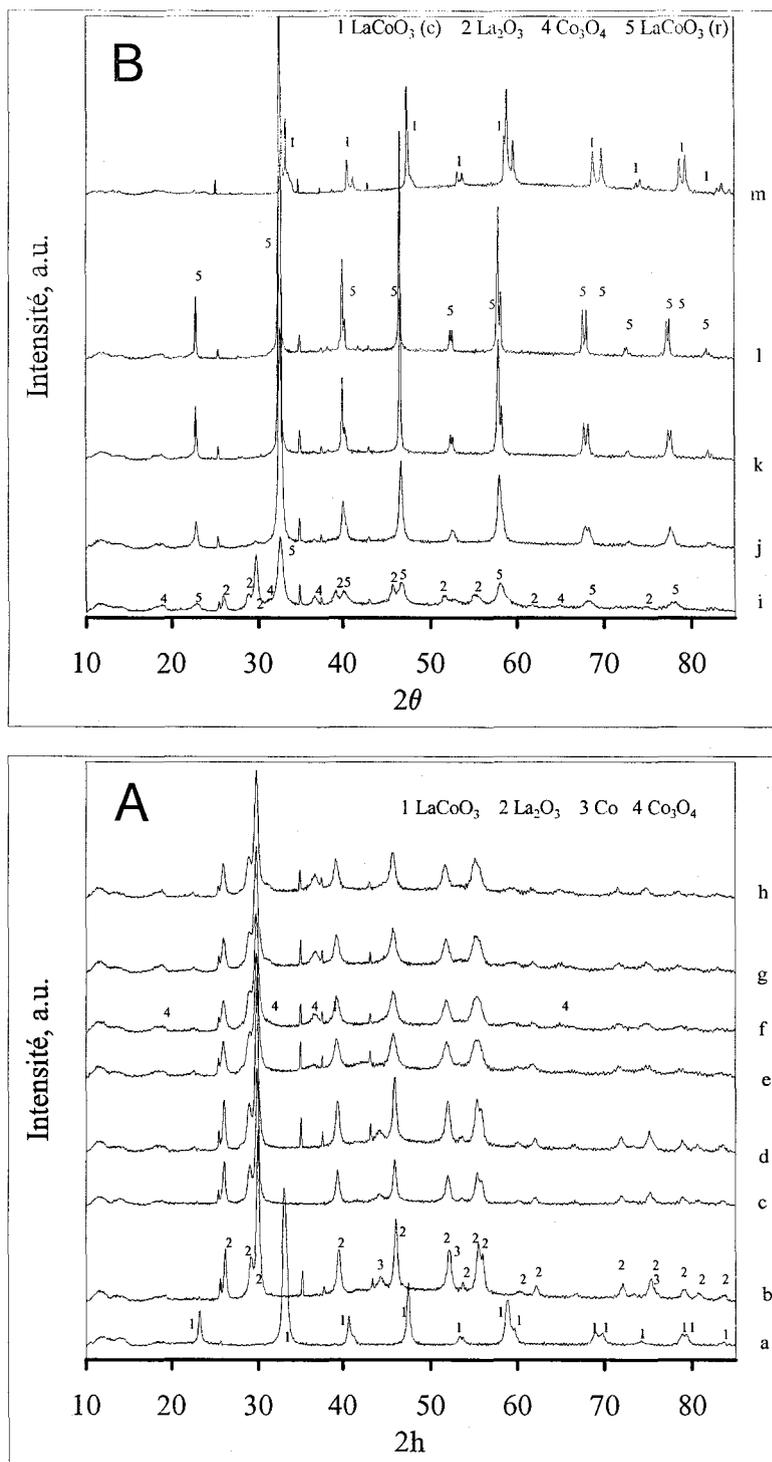


Fig. IV-13 : Analyse par diffraction de rayons X de 1% Pd-LaCoO₃ imprégné calciné (a), après réduction (b), pendant la réaction He+0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ en montée de température (3°C/min) :

(A): (c) 25°C, (d) 100°C, (e) 200°C, (f) 300°C, (g) 400°C, (h) 500°C.

(B): (i) 600°C, (j) 700°C, (k) 800°C, (l) 900°C, (m) après retour à 25°C.

Des diffractogrammes enregistrés au cours de la réaction sont rassemblés dans la Figure IV-13. Après l'étape de prétraitement sous hydrogène, on observe la présence de deux phases cristallines : la phase oxyde La_2O_3 et la phase cobalt métallique Co^0 . Après introduction du mélange réactionnel à température ambiante, le diffractogramme montre toujours la présence d'une phase cristalline La_2O_3 mais les différentes raies de diffraction caractéristiques de cette phase s'élargissent en cours de la réaction en montée de température et leur intensité diminue progressivement indiquant une diminution de la taille des cristallites La_2O_3 . Les raies de diffraction caractéristiques des particules métalliques de cobalt (à $2\theta = 44,3^\circ$) disparaissent progressivement à basse température et une phase intermédiaire Co_3O_4 est détectée entre 300°C et 600°C (Fig. IV-13), puis disparaît à plus haute température. Il est également intéressant de noter qu'aucune espèce palladium massique n'est observée, en particulier à haute température où les réactions d'agglomération ont habituellement lieu ^[10]. Ces observations suggèrent une bonne dispersion du palladium sur le support.

En fait, les modifications structurales se produisent principalement au dessus de 500°C avec l'apparition des raies de diffraction caractéristiques de la structure cubique de LaCoO_3 . Après refroidissement et retour à température ambiante, la structure rhomboédrique de LaCoO_3 est stabilisée. Comme illustré sur la Figure IV-13, d'importantes modifications structurales se produisent principalement à haute température avec comme conséquence la régénération de la structure pérovskite. Toutefois, l'étude préliminaire sur le support seul LaCoO_3 a montré que ces transformations, observées dans la masse par DRX, peuvent avoir lieu à plus basse température à la surface du catalyseur.

Les analyses de surface ont été effectuées par XPS et les données spectrales des photopics $\text{Co}2p$, $\text{Pd}3d$ et $\text{N}1s$ sont récapitulées dans le Tableau IV-4 et la Figure IV-14. Après traitement sous H_2 , les atomes de cobalt en surface sont réduits sous forme Co^0 (61%) et Co^{2+} (39%). Dès la mise en contact avec le mélange réactionnel (composé de $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2+3\%\text{O}_2+\text{He}$) à 25°C , l'énergie de liaison de $\text{Co}2p$ augmente vers 780 eV. L'oxydation du cobalt en Co^{2+} est complète à 25°C .

¹⁰ Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi and M. Kimura, J. Phys. Chem. Sol 66 (2005) 274.

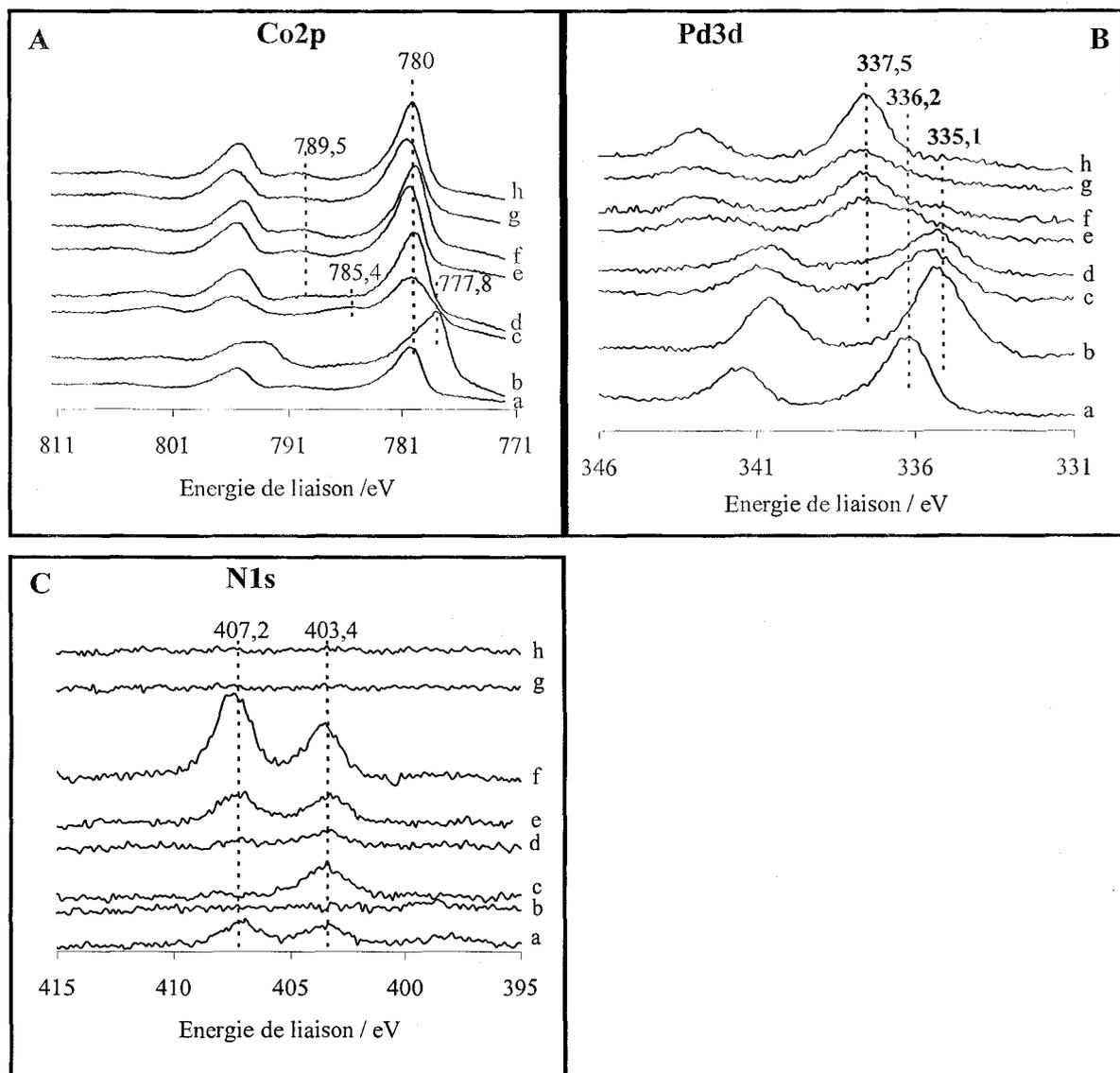


Fig. IV-14 : Evolution des photopies XPS Co2p (A), Pd3d (B) et Ni1s (C) après différentes étapes de réaction : catalyseur 1%Pd-LaCoO₃ imprégné frais (a), après réduction à 500°C (b), après réaction 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ à 25°C pendant 30 min (c), à 200°C pendant 30 min (d), à 300°C pendant 30 min (e), à 300°C pendant 2h (f), à 500°C pendant 30 min (g), 500°C pendant 2h (h).

L'augmentation de la température mène à une oxydation plus intense avec la formation des espèces oxydes Co^{3+} ($E_1 = 780$ eV). A 200°C , la stoechiométrie de surface entre les différentes espèces oxydes du cobalt tend vers un rapport théorique caractéristique du Co_3O_4 . Au-dessus de 300°C , le cobalt est complètement oxydé et stabilisé à l'état Co^{3+} ($E_1 = 780$ eV). Les espèces cobalt sont alors stabilisées dans un environnement chimique différent de celui de Co_3O_4 . La régénération de la pérovskite observée à partir de 600°C dans la masse peut se produire à une température sensiblement plus basse en surface.

Tableau IV-4 : Analyse semi-quantitative des résultats XPS obtenus pendant l'activation sous H_2 et après la réaction $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2+3\%\text{O}_2$ sur $1\%\text{Pd-LaCoO}_3$ imprégné

Étapes	Energie de liaison /eV			Quantification atomique de Co			Rapport atomique	
	Co2p	N1s	Pd3d	% Co^{3+}	% Co^{2+}	% Co^0	Co/La	Pd/La
Catalyseur frais	779,9	403,3 406,9	336,2	100	-	-	0,47	0,025
Réduction/ H_2 500°C	777,8 780	-	335,1	-	39	61	0,52	0,023
Réaction 25°C , 30'	780,1	403,4	335,3	-	100	-	0,49	0,017
Réaction 200°C , 30'	779,8	403,2 407,2	335,2	51	49	-	0,54	0,014
Réaction 300°C , 30'	780	403,3 407,2	335,2 336,2 337,5	100	-	-	0,44	0,012
Réaction 300°C , 2 h	779,7	403,5 407,2	335,2 336,2 337,5	100	-	-	0,36	0,011
Réaction 500°C , 30'	780,3	-	336,2 337,5	100	-	-	0,50	0,014
Réaction 500°C , 2h	780	-	337,5	100	-	-	0,44	0,010

L'évolution de l'état d'oxydation du palladium pendant la réaction fournit des informations intéressantes. Les spectres du photopic Pd3d, enregistrés après contact avec le flux réactionnel oxydant aux diverses températures entre 25°C et 500°C, sont présentés sur la Figure IV-14B. Après réduction, le palladium en surface est complètement réduit ($E_1 = 335,1$ eV). L'exposition du catalyseur au mélange réactionnel à 25°C entraîne une diminution de l'intensité du photopic Pd3d sans changement du maximum d'énergie de liaison. Le palladium préserve son caractère métallique en-dessous de 200°C sous flux réactionnel ($E_1 = 335,1$ eV). Par contre, la forme du photopic Pd3d_{5/2} change rigoureusement à partir de 300°C, son énergie de liaison est décalée vers les valeurs plus élevées indiquant une réoxydation des atomes métalliques de palladium. Le spectre Pd3d_{5/2} enregistré à 300°C montre un signal de plus en plus large et on observe l'apparition d'une composante avec un maximum apparent à 337,5 eV et un épaulement à 336,2 eV qui correspond aux valeurs habituelles d'énergie de liaison pour l'état Pd²⁺ [7,8]. Ces observations sont accentuées après 2 h d'exposition au mélange réactionnel à 500°C avec le développement de la contribution à 337,5 eV au détriment de celle à 336,2 eV. Corrélativement on observe une diminution de la largeur à mi-hauteur témoignant le développement d'une espèce pure. Cette contribution peut être attribuée à une espèce palladium avec un état d'oxydation intermédiaire entre Pd²⁺ observé à 336,2 eV dans PdO [11] et Pd⁴⁺ observé à 338 eV dans PdO₂ [12].

L'évolution du photopic N1s est présentée dans la Figure IV-14C. Après la réduction, le catalyseur ne présente pas d'espèces adsorbées à la surface. Après mise en contact avec le flux réactionnel, on observe dès la température ambiante une contribution du photopic N1s à 403,4 eV. Elle est attribuée aux espèces nitrites et son intensité augmente en fonction de la température jusqu'à 300°C. Les espèces nitrites disparaissent complètement au dessus de 300°C. A partir de 200°C, une autre contribution du photopic N1s apparaît à 407 eV et elle est attribuée aux espèces nitrates. Ces espèces disparaissent également au dessus de 300°C en même temps que les espèces nitrite. Ces observations prouvent que les espèces azotées interagissent fortement avec le catalyseur, soit avec le palladium ou le support pérovskite [7].

¹¹ K. Otto, L. Haack and J. de Vries, Appl. Catal. B 1 (1992) 1.

¹² K.S. Kim, A.F. Gossman, N. Winograd, Anal. Chem. 46 (1975) 197.

Discussion

Dans le cas présent, les expériences XPS sur les solides LaCoO_3 et Pd/LaCoO_3 ont été réalisées dans une atmosphère globalement oxydante en présence d'un large excès d'oxygène (3%), de NO (0,15%) et H_2 (0,5%). Dans les mêmes conditions opératoires, l'étude des performances catalytiques de ces solides présentées sur un chapitre précédent montre l'existence de plusieurs réactions compétitives, en particulier la réaction H_2+O_2 qui prédomine dans l'intervalle de température de l'étude au détriment de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$. Rappelons que les catalyseurs sont systématiquement réduits sous H_2 pur à 500°C avant exposition au mélange réactionnel. Dans ces conditions, une réduction de LaCoO_3 et PdO opère et on stabilise essentiellement des particules de Co° , Pd° et Co^{2+} en interaction avec La_2O_3 . Aux faibles températures, NO et O_2 sont en compétition pour la réoxydation du support. L'étude de la réaction et le bilan sur l'analyse des effluents gazeux suggèrent une compétition en faveur de O_2 . L'analyse des solides sous l'environnement réactionnel, en particulier Pd/LaCoO_3 , confirme cette tendance. La comparaison des spectres enregistrés à 25°C sous mélange réactionnel montre une réoxydation complète de Co° en Co^{2+} en présence de O_2 . Ceci peut s'expliquer par une compétition d'adsorption entre NO et O_2 sur les particules de palladium métalliques largement en faveur de O_2 . Une étude cinétique de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2+\text{O}_2$ ^[13] sur $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ aboutit à cette conclusion à partir du calcul des constantes d'équilibre d'adsorption de O_2 et NO. L'existence de particules de palladium essentiellement recouvert par O_{ads} permet non seulement d'expliquer la réoxydation du cobalt consécutivement à la diffusion des espèces oxygène adsorbées mais également la prédominance de la réaction H_2+O_2 .

Cette oxydation par l'oxygène se poursuit au cours de la montée de température avec la formation de Co_3O_4 vers 200°C puis une oxydation complète en Co^{3+} à 300°C , avec ou sans palladium, qui aboutit à la formation de LaCoO_3 vers 600°C . L'évolution du rapport atomique Co/La et la présence de Co^{3+} en surface dès 300°C (avec ou sans palladium) nous amène à penser que la régénération de la pérovskite interviendrait à une température sensiblement plus basse que celle observée pendant les mesures DRX.

Il est intéressant de regarder l'évolution de l'environnement chimique du palladium et de son degré d'oxydation au cours de cette reconstruction de la structure pérovskite. En absence d'oxygène, l'oxydation du palladium par NO commence vers 300°C avec une énergie de liaison de 336,2 eV caractéristique du PdO . L'ajout d'oxygène dans le mélange réactionnel

¹³ F. Dhainaud, Thèse de Doctorat de l'Université Lille1 (2006).

n'abaisse pas la température d'oxydation du palladium ; l'oxydation du palladium débutant vers 300°C dans les deux cas. Cependant, une composante vers 337,5 eV apparaît dès 300°C en plus de la formation de PdO détectée à 336,2 eV. L'attribution de la contribution située à 337,5 eV est controversée. Elle a été attribuée à la ségrégation des espèces Pd²⁺ et Pd⁴⁺ ou à une espèce palladium avec un état d'oxydation intermédiaire. En fait, l'énergie de liaison du Pd3d_{5/2} est habituellement rapportée à 336,8 eV pour le PdO^[14] et à 338,3 eV pour PdO₂ ou espèce (ionique) présentant une lacune/défaut de coordination de Pd²⁺ (« deficiently coordinated ionic Pd²⁺ species »^[11]).

La stabilisation du palladium à un degré d'oxydation +III pourrait être liée à la régénération de la pérovskite observée à haute température par DRX et qui commencerait à plus basse température en surface (autour de 300°C) comme cela est suggéré par nos résultats XPS. Des études antérieures ont mis en évidence la formation de la structure pérovskite sous une atmosphère oxydante^[15] ou une auto-régénération de la structure pérovskite lors de la réaction en milieu oxydant^[16]. En particulier, Uenishi et col.^[16] ont suggéré la formation de LaFe_{0,95}Pd_{0,05}O₃ avec une partie du palladium à l'intérieur du réseau de la structure pérovskite en substitution du fer occupant le site B (ABO₃). Zhou et col.^[17] avaient précédemment rapporté la possibilité d'insérer partiellement le palladium dans la structure d'une pérovskite LaFe_{0,77}Co_{0,17}Pd_{0,06}O₃.

Ainsi, le développement de la contribution du signal du photopic Pd3d_{5/2} à 337,5 eV, avec des valeurs intermédiaires entre celles habituellement rapportées pour Pd⁴⁺ dans PdO₂ et Pd²⁺ dans PdO en accord avec des études antérieures pourrait suggérer une substitution partielle du palladium dans les sites octaédriques B de la pérovskite. De plus, la constante diminution du rapport atomique Pd/La au cours de la réaction en montée de température est un argument supplémentaire qui peut indiquer une diffusion partielle du palladium dans les sites B de la structure de pérovskite.

Un autre élément est en faveur de la reconstruction de la pérovskite. En fait, une information indirecte peut être obtenue à partir de l'examen des photopics N1s. Les signaux obtenus en absence d'oxygène sont de faible intensité. La présence de deux contributions à 398 et 404 eV de faible intensité est observée. Ces signaux ont tendance à s'atténuer au cours d'une augmentation de la température. En présence d'oxygène, une information supplémentaire

¹⁴ M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, J. Elect. Spectr. Related Phenom. 104 (1999) 55.

¹⁵ J.N. Nudel, B.S. Umansky, E.A. Lombardo, Appl. Catal. 31(2) (1987) 275.

¹⁶ M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, Appl. Catal. B 57 (2005) 267.

¹⁷ K. Zhou, H. Chen, Q. Tian, Z. Hao, D. Shen, X. Xu, J. Mol. Catal. A: Chemical 189 (2002) 225.

apparaît à 407,3 eV qui correspondrait à la formation d'espèces nitrates. Le signal s'intensifie au cours d'une élévation de température montrant la stabilité de ces espèces nitrates en interaction avec le matériau. Le mode de formation de ces espèces peut être discuté à partir de l'étude du photopic Pd3d. L'oxydation de surface des particules de palladium est également favorisée en présence d'oxygène à 200°C contre 300°C en absence de O₂. Nous avons suggéré précédemment que les particules de palladium oxydées en surface catalyseraient plutôt l'oxydation de NO en NO₂. NO₂ ainsi formé pourrait réagir avec les oxygènes du support réoxydé. Cependant dans le cas d'une reconstruction de la pérovskite, les espèces oxygène formées vont présenter une mobilité et une réactivité sans doute supérieure ^[18]. D'ailleurs cette propriété confère aux pérovskites d'excellentes propriétés pour le stockage des NOx remarquée par Hodjati et coll. ^[19]. Par conséquent, la stabilisation d'espèce nitrates à basse température (T < 300°C) pourrait être associée à la reconstruction de la pérovskite LaCoO₃ à la surface. Par contre le photopic N1s enregistré sur Pd/LaCoO₃ s'atténue fortement au-delà de 300°C. Le spectre enregistré à 500°C ne présente aucun signal associé à des espèces contenant de l'azote en interaction avec le catalyseur contrairement à la pérovskite seule. Le palladium en présence d'hydrogène déstabiliserait les nitrates favorisant leur décomposition. Une réduction directe des nitrates par l'hydrogène pourrait également être envisagée. Ces observations apportent des arguments qui confortent les idées directrices émises par les travaux de Ueda où deux domaines de conversion de NOx ont été identifiés :

- à basse température, la réaction serait essentiellement catalysée par des métaux nobles. La réduction de NO par H₂ interviendrait sur les particules des métaux nobles stabilisés sous forme métallique en présence d'un large excès d'oxygène.
- à haute température, l'activité résiduelle est sans doute gouvernée par d'autres processus mettant en jeu des intermédiaires différents. Dans ce contexte, les espèces nitrites/nitrates pourraient intervenir comme intermédiaires réactionnels.

¹⁸ S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, J. Catal. 234 (2005) 364.

¹⁹ S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, Appl. Catal. B 26 (2000) 5.

IV-2 EVOLUTIONS DES PROPRIETES DE STRUCTURE ET DE SURFACE DES CATALYSEURS SUPPORTES, PREPARES PAR VOIE COLLOIDALE, LORS DE LA TRANSFORMATION DES NO_x

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'étude de la pérovskite LaCoO₃ sans effectuer de prétraitement réducteur. L'ajout de palladium a été effectué par une voie colloïdale, ce qui permet d'avoir un métal noble pré-réduit en solution avec une structure pérovskite préservée.

IV-2.1 Etude préliminaire de la réaction NO+H₂ sur LaCoO₃ non prétraité

A) Etude de la réaction NO+H₂ en absence d'oxygène

Une étude DRX a été effectuée pendant la réaction NO+H₂ en programmation de température afin de comprendre l'évolution de la structure de LaCoO₃ non prétraité.

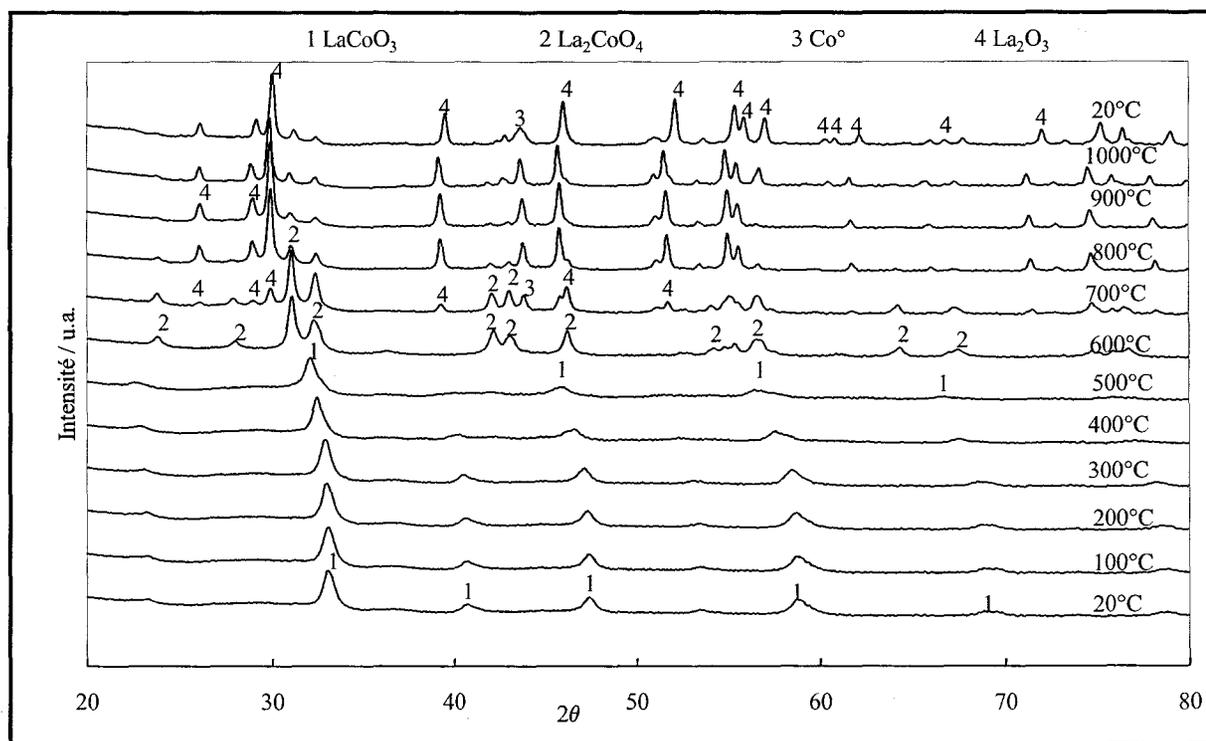


Fig. IV-15 : Analyse par diffraction de rayons X de LaCoO₃ calciné sous air à 600°C et sans prétraitement réducteur, au cours d'une montée de température sous mélange réactionnel 0,15%NO+0,5%H₂ de la température ambiante à 1000°C.

Les diffractogrammes enregistrés tous les 100°C jusque à 1000°C sont reportés sur la Figure IV-15. A température ambiante, on observe les raies de diffraction aux valeurs $2\theta = 33^\circ$,

40,8°, 47,5°, 59,2° et 69° caractéristiques de la phase rhomboédrique de la pérovskite LaCoO_3 . Lorsque la température augmente, un déplacement des raies vers des valeurs 2θ plus faibles est mis en évidence à partir de 200°C. Au-delà de 500°C, on constate leur disparition et l'apparition de nouvelles raies de diffraction à $2\theta = 24,2^\circ, 28,5^\circ, 31,5^\circ, 32,8^\circ, 42,9^\circ, 43,9^\circ, 47,8^\circ, 55,5^\circ, 57^\circ, 65^\circ$ et 69° caractéristiques d'une phase oxyde La_2CoO_4 . Au-dessus de 600°C, de nouvelles modifications structurales apparaissent; l'intensité de ces raies diminuant au profit d'autres raies centrées à $2\theta = 26,2^\circ; 29,2^\circ; 30^\circ; 39,6^\circ; 52,3^\circ; 55,5^\circ$ et à $2\theta = 44^\circ$, caractéristiques respectivement de la phase hexagonale de l'oxyde La_2O_3 et du cobalt métallique Co° . Sur le diffractogramme enregistré à 1000°C, et celui après retour à température ambiante, on observe la présence majoritaire des phases La_2O_3 et Co° qui coexistent avec La_2CoO_4 . Ces résultats montrent qu'en présence de $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2$, la structure pérovskite est préservée jusqu'à 500°C. Au-delà, la réduction opère pour former un oxyde intermédiaire La_2CoO_4 , puis finalement La_2O_3 et Co .

Ainsi, dans le domaine de température d'évaluation des propriétés catalytiques (de l'ambiante à 500°C), aucune modification structurale significative associée à la disparition ou à l'apparition des phases ne semble opérer dans la masse.

L'analyse XPS permet de suivre l'état de la surface du solide au cours de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la Figure IV-16 et le Tableau IV-5.

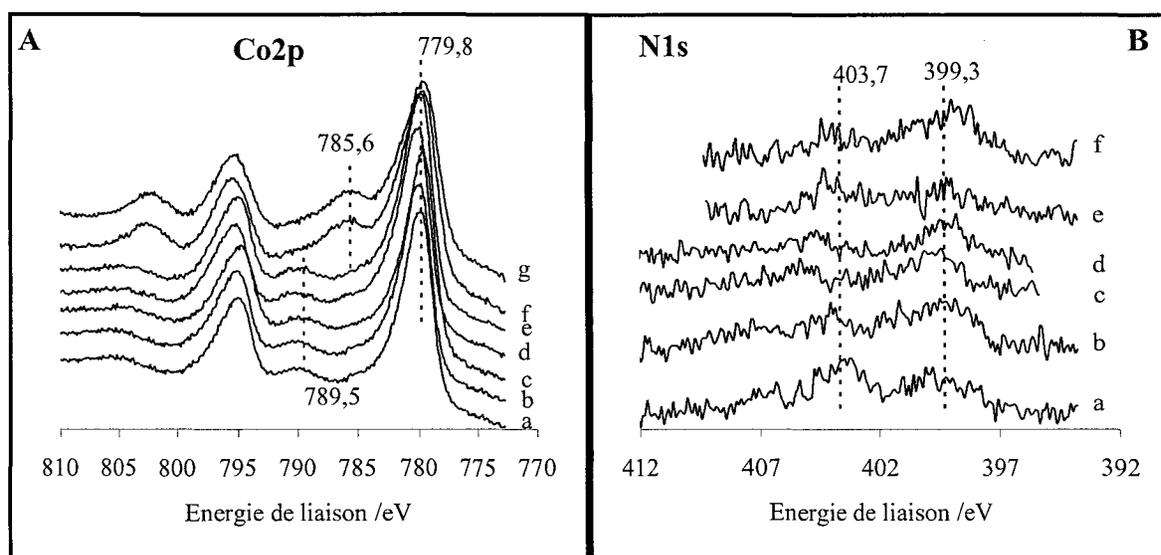


Fig. IV-16 : Evolution des photopic XPS (A) Co2p et (B) N1s après différentes étapes de réaction : catalyseur LaCoO_3 frais (a) après réaction $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2$ à 25°C pendant 30 min (b), à 200°C pendant 30 min (c), à 300°C pendant 30 min (d), à 300°C pendant 2h (e), à 500°C pendant 30 min (f), à 500°C pendant 2h (g).

Chapitre IV

Le photopic Co2p sur le catalyseur frais est caractéristique du Co^{3+} avec une énergie de liaison de 779,8 eV et une structure satellite à 789,5 eV. La quantification montre 100% de cobalt à l'état Co^{3+} (Tableau IV-5). Le cobalt reste à l'état Co^{3+} jusqu'à 300°C puis on observe un déplacement de l'énergie de liaison à 779,6 eV avec une structure satellite à 785,6 eV caractéristique du Co^{2+} .

Tableau IV-5 : Analyse semi-quantitative des résultats XPS obtenus après la réaction 0,15%NO+0,5%H₂ en absence de prétraitement réducteur sur LaCoO₃.

Etapas	Energie de liaison /eV		Quantification atomique du Cobalt			Rapport atomique
	Co 2p	N 1s	% Co ³⁺	% Co ²⁺	% Co ⁰	Co/La
Catalyseur frais	779,8	-	100%	0	0	0,51
Réaction 25°C, 30'	779,8	399,3 403,7	100	0	0	0,50
Réaction 200°C, 30'	779,6	399,3 403,7	100	0	0	0,51
Réaction 300°C, 30'	779,9	399,3 403,7	100	0	0	0,54
Réaction 300°C, 2 h	779,8	399,3 403,7	100	0	0	0,50
Réaction 500°C, 30'	779,6	399,3 403,7	0	100	0	0,49
Réaction 500°C, 2 h	779,7	399,3 403,7	0	100	0	0,48

La réduction superficielle de Co^{3+} en Co^{2+} est complète (100%) pendant la réaction à 500°C. Cette observation montre que la réduction de LaCoO_3 en La_2CoO_4 observée par DRX à 600°C intervient en surface entre 300°C et 500°C.

L'intensité du photopic N1s caractérisant les espèces azotées adsorbées est faible pour les différentes étapes de réaction. De faibles contributions à 403,7 eV et à 399,3 eV sont observées à basse température et elles sont respectivement attribuées aux espèces nitrites et N atomique adsorbées. Ce résultat est assez similaire à celui observé pour le catalyseur préréduit où une très faible quantité d'espèces azotées avait été détectée (cf. paragraphe IV-1.1).

B) Etude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en présence d'un excès d'oxygène

Les résultats XPS enregistrés pendant la réaction $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ en milieu oxydant sont rassemblés dans la Figure IV-17 et le Tableau IV-6.

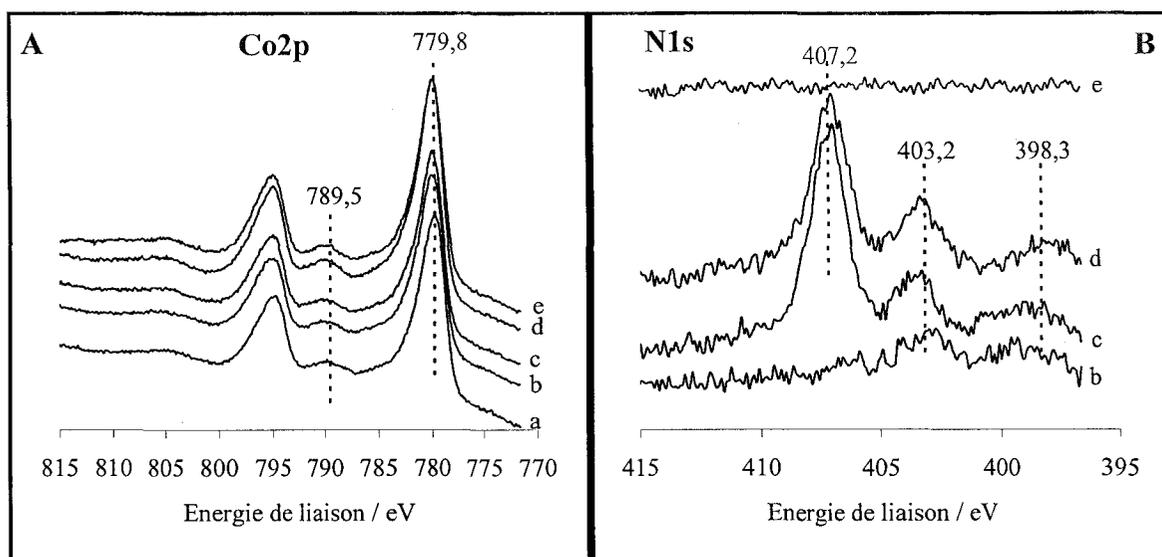


Fig. IV-17 : Evolution des photopic XPS (A) Co2p et (B) N1s après différentes étapes de réaction : catalyseur LaCoO_3 frais (a) après réaction $0,15\% \text{NO} + 0,5\% \text{H}_2 + 3\% \text{O}_2$ à 25°C pendant 30 min (b), à 200°C pendant 30 min (c), à 300°C pendant 30 min (d), à 500°C pendant 30 min (e).

L'allure du photopic Co2p reste caractéristique de l'espèce Co^{3+} pendant toutes les étapes de la réaction en montée de température. La pérovskite est connue pour présenter une bonne stabilité thermique en milieu oxydant. Cette stabilité est confirmée en surface par la conservation du cobalt à l'état Co^{3+} . L'analyse du rapport atomique Co/La (Tableau IV-6) ne montre pas de modifications significatives car il reste compris entre 0,46-0,51 pendant toutes les étapes de la réaction. Pour ces raisons, nous n'avons pas suivi par DRX la structure du catalyseur au cours de la montée de température sous mélange réactionnel $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$.

Contrairement à la réaction en milieu réducteur, l'ajout d'oxygène favorise l'observation d'espèces azotées adsorbées (Fig. IV-17B). L'observation du photopic N1s montre la

présence de deux contributions à 403,2 et 398,3 eV après 30 minutes d'exposition sous flux réactionnel oxydant à température ambiante. Elles sont respectivement attribuées aux espèces nitrites et N atomique adsorbées sur le support. L'augmentation de la température à 200°C conduit à la formation d'une quantité importante d'espèces nitrates adsorbés ($E_1 = 407,2$ eV) ainsi que d'espèces nitrites à 403,2 eV (Fig. IV-16B spectre c et d). A 500°C, aucune contribution significative du photopic N1s n'a été observée. Les espèces précédemment observées désorbent ou se décomposent à haute température.

Tableau IV-6 : Analyse semi-quantitative des résultats XPS obtenus après la réaction $0,15\%NO+0,5\%H_2+3\%O_2$ en absence de prétraitement réducteur sur $LaCoO_3$.

Etapas	Energie de liaison /eV		Quantification atomique du Cobalt			Rapport atomique
	Co 2p	N 1s	% Co^{3+}	% Co^{2+}	% Co^0	Co/La
Catalyseur frais	779,8	-	100%	0	0	0,51
Réaction 25°C, 30'	780,1	-	100%	0	0	0,48
Réaction 200°C, 30'	780	398,3 403,2 407,2	100%	0	0	0,49
Réaction 300°C, 30'	779,9	398,3 403,2 407,2	100%	0	0	0,46
Réaction 500°C, 30'	779,9	-	100%	0	0	0,49

IV-2.2 Etude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ sur 1%Pd/LaCoO₃ colloïde

Les résultats XPS obtenus pour les différentes étapes de réaction sous flux réactionnel oxydant sont récapitulés dans la Figure IV-18 et le Tableau IV-7.

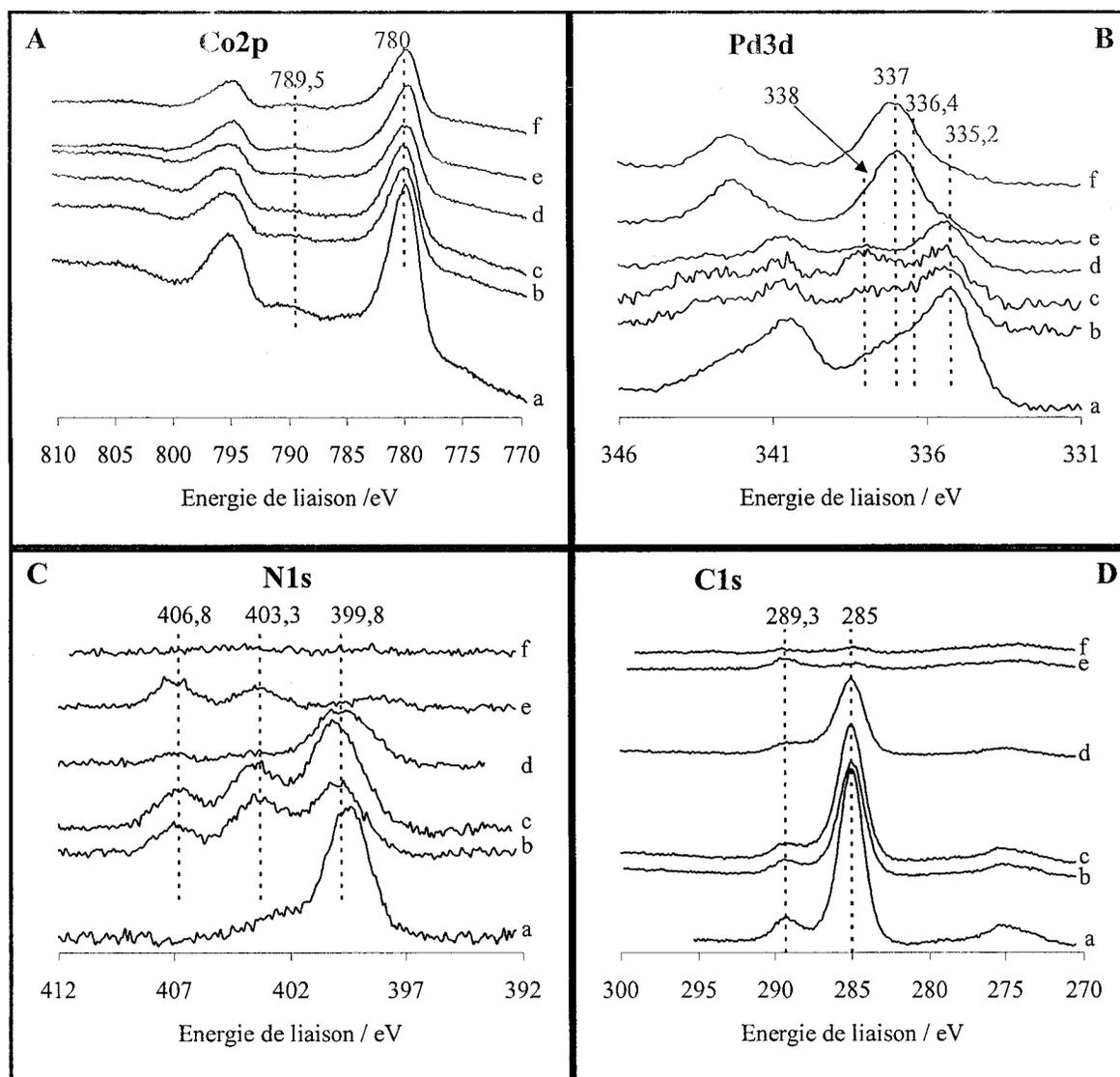


Fig. IV-18 : Evolution des photopic XPS Co2p (A), N1s (B), Pd3d (C) et C1s (D) après différentes étapes de réaction : catalyseur 1%Pd-LaCoO₃ colloïde frais (a), après réaction 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ à 25°C pendant 30 min (b), à 100°C pendant 30 min (c), à 200°C pendant 30 min (d), à 300°C pendant 30 min (e), à 500°C pendant 30 min (f).

L'observation du photopic Co2p montre un signal caractéristique du Co³⁺ avec une énergie de liaison de 780 eV et une faible structure satellite à 789,5 eV. On conserve donc l'état d'oxydation Co³⁺ en surface pendant toute l'expérience. Le rapport atomique Co/La est

Chapitre IV

initialement supérieur à la valeur habituellement observée (0,63 contre 0,51). Au cours de la réaction, ce rapport augmente jusqu'à 0,73 à 200°C puis diminue fortement à 300°C et à 500°C (autour de 0,46-0,48). Ce changement de concentration relative n'est pas accompagné d'un changement d'un état d'oxydation puisque le cobalt reste à l'état Co^{3+} tout au long de l'expérience. Parallèlement, l'analyse XPS révèle une évolution importante au niveau des photopics Pd3d, N1s et C1s. La surface présente une forte quantité d'azote et de carbone sur le catalyseur frais. L'origine de ces composés (N et C) peut provenir des résidus issus de la synthèse des colloïdes, en particulier du tensioactif HEA16-Cl.

Le photopic C1s du carbone (très intense) montre une contribution à 289,3 eV attribuée au carbone de contamination et une contribution à 285 eV attribuée aux atomes de carbone du surfactant amine. La contribution du photopic N1s située à 399,3 eV correspondrait vraisemblablement à une amine tertiaire, donc à un résidu du surfactant.

Le rapport C/N mesuré par XPS est de 25 alors que pour le surfactant il est de 20. L'ensemble de ces résultats portant sur les photopics C1s et N1s montre qu'une partie du tensioactif (rapport N/Pd = 2,93) reste à la surface des particules de palladium après synthèse.

Tableau IV-7 : Analyse semi-quantitative des résultats XPS obtenus après la réaction $0,15\% \text{NO} + 0,5\% \text{H}_2 + 3\% \text{O}_2$ en absence de prétraitement réducteur sur $1\% \text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ colloïde

Etapas de réaction	Energie de liaison /eV			Quantification atomique du Co			Quantification atomique du Pd			Rapports atomiques		
	Co2p	N1s	Pd3d	%Co ³⁺	%Co ²⁺	%Co ⁰	%Pd ⁴⁺	%Pd ²⁺ ou Pd ³⁺ ?	%Pd ⁰	Co/La	C/Pd	N/Pd
Catalyseur frais	779,8	399,3	335,1 336,5 337,8	100	0	0	18,3	31,5	50,2	0,63	74,27	2,93
Réaction 20°C, 30'	779,9	399,7 403,5 406,8	335 336,5 337,8	100	0	0	27,4	26,4	46,2	0,68	83,41	5,44
Réaction 100°C, 30'	780	399,9 403,5 406,8	335,2 336,4 337,9	100	0	0	44,3	20,4	35,3	0,68	88,64	6,80
Réaction 200°C, 30'	779,8	399,7 403,5 406,8	335,3 336,5 338	100	0	0	32,9	10,9	56,2	0,73	92,54	6,50
Réaction 300°C, 30'	779,6	403,3 407,2	335,2 336,8 338,2	100	0	0	13,5	74	12,5	0,46	9,22	2,15
Réaction 500°C, 30'	779,7	-	335,1 337 338	100	0	0	13,7	72	14,3	0,48	6,99	0,00

Après synthèse et dépôt de palladium, le photopic Pd3d (Fig. IV-18B) a un profil asymétrique avec un maximum à 335,2 eV. Après décomposition du photopic (Tableau IV-7), le métal est partiellement réduit (50,2%) avec des espèces oxydées (31,5% de Pd²⁺, 18,3% de Pd⁴⁺).

Après synthèse et dépôt, il semble donc qu'une partie du surfactant reste à la surface sur les particules de palladium et qu'une partie des espèces palladium se soient réoxydées superficiellement.

Entre 25°C et 200°C (spectres b à d, Fig. IV-18), le photopic C1s reste relativement intense avec un ratio C/Pd compris entre 83 et 92,5. La composante du photopic N1s relatif à la présence de résidus du surfactant est observable jusqu'à 200°C. Au-delà de 200°C, l'ensemble des signaux situés sur le photopic N1s en dessous de 400 eV et sur le photopic C1s à 285 eV disparaît.

Au cours de la réaction en programmation de température, le photopic Pd3d évolue et on distingue plusieurs contributions (Fig. IV-18B). Après synthèse, le photopic Pd3d présente trois contributions : à 335,1 ; 336,5 et 337,8 eV. La contribution à 335,1 eV est caractéristique du palladium métallique Pd⁰ [19] et les deux autres composantes sont caractéristiques des entités palladium oxydes (PdOx) [20]. On observe une diminution d'intensité des trois contributions lors de la réaction en programmation de température mais elles restent jusqu'à 200°C. Une intense oxydation du palladium est observée entre 200°C et 300°C avec la stabilisation des entités Pdⁿ⁺ dans un environnement chimique (E₁ = 337 eV) différent de celui du PdO (à 336,2 eV) ou du PdO₂ (à 338,2 eV).

Parallèlement le photopic N1s montre la présence de deux contributions à 403,3 eV et à 406,8 eV. Ces deux contributions sont respectivement attribuées aux espèces nitrites et nitrates adsorbées qui apparaissent à température ambiante sous flux, restent présentes à basse température puis se décomposent complètement à 500°C.

²⁰ M. Moroseac, T. Skala, K. Veltruska, V. Matolin, I. Matolinova, Surf. Science 566-568 (2004) 1118.

IV-2.3 Activation douce de Pd-LaCoO₃ colloïde

Afin d'améliorer les propriétés catalytiques du catalyseur synthétisé par voie colloïdale, nous avons effectué une réduction douce avant la réaction. L'intérêt de cette étape consiste à réduire complètement le palladium en surface du catalyseur sans détruire la structure du support pérovskite LaCoO₃. Le catalyseur 1%Pd-LaCoO₃ colloïde a été réduit à 100°C sous 5%H₂ dilué dans He et les résultats obtenus par analyse XPS sont présentés sur les Figures IV-19 et IV-20.

Le photopic Pd3d avant réduction (Fig. IV-19 a) présente trois contributions à 335,1 ; 336,5 et 337,8 eV. La décomposition spectrale de ce photopic montre qu'il y a 50% de Pd⁰ sur le catalyseur frais. Comme élément de comparaison, le spectre (c) de la Figure IV-19 montre le photopic Pd3d avec 100% de Pd⁰ et ce spectre a été obtenu après réduction à 500°C sous H₂ pur du catalyseur Pd-LaCoO₃ imprégné. Si on compare les trois spectres XPS, on constate que la réduction douce permet d'augmenter considérablement la contribution du Pd⁰ mais elle n'est pas totale (83% de Pd⁰). On observe toujours un petit épaulement vers 337,5 eV attribué aux espèces PdOx.

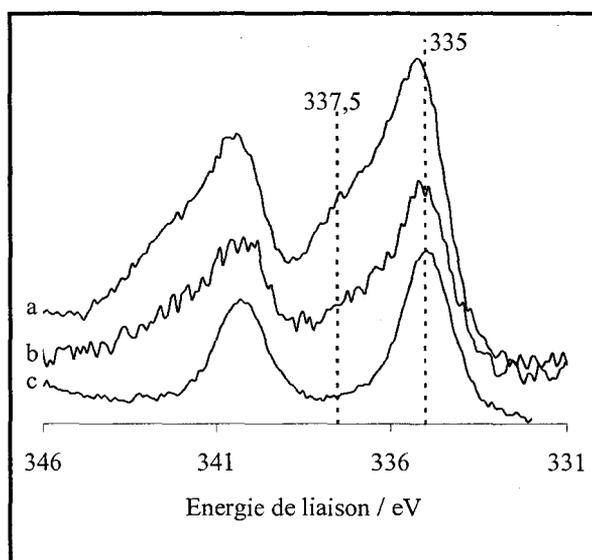


Fig. IV-19 : Evolution des photopics XPS Pd3d : catalyseur 1%Pd/LaCoO₃ colloïde frais (a) puis après réduction douce à 100°C sous 5%H₂+He (b); catalyseur Pd/LaCoO₃ imprégné après réduction à 500°C sous H₂ pur (c).

Le photopic Co2p obtenu après réduction douce (Fig. IV-20A) présente l'allure caractéristique du Co³⁺ (E₁ = 780 eV, avec une faible structure satellite à 789,5 eV) et confirme bien que la structure n'est pas modifiée après réduction dans les conditions douces.

Le photopic N1s obtenu (Fig. IV-20B) après réduction douce présente la même allure que celui du catalyseur frais mais on observe une diminution de l'intensité du signal ainsi qu'un léger déplacement (0,5 eV) vers les hautes énergies de liaison. Cette contribution du photopic N1s a été précédemment attribuée aux résidus du surfactant amine.

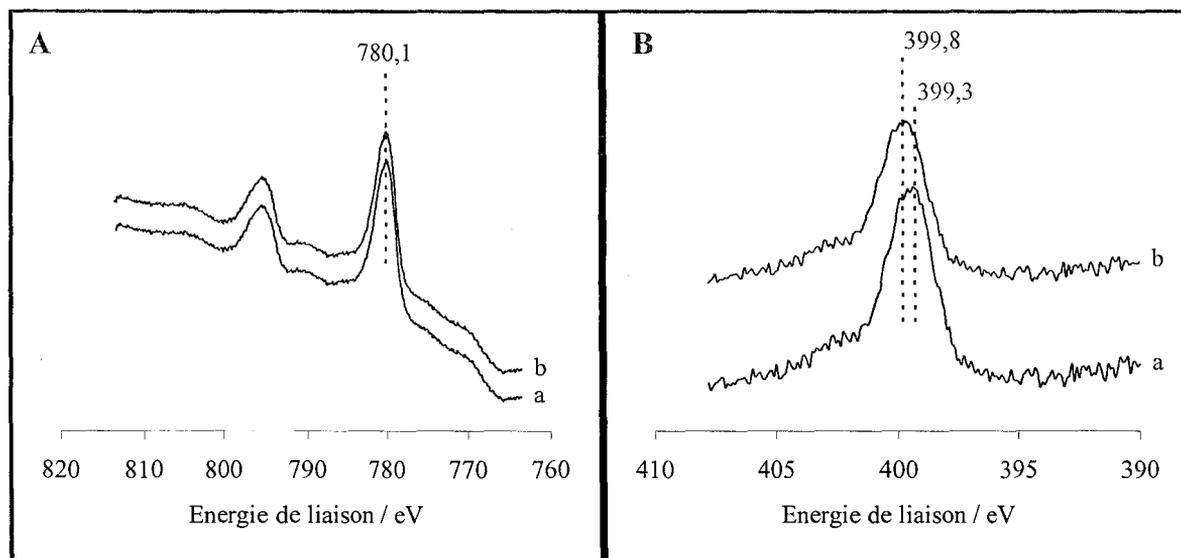


Fig. IV-20 : Evolution des photopics XPS Co2p (A) et N1s (B) du catalyseur 1%Pd/LaCoO₃ colloïde frais (a) et après réduction douce à 100°C sous 5%H₂+He (b).

D'après les résultats XPS, on conclut que la réduction sous flux de 5%H₂ dilué dans He, à 100°C) permet d'augmenter la quantité des espèces Pd⁰ en surface du catalyseur sans détruire la structure du support pérovskite.

On constate qu'on diminue la proportion des résidus amine du surfactant, mais une partie subsiste à la surface dans ces conditions.

Discussion

Le dépôt de particules de Pd⁰ sur LaCoO₃ avait pour objet d'obtenir un effet de synergie sur la conversion des NO_x à haute température. Les résultats rapportés au chapitre précédent concernant l'évolution des performances catalytiques de ces systèmes ne sont pas satisfaisants. La comparaison avec le catalyseur imprégné montre une activité plus faible en particulier à basse température pour $T < 150^{\circ}\text{C}$. Cette faible activité peut être partiellement expliquée par la présence en surface d'un oxyde de palladium superficiel après dépôt caractérisé par XPS avec des contributions du photopic Pd3d à 336,4, 337 et 338 eV. La présence du surfactant peut également bloquer l'accessibilité des sites métalliques. Toutefois, il pourrait également agir de différentes façons, son caractère réducteur permettrait de préserver voire d'accentuer aux faibles températures le caractère métallique du palladium. Le spectre enregistré à 200°C présente une structure mieux résolue avec un maximum à 335,2 eV et une largeur à mi-hauteur inférieure à celle mesurée sur le spectre à température ambiante (cf. Fig. IV-18B, spectre a). La structure de la pérovskite semble conservée, peu de modifications interviennent sur le spectre Co2p.

Au cours d'un premier cycle de température, une formation importante de NO a été observée entre 180 et 250°C qui ne correspond pas à NO provenant de la phase gaz. L'étude XPS montre que dans ce domaine de température la combustion du surfactant opère. Elle s'accompagne d'une oxydation des groupes amines en NO et d'une forte atténuation des signaux observés sur les photopics C1s à 285 eV et N1s à 399,8 eV. Un second cycle de température montre que le domaine basse température disparaît, ce qui s'explique aisément par l'oxydation partielle du palladium. Toutefois l'activité résiduelle au-delà de 200°C reste largement supérieure à celle du catalyseur imprégné. Un troisième cycle de température accentue la désactivation. L'exposition du catalyseur à 500°C sous environnement réactionnel à un effet désactivant qui ne peut pas être associée à une redistribution de l'espèce active. L'insertion du palladium dans la structure de la pérovskite serait plutôt défavorisée.

Lorsque le surfactant est éliminé de la surface, une oxydation du palladium intervient avec un photopic centré à 337 eV correspondant à une valeur supérieure à celle couramment observée pour PdO. A ce stade, il est intéressant de comparer ce spectre avec celui enregistré dans les mêmes conditions sur un catalyseur Pd/LaCoO₃ préparé par imprégnation et prétraitement sous H₂. A cette température, la reconstruction de la pérovskite débute et on retrouve pour le photopic Pd3d un signal plus complexe avec deux contributions à 336,2 et 337,5 eV. Cette dernière contribution a été attribuée aux espèces Pdⁿ⁺ insérées dans la structure de la

pérovskite. Le signal enregistré à 337 eV est intermédiaire entre PdO et Pdⁿ⁺ considéré inséré dans la structure de la pérovskite. Il est par conséquent difficile de l'attribuer à l'une ou l'autre espèce. En fait, plusieurs scénarii peuvent être envisagés qui pourraient expliquer la formation préférentielle de ces deux espèces dès 300°C.

- le mode de dépôt par voie colloïdale devrait normalement conduire à la ségrégation de petites particules de palladium. La destruction du surfactant et l'oxydation successive des particules de palladium peuvent conduire à la formation d'un précurseur oxyde mieux dispersé, favorable à la diffusion partielle d'espèces palladium oxydes dans la structure de la pérovskite.
- Inversement, la présence du surfactant peut bloquer la coalescence des particules de palladium. Son élimination pourrait produire un effet inverse en accentuant le frittage des particules.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence le comportement de la pérovskite LaCoO_3 en présence ou non du palladium en fonction des différents pré-traitements d'activation ou du milieu réactionnel.

Après traitement sous hydrogène à 500°C , la réduction de la pérovskite conduit à la formation de $\text{Co}^\circ\text{-CoO}_x\text{-La}_2\text{O}_3$. L'évolution de ce mélange de phase a été examinée en milieu réducteur ($\text{NO}+\text{H}_2$) et en milieu oxydant ($\text{NO}+\text{H}_2+\text{O}_2$) et montre des évolutions structurales et en surface importantes.

En milieu réducteur, le NO joue le rôle d'oxydant à basse température alors qu'à haute température, l'hydrogène en excès maintient le catalyseur sous sa forme réduite.

En milieu oxydant, c'est l'oxygène en excès qui joue principalement le rôle d'oxydant au détriment de NO et on observe la reconstruction de la structure pérovskite à partir de 600°C dans la masse, et probablement vers 300°C en surface.

Sans pré-traitement réducteur, la structure pérovskite reste sensible à haute température au milieu réactionnel en présence d'un excès de réducteur. En présence d'un excès d'oxygène, la structure pérovskite n'est pas perturbée par le mélange réactionnel $\text{NO}+\text{H}_2$.

Une synthèse alternative par voie colloïdale a permis de maintenir la structure pérovskite du support tout en déposant des nanoparticules de palladium majoritairement réduites. Cependant, l'étape de dépôt des nanoparticules n'est pas optimale puisqu'une partie du surfactant reste en surface du solide. La décomposition du surfactant est activée à 200°C par le catalyseur.

L'analyse XPS des espèces azotées adsorbées à la surface du solide ne fournit qu'une information globale sur la nature des espèces. La localisation des espèces adsorbées par rapport aux sites d'adsorption nécessite l'utilisation d'une technique de caractérisation spécifique telle que le suivi par spectroscopie infrarouge des espèces adsorbées.

CHAPITRE V

SPECTROSCOPIE IR APPLIQUEE A LA CATALYSE DeNO_x

CHAPITRE V : SPECTROSCOPIE IR APPLIQUEE A LA CATALYSE

DeNOx	127
V.1 Introduction générale	127
V.2 Etudes préliminaires	127
V.2.1 Comparaison de la réactivité dans les deux types de réacteurs	127
V.2.2 Spectres IR/Raman.....	129
V.3 Etude de la réaction NO+H₂ en milieu réducteur	133
V.3.1 Etude préliminaire sur Pd/Al ₂ O ₃	133
V.3.2 Adsorption du CO sur Pd/Al ₂ O ₃ à température ambiante	133
V.3.3 Adsorption de NO sur Pd/Al ₂ O ₃	136
V.3.4 Etude de la réaction NO+H ₂ sur Pd/Al ₂ O ₃	137
V.3.5 Etude sur LaCoO ₃ pré-réduit	139
V.3.6 Etude sur Pd/LaCoO ₃ imprégné pré-réduit.....	142
V.3.7 Discussion	145
V.4 Etude de la réaction NO+H₂ en milieu oxydant	147
V.4.1 Etude sur LaCoO ₃ pré-réduit	147
V.4.2 Etude sur Pd/LaCoO ₃ imprégné et pré-réduit.....	149
V.4.3 Discussion	151
V.5 Etude de la réaction NO+H₂ en mode pulsé	154
V.5.1 Séquence de pulses de NO dans He à 83°C sur Pd-Al ₂ O ₃	154
V.5.2 Séquence de pulses de NO dans He sur Pd-Al ₂ O ₃ suivis de pulses de CO à 120°C.	157
V.5.3 Séquence de pulses de CO à température ambiante, après pré-adsorption de NO à 120°C	162
V.5.4 Séquence de pulses de NO suivie de pulses de H ₂ à 120°C	164
V.5.5 Séquence de pulses de CO pendant la réaction NO+H ₂ à 83°C sur Pd-LaCoO ₃ pré-réduit	165
V.5.6 Séquence de pulses de CO pendant la réaction NO+H ₂ +O ₂ à 83°C sur Pd-LaCoO ₃ pré-réduit (pression croissante en O ₂)	167
V.5.7 Discussion	169

CHAPITRE V : SPECTROSCOPIE IR APPLIQUEE A LA CATALYSE DeNO_x

V.1 Introduction générale

L'évolution des propriétés structurales et superficielles au cours des réactions en milieu réducteur ou oxydant a été mise en évidence par l'analyse XPS et DRX dans le chapitre précédent. Des espèces azotées adsorbées ont pu être identifiées sur le support ou sur le métal (atomes d'azote, nitrates, nitrites...) mais l'information reste globale et ne précise pas leur site d'adsorption (support ou métal). Nous allons dans ce chapitre tenter d'identifier la nature de ces espèces adsorbées par spectroscopie infrarouge au cours de la réduction de NO par l'hydrogène en présence et en absence d'oxygène à partir d'études en montée de température. Parallèlement les effluents gazeux seront analysés par spectrométrie de masse. Les études in situ et en mode operando couplant la caractérisation des espèces adsorbées et la mesure de conversion et de sélectivité peuvent apporter des informations complémentaires pour une bonne compréhension des mécanismes réactionnelles. Les informations issues de ces études en montée en température seront complétées par une étude en régime transitoire en mode pulsé suivi par spectroscopie infrarouge.

V.2 Etudes préliminaires

V.2.1 Comparaison de la réactivité dans les deux types de réacteurs

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats catalytiques obtenus dans les deux types de réacteurs :

- le réacteur tubulaire à lit fixe ($m/Q_0 = 252 \text{ Kg. s. m}^{-3}$, m/Q_0 est le temps de contact) qu'on notera *rtlf*
- la cellule réacteur DRS ($m/Q_0 = 120 \text{ Kg. s. m}^{-3}$) qu'on notera *drs*

Nous allons comparer les courbes de conversion et de sélectivité enregistrées en fonction de la température dans la cellule DRS pendant la réaction NO+H₂, en présence ou en absence d'oxygène, sur des catalyseurs à base de pérovskite.

A) Etude de la réaction NO+H₂ en milieu réducteur

La Figure V-1A montre la superposition des courbes de conversion de NO et de H₂ dans les deux types de réacteurs détaillés dans le chapitre II, d'après les résultats obtenus pendant la réaction NO+H₂ en milieu réducteur sur LaCoO₃ pré-réduit à 500°C sous H₂.

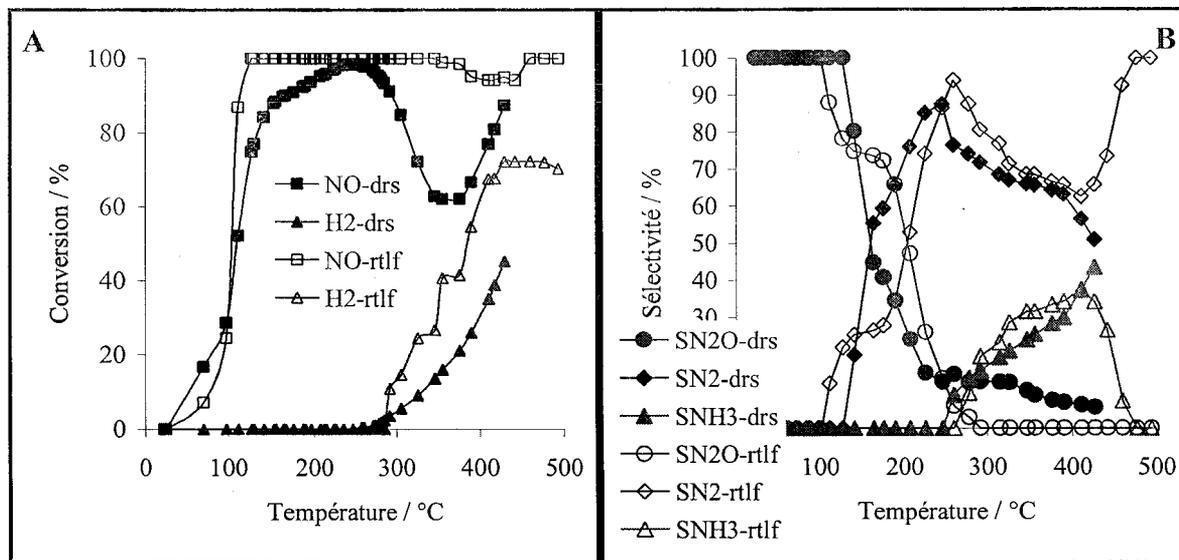


Fig. V-1 : Courbes de conversion de NO et H₂ (A), courbes de sélectivité de N₂O, N₂ et NH₃ (B) pendant la réaction 0,15%NO+0,5% sur le support LaCoO₃ pré-réduit.

Les deux courbes de conversion de NO présentent des allures semblables jusqu'à 250°C. Au-delà de cette température, on observe un minimum de conversion de NO plus accentué dans la cellule DRS. La conversion de NO-drs stabilise à environ 60% à 375°C puis augmente à nouveau pour atteindre 87% à 430°C.

Les deux courbes de conversion de H₂ commencent au même moment (à 285°C) et elles présentent la même allure à la seule différence qu'il y a un décalage de température : par exemple, 27% de conversion de H₂ atteint à 347°C dans le réacteur tubulaire à lit fixe et à 400°C dans la cellule réacteur DRS.

La Figure V-1B montre la superposition des courbes de sélectivité de N₂O, N₂ et NH₃. Par comparaison des deux types de réacteurs, on observe en général les mêmes tendances.

B) Etude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en milieu oxydant

Les Figures V-2A et B montrent la superposition des courbes de conversion et de sélectivité obtenues dans les deux types de réacteurs pendant la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en milieu oxydant sur Pd-LaCoO_3 imprégné.

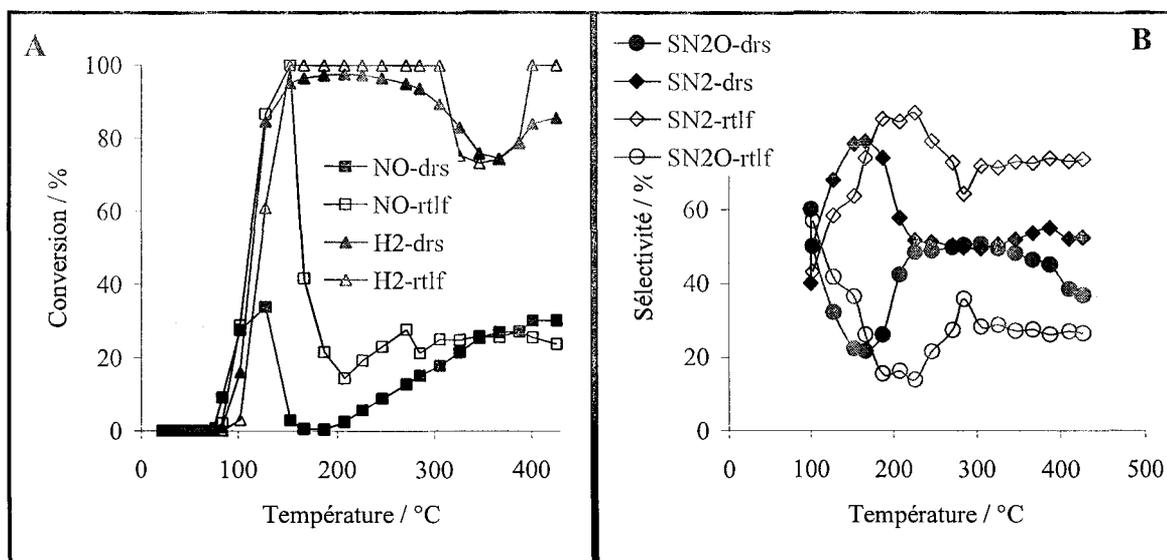


Fig. V-2 : Courbes de conversion de NO et H_2 (A), courbes de sélectivité de N_2O , N_2 et NH_3 (B) pendant la réaction $0,15\%\text{NO} + 0,5\%\text{H}_2 + 3\%\text{O}_2$ sur $1\%\text{Pd/LaCoO}_3$ imprégné et préréduit.

On constate que l'allure des courbes de conversion et de sélectivité est similaire pour les deux types de réacteur mais on observe des conversions plus basses et des décalages de température dans la cellule réacteur DRS qui sont probablement dues aux différences de VVH. Dans le domaine basses températures, nous pouvons comparer les conversions à la même température au voisinage du maximum. On constate que le rapport de conversion de NO reste toujours voisin du rapport des temps de contact (m/Q_0).

V.2.2 Spectres IR/Raman

Les échantillons de LaCoO_3 calcinés sous air après différentes températures ont été analysés par spectrométrie Raman dans un domaine spectral compris entre 150 cm^{-1} et 900 cm^{-1} et les spectres obtenus ont été comparés à ceux enregistrés pour les oxydes simples Co_3O_4 et La_2O_3 et sur un mélange mécanique constitué de 10% de Co_3O_4 dans LaCoO_3 (calciné à 700°C). Les spectres obtenus sont reportés sur la Figure V-3.

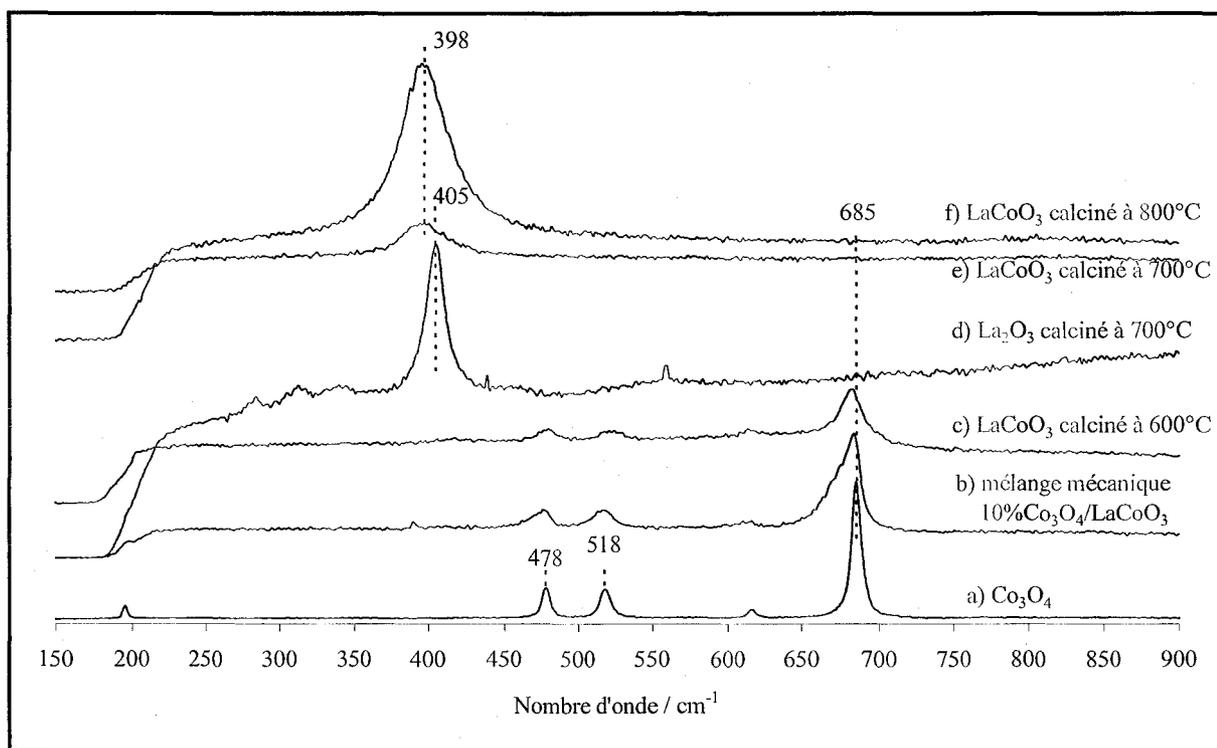


Fig. V-3 : Spectres Raman de Co_3O_4 (a), 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LaCoO}_3$ (b), LaCoO_3 calciné à 600°C (c), La_2O_3 calciné à 700°C (d), LaCoO_3 calciné à 700°C (e) et à 800°C (e).

(avec le laser vert : 532 nm)

Le spectre Raman de Co_3O_4 (Fig. V-3 a) montre trois raies de vibration à 478 cm^{-1} , 518 cm^{-1} et 685 cm^{-1} . Lorsqu'un mélange mécanique de 10% de Co_3O_4 dans LaCoO_3 est étudié (Fig. V-3 b), seules les raies caractéristiques de Co_3O_4 sont observées, ce qui montre que l'analyse est sélective, celle-ci étant beaucoup plus sensible à la présence de Co_3O_4 . Le spectre de LaCoO_3 calciné à 600°C (Fig. V-3 c) présente les mêmes raies de vibration que celles correspondant à Co_3O_4 tandis que les spectres des pérovskites calcinées à 700°C et 800°C (Fig. V-3 e et f) présentent une raie de vibration à 398 cm^{-1} . Dans la littérature ^[1], certains auteurs attribuent la raie observée à 398 cm^{-1} à un mode de vibration de la pérovskite alors que la raie caractéristique de l'oxyde de lanthane La_2O_3 est rapportée à 405 cm^{-1} ^[2]. L'information intéressante apportée par la spectroscopie Raman est principalement l'absence de phases Co_3O_4 sur les pérovskites calcinées à 700°C et 800°C , contrairement à LaCoO_3 calciné à 600°C . Cependant, la faible surface spécifique des solides calcinés à 700 et 800°C s'avère défavorable à l'activité catalytique. L'étude de la réaction par spectroscopie Raman n'a pas été poursuivie.

¹ M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, *Solid States Ionics*, 154 (2002), 135.

² D.L. Hoang, A. Dittmar, M. Schneider, A. Trunschke, H. Lieske, K. W. Brzezinka, K. Witke, *Thermochimica Acta* 400 (2003) 153.

De manière complémentaire, les différents échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge pour mettre en évidence les bandes de structure de la pérovskite (Fig. V-4 et Fig. V-5).

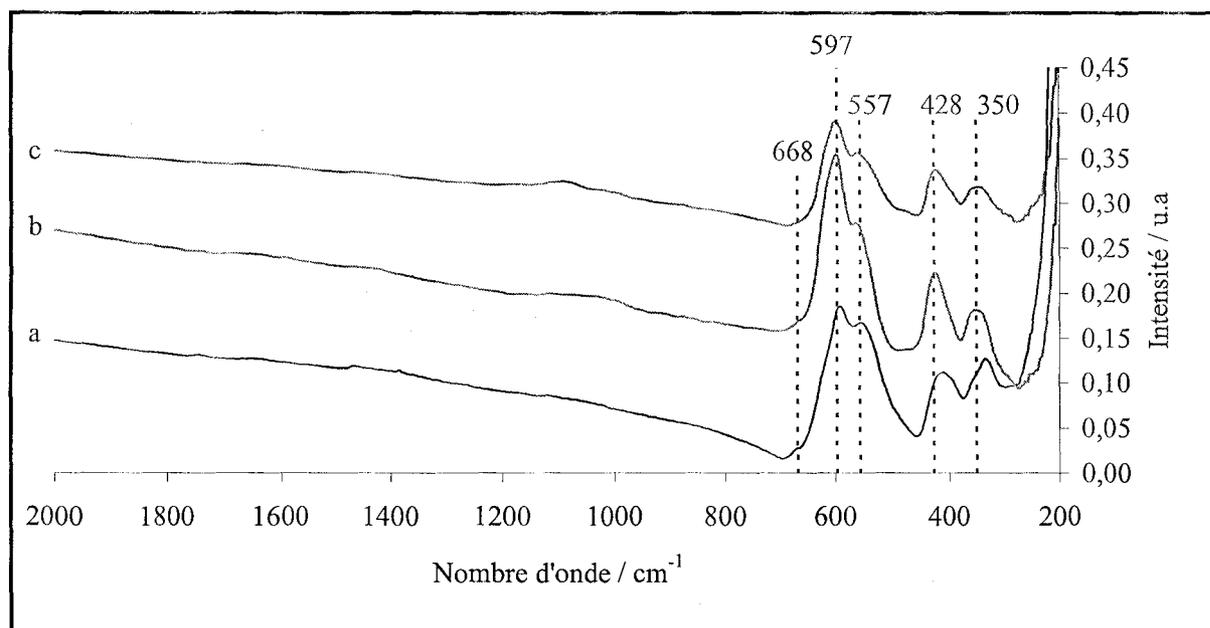


Fig. V-4 : Spectres IR en transmission de la pérovskite LaCoO_3 diluée dans le KBr après calcination sous air à 600°C (a), à 800°C (b) et à 900°C (c)

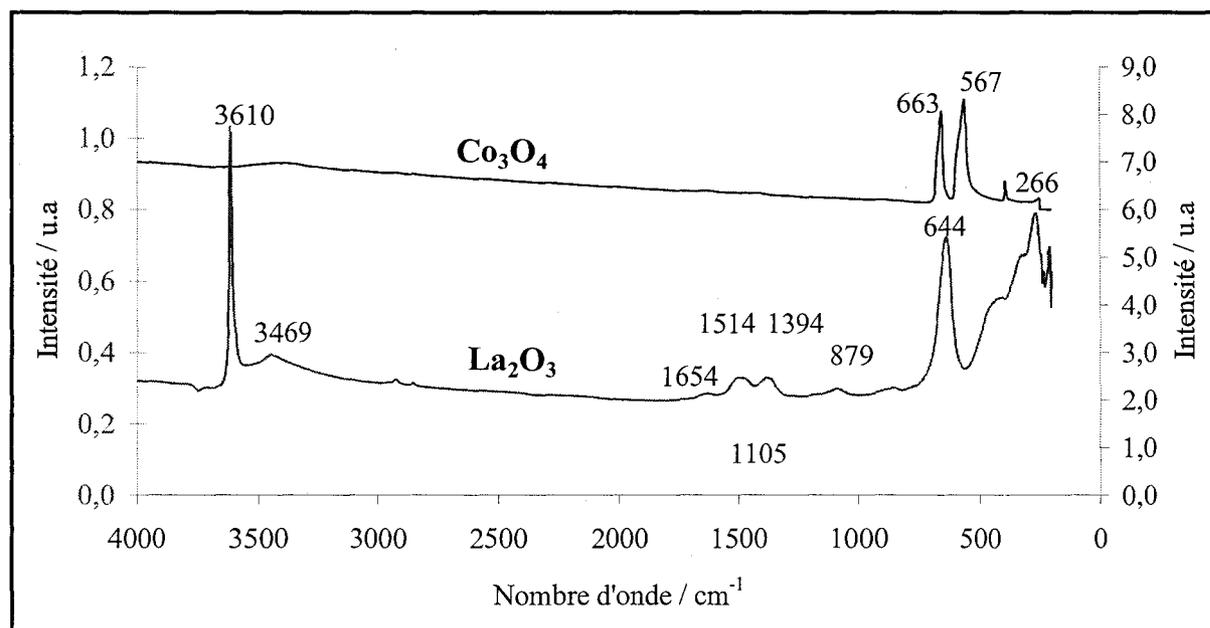


Fig. V-5 : Spectres IR en transmission des oxydes de référence dilués dans le KBr : La_2O_3 et Co_3O_4 .

Les spectres de la pérovskite LaCoO_3 présentent des bandes vers 350, 428, 557 et 597 cm^{-1} . Pour comparaison, nous avons passé les échantillons de La_2O_3 et Co_3O_4 . Les bandes

caractéristiques les plus intenses sont observées à 644 cm^{-1} pour La_2O_3 et à 567 et 663 cm^{-1} pour Co_3O_4 . Le spectre de la pérovskite calcinée à 600°C présente un petit épaulement vers 668 cm^{-1} qui pourrait refléter la présence de Co_3O_4 résiduel. Ceci expliquerait le spectre obtenu en spectroscopie Raman où l'on observe très majoritairement la contribution de Co_3O_4 .

Pour les analyses qui vont être effectuées sous milieu réactionnel, nous utiliserons la cellule DRS décrite dans le chapitre II. Un exemple de spectre de la pérovskite LaCoO_3 pré-réduite est présenté dans la Figure V-6. Hormis les bandes de structures, le catalyseur après calcination présente dans la zone des carbonates des bandes très intenses à 1460 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} . Après réduction, la pérovskite est intensément réduite en La_2O_3 . Rosynek ^[3] et Caro ^[4] montrent que la formation de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3,8\text{H}_2\text{O}$ est détectée avec les bandes caractéristiques de carbonate monodentate à $1460, 1360, 1075$ et 850 cm^{-1} . Le mode de synthèse de la pérovskite pourrait être à l'origine de ces bandes puisqu'une importante quantité de citrate entre dans la préparation sol-gel.

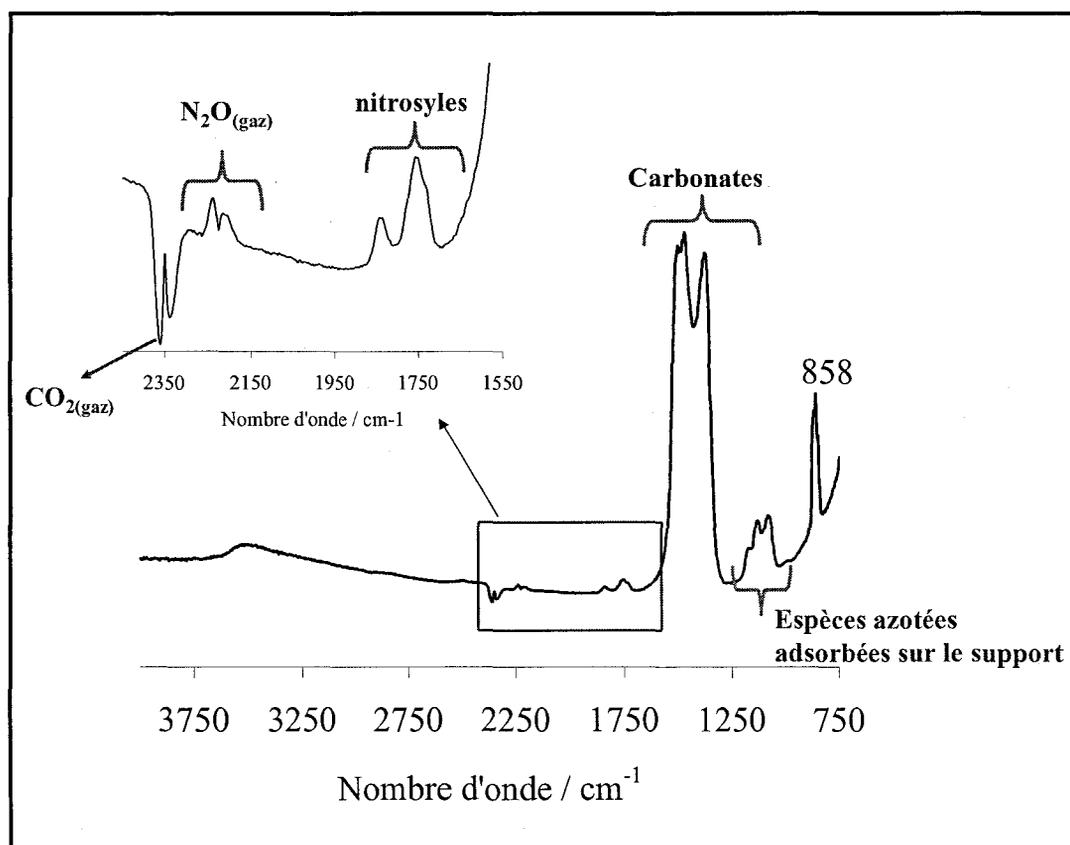


Fig. V-6 : Exemple d'un spectre général enregistré pendant l'étude IR operando de la réaction $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2$ à 100°C sur Pd-LaCoO_3 pré-réduit, dans la cellule DRS.

³ M. P. Rosynek, D. T. Magnuson, J. Catal. 48 (1977) 417

⁴ P. E. Caro, J. O. Sawyer, L. Eyring, Spectrochim. Acta 28A (1972) 1167

D'après les résultats obtenus sur l'étude préliminaire, la zone spectrale exploitable en DRS devrait aller de 4000 cm^{-1} jusque 700 cm^{-1} . L'absorption du signal par les bandes de structure devrait limiter l'exploitation du spectre en dessous de 700 cm^{-1} .

V.3 Etude de la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ en milieu réducteur

V.3.1 Etude préliminaire sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Avant de regarder les propriétés des catalyseurs à base de palladium supporté sur pérovskite, nous allons dans un premier temps caractériser les propriétés du métal noble dispersé sur un support conventionnel de type alumine.

V.3.2 Adsorption du CO sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à température ambiante

Sur les catalyseurs métalliques supportés, le CO est souvent utilisé comme une molécule sonde et cette molécule permet de caractériser différents modes d'absorption. Quelques attributions proposées dans la littérature pour des modes d'élongation de la liaison CO après adsorption sur des catalyseurs monocristallins et polycristallins sont reportées dans le Tableau suivant.

Tableau V-1 : Attributions proposées dans la littérature pour des modes d'élongation de la liaison CO

Catalyseur	Fréquence de vibration / cm^{-1}	Attributions proposées	Références
Pd (110)	1914 cm^{-1} 2060 cm^{-1}	CO ponté CO linéaire	[5]
Pd (100)	$1894\text{-}1973\text{ cm}^{-1}$	CO doublement coordiné	[6]
Pd (111)	1900 cm^{-1} 2070 cm^{-1}	CO triplement coordiné CO linéaire	[7]
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1950 cm^{-1} 2080 cm^{-1}	Pd_2CO Pd°CO	[8]
Pd/SiO_2	1900 cm^{-1} 1980 cm^{-1} 2070 cm^{-1}	CO multicoordiné CO linéaire	[9]

⁵ R. Raval, G. Blyholder, S. Haq, D.A. King, J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) SB165.

⁶ X. Xu, P. Chen, D.W. Goodman, J. Phys. Chem. 98 (1994) 9242.

⁷ E. Ozensoy, C. Hess, D.W. Goodman, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 8524.

⁸ K. Almusaiter, S.S.C. Chuang, J. Catal. 184 (1999) 189.

⁹ C.M. Grill, R.D. Gonzalez, J. Phys. Chem. 84 (1980) 878.

Après réduction sous H_2 pur à $500^\circ C$ puis passage sous Hélium à température ambiante, le catalyseur $1\%Pd-Al_2O_3$ a été mis en contact avec un flux continu de CO (1%). Le spectre obtenu après réduction sous H_2 pur a été soustrait à la série des spectres enregistrés (Fig.V-7 A et B).

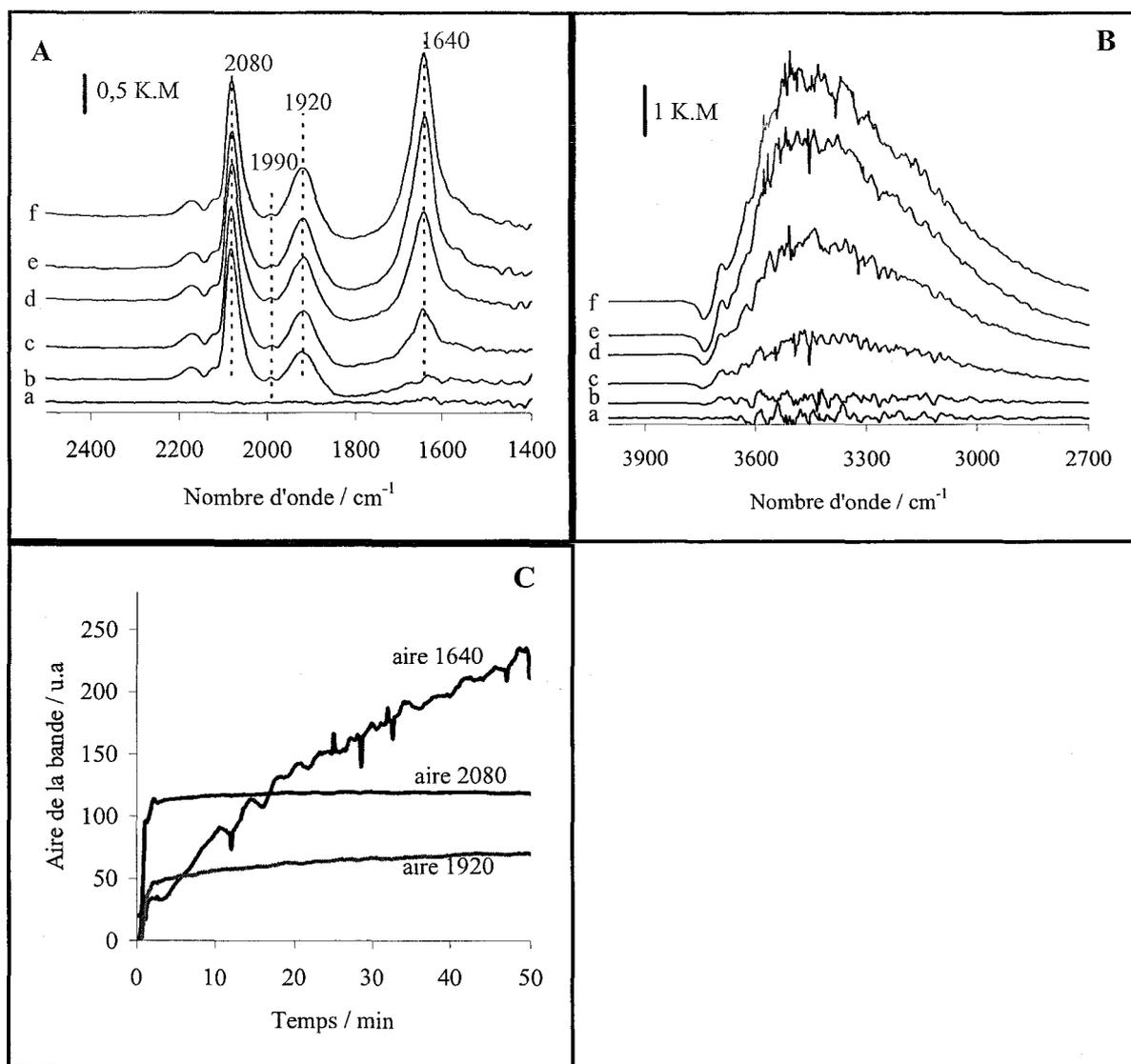


Fig. V-7 : A et B) Spectres IR du solide $1\%Pd-Al_2O_3$ après réduction sous H_2 pur à $500^\circ C$ (a), puis mis sous flux continu de 1% CO à température ambiante : après 2 minutes (b), après 9 minutes (c), après 20 minutes (d), après 40 minutes (e), après 50 minutes (f).

C) Evolution de l'aire des bandes IR à $1640\ cm^{-1}$, $1920\ cm^{-1}$, $2080\ cm^{-1}$ en fonction du temps.

Après 2 minutes, le spectre IR présente des bandes intenses à 2080 et $1920\ cm^{-1}$ ainsi qu'une bande peu intense à $1990\ cm^{-1}$. L'intensité de ces bandes varie peu au cours du temps à $25^\circ C$ sous flux continu de CO (Fig. IV-7 C). Une bande à $1640\ cm^{-1}$ est observée sur le spectre enregistré après 9 minutes. L'intensité de cette bande augmente en fonction du temps. Une

perturbation du signal des hydroxyles est également détectée dans la zone $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ avec la disparition des hydroxyles libres à 3740 cm^{-1} et l'apparition des hydroxyles liés à $3500-3400\text{ cm}^{-1}$. Au cours de l'expérience, l'apparition de la bande à 1640 cm^{-1} semble liée à l'adsorption d'une faible quantité d'eau à la surface du support^[10,11].

Dans le cas de catalyseurs supportés où les particules peuvent avoir une forme cuboctaédrique, la proportion de face (111), (100), d'atomes de palladium situés sur les arêtes et les coins varie en fonction de la taille des particules^[12]. Cette tendance est illustrée dans la Figure V-8 et le Tableau V-2 où on observe la diminution des plans (100) et (111) lorsque la dispersion du métal augmente au profit des discontinuités.

Tableau V-2 : Attribution des bandes d'adsorption du CO sur des échantillons Pd/Al₂O₃ selon Binet et coll.^[12]

Dénomination des bandes IR	A ₁	A ₂	B	C	D
Nombre d'onde /cm ⁻¹	2088	2062	1980-1965	1933-1913	1856-1834
Face d'adsorption	Discontinuités		(100)	(111)	

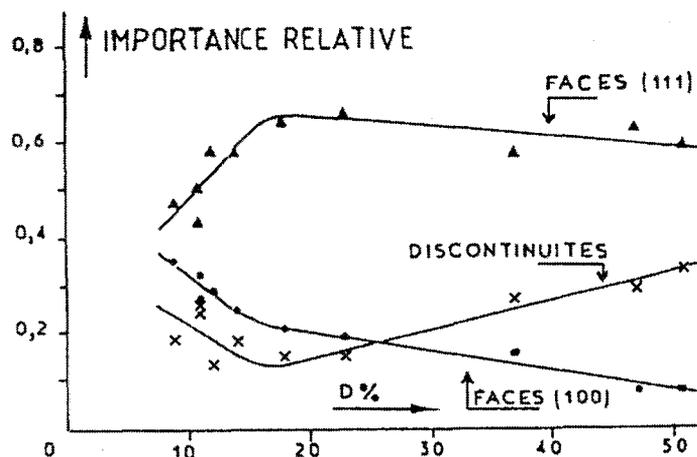


Fig. V-8 : Importance relative des faces et des discontinuités en fonction de la dispersion, pendant l'adsorption de CO sur Pd/Al₂O₃^[12].

Au regard de la littérature^[12], la bande observée à 2080 cm^{-1} correspond à des espèces CO linéairement coordonnées sur des discontinuités. En revanche les bandes à 1990 et 1920 cm^{-1} correspondraient à des espèces multicoordinées sur des plans (100) et (111). La prédominance des bandes à 2080 cm^{-1} et à 1920 cm^{-1} suggère la ségrégation de particules bien dispersées sur

¹⁰ A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J.A. Lercher, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4837.

¹¹ A.G. Pelmenschikov, J.H.M.C. van Wolput, J. Jänchen, R.A. van Santen, J. Phys. Chem. 99 (1995) 3612.

¹² C. Binet, A. Jadi, J.-C. Lavalley, Journal de Chimie physique, 86 n°3 (1989) 451.

alumine. L'étude de la chimisorption d'hydrogène à 100°C a permis de calculer une dispersion proche de 0,86 qui montre le caractère bien dispersé du palladium.

V.3.3 Adsorption de NO sur Pd/Al₂O₃

Afin de caractériser les espèces nitrosyles adsorbées sur le palladium, nous avons exposé le catalyseur pré-réduit sous flux d'hélium à une succession de pulses de NO à 120°C (Fig. V-9A) et à 235°C (Fig. V-9B).

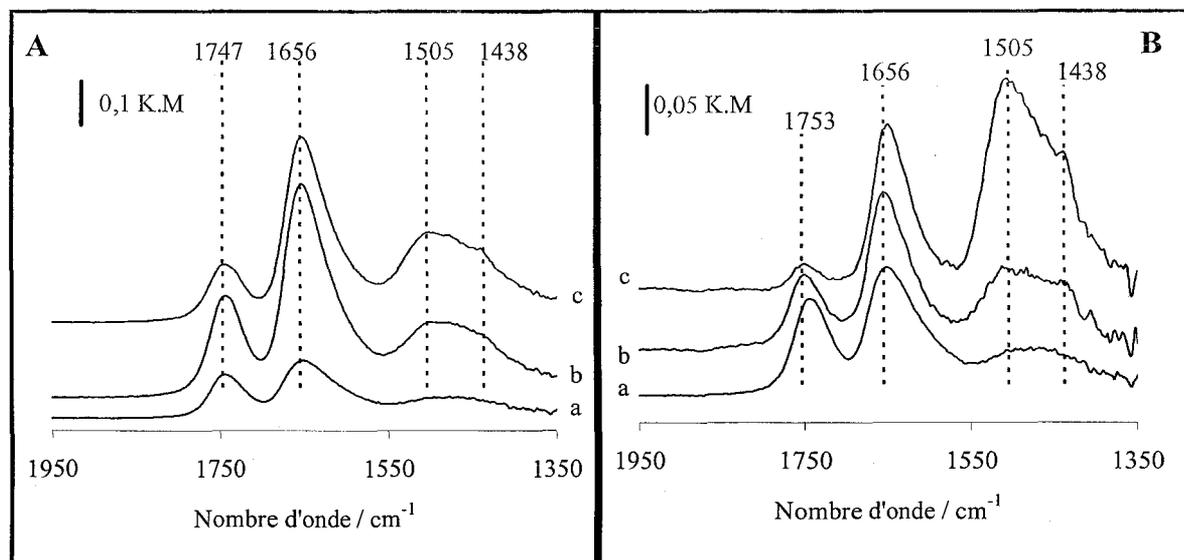


Fig. V-9 : Spectres du solide 1%Pd-Al₂O₃ pré-réduit sous H₂ pur à 500°C enregistrés pendant un pulse de 5%NO dans He à 120°C (A) et 235°C (B): en début de pulse (a), milieu de pulse (b), fin de pulse (c).

Les spectres enregistrés au cours d'un seul pulse à différent temps correspondant également à des pressions partielles de NO différentes sont reportées sur la Figure V-9.

Au cours du premier pulse de NO à 120°C, on voit apparaître deux bandes intenses à 1747 et 1656 cm⁻¹. L'intensité de ces bandes augmente puis diminue au cours du pulse, lorsque la pression résiduelle de NO diminue.

La même expérience a été réalisée à plus haute température (T=235°C). Deux bandes à 1753 et 1656 cm⁻¹ sont observées avec une évolution similaire à celle observée à 120°C. Dans la zone 1350-1550 cm⁻¹ une bande large à 1505 cm⁻¹ apparaît au cours du pulse avec un épaulement vers 1438 cm⁻¹. Ces bandes sont également présentes sur les spectres enregistrés à 120°C mais présentent une intensité relative plus faible par rapport aux espèces nitrosyles adsorbées sur palladium. La bande à 1753 cm⁻¹ est attribuée aux espèces NO neutres adsorbées linéairement sur Pd⁰ (Pd⁰-NO) alors que celle à 1656 cm⁻¹ est attribuée aux espèces NO pontées ou NO chargé négativement (Pd-NO^{δ-}) adsorbées à la surface des particules de

palladium métallique [8]. Les bandes à 1505 et 1438 cm^{-1} montrent la formation de nitrates à 120°C et 235°C [13] et on n'observe pas de variation significative dans la zones des ν_{OH} .

V.3.4 Etude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Après réduction à 500°C sous H_2 , le catalyseur est purgé sous He à 25°C puis le mélange composé de 0,15% $\text{NO} + 0,5\%\text{H}_2$ est introduit dans la cellule DRS. L'ensemble des spectres enregistrés est présenté dans la Figure V-10.

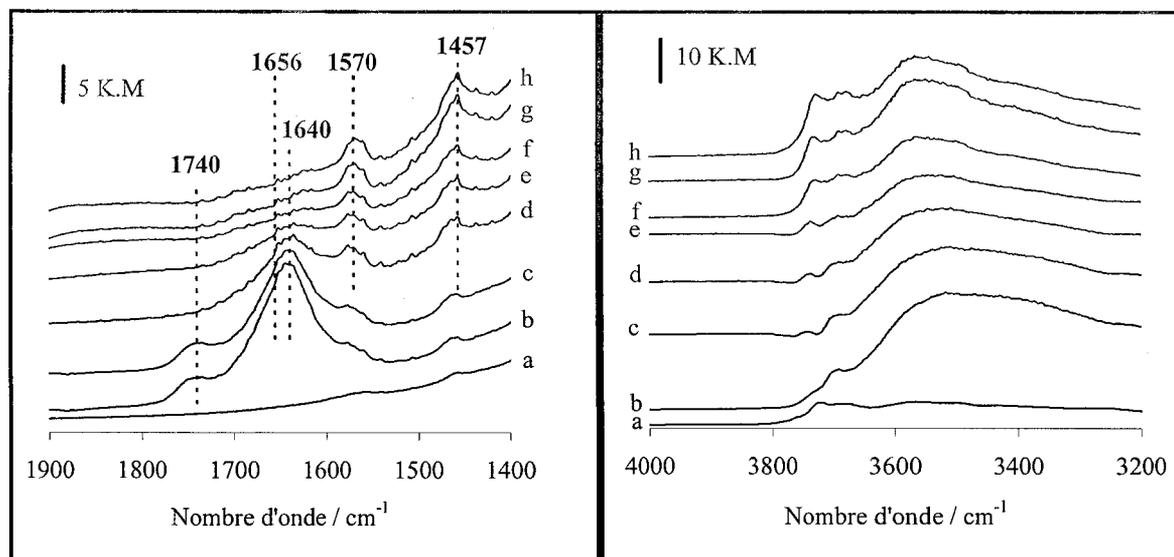


Fig. V-10 : Spectres IR enregistrés après réduction de 1% $\text{Pd}-\text{Al}_2\text{O}_3$ sous H_2 pur à 500°C (a) puis en programmation de température pendant la réaction 0,15% $\text{NO} + 0,5\%\text{H}_2$, à 25°C sous mélange réactionnel (b), à 45°C (c), à 83°C (d), à 120°C (e), à 160°C (f), à 200°C (g), à 235°C (h).

A basse température, une bande liée à la formation d'eau est observée à 1640 cm^{-1} [10] accompagnée d'une perturbation des hydroxyles du support dans le domaine 3800-3400 cm^{-1} . Cette bande est plus large que celle observée à la Figure V-7A. On peut donc supposer la présence d'un épaulement vers 1656 cm^{-1} comme dans le cas d'adsorption de NO sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, et on observe clairement une bande à 1740 cm^{-1} . Ces deux bandes indiquent respectivement la formation d'espèces NO pontées ou NO chargé négativement ($\text{Pd}-\text{NO}^\delta^-$) et d'espèces NO neutres adsorbées linéairement sur Pd° . La formation d'eau peut résulter de l'oxydation de l'hydrogène avec les atomes d'oxygène adsorbés issus de la dissociation du NO à la surface des particules de palladium. L'augmentation de la température conduit à l'atténuation des signaux à 1740, 1656 et 1640 cm^{-1} et le développement des bandes à 1570 et 1457 cm^{-1} initialement présents sur le spectre mais en faible intensité. La bande à 1570 cm^{-1} est attribuable soit aux espèces nitrates monodentées adsorbées ($\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$) sur le support

¹³ K. Alumsaiter, S.S.C. Chuang, J. Catal. 180 (1998) 161.

alumine^[14], la contribution ($\nu_s\text{NO}_2$) de cette espèce située vers 1270 cm^{-1} n'est pas accessible sur nos spectres suite à l'absorption des fenêtres de la cellule DRS ou soit à un nitrosyle ponté sur deux atomes de palladium^[15,16]. La bande à 1457 cm^{-1} n'est pas observée lors de la séquence de pulses de NO sur le catalyseur Pd/Al₂O₃. Cette bande peut être due à la formation d'espèces nitrato^[8] ou nitrite linéaire^[17] adsorbées sur alumine. Alternativement, la formation d'ammoniac peut intervenir au cours de la réaction NO+H₂ et l'observation de la bande à 1457 cm^{-1} pourrait correspondre à la formation d'espèces imido NH (déformation NH à 1443 cm^{-1})^[18] ou des espèces NH₂^[19]. Notons que les bandes d'adsorption dans le domaine des nombres d'onde entre 1350 et 1550 cm^{-1} sont moins intenses par rapport à celles observées en absence de réducteur.

¹⁴ B. Westerberg, E. Fridell, *J. Mol. Catal. A* 165 (2001) 249

¹⁵ A. El Hamdaoui, G. Bergeret, J. Massardier, M. Primet, A. Renouprez, *J. Catal.* 148 (1994) 47

¹⁶ K. I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 42(1&2) (2000) 71

¹⁷ T.J. Toops, D. B. Smith, W. Partridge, *Applied Catal. B*, 58 (2005) 245

¹⁸ J.M.G Amores, V.S. Escribano, G. Ramis, G. Busca, *Applied Catal. B, Env.* 13 (1997) 45.

¹⁹ G. Ramis, L. Yi, G. Busca, M. Turco, E. Kotur, R. J. Willey, *J. Catal.* 157 (1995) 523.

V.3.5 Etude sur LaCoO_3 préréduit

Les courbes de conversion et de sélectivité enregistrées en sortie du réacteur (cellule DRS) sont rappelées sur les Figures V-11A et B. La conversion de NO débute à basse température (47°C) et augmente jusqu'à 280°C . Dans ce domaine de température comprise entre 30 et 280°C , la conversion de NO n'est pas accompagnée d'une conversion de H_2 . Elle a été associée essentiellement à la réoxydation du support.

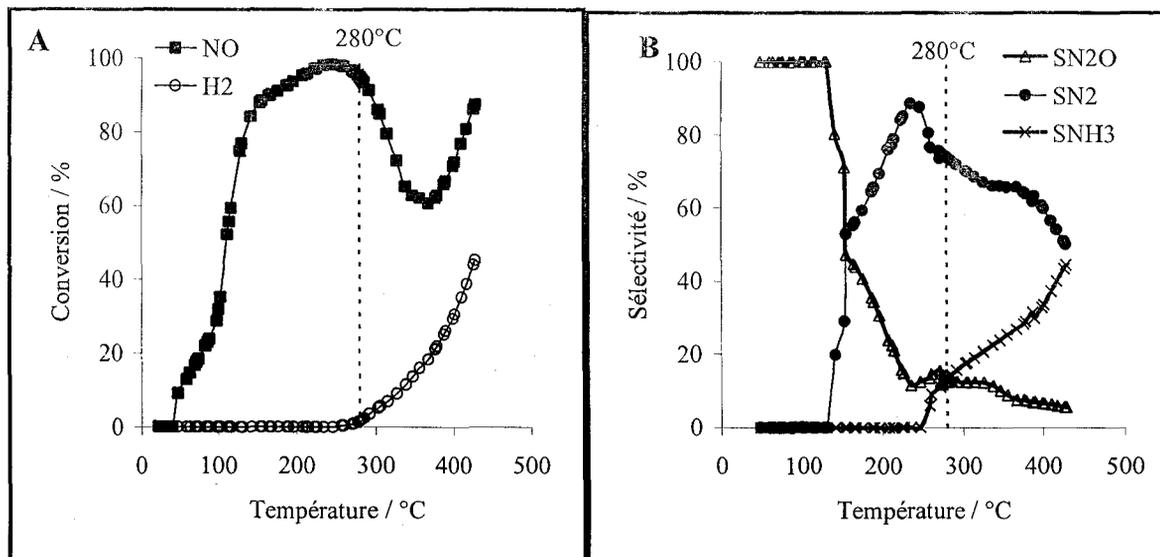


Fig. V-11 : Courbes de conversion de NO et H_2 (A), courbes de sélectivité de N_2O , N_2 et NH_3 (B) pendant la réaction $0,15\%\text{NO}+0,5\%\text{H}_2$ dans la cellule-réacteur DRS sur le support LaCoO_3 préréduit

La décomposition de NO conduit à la formation de N_2O majoritairement à basse température et N_2 majoritairement au dessus de 120°C . La production de NH_3 n'est pas observée dans ce domaine de température. La sélectivité de transformation de NO en N_2 atteint un maximum à 235°C juste avant le début de la conversion de H_2 et la formation de NH_3 . La formation d'ammoniac coïncide avec la conversion de H_2 . Dans ce domaine de température ($T > 280^\circ\text{C}$), la réduction catalytique de NO par H_2 est activée.

En parallèle, les spectres IR enregistrés simultanément (Fig. V-12) montrent la présence d'espèces adsorbées à basse température.

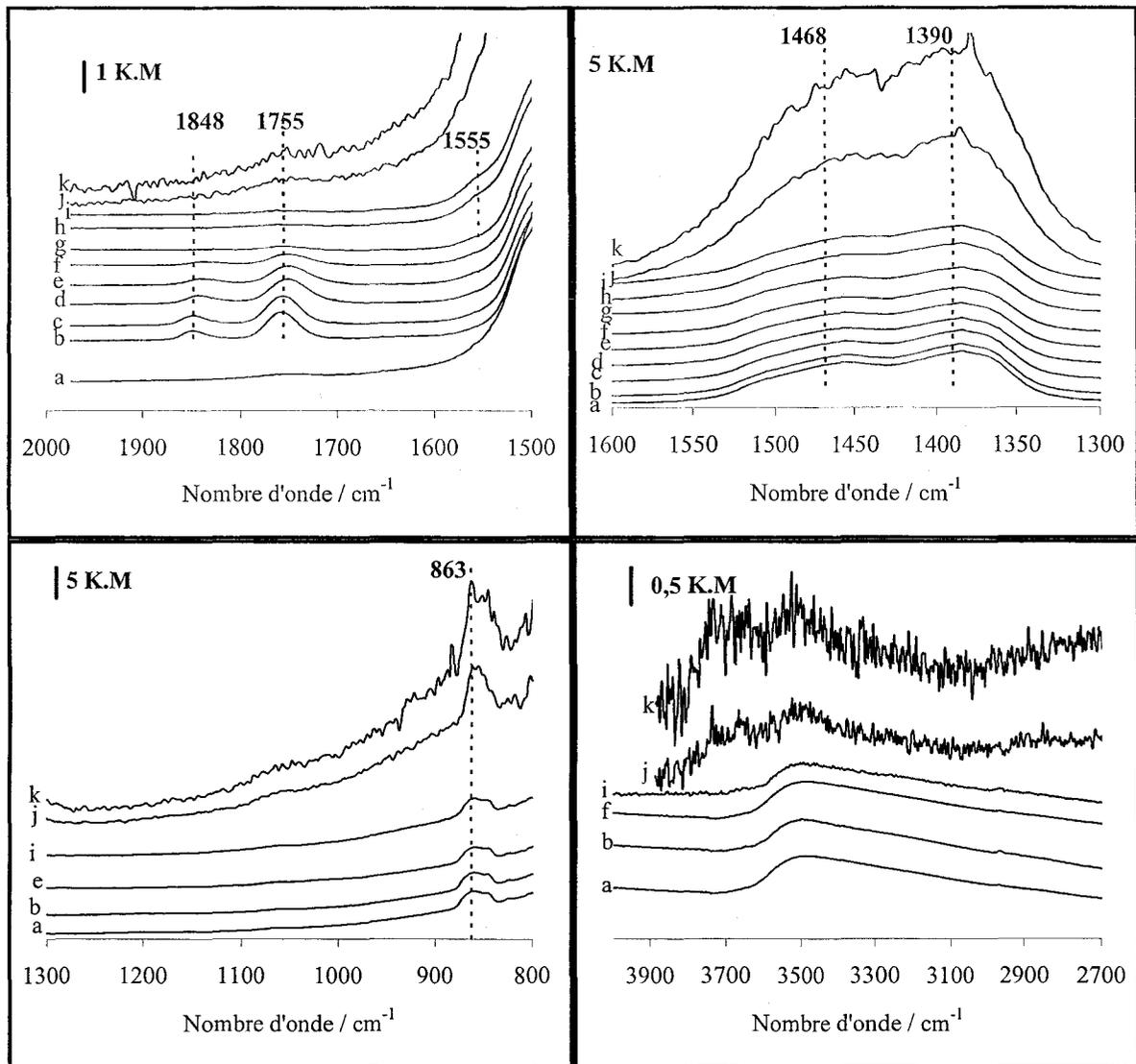


Fig. V-12 : Spectres IR enregistrés en programmation de température pendant la réaction $0,15\%NO+0,5\%H_2$ sur $LaCoO_3$ calciné à $600^\circ C$ sous air et réduit à $500^\circ C$ sous H_2 pur (a) puis à $30^\circ C$ sous mélange réactionnel (b), à $64^\circ C$ (c), à $118^\circ C$ (d), à $127^\circ C$ (e), à $136^\circ C$ (f), à $151^\circ C$ (g), à $246^\circ C$ (h), $257^\circ C$ (i), $396^\circ C$ (j), $426^\circ C$ (k).

On observe deux bandes à 1848 et 1755 cm^{-1} à $30^\circ C$ sous mélange réactionnel composé de $0,15\%NO+0,5\%H_2$. L'augmentation de la température conduit à une atténuation puis une disparition des bandes à $140^\circ C$. Au dessus de cette température, nous ne détectons pas de signal caractéristique d'espèces adsorbées dans le domaine $2000-1600\text{ cm}^{-1}$. Les analyses XPS et XRD (voir chapitre IV-1.1) montrent une réduction importante du cobalt au cours du prétraitement d'activation (à $500^\circ C$ sous H_2 pur). La mise en contact avec le mélange réactionnel $NO+H_2$ conduit à une réoxydation partielle du cobalt en Co^{2+} . Les bandes à 1848

et 1755 cm^{-1} correspondent à des espèces dinitrosyles adsorbées sur les espèces Co^{2+} avec cependant des nombres d'onde nettement inférieurs comparés à ceux rapportés par Kantcheva et coll. (1868 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{NO}$ et 1767 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{NO}$)^[20]. Une diminution du nombre d'onde de 1874 et 1785 cm^{-1} à 1840 et 1765 cm^{-1} est observée par Harrison^[21] sur Co/SnO_2 lorsque le cobalt $2+$ est partiellement réduit (Co^{II} , $n < 2$). En absence d'oxygène, l'analyse XPS montre un mélange de $79\%\text{Co}^{2+}/21\%\text{Co}^{\circ}$ lorsque le mélange $\text{NO}+\text{H}_2$ est mis en contact du solide à 25°C , ce qui concorde avec les résultats issus de l'analyse infrarouge.

L'intensité de ces bandes décroît progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à 140°C . Dans le même temps, un changement de sélectivité a été observé avec à basse température une sélectivité orientée vers la formation de N_2O et à partir de 120°C , une sélectivité croissante vers la formation de N_2 .

Au dessus de 280°C , la conversion de H_2 augmente progressivement et est accompagnée d'une production croissante de NH_3 au détriment de la formation de N_2 . Dans ce domaine de température, une nouvelle bande apparaît à 1550 cm^{-1} et il est attribué à la formation d'espèces nitrates monodentées adsorbées à la surface du catalyseur^[20]. Dans la zone $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, on ne note pas de changements significatifs pour les bandes présentes sur le catalyseur avant l'introduction du mélange réactionnel. De même, nous n'observons pas de changements significatifs dans les autres zones spectrales.

²⁰ M. Kantcheva, A.S. Vakkasoglu, J. Catal. 223 (2004) 352.

²¹ Ph. Harrison, E. Thornton, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 74 (1978) 2703

V.3.6 Etude sur Pd/LaCoO₃ imprégné préréduit

Rappelons les courbes de conversion de NO et H₂, obtenues d'après les résultats de la réaction sur le solide 1%Pd-LaCoO₃ préréduit à 500°C sous H₂ pur (Fig. V-13 A et B). La conversion de NO débute à 34°C et présente un domaine de conversion complète de NO entre 180°C et 430°C.

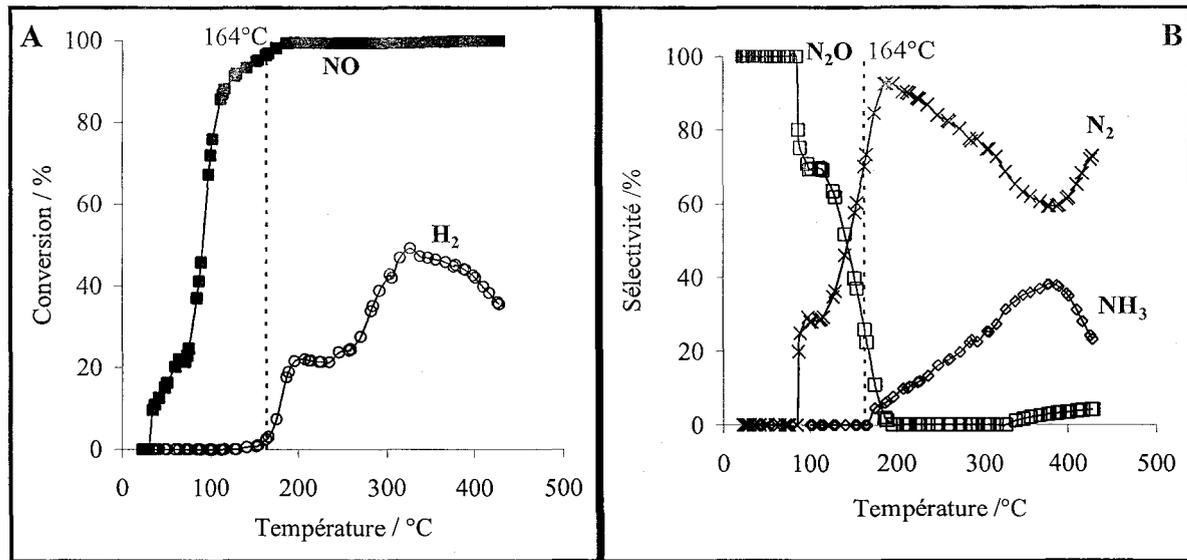


Fig. V-13 : Courbes de conversion de NO et H₂ (A), courbes de sélectivité de N₂O, N₂ et NH₃ (B) pendant la réaction 0,15%NO+0,5%H₂ dans la cellule-réacteur DRS sur 1%Pd/LaCoO₃ imprégné préréduit

La conversion de H₂ commence à plus haute température (164°C) et elle est accompagnée par la formation de NH₃. Les courbes de sélectivité montrent la formation majoritaire de N₂O à basse température, puis la formation majoritaire de N₂ à plus haute température au détriment de N₂O et NH₃.

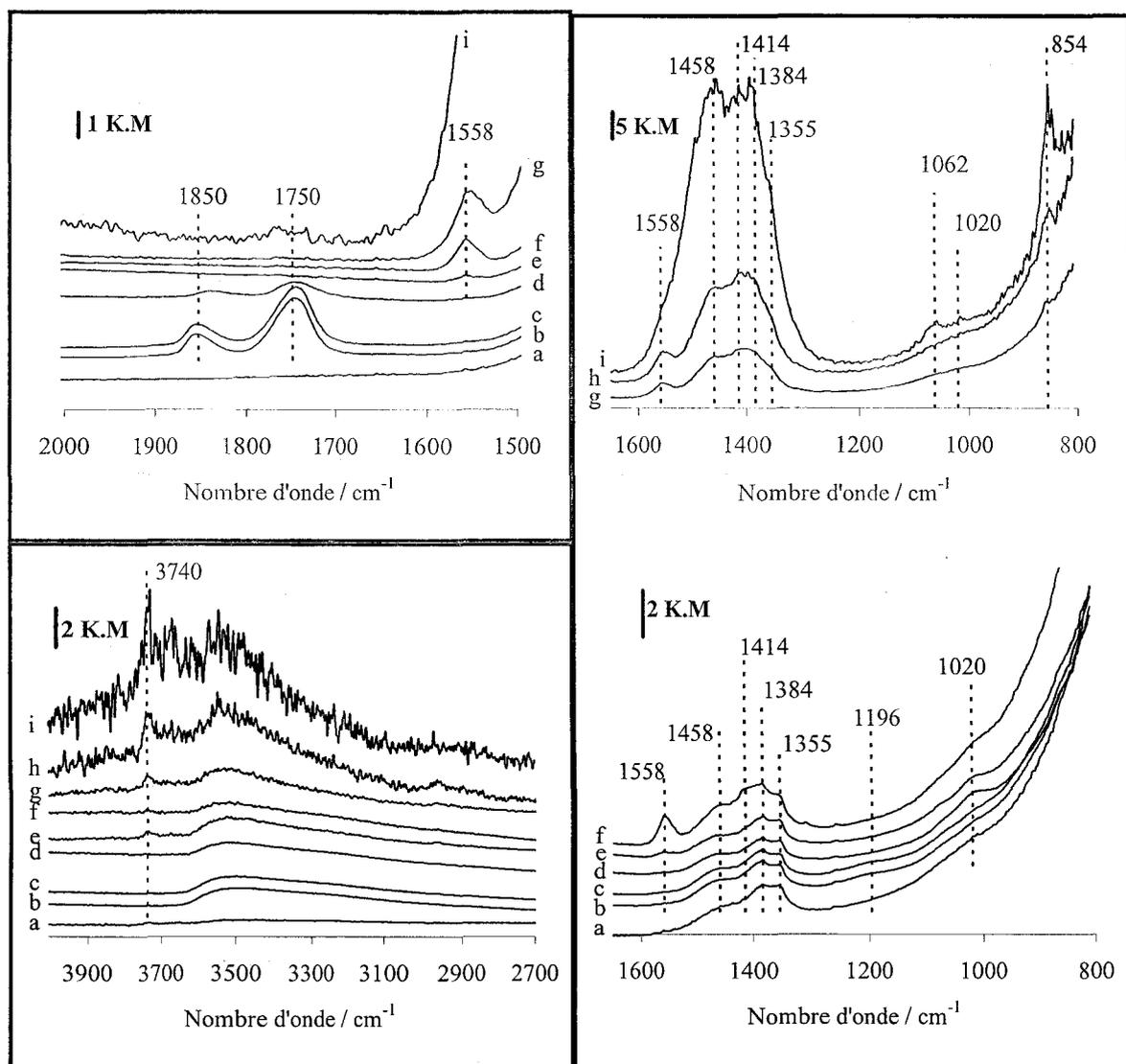


Fig. V-14 : Spectres IR obtenus en programmation de température pendant la réaction $0,15\%NO+0,5\%H_2$ sur $1\%Pd/LaCoO_3$ imprégné et calciné à $400^\circ C$ sous air et réduit à $500^\circ C$ sous H_2 pur (a) puis à $25^\circ C$ sous mélange réactionnel (b), à $56^\circ C$ (c), à $120^\circ C$ (d), à $161^\circ C$ (e), à $193^\circ C$ (f), à $312^\circ C$ (g), à $319^\circ C$ (h), à $376^\circ C$ (i).

Dans le domaine de température où on observe la décomposition de NO (en dessous de $164^\circ C$), les spectres IR enregistrés en continu (Fig. V-14) montrent la présence de deux bandes d'absorption à 1750 et 1850 cm^{-1} . Ces bandes disparaissent au dessus de $140^\circ C$ et un changement de sélectivité a été observé à cette température. Ces deux bandes à 1850 et 1750 cm^{-1} correspondent à des espèces dinitrosyles adsorbées sur les espèces cobalt (Co^{2+}). Notons que, contrairement au catalyseur Pd/Al_2O_3 , nous n'observons pas de bandes caractéristiques de NO adsorbé sur les particules de palladium.

Dans le domaine haute température, on voit apparaître une nouvelle bande à 1558 cm^{-1} à partir de $160^\circ C$, dont l'intensité augmente continuellement avec une augmentation de la

température. Elle est attribuée aux espèces nitrates monodentées adsorbées à la surface du catalyseur^[20]. Dans le domaine des bas nombres d'onde (1500-1200 cm^{-1}), on observe trois bandes IR situées vers 1458, 1384 et 1355 cm^{-1} à basse température. Ces bandes sont présentes avant l'introduction du mélange réactionnel et reflètent la présence de carbonate de lanthane. Au cours de la montée en température, une bande assez large vers 1196 cm^{-1} apparaît dès 25°C puis disparaît à 120°C alors qu'une bande à 1020 cm^{-1} croît entre 120 et 161°C ainsi qu'une bande vers 1414 cm^{-1} à partir de 193°C. A partir de 312°C, une bande vers 854 cm^{-1} se développe également. L'attribution de ces bandes reste délicate car leur apparition est successive et elles ne caractérisent pas une espèce unique. La bande à 1196 cm^{-1} présente à basse température après ajout du milieu réactionnel $\text{NO} + \text{H}_2$ peut caractériser la formation d'espèces peroxydes (O_2^- sur La_2O_3 rapporté vers 1196 cm^{-1}) ou la formation d'espèces $\text{Co}^{2+}\text{-NO}^-$ caractérisées par une bande ν_{NO} vers 1182 cm^{-1} ^[20] ou adsorbées sur La_2O_3 (ν_{NO} vers 1146 cm^{-1} ^[22]).

L'observation d'une bande à 1020 cm^{-1} peut traduire la formation de nitrite linéaire avec une bande complémentaire vers 1458 cm^{-1} masquée par le massif des carbonates.

A partir de 193°C, on voit apparaître une bande à 1414 et l'augmentation de la composante à 1458 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être associées à la formation des espèces NH ou NH_2 comme nous l'avons précédemment suggéré pour le catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces espèces pourraient être impliquées dans la formation d'ammoniac observée à partir de 164°C.

Par contre, bien qu'une production importante de NH_3 soit détectée en milieu réducteur, elle ne coïncide pas avec l'apparition de signaux vers 1650-1610 cm^{-1} ($\delta_{\text{asym}}\text{NH}_3$), 1340-1350 cm^{-1} (NH_2 wagging=balancement) et 1160-1145 cm^{-1} ($\delta_{\text{sym}}\text{NH}_3$ - intense) pouvant caractériser un signal de NH_3 adsorbé^[23]. De même, la formation d'un ion ammonium avec une signature à 1460 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4)$) et 1650 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_4)$ peu intense)^[23] n'a pas été clairement mise en évidence sur ces expériences.

²² B. Klingenberg, M.A. Vannice, Applied Catal. B 21 (1999) 19

²³ J. M. Gallardo Amores, V. S. Escribano, G. Ramis, G. Busca, Applied Catal. B, 13 (1997) 45

V.3.7 Discussion

L'étude spectroscopique a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que lors de l'étude des performances catalytiques en réacteur tubulaire des catalyseurs LaCoO_3 et Pd/LaCoO_3 . L'analyse simultanée des effluents gazeux en sortie de la cellule infrarouge reproduit globalement les mêmes tendances en dépit de réacteurs présentant des caractéristiques différentes.

L'étude préliminaire réalisée en absence de réducteur montre, sur $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ pré-réduit sous H_2 pur à 500°C , la présence d'espèces nitrosyles adsorbées linéairement (1753 cm^{-1}) et de façon pontée (1656 cm^{-1}). Une augmentation de température va favoriser leur dissociation et/ou leur désorption. Toutefois dans le domaine de température de l'étude, l'oxygène ne quitterait pas la surface et pourrait réagir à son tour avec NO adsorbé. De cette façon, on peut expliquer la forte augmentation des bandes associées aux nitrates dans le domaine des nombres d'onde inférieurs à 1550 cm^{-1} . Elle résulterait de l'interaction entre NO et les oxygènes localisés sur le support et/ou sur les particules métalliques. Au début du pulse, NO va se dissocier sur les particules métalliques de palladium lorsque la surface devient saturée en oxygène, la dissociation de NO_{ads} est inhibée. Dans ce cas, on favoriserait plutôt la formation de NO_2 par réaction entre NO_{ads} et O_{ads} .

L'introduction d'un réducteur entraîne une modification des caractéristiques spectrales. Le protocole expérimental adopté est différent. Les spectres reportés dans la Figure V-10 ont été enregistrés en continu sur $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ au cours d'une montée de température jusqu'à 500°C afin de reproduire les conditions appliquées aux études en réacteur tubulaire. Les bandes associées à NO sur palladium s'atténuent fortement au-delà de 83°C . Notons que les bandes IR dans le domaine $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ sont beaucoup moins intenses. Ces changements sont essentiellement dus à la présence d'hydrogène qui va réagir avec O_{ads} et éviter ainsi leur accumulation. L'attribution de la bande à 1570 cm^{-1} est discutable. Cette bande est présente lorsque le catalyseur est au contact du milieu réactionnel. On observe que son intensité augmente au cours d'une élévation de température au détriment des bandes à 1740 et 1656 cm^{-1} . Les attributions suggèrent la formation des espèces nitrates monodentées ou d'une espèce pontée sur les particules de palladium. Selon cette dernière hypothèse, une augmentation de la température pourrait avoir pour conséquence une restructuration des particules de palladium associée à leur frittage.

Les résultats obtenus sur LaCoO_3 et Pd/LaCoO_3 montrent des évolutions complexes de leurs propriétés catalytiques. Au contact du mélange réactionnel, la réoxydation du cobalt est caractérisée par la présence d'espèces gem-dinitrosyles. Les nombres d'ondes des dinitrosyles adsorbés reflètent un état partiellement réduit des espèces Co^{n+} ($n < 2$). En revanche, nous n'observons pas d'espèces NO adsorbées sur palladium. Toutefois leur présence en quantité plus faible que les espèces nitrosyles sur cobalt n'est pas à exclure. Il est difficile de différencier ces deux espèces qui adsorbent dans le même domaine de nombres d'onde. Par ailleurs, les espèces nitrosyles sur Pd sont supposées beaucoup plus réactive. Par conséquent la concentration en surface sera plus faible. Une élévation de la température s'accompagne d'une diminution de l'intensité des bandes dinitrosyles sur Co(II) due à leur désorption, réaction et/ou à une réduction de surface du solide remarquée au cours des mesures catalytiques par une consommation excessive d'hydrogène.

L'attribution de la bande à 1457 cm^{-1} observée lors de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ est également discutable. De même deux bande vers 1414 et 1458 cm^{-1} sont observées sur Pd/LaCoO_3 pré-réduit. Ces bandes pourraient indiquer la formation d'espèces NH et NH_2 qui seraient impliquées dans la formation de NH_3 (gaz) observée à plus haute température. Cependant nous n'avons pas observé d'espèces NH_3 adsorbées au cours de ces expériences.

V.4 Etude de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ en milieu oxydant

V.4.1 Etude sur LaCoO_3 pré-réduit

L'ajout d'oxygène au milieu réactionnel entraîne des compétitions d'adsorption à la surface du catalyseur et modifie l'activité du catalyseur. La courbe d'activité obtenue au cours de l'expérience suivie par IR en mode operando en présence d'un excès d'oxygène. Les résultats obtenus sur le support seul sont rassemblés sur les Figure V-15 A et B.

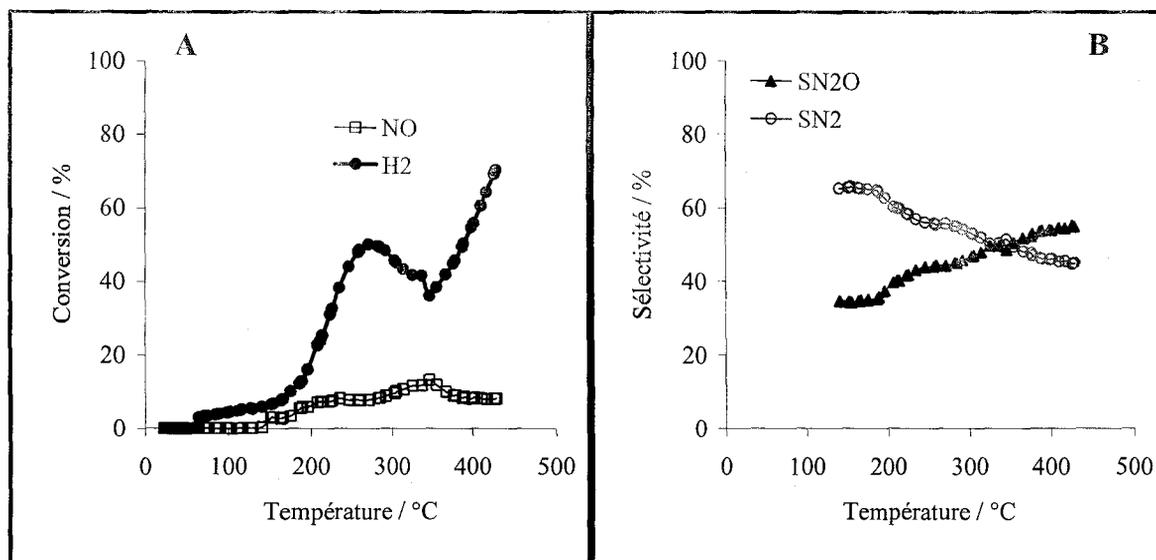


Fig. V-15 : Courbes de conversion de NO et H_2 (A), courbes de sélectivité de N_2O , N_2 et NH_3 (B) pendant la réaction $0,15\%\text{NO} + 0,5\%\text{H}_2 + 3\%\text{O}_2$ dans la cellule-réacteur DRS sur le support LaCoO_3 pré-réduit

La conversion de NO commence à 150°C mais reste faible sur toute la gamme de température (maximum de conversion de 10% observé à 346°C). La conversion de H₂ commence à basse température (environ 64°C) et elle augmente rapidement à partir de 200°C. Au-dessus de cette température, la conversion de H₂ augmente et atteint 50% à 270°C. Cette courbe présente deux domaines de conversion car on observe une diminution de la conversion de H₂ entre 270°C et 350°C puis une nouvelle augmentation jusqu'à 426°C. On forme majoritairement du N₂ à basse température et une inversion des sélectivités est observée à 346°C au profit de N₂O. La formation de NH₃ n'a pas été observée en milieu oxydant.

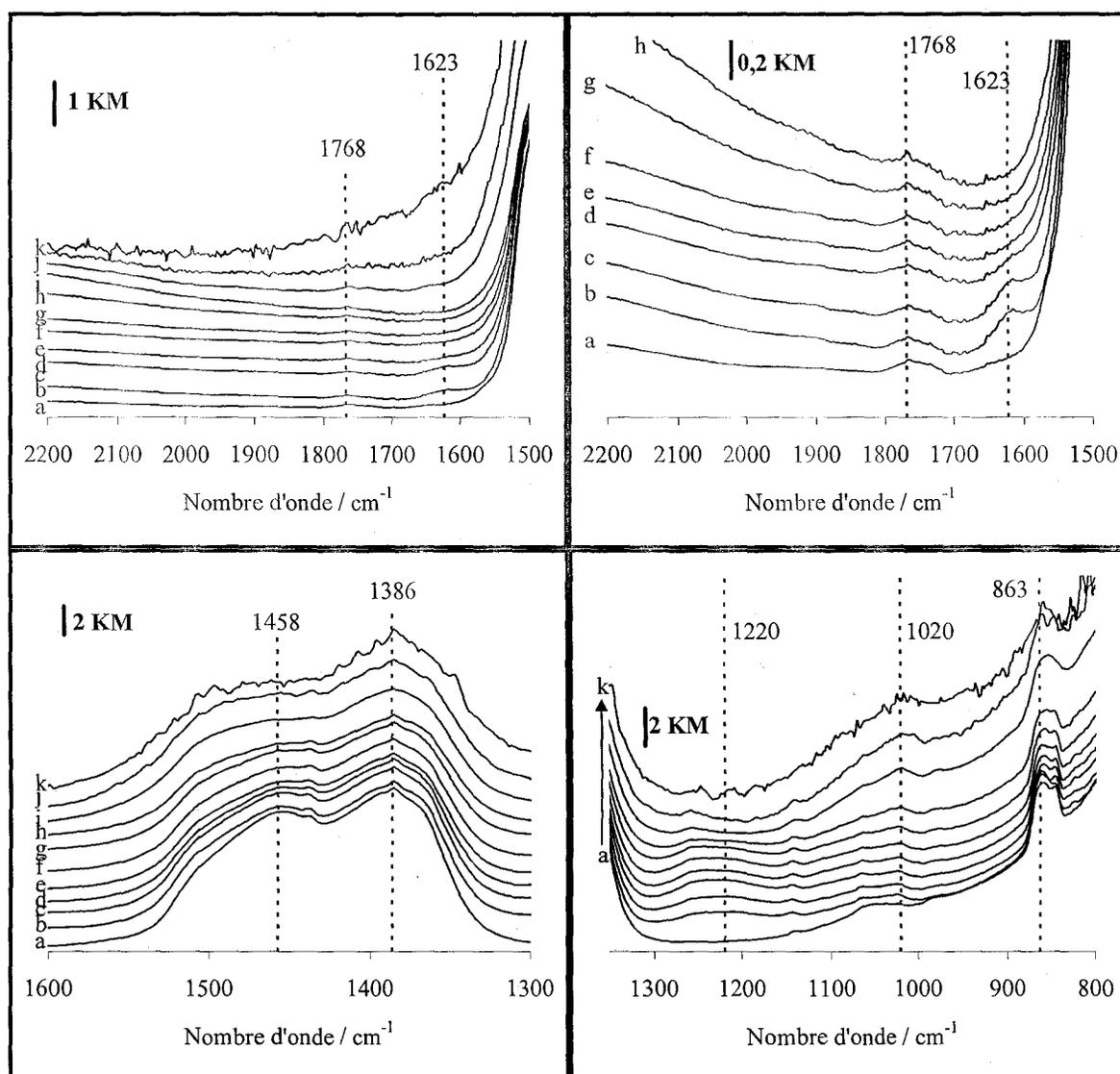


Fig. V-16 : spectres IR obtenus en programmation de température pendant la réaction $0,15\%NO+0,5\%H_2+3\%O_2$ sur $LaCoO_3$ calciné à $600^\circ C$ sous air puis réduit à $500^\circ C$ sous H_2 pur (a) puis à $28^\circ C$ sous mélange réactionnel (b), à $44^\circ C$ (c), à $84^\circ C$ (d), à $113^\circ C$ (e), à 123 (f), à $140^\circ C$ (g), à 166 (h), à 208 (i), à $232^\circ C$ (j), à 318 (k).

Les spectres IR enregistrés (Fig. V-16) pendant la réaction montrent deux bandes IR de faible intensité à 1623 et 1768 cm^{-1} dans la zone $2200-1500\text{ cm}^{-1}$. La bande vers 1768 cm^{-1} est présente sur le catalyseur avant introduction du milieu réactionnel. L'intensité de la bande à 1623 cm^{-1} reste faible puis la bande disparaît au dessus de $200^\circ C$. Dans la zone des bas nombres d'onde, les bandes vers 1458 et 1386 cm^{-1} observées sur le catalyseur après réduction n'évolue pas significativement au cours de la montée en température. Une bande vers 1220 cm^{-1} croit à basse température, puis disparaît vers $200^\circ C$. Ces bandes (1623 et 1220 cm^{-1}) montrent la formation de nitrates bidentés pontés ($\nu_{N=O}$ et $\nu_{as}(NO_2)$ respectivement) à la surface du catalyseur à basse température.

V.4.2 Etude sur Pd/LaCoO₃ imprégné et préréduit

Après l'étude sur le support en milieu oxydant, nous avons poursuivi l'étude sur un catalyseur composé de palladium imprégné sur LaCoO₃, sous flux de 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂. Les courbes de conversion et de sélectivité sont présentées sur les Figures V-17A et B. La conversion de NO commence à 84°C et on constate une légère amélioration de la conversion de NO avec un maximum de conversion de 51% à 115°C. La courbe de conversion de NO montre deux domaines de conversion et l'allure générale diffère tout à fait de celle obtenue en milieu oxydant sur le support seul.

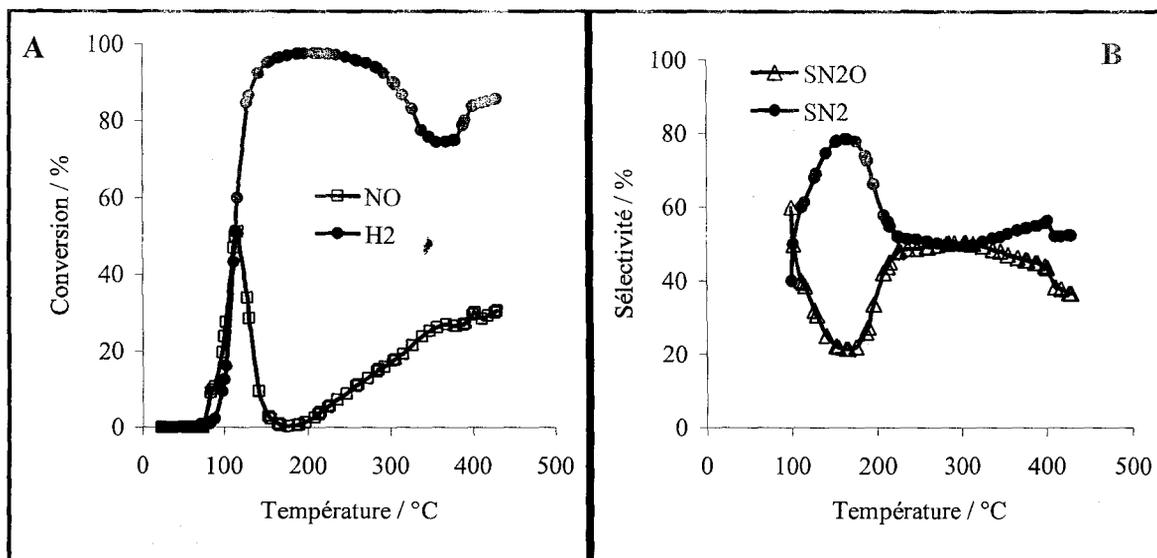


Fig. V-17 : Courbes de conversion de NO et H₂ (A), courbes de sélectivité de N₂O, N₂ et NH₃ (B) pendant la réaction 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ dans la cellule-réacteur DRS sur 1%Pd/LaCoO₃ imprégné et préréduit

La conversion de H₂ commence à 88°C puis augmente rapidement pour atteindre 95% à 155°C. La conversion de H₂ reste élevée pendant toute la réaction en programmation de température. L'allure de la conversion de H₂ n'est pas perturbée par les changements d'activité observés pour NO. Les courbes de sélectivité montrent qu'on forme principalement du N₂ à basse température aux dépens de N₂O. On n'observe pas une inversion de sélectivité en présence du palladium, la sélectivité du N₂ reste supérieure à celle de N₂O. Comme sur le support seul, on ne forme pas de NH₃ en milieu oxydant.

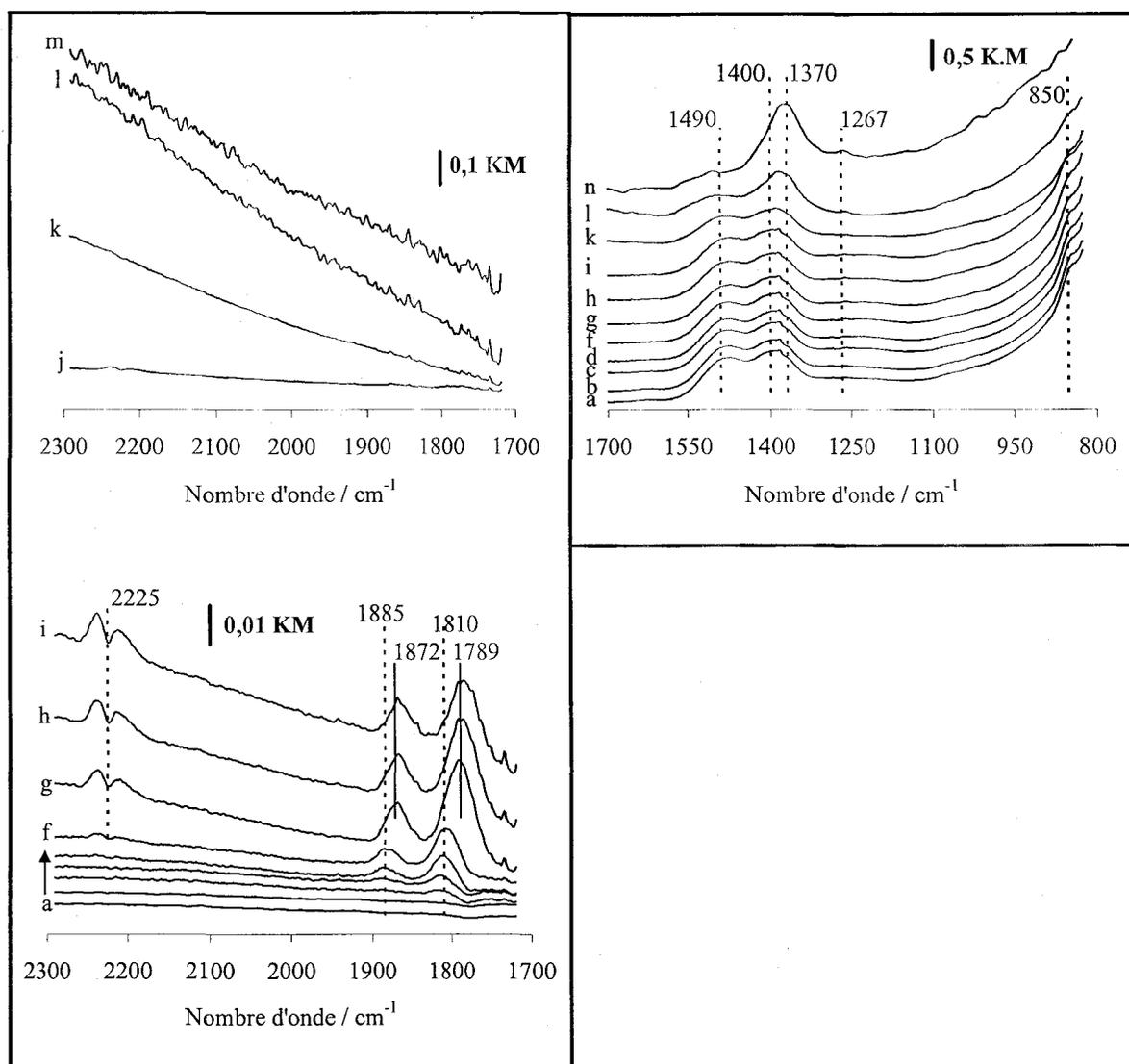


Fig. V-18 : spectres IR obtenus en programmation de température pendant la réaction $0,15\%NO+0,5\%H_2+3\%O_2$ sur $1\%Pd/LaCoO_3$ imprégné et calciné à $400^\circ C$ sous air puis réduit à $500^\circ C$ sous H_2 pur (a) puis à $42^\circ C$ sous mélange réactionnel (b), à $68^\circ C$ (c), à $74^\circ C$ (d), à $83^\circ C$ (e), à $90^\circ C$ (f), à $105^\circ C$ (g), à $109^\circ C$ (h), à $113^\circ C$ (i), à $123^\circ C$ (j), à $147^\circ C$ (k), à $263^\circ C$ (l), à $285^\circ C$ (m), à $332^\circ C$ (n).

Sur les spectres IR enregistrés en présence du palladium (Fig. V-18), on observe deux bandes à basse température entre 40 et $90^\circ C$ à 1885 et 1810 cm^{-1} . Les bandes à 1885 et 1810 cm^{-1} apparaissent à partir de $70^\circ C$ sous mélange réactionnel oxydant. On observe un déplacement de ces deux bandes vers les bas nombres d'onde en fonction la température pour donner respectivement les bandes à 1872 et à 1789 cm^{-1} ($\Delta\nu = 83\text{ cm}^{-1}$). Ces deux bandes sont attribuées aux espèces dinitrosyles adsorbées sur Co^{2+} [20,21]. Le déplacement des nombres d'onde vers des valeurs plus basses peut traduire un changement de l'état de surface du cobalt en présence d'oxygène, d'hydrogène et de NO. Ce déplacement est observé en même temps que l'on voit la production de N_2O (bandes gaz vers 2225 cm^{-1}). L'augmentation en intensité

de ces bandes puis leur disparition coïncide avec le maximum de conversion observé à basse température.

Dans la zone $1600-800\text{ cm}^{-1}$, on observe à basse température deux bandes vers 1490 et 1400 cm^{-1} qui sont déjà présentes avant introduction du mélange réactionnel. L'augmentation de la température pendant la réaction laisse apparaître une nouvelle bande intense vers 1370 cm^{-1} et une bande vers 1267 cm^{-1} ; l'intensité de ces bandes augmente considérablement entre 260°C et 320°C au détriment des deux autres bandes. Ces deux bandes caractérisent certainement la formation d'espèces nitro ($\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ et $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$) à la surface du catalyseur.

V.4.3 Discussion

L'introduction d'oxygène entraîne des modifications significatives sur les caractéristiques spectrales du catalyseur au contact avec du mélange réactionnel. En absence d'oxygène, les espèces nitrosyles détectées interagissent principalement avec le cobalt. Les bandes situées à 1848 et 1755 cm^{-1} sont couramment observées dans le cas de la formation d'espèces gem-dinitrosyles sur Co^{n+} (avec $n < 2$) [21]. Le rapport des intensités et la différence des fréquences aux maxima des bandes sont conservés (avec $\Delta\sigma = 100\text{ cm}^{-1}$). L'introduction d'oxygène induit des changements importants sur la localisation des bandes et la valeur de $\Delta\sigma$. Après contact du mélange réactionnel, les deux bandes sont déplacées vers des nombres d'onde supérieurs, à 1885 et 1810 cm^{-1} . Selon Kantcheva et coll. [20], ces deux bandes correspondraient à la formation d'une espèce gem-dinitrosyle sur Co^{2+} . Une élévation de la température s'accompagne d'un déplacement de ces bandes vers les valeurs plus faibles à 1872 et 1789 cm^{-1} . La première remarque est qu'en présence d'oxygène, la valeur du $\Delta\sigma$ n'est pas conservée, celle-ci étant respectivement égale à 75 cm^{-1} et 83 cm^{-1} . Ces deux bandes disparaissent complètement à 147°C , lorsque la conversion de NO décline. Kantcheva et coll. observent également un déplacement vers les plus bas nombres d'onde des fréquences de vibration du complexe gem-dinitrosyle $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$ de $1885-1787$ vers $1868-1767\text{ cm}^{-1}$. Toutefois, contrairement à nos observations, il y a conservation du $\Delta\sigma$ qui reste proche de 100 cm^{-1} .

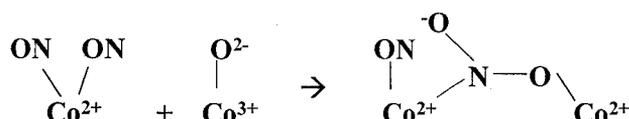
L'examen des évolutions des rapports d'intensité des bandes ν_{NO} antisymétrique ($1789-1810$) et ν_{NO} symétrique ($1872-1885$) ($I_{\text{antisym}}/I_{\text{sym}}$) apporte des arguments supplémentaires. Les valeurs obtenues sur les catalyseurs Pd/LaCoO₃ pré-réduits sous H₂ pur (Pd/CoO_x/La₂O₃) en présence et en absence d'oxygène sont reportées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Comparaison du rapport des intensités relatives en fonction de la température de réaction pour Pd/LaCoO₃ pré-réduit

	T/°C	I _{antisym} /I _{sym}
NO+H ₂	56	2,64
	120	2,72
	161	2,54
NO+H ₂ +O ₂	74	2,25
	90	2,17
	105	2,5
	123	2,27

La comparaison des intensités relatives à une température proche de 120°C montre des variations significatives (2,72 pour la réaction NO+H₂ contre 2,27 pour la réaction en présence d'oxygène). R. Dictor ^[24] a introduit des arguments pouvant expliquer l'évolution des caractéristiques spectrales du complexe gem-dinitrosyle au cours de la réaction CO+NO sur Rh/Al₂O₃. L'auteur suggère qu'un changement de position et du rapport d'intensité peut être causé par des effets électroniques ou géométriques. La réoxydation du catalyseur intervient à température ambiante où le cobalt est quasi-complètement converti en Co²⁺ en surface (cf. Chapitre IV, Tableau IV-3). En revanche, cette réoxydation superficielle n'est pas complète en absence d'oxygène. O₂ est meilleur oxydant que NO et une faible fraction de cobalt métallique persiste en absence de O₂ à température ambiante. De la même façon la sensibilité des particules de palladium vis-à-vis de l'adsorption de NO et O₂ est sans doute différente. Nous avons montré au laboratoire que la compétition d'adsorption est largement en faveur de O₂. L'accumulation de O₂ en surface peut être favorable à la stabilisation d'entités Pd^{δ+}. Au regard de ces considérations, les différences observées sur les caractéristiques spectrales principalement le rapport des intensités I_{antisym}/I_{sym} pourraient avoir plusieurs origines.

(1) Kantcheva et coll. ont montré qu'une oxydation du cobalt II en cobalt III entraîne des perturbations sur les intensités des bandes IR du complexe Co²⁺(NO)₂. Une contribution supplémentaire sur la bande ν_{sym} à 1904-1906 cm⁻¹ correspondant à la formation des espèces nitrites pontées doit être considérée :



²⁴ R. Dictor, J. Catal. 109 (1988) 89.

Par conséquent, les évolutions observées sur $I_{\text{antisym}}/I_{\text{sym}}$ pourraient être associées à la formation de cette espèce.

(2) Un autre aspect doit être considéré. Il concerne essentiellement le palladium et les espèces NO adsorbées qui peuvent interférer sur les bandes caractéristiques du complexe gem-dicarbonyle ($\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$). Les espèces nitrosyles sur Pd^0 apparaissent vers 1750 cm^{-1} et à 1650 cm^{-1} sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dans le cas du palladium métallique la bande à 1750 cm^{-1} pourrait interférer avec la bande ν_{sym} du complexe gem-dinitrosyle. Au contact de l'oxygène, la formation d'espèces palladium électrophiles $\text{Pd}^{\delta+}$ peut intervenir à température ambiante et se développer au cours de l'élévation de la température. Les espèces Pd^+NO et Pd^{2+}NO ont été caractérisées à 1780 cm^{-1} et 1855 cm^{-1} [13,25]. Au contact de O_2 , ces bandes pourraient se développer au détriment de la bande à 1750 cm^{-1} attribuée à $\text{Pd}^0\text{-NO}$ linéaire. Ces modifications devraient affecter la bande ν_{NO} antisymétrique, expliquant ainsi les évolutions sur $I_{\text{antisym}}/I_{\text{sym}}$.

²⁵ T.E. Hoost, K. Otto, K.A. Laframboise, J. Catal. 155 (1995) 303.

V.5 Etude de la réaction NO+H₂ en mode pulsé

L'étude précédente par spectroscopie infrarouge montre dans l'ensemble des espèces adsorbées sur des catalyseurs relativement stables dont certaines sont représentatives de l'évolution de l'état de surface du catalyseur sous environnement réactionnel. Globalement les informations extraites corroborent les tendances observées au cours de l'analyse de surface par XPS. Dans le cas particulier du catalyseur Pd/LaCoO₃ réduit sous H₂ pur à 500°C, l'interaction métal-support est sans doute différente de celle obtenue sur Pd/Al₂O₃. L'étude cinétique de la réaction NO+H₂ sur ces deux catalyseurs montre des différences importantes concernant la nature du site catalytique et les propriétés d'adsorption du Pd ^[26] au contact du support réductible.

Malheureusement les résultats précédents ne permettent pas d'observer les différents modes de vibration de la molécule NO en interaction avec les particules de palladium lorsque celui-ci est dispersé sur la pérovskite sous forme réduite. Par conséquent nous ne pouvons pas compléter les résultats de l'étude cinétique concernant la configuration et la force d'adsorption des espèces nitrosyles adsorbées.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la réaction NO+H₂ en mode pulsé et d'introduire des séquences d'adsorption de CO pour examiner l'évolution du comportement du palladium notamment en présence d'oxygène où la ségrégation d'espèces Pd^{δ+} est susceptible d'intervenir. Pratiquement il s'agit d'introduire une perturbation à un état quasi-stationnaire et d'examiner la réponse fournie par le catalyseur en terme d'activité et de sélectivité. Il sera également possible de corrélérer ces informations à la composition de surface en espèces adsorbées.

V.5.1 Séquence de pulses de NO dans He à 83°C sur Pd-Al₂O₃

Les Figures V-19A et B montrent les spectres IR des espèces adsorbées sur Pd/Al₂O₃ et l'évolution des intensités des bandes IR en fonction du temps pendant une série de dix pulses de NO dans He (10 ml/min) à 83°C. Aucun signal relatif à la formation d'espèces adsorbées n'apparaît au cours du premier pulse. Pendant les pulses de NO suivants, on observe le développement des bandes à 1733 et 1639 cm⁻¹ associées aux espèces nitrosyles en interaction avec le site Pd⁰. Ces bandes sont respectivement attribuées aux espèces NO linéaire (Pd⁰-NO) et NO coudé (Pd⁰-NO⁻). Dans la zone de 1550-1350 cm⁻¹, on observe deux bandes intenses à

²⁶ F. Dhainaut, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille 1 (2006).

1488 et 1396 cm^{-1} avec une intensité croissante. Leur attribution a été discutée précédemment. Elles correspondent à des espèces nitrates/nitrites en contact avec le support ou le métal.

L'intensité des bandes IR a été reportée sur la Figure V-19B pendant la série de pulse de NO. Seule l'intensité de trois bandes à 1737, 1652 et 1639 semble suivre la variation des pulses. L'intensité des bandes à 1488 et à 1396 cm^{-1} augmente puis se stabilise pendant la série de pulses. Ces bandes doivent caractériser des espèces qui ne sont pas en relation avec la formation de N_2 ou N_2O , ces espèces étant des espèces nitrates ou nitrites vraisemblablement en forte interaction avec le support.

L'évolution des bandes à 1652 et 1639 cm^{-1} est très similaire ce qui laisse penser à un déplacement progressif de la bande vers les plus hauts nombres d'onde au cours de la série de pulse caractérisant la formation d'une espèce unique.

Les bandes à 1737 cm^{-1} et 1652-1639 cm^{-1} , caractérisant les espèces Pd-(NO) et Pd-(NO)⁻ [8] respectivement, évoluent différemment vers la fin de la série de pulses. L'intensité de la bande du Pd-(NO) évolue de manière plus marquée pendant les pulses et l'intensité de la bande diminue de façon continue à la fin de la série de pulses contrairement aux autres espèces.

Au cours de cette série, nous n'avons pas observé de signal vers 1798 cm^{-1} caractérisant les espèces Pd-(NO)⁺ rapportées par Almusaiter [8].

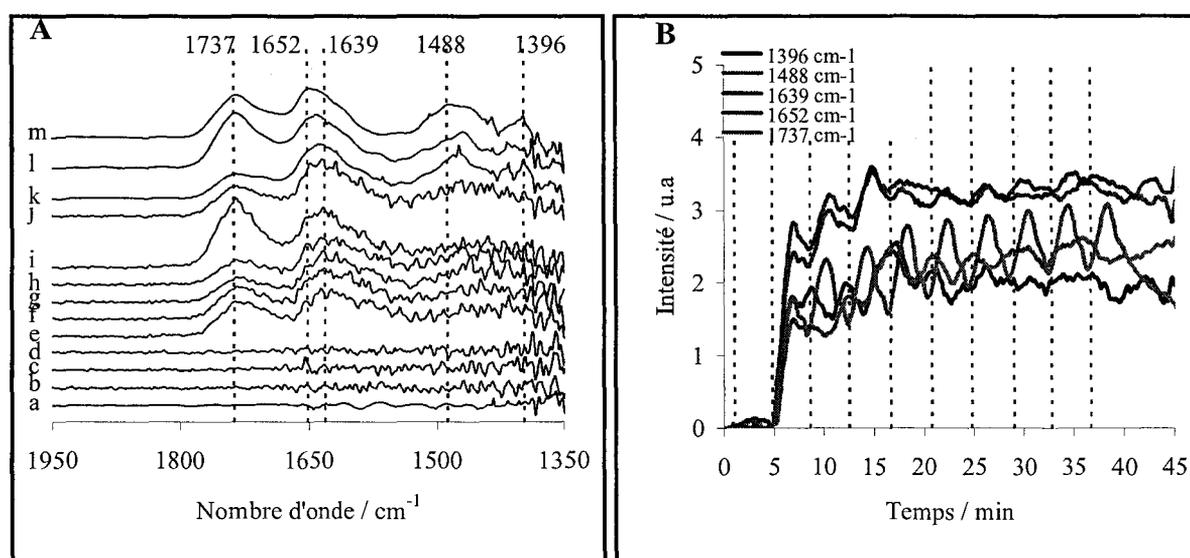


Fig. V-19 : Spectres IR obtenus pendant l'adsorption de NO par pulse sous He à 83°C sur Pd/Al₂O₃ après réduction à 390°C (spectre initial du catalyseur soustrait)

A : (a) avant le 1^{er} pulse, (b) début du 1^{er} pulse, (c) milieu du 1^{er} pulse, (d) fin du 1^{er} pulse, (e) début du 2^{ème} pulse, (f) milieu du 2^{ème} pulse, (g) fin du 2^{ème} pulse, (h) début du 3^{ème} pulse, (i) milieu du 3^{ème} pulse, (j) fin du 3^{ème} pulse, (k) fin du 4^{ème} pulse, (l) milieu du 6^{ème} pulse, (m) milieu du 10^{ème} pulse.

B : évolution des intensités des bandes IR en fonction du temps pendant les pulses de NO

Parallèlement à l'enregistrement des spectres IR, la transformation de NO en produits (N_2 , N_2O) est suivie par spectrométrie de masse (Fig. V-20). Au cours des deux premiers pulses de NO, on n'observe plus de NO résiduel. Le NO est totalement converti en N_2 puis apparaît ensuite la formation de N_2O . Progressivement, l'intensité du signal $m/e=30$ relatif à NO augmente au fur et à mesure des pulses de NO, ce qui indique une désactivation du catalyseur. Cette désactivation est accompagnée d'un changement de sélectivité : la formation de N_2 diminue fortement à partir du 3^{ème} pulse au profit de N_2O . La production de N_2O passe par un maximum puis diminue progressivement (Fig. V-20B).

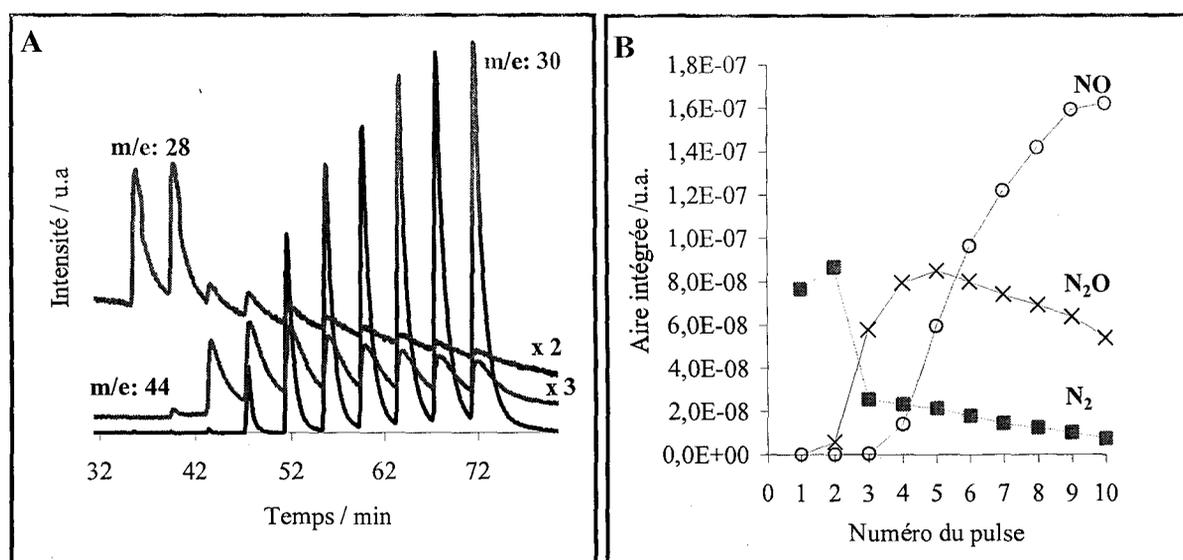


Fig. V-20 : Evolution des signaux de spectrométrie de masse pendant la série de pulses de NO à 83°C (A), et l'évolution des aires intégrées de ces différents signaux en fonction des pulses successifs (B).

V.5.2 Séquence de pulses de NO dans He sur Pd-Al₂O₃ suivis de pulses de CO à 120°C.

La série de pulses de NO a été effectuée à 120°C à la suite de la série précédente de pulses de NO.

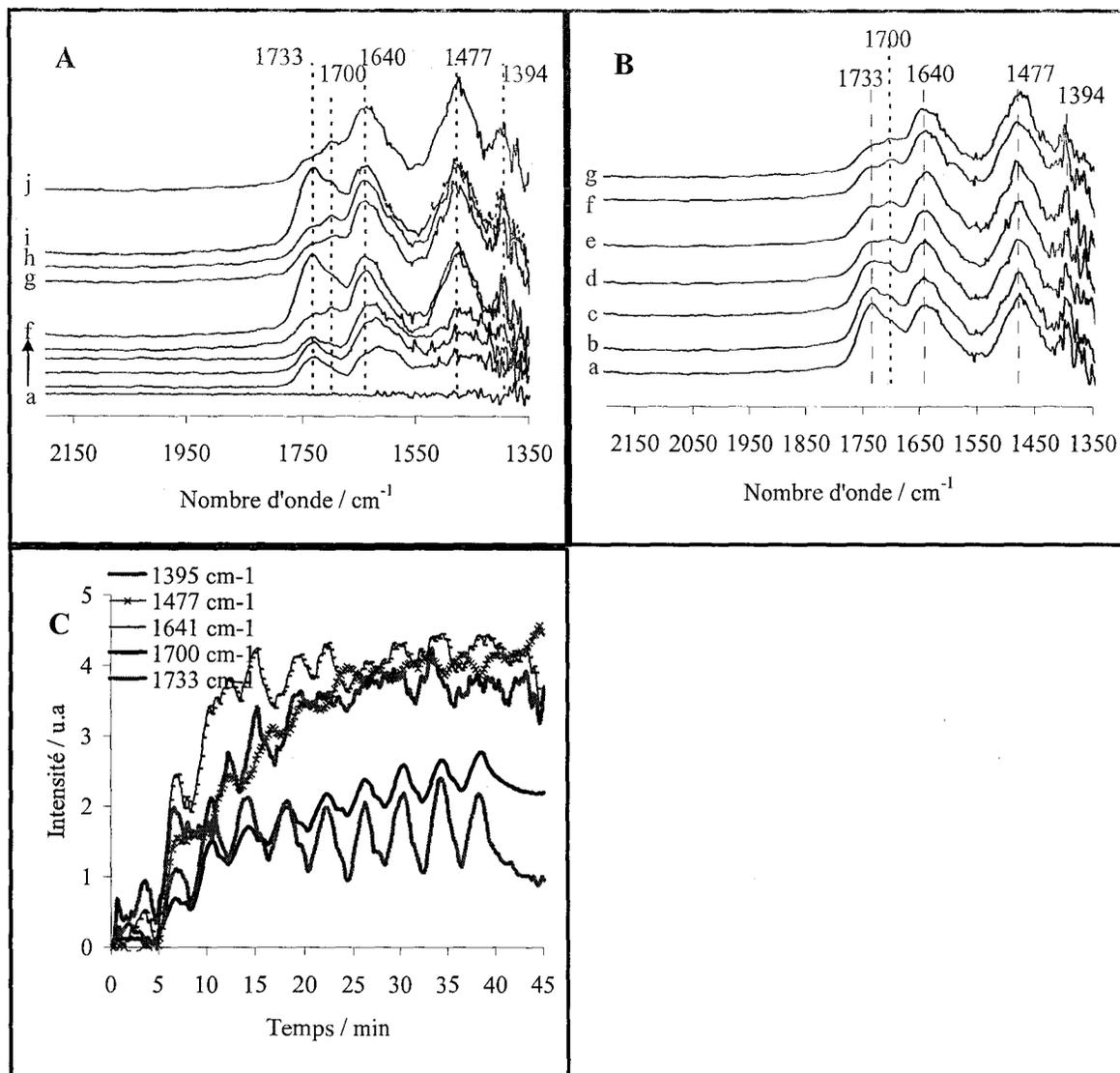


Fig. V-21 : Spectres IR enregistré à 120°C pendant 10 pulses de NO (toutes les 4 minutes) dans un flux continu d'Hélium sur 1%Pd/Al₂O₃ pré-réduit 390°C :

A : (a) avant le 1^{er} pulse, (b) début du 2^{ème} pulse, (c) milieu du 2^{ème} pulse, (d) fin du 2^{ème} pulse, (e) début du 7^{ème} pulse, (f) milieu du 7^{ème} pulse, (g) fin du 7^{ème} pulse, (h) début du 10^{ème} pulse, (i) milieu du 10^{ème} pulse, (j) fin du 10^{ème} pulse.

B Spectres IR enregistré à 120°C pendant le 7^{ème} pulse de NO dans un flux continu d'Hélium sur 1%Pd/Al₂O₃ pré-réduit à 390°C: (a) début, (g) fin du 7^{ème} pulse.

C : évolution des intensités des bandes IR en fonction du temps pendant les pulses de NO

Les spectres enregistrés au cours du 1^{er}, 7^{ème} pulse et 10^{ème} pulse à différents temps correspondant au début, au milieu et à la fin du pulse sont reportés sur la Figure V-21A, B, et C. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux bandes d'absorption correspondant aux

espèces nitrosyles adsorbées sur les particules de palladium métalliques repérées à 1733 cm^{-1} ($\text{Pd}^{\circ}\text{-NO}$ linéaire) et 1640 cm^{-1} ($\text{Pd}\text{-NO}$ ponté).

Au cours des pulses, l'intensité des différentes bandes (Fig. V-21C) augmente mais les bandes à 1395 , 1477 et 1641 cm^{-1} atteignent rapidement un plateau dès le 4^{ème} pulse de NO alors que les bandes à 1700 et 1733 cm^{-1} suivent une évolution différente. La bande à 1700 cm^{-1} augmente de façon continue, les oscillations étant dues au chevauchement avec la bande à 1733 cm^{-1} . La bande du $\text{Pd}\text{-NO}$ a un comportement différent des autres signaux, son intensité augmente pendant la première partie de chaque pulse puis diminue en fin de pulse ainsi qu'après la séquence des 10 pulses.

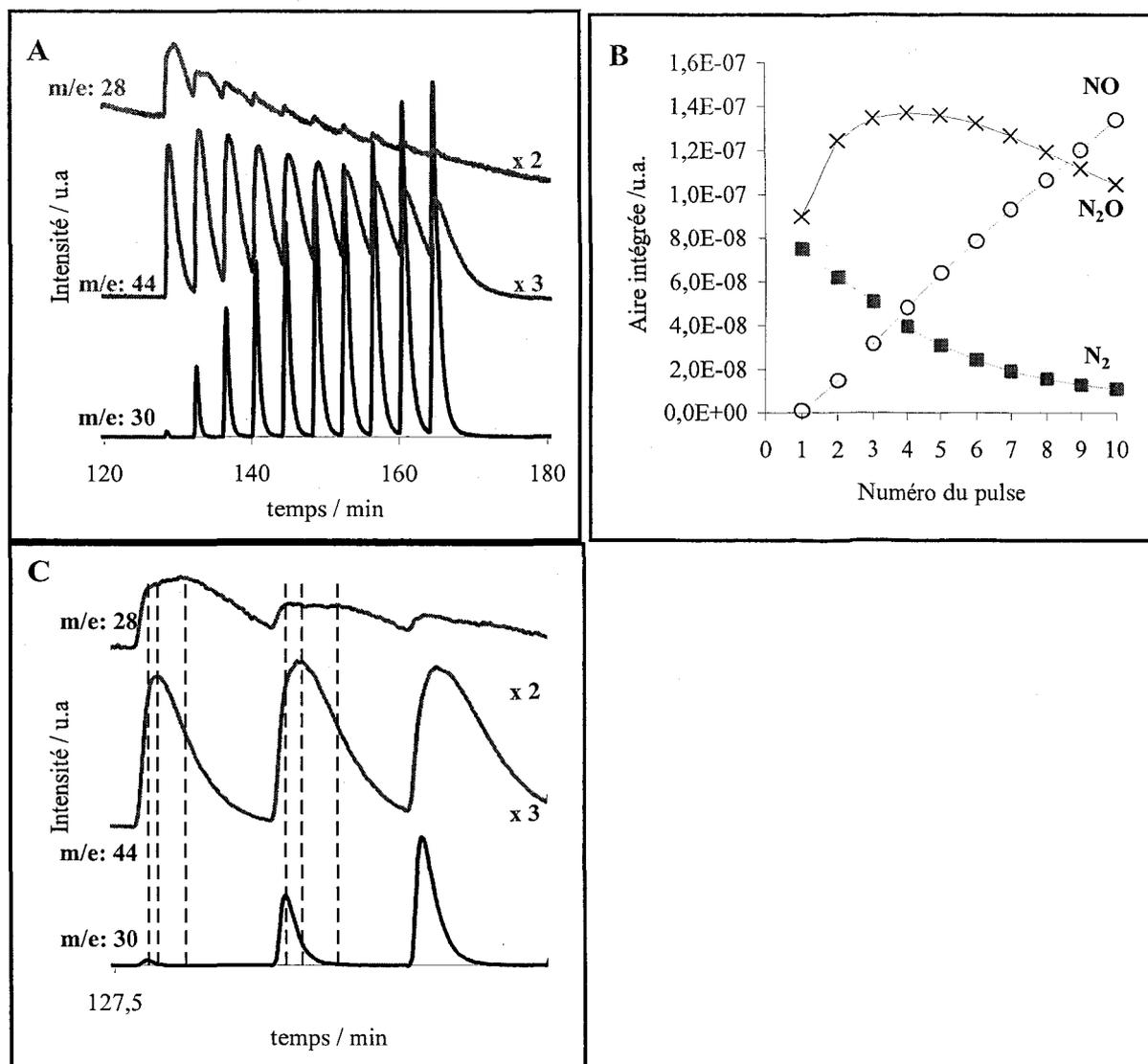


Fig. V-22 : (A) Evolution des signaux de spectrométrie de masse pendant la série de pulses de NO à 120°C , (B) l'évolution des aires intégrées de ces différents signaux en fonction des pulses successifs, (C) comparaison de l'évolution de l'intensité des bandes IR avec l'évolution de la composition des effluents en sortie de cellule pendant les 3 premiers pulses de NO.

Chapitre V

La composition des effluents en sortie de la cellule réacteur DRS a été analysée par spectrométrie de masse (Fig. V-22). Les intensités des masses $m/e = 28$ (N_2), 44 (N_2O) et 30 (NO) en fonction du temps sont reportées sur la Figure V-22A. NO est complètement converti en N_2 et N_2O au cours du premier pulse. Après plusieurs pulses successifs, on constate que NO n'est plus complètement converti, une fraction de NO résiduel étant observée dans la phase gaz. L'examen du signal $m/e = 28$ relatif à la formation de N_2 montre une forte dissymétrie et un signal qui s'établit sur une période de temps plus importante. Ceci caractérise l'intervention de la décomposition successive de N_2O pour produire N_2 .

Adsorption de CO à 120°C

Après l'adsorption de NO à 120°C, nous avons effectué une série de 10 pulses consécutifs de CO. Les résultats des spectres IR et des intensités SM des effluents gazeux obtenus sont présentés sur les Figures V-23 et V-24. En bas de chaque figure nous avons présenté les spectres directs (a), (b), (c), (d), (e) et en haut les spectres issus des soustractions successives (b-a), (c-b), (d-c), (e-d).

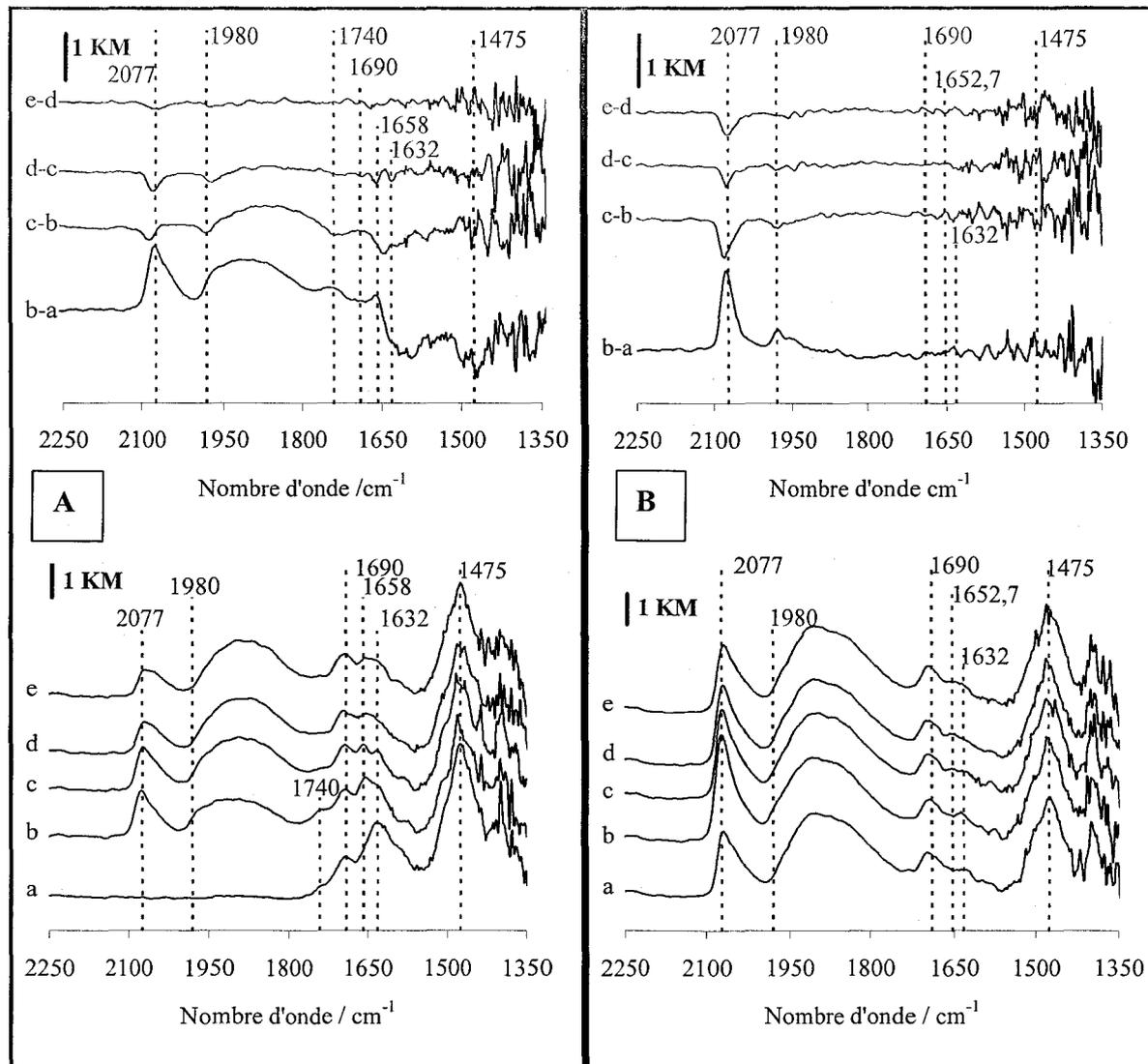


Fig. V-23 : Suivi du 1^{er} pulse (A) et du 7^{ème} pulse (B) de CO dans l'hélium à 120°C, après pré-adsorption de 10 pulses de NO à 120°C sur 1%Pd/Al₂O₃ (réduit à 390°C) : (a) avant le pulse de CO, (b) début du pulse, (e) fin du pulse. En bas : spectres sans soustraction, En haut, différences entre 2 spectres consécutifs

Initialement, les bandes à 1740, 1690, 1632 et 1475 cm⁻¹ sont présentes avant les pulses de CO. L'adsorption de CO au cours du premier pulse de CO est observée par l'apparition d'une bande à 2077 cm⁻¹ et une bande large entre 2000 et 1800 cm⁻¹. Par contre, les bandes

attribuées à NO adsorbé sur Pd⁰ sont peu perturbées. Leur intensité est conservée durant toute l'expérience. Une faible diminution en intensité du massif en dessous de 1632 cm⁻¹ est observé uniquement au début du premier pulse. Au cours du pulse, l'intensité de la bande à 2077 cm⁻¹ diminue ainsi que l'intensité d'une composante large centrée au voisinage de 1980 cm⁻¹ au cours du pulse. La formation de CO₂ est détectée par spectrométrie de masse. Elle décroît pendant la série de pulses.

Au cours du septième pulse de CO, on observe à nouveau l'augmentation en intensité de la bande à 2077 cm⁻¹ et d'une composante vers 1980 cm⁻¹ puis la disparition d'une partie de ces signaux au cours du pulse.

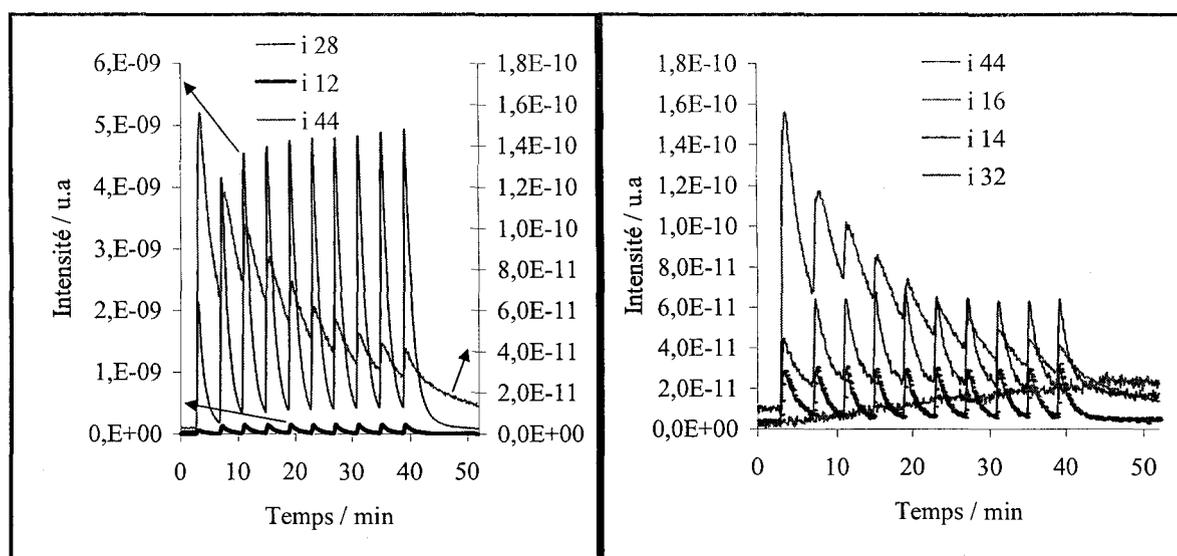


Fig. V-24 : Evolution des signaux de spectrométrie de masse pendant la série de pulses de CO à 120°C sur Pd/Al₂O₃

L'intensité globale des signaux de CO adsorbé sur palladium a augmenté par rapport à celle observée au cours du premier pulse montrant ainsi l'élimination d'oxygène adsorbé à la surface du palladium (formant ainsi du CO₂) et régénérant du Pd⁰.

V.5.3 Séquence de pulses de CO à température ambiante, après pré-adsorption de NO à 120°C

A la suite de la séquence de pulses de NO sur Pd/Al₂O₃ à 120°C, nous avons suivi l'adsorption de CO au cours d'une séquence de pulses à 20°C puis au cours d'un flux continu de CO. La Figure V-25 présente les spectres IR enregistrés au cours de la première séquence et l'analyse des effluents gazeux en sortie de cellule.

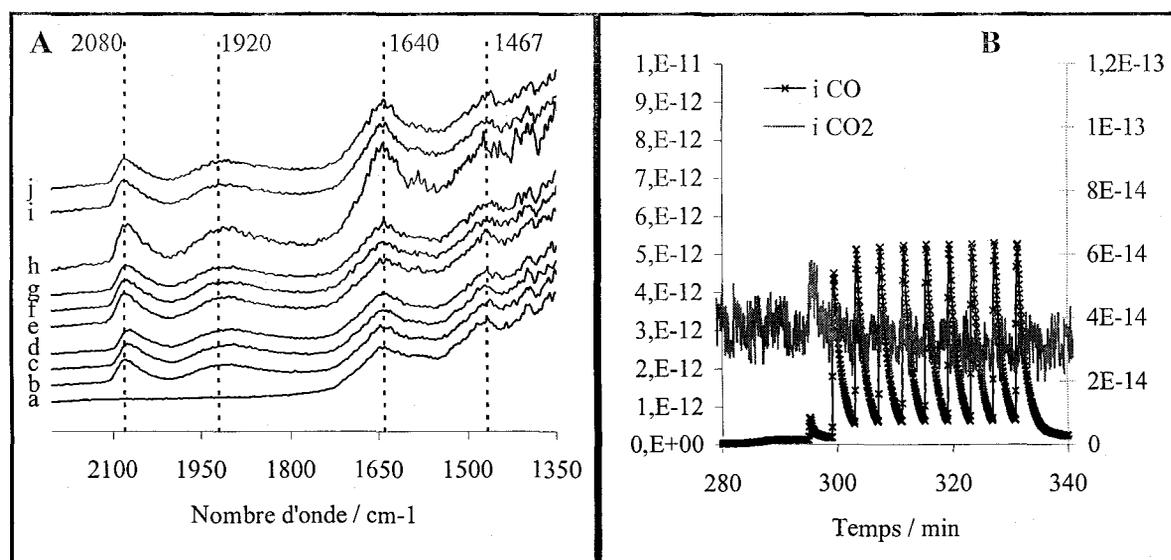


Fig. V- 25 : Spectres IR enregistré pendant 10 pulses de CO à 20°C dans un flux continu d'Hélium sur 1%Pd/Al₂O₃ après pré-adsorption de NO à 120°C :

A : (a) avant le 1^{er} pulse, (b) début du 1^{ème} pulse, (c) milieu du 1^{ème} pulse, (d) fin du 1^{ème} pulse, (e) début du 2^{ème} pulse, (f) milieu du 2^{ème} pulse, (g) fin du 2^{ème} pulse, (h) début du 7^{ème} pulse, (i) milieu du 7^{ème} pulse, (j) fin du 7^{ème} pulse.

(B) Evolution des signaux de spectrométrie de masse pendant la séquence de dix pulses de CO à 20°C.

Avant le premier pulse de CO à 20°C, des bandes à 1640 et 1467 cm⁻¹ sont détectées. La bande à 1640 cm⁻¹ a été précédemment observée au cours de la montée en température sous flux de NO+H₂ à basse température. Cette bande est due à l'accumulation de l'eau résiduelle à la surface de l'échantillon. La bande vers 1467 cm⁻¹ reflète la présence d'espèces nitrato ou nitrite linéaire adsorbées sur alumine. Le premier pulse de CO conduit à l'apparition d'une bande à 2080 cm⁻¹ ainsi qu'à une bande large vers 1920 cm⁻¹ correspondant respectivement au CO adsorbé linéairement sur le palladium métallique et au CO ponté sur deux atomes de palladium. Aucune perturbation des bandes présentes avant le pulse de CO ne semble avoir lieu. Dans le même temps, l'analyse par spectrométrie de masse montre une production de CO₂ faible et uniquement au cours du premier pulse. L'oxydation de CO par la surface est donc limitée à 20°C.

La Figure V-26 présente les enregistrements de spectres IR pendant la séquence réalisée sous flux continu de 1%CO dans l'hélium à 20°C. L'intensité des signaux observés précédemment à la fin de la séquence de pulse de CO augmente légèrement au cours des 5 premières minutes sous flux continu de CO. L'intensité des bandes est ensuite stabilisée et n'évolue plus au cours du temps.

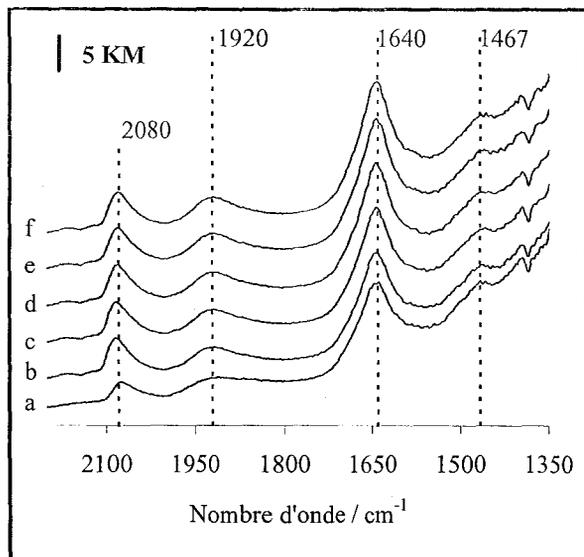


Fig. V-26 : Spectres IR du solide 1%Pd-Al₂O₃ enregistré à température ambiante sous flux continu de 1% CO à température ambiante après pré-adsorption de NO à 120°C : après 0 minutes (a), après 5 minutes (b), après 14 minutes (c), après 25 minutes (d), après 36 minutes (e), après 42 minutes (f).

L'analyse des effluents gazeux (Fig. V-27) montre une légère augmentation du signal 44 puis ce signal se stabilise. Notons toutefois la différence d'échelle entre l'intensité du signal du CO de l'ordre de 4.10^{-11} et l'intensité du signal du CO₂ autour de 6.10^{-14} .

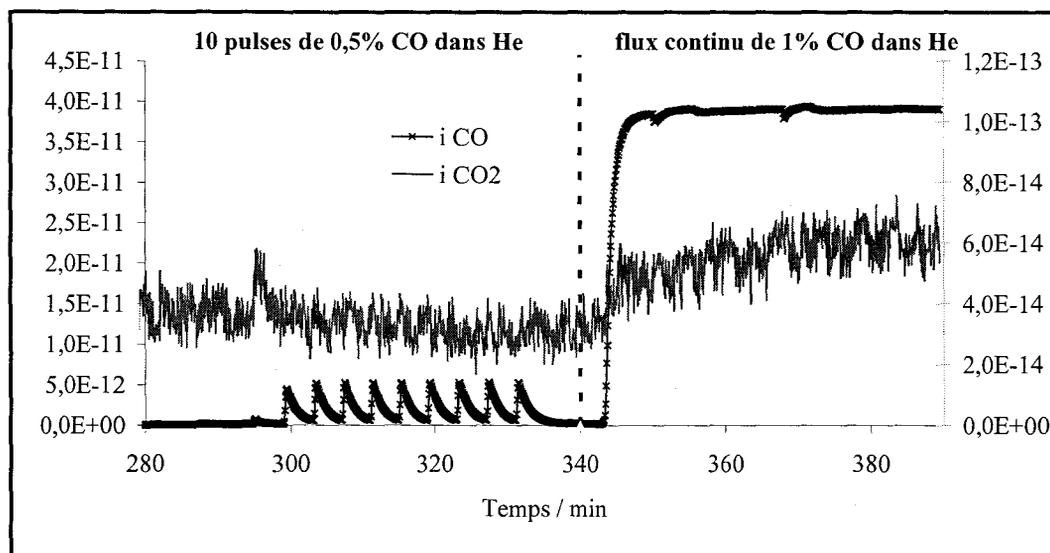


Fig. V-27 : Evolution des signaux de spectrométrie de masse des effluents gazeux pendant la série de 10 pulses de CO à 20°C puis pendant le flux continu de CO sur Pd/Al₂O₃

Suite à la pré-adsorption de NO à 120°C, l'analyse par adsorption de CO n'a pas permis de mettre en évidence l'oxydation superficielle du palladium et l'observation d'espèce Pd^{δ+}-CO attendue à un nombre d'onde plus élevé que celui observé pour l'espèce Pd⁰-CO (2080 cm⁻¹).

V.5.4 Séquence de pulses de NO suivie de pulses de H₂ à 120°C

Afin d'avoir plus d'informations sur le fonctionnement du catalyseur, nous avons étudié de manière séquentielle le comportement du catalyseur pendant les séquences de pulses de NO puis H₂ à 120°C. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux bandes correspondant aux nitrosyles sur Pd⁰ et à leur variation d'intensité au cours de pulses d'hydrogène sur un catalyseur pré-adsorbé par NO.

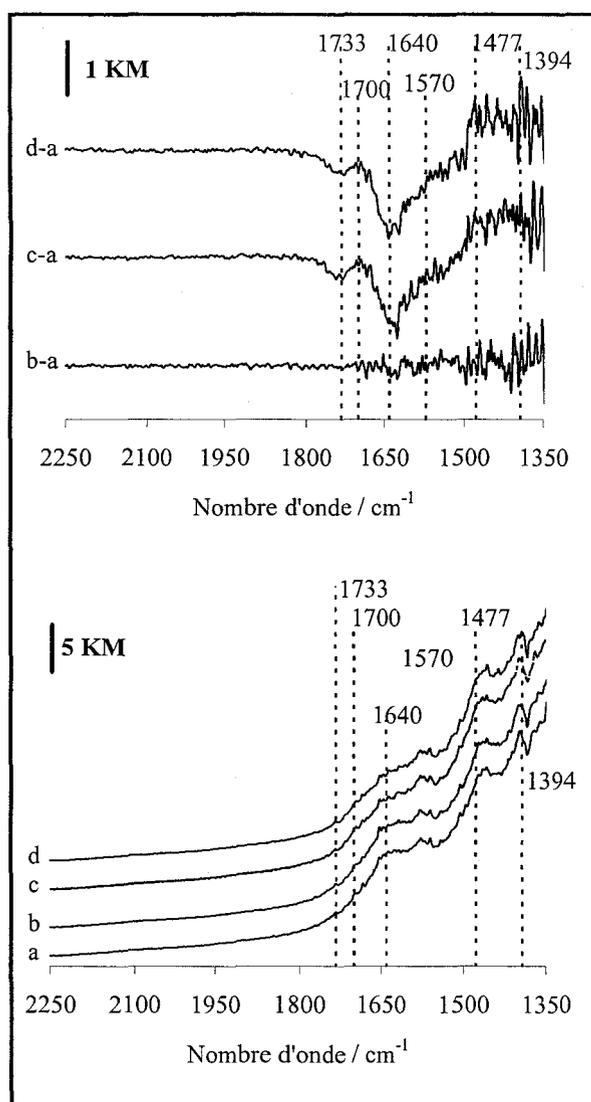


Fig. V-28 : Suivi du 1^{er} pulse de 5% H₂ dans l'hélium à 120°C, après pré-adsorption de 10 pulses de NO à 120°C sur 1%Pd/Al₂O₃ (réduit à 390°C): (a) avant le pulse, (b) début du pulse, (c) milieu du pulse, (d) fin du 1^{er} pulse. En bas : spectres bruts, En haut : différence entre 2 spectres par rapport au spectre (a).

Après la première séquence de pulses de NO et purge sous He à 120°C, on obtient le spectre (a) présenté dans la Figure V-28. On peut remarquer que ce spectre est très similaire à celui obtenu au cours de la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃. Les bandes à 1640 cm⁻¹, 1570 cm⁻¹ et 1457 cm⁻¹ sont observables dans les deux expériences. Pour la séquence de pulses de H₂, les changements sont observés au cours du premier pulse de H₂ à 120°C (Fig. V-28, spectre b). La différence entre les spectres et le spectre obtenu avant le pulse de H₂ permet une meilleure visualisation des changements d'intensité des bandes. Deux bandes négatives sont observées : une bande à 1733 cm⁻¹ et une bande à 1640 cm⁻¹ correspondant à la disparition des espèces Pd(NO)^o et Pd(NO)⁻.

V.5.5 Séquence de pulses de CO pendant la réaction NO+H₂ à 83°C sur Pd-LaCoO₃ pré-réduit

Notre étude de la réaction NO+H₂ en régime stationnaire sur Pd/Al₂O₃ et Pd-LaCoO₃ pré-réduit nous a permis d'observer les changements d'espèces adsorbées pendant la montée de température. Afin d'avoir plus d'informations sur le fonctionnement du catalyseur pendant la réaction, nous avons étudié en régime transitoire la réactivité du catalyseur pendant la réaction NO+H₂ à 120°C en effectuant des pulses de CO dans le flux réactionnel NO+H₂ (Fig. V-29).

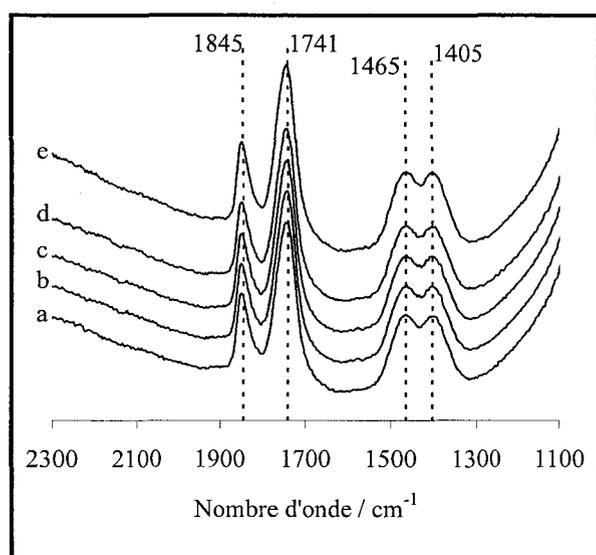


Fig. V-29 : Spectres IR enregistré à 83°C pendant trois pulses de CO (1^{ère}, 5^{ème}, 9^{ème} minute) dans un flux continu de 0,15%NO+0,5%H₂ sur 1%Pd/LaCoO₃ pré-réduit à 390°C : (a) avant le 1^{er} pulse, (b) milieu du 1^{er} pulse, (c) fin du 1^{er} pulse, (d) milieu du 2^{ème} pulse, (e) fin du 3^{ème} pulse.

Chapitre V

Initialement, nous retrouvons les signaux similaires à ceux obtenus lors de la réaction en montée de température : deux bandes à 1845 et 1741 cm^{-1} avec un rapport d'intensité de 1,99 et deux bandes à 1465 et 1405 cm^{-1} . Au cours du premier pulse de CO, nous ne distinguons pas de changements liés à l'apparition ou la disparition de bandes. Le rapport entre les bandes oscille entre 1,86 et 2,08.

Les espèces adsorbées mises en évidence par les différentes bandes ne sont pas affectées par la perturbation liée au pulse de CO. D'autre part, aucun signal correspondant à l'adsorption de réactif ou de CO sur le palladium n'est mis en évidence dans cette séquence.

Plusieurs raisons peuvent expliquer ces phénomènes. La première hypothèse est que les espèces observées soient des espèces spectatrices. C'est certainement le cas pour les espèces carbonates caractérisées par les bandes 1465 et 1405 cm^{-1} qui persistent tout au long de la montée en température. Par contre, les nitrosyles de cobalt (bandes à 1845 et 1741 cm^{-1}) disparaissent à plus haute température d'après les résultats obtenus précédemment. Ils peuvent donc intervenir au cours de la réaction. La seconde hypothèse est que la compétition d'adsorption de CO vis-à-vis des espèces adsorbées n'est pas en faveur de CO. Les sites d'adsorption seraient alors inaccessibles au CO. Notons au passage qu'au cours de la réaction en montée de température, l'activation à basse température de l'hydrogène par le palladium n'avait pas été observée. L'empoisonnement des sites palladium serait peut être en cause dans les deux cas.

V.5.6 Séquence de pulses de CO pendant la réaction $\text{NO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ à 83°C sur Pd-LaCoO_3 pré-réduit (pression croissante en O_2)

L'expérience a été effectuée en présence d'une faible pression d'oxygène ($0,5\% \text{O}_2$). La Figure V-30 présente les spectres enregistrés au cours de la séquence de pulse de H_2 .

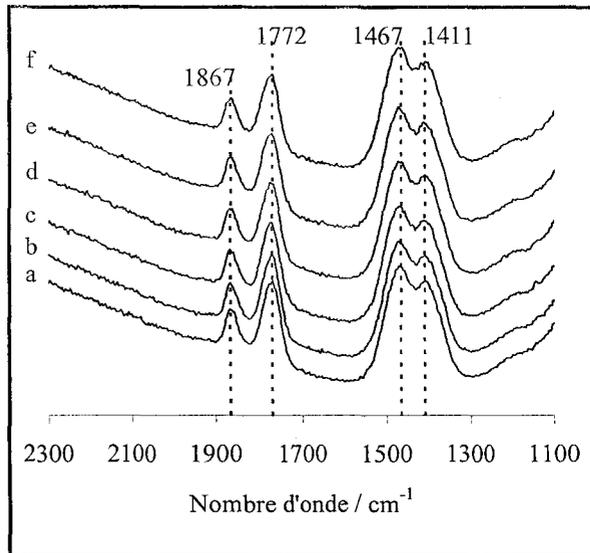


Fig. V-30 : Spectres IR enregistré à 83°C pendant trois pulses de CO ($1^{\text{ère}}$, $5^{\text{ème}}$, $9^{\text{ème}}$ minute) dans un flux continu de $0,15\% \text{NO} + 0,5\% \text{H}_2 + 0,5\% \text{O}_2$ sur $1\% \text{Pd}/\text{LaCoO}_3$ pré-réduit à 390°C : (a) avant le 1^{er} pulse, (b) milieu du 1^{er} pulse, (c) fin du 1^{er} pulse, (d) milieu du $2^{\text{ème}}$ pulse, (e) début du $3^{\text{ème}}$ pulse, (f) fin du $3^{\text{ème}}$ pulse.

En présence d'une faible quantité d'oxygène, le nombre d'onde des dinitrosyles augmente et atteint 1867 cm^{-1} et 1772 cm^{-1} . Au cours du pulse de CO, aucune variation significative n'est détectée. En particulier, aucun signal relatif à l'adsorption de CO sur le palladium n'est observé.

La Figure V-31 présente les spectres enregistrés au cours de la séquence de pulses de CO pendant la réaction sous $0,15\% \text{NO} + 0,5\% \text{H}_2 + 3\% \text{O}_2$. Initialement, nous ne distinguons plus de dinitrosyles adsorbés sur le cobalt. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été observé en montée de température.

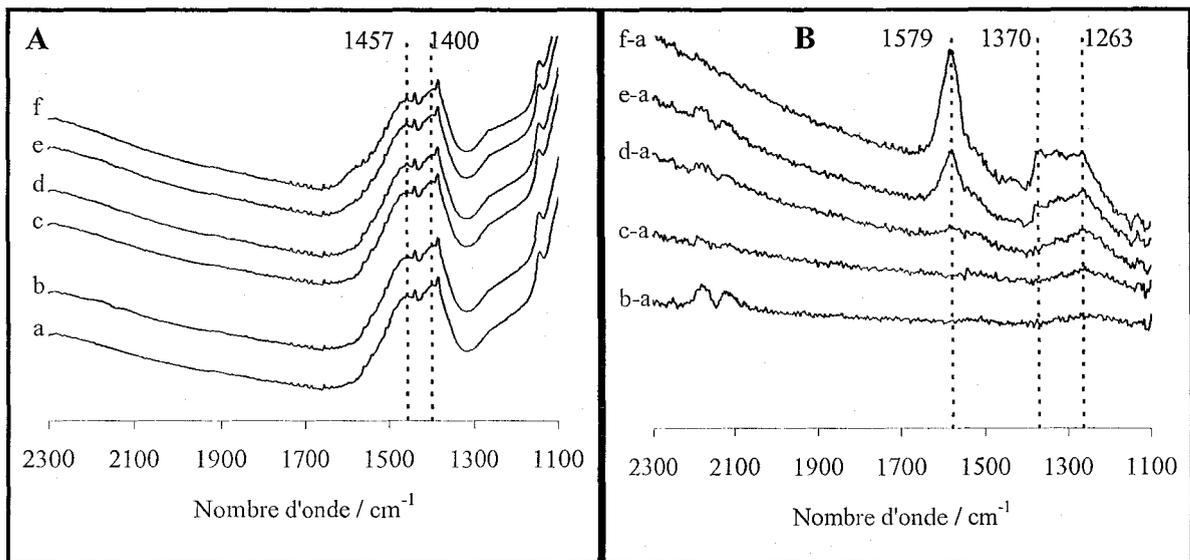


Fig.V-31 : Spectres IR enregistré à 83°C pendant trois pulses de CO (1^{ère}, 5^{ème}, 9^{ème} minute) dans un flux continu de 0,15%NO+0,5%H₂+3%O₂ sur 1%Pd/LaCoO₃ pré-réduit à 390°C :

A) (a) avant le 1^{er} pulse, (b) milieu du 1^{er} pulse, (c) fin du 1^{er} pulse, (d) fin du 2^{ème} pulse, (e) fin du 3^{ème} pulse, (f) catalyseur laissé sous flux après les 3 pulses de CO.

B) spectres obtenus après soustraction des spectres de la série A par le spectre a.

Au cours du pulse de CO, l'apparition d'un épaulement est observé en dessus de la bande à 1457 cm⁻¹. La Figure V-31B montre la différence entre les spectres initiaux et pendant/après la séquence de pulse de CO. On voit plus clairement apparaître la bande à 1579 cm⁻¹ ainsi qu'un massif entre 1370 cm⁻¹ et 1263 cm⁻¹.

Cette bande correspond peut être à une bande précédemment observée sur Pd/Al₂O₃ au cours de la montée en température sous NO+H₂ correspondant à des nitrates monodentés.

V.5.7 Discussion

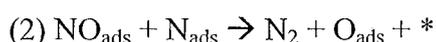
L'étude de la transformation de NO en mode pulsé apporte des éléments d'informations supplémentaires concernant le comportement du palladium lorsqu'il est dispersé sur un support inerte, tel que l'alumine. Trois séries d'expériences ont été réalisées :

- Séquence de pulses de NO sur un catalyseur pré-réduit et dégazé sous He à 83 et 120°C.
- Séquence de pulses de CO à température ambiante et 120°C sur une surface préalablement exposée sous NO à 120°C.
- Séquence de pulses d'hydrogène à 120°C sur une surface préalablement exposée sous NO à la même température.

Concernant la première séquence en absence de réducteur, le comportement du catalyseur à 83 et 120°C diffère. La comparaison des séries de pulses montre une conversion de NO accentuée à 120°C avec la formation simultanée de NO et N₂O. L'examen du profil d'intensité du signal relatif à l'azote montre qu'à conversion totale de NO, N₂O en phase gaz pourra s'adsorber et se décomposer pour produire N₂. A faible température (T=83°C), une fraction de NO se convertit, la saturation est atteinte rapidement contrairement à la série de pulse à 120°C. Deux types d'espèces nitrosyles ont été identifiés vers 1740 cm⁻¹ et 1640 cm⁻¹ correspondant à des espèces NO adsorbé linéairement sur Pd⁰ et NO ponté ou coudé Pd⁰NO⁻. Ces deux espèces ont un comportement différent lors de l'adsorption. La concentration en espèces NO linéaire varie en fonction de la pression partielle de NO. Au maximum du pulse de NO, l'intensité de la bande correspondante est maximale puis décroît ensuite au cours de l'évacuation de NO. Ce comportement est observable à 83 et 120°C. Par contre, la bande à 1640 cm⁻¹ correspondant à NO ponté et/ou coudé se stabilise après plusieurs pulses. La seule différence notable entre les deux séries d'expériences serait associée au développement d'une contribution supplémentaire à 1700 cm⁻¹ observée sur le spectre enregistré à 120°C. Cette bande se développe au cours de l'accumulation des pulses de NO. Nous pouvons également observer une augmentation conséquente de l'intensité des bandes situées à 1477 et 1394 cm⁻¹ correspondant à la formation d'espèces nitrates. Ces bandes sont également présentes à 83°C mais leur intensité est plus faible. L'ensemble de ces résultats suggère que la vitesse de dissociation de NO sera plus rapide à 120°C. Par contre, à cette température la désorption des atomes d'oxygène à la surface n'interviendra pas. Le blocage des sites pour la dissociation devrait intervenir plus rapidement dans ces conditions de température. Le développement des

nitrosyles à 1700 cm^{-1} pourrait en être la conséquence. Par ailleurs l'effet électroattracteur des oxygènes fortement adsorbé à la surface diminuerait la rétrodonation des électrons du métal vers les orbitales moléculaires antiliantes de NO.

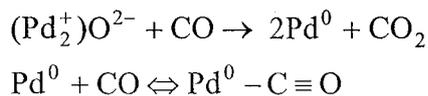
Parallèlement à l'accumulation d'oxygène en surface, on observe un changement de sélectivité. Au cours de la désactivation du catalyseur Pd/Al₂O₃, on constate une formation accrue de N₂O au détriment de N₂. La formation de N₂O pourrait mettre en jeu les sites Pd^{δ+} alors que la formation de N₂ serait activée sur des sites métalliques. Les séquences suivantes pourraient être proposées pour décrire la transformation de NO sur Pd/Al₂O₃ à 120°C :



Au cours du premier pulse, la sélectivité de transformation de NO varie en fonction de la conversion de NO. Dans ces conditions, les trois étapes interviendraient à la surface des métaux nobles. En revanche la sélectivité ne semble plus varier significativement au-delà du 6^{ème} pulse sur la série à 120°C. Ce comportement est également observable pour la série à 83°C après le 3^{ème} pulse. Dans ces conditions, seules les étapes (2) et (3) permettraient d'expliquer la formation de N₂ et N₂O [26]. A faible température et sur une surface présentant un taux de recouvrement de NO proche de la saturation, la dissociation de NO serait défavorisée. Par conséquent, la probabilité de trouver deux atomes N adjacents serait très faible. La désorption associative de N₂ serait donc très lente.

L'accumulation de l'oxygène en surface ne s'accompagne pas de la formation d'une bande supplémentaire observée par Almusaiteer [8] à 1798 cm^{-1} correspondant à Pd⁺-NO. Toutefois elle pourrait être à l'origine du déplacement enregistré sur la bande à 1640 cm^{-1} .

La séquence de pulse de CO à 120°C après exposition sous NO à la même température ne permet pas d'identifier des sites Pd^{δ+}. Aucune contribution associée à Pd⁺CO et Pd²⁺CO n'est observable au-delà de 2100 cm^{-1} . On observe une bande à 2077 cm^{-1} associée à CO adsorbé linéairement sur Pd⁰ et un massif entre 1800 et 1980 cm^{-1} correspondant aux espèces CO multipontées. Des observations comparables sont obtenues sur un catalyseur pré-réduit sous H₂ à 500°C et exposé à température ambiante sous CO. L'analyse des effluents gazeux par spectrométrie de masse met en évidence une formation importante de CO₂ résultant de la réaction suivante :



Dans ces conditions, le métal retrouverait normalement son caractère métallique. Cette étude ne permet donc pas de caractériser l'état de surface du palladium à l'issue de l'exposition aux pulses de NO. Remarquons également que CO ne perturbe pas les bandes nitrosyles. Ces espèces s'adsorbent plus fortement que CO. Une séquence a été reproduite où l'adsorption de CO a été étudiée à température ambiante. Dans ces conditions la formation de CO₂ n'est pas détectée en quantité significative. Toutefois, les caractéristiques des spectres sont conservées. L'adsorption de CO montre essentiellement le caractère métallique des particules de palladium.

Finalement l'introduction de pulses d'hydrogène sur une surface pré-adsorbée par NO à 120°C ne permet pas de dégager des tendances significatives. L'hydrogène réagira préférentiellement avec les atomes d'oxygène adsorbés pour former de l'eau en accord avec les courbes de conversion en fonction de la température, qui montrent en présence d'oxygène, une compétition largement en faveur de la réaction de H₂+O₂. Les séries de pulses confirment ce comportement. L'introduction du premier pulse n'affecte pas les bandes IR de NO_{ads}. Leur intensité diminue au cours du second pulse. La libération de sites libres sera favorable à l'adsorption de H₂ et la réaction avec NO_{ads}.

CHAPITRE VI

DISCUSSION GENERALE et CONCLUSION

CHAPITRE VI : DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION..... 173

1) Etude des propriétés du solide par XPS..... 176

2) Etude de l'interaction réactifs-catalyseurs 179

CHAPITRE VI : DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

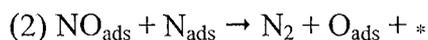
Des études antérieures ont montré les propriétés intrinsèques des catalyseurs de type pérovskite dans la réaction de transformation de NO, en particulier sur $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_{3+x}$. Dans cette étude, Ferri et coll. ^[1] rapportent que la présence de sites lacunaires anioniques et de l'espèce Co^{2+} pourraient être à l'origine de l'activité catalytique. Le dépôt du métal noble sur des supports de type pérovskite augmenterait considérablement leur activité, et ce gain d'activité serait dû à l'interaction du métal avec ces matériaux réductibles en comparaison avec les supports conventionnels comme l'alumine ou la silice. Un tel effet de synergie sur l'activité peut également modifier la sélectivité. Mergler et coll. ^[2] ont étudié la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur $\text{Pt}/\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$. Ces auteurs ont observé une amélioration de la sélectivité en faveur de la production de N_2 après pré-réduction du catalyseur sous hydrogène. En revanche, un prétraitement sous atmosphère oxydante conduit à l'obtention d'un solide moins performant. Ils ont suggéré que les espèces cobalt partiellement réduites seraient impliquées dans la réaction. Cette explication est semblable à celle proposée par Meunier et coll. ^[3] qui ont montré que les espèces Co^{2+} sont plus actives que Co^{3+} .

Cette étude spectroscopique avait pour but de compléter une étude cinétique de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ réalisée sur les mêmes catalyseurs en absence et en présence d'oxygène. Dans les conditions de l'étude à des températures inférieures à 150°C , la surface des particules de palladium se retrouverait essentiellement recouverte par NO adsorbé. Le calcul des constantes d'équilibre d'adsorption de NO et H_2 (λ_{NO} et λ_{H}) montre des valeurs élevées pour le rapport $\lambda_{\text{NO}}/\lambda_{\text{H}}$ indiquant une compétition d'adsorption largement en faveur de NO. Dans ces conditions, nous avons observé de faibles variations sur les sélectivités de transformation de NO en N_2 et N_2O en fonction des conditions opératoires, en particulier en présence d'oxygène où seuls ces deux produits de réaction sont observés. Dans le cas d'une surface active essentiellement recouverte par NO_{ads} , la désorption de deux atomes d'azote adsorbés pour donner N_2 selon l'étape (1) serait nettement moins rapide que les étapes (2) et (3).

¹ D. Ferri, L. Forni, M.A.P. Dekkers, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 339.

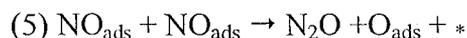
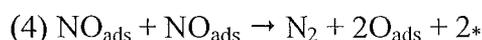
² Y.J. Mergler, B.E. Nieuwenhuys, *Appl. Catal. B* 12 (1997) 95

³ G. Meunier, F. Garin, J. Schmitt, G. Maire, R. Roche, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 30 (1987) 243.



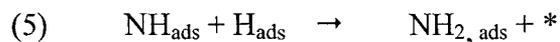
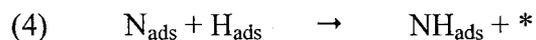
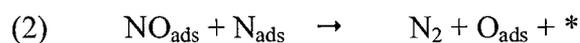
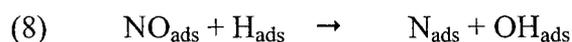
où * représente un site vacant

Pour des valeurs du taux de recouvrement en NO très grand, les étapes suivantes pourraient également être envisagées.



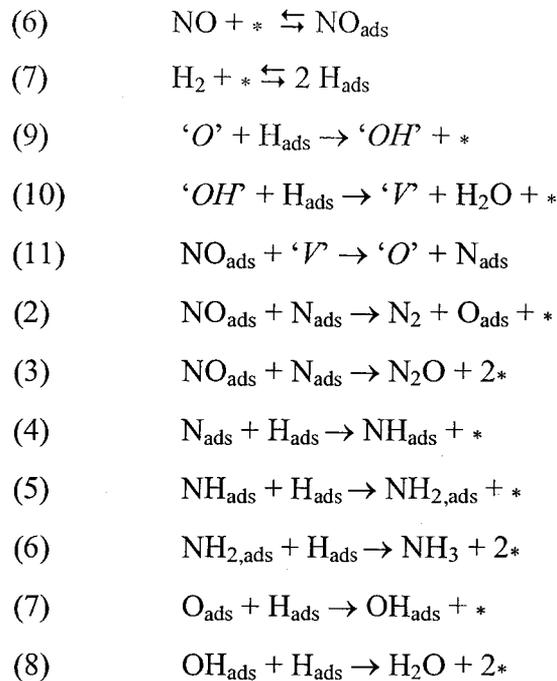
Toutefois, dans nos conditions expérimentales, ces deux étapes n'interviendraient pas significativement. L'intervention de ces deux étapes a été précédemment proposée sur Rh dans la mesure où la formation d'espèces gem-dinitrosyles est caractéristique de Rh. Ces espèces pourraient expliquer la meilleure sélectivité du rhodium en conversion de NO en N₂. La formation du dimère N₂O_{2ads} a également été proposée, la rupture de la liaison N-O étant dans cette molécule favorisée par rapport aux espèces nitrosyles.

L'étude en absence d'oxygène a conduit au mécanisme suivant pour la réaction NO+H₂ sur Pd/Al₂O₃ qui s'inspire des travaux de Hecker et Bell ^[4].



⁴ W. C. Hecker, A. T. Bell, J. Catal. 92 (1985) 247.

La particularité de ce mécanisme est l'étape de dissociation de NO. Dans ce cas, NO_{ads} ne se dissocie pas sur un site libre voisin. On observe un effet bénéfique de l'hydrogène associé au fait que les atomes d'hydrogène adsorbés peuvent faciliter la dissociation de NO selon l'étape (8). En revanche, le comportement catalytique est complètement différent lorsque Pd est déposé sur LaCoO₃. Après un traitement réducteur à 500°C, la pérovskite est complètement réduite, les entités Pd⁰, CoO_x et La₂O₃ coexistent à la surface. Dans ces conditions, le mécanisme pour décrire la réaction NO+H₂ ferait intervenir les étapes suivantes :



'O' et 'V' représentent respectivement une espèce oxygène du support et une lacune anionique.

La particularité de ce mécanisme est qu'il fait intervenir des sites actifs différents, situés à l'interface métal/support, associant le métal et une lacune anionique 'O' du support réduit. Le dépôt de métaux nobles sur des supports réductibles peut mener à des modifications de leurs performances catalytiques comme cela a pu être montré par Mergler et coll. ^[5] avec une augmentation de la sélectivité en N₂ sur Pt/CoO_x/SiO₂. Ils expliquent que la formation d'espèces cobalt partiellement réduites serait responsable de la bonne sélectivité du

⁵ Y. J. Mergler, A. van Aalst, J. van Delft, and B. E. Nieuwenhuys, J. Catal. 161 (1996) 310.

catalyseur. Selon Ferri et Coll. ^[1], la présence de lacunes anioniques et d'espèces Co^{2+} sur $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{CoO}_{3+d}$ pourrait être envisagées dans la réaction.

En présence d'oxygène la formation d'ammoniac n'intervient pas. La réaction H_2+O_2 prédomine dans un large domaine de température, à l'exception du domaine basse température ($T < 150^\circ\text{C}$) où la réaction $\text{NO}+\text{H}_2$ intervient significativement. La présence d'oxygène peut avoir d'autres conséquences sur les propriétés du solide. Les expériences XPS et DRX montrent qu'en présence d'un excès d'oxygène, les propriétés structurales du catalyseurs $\text{Pd}/\text{CoO}_x/\text{La}_2\text{O}_3$ obtenues après pré-réduction de Pd/LaCoO_3 à 500°C sont profondément modifiées au-delà de 300°C .

1) Etude des propriétés du solide par XPS

Les analyses XPS et DRX effectuées sur LaCoO_3 et Pd/LaCoO_3 ont été réalisées sous atmosphère contrôlée en présence de NO et d'un excès d'hydrogène (avec ou sans excès d'oxygène). Les mêmes conditions opératoires ont été appliquées au cours de l'étude des performances catalytiques de ces solides et un certain nombre d'observations concernant une modification de leurs propriétés physico-chimiques a été mentionnée dans les chapitres III et IV. Les pérovskites sont instables sous environnement réducteur et nous avons pu le mettre en évidence pendant l'étude de la réductibilité du support sous un mélange H_2 dilué dans l'hélium avec un processus de réduction en deux étapes : i) – transformation d'espèces Co (III) en Co (II) entre 200 et 400°C et ii) – transformation de Co (II) en Co° au-delà de 500°C . L'étape de prétraitement conduit à la destruction complète de la structure pérovskite et on observe en fin de réduction une ségrégation en surface des particules de cobalt et de palladium métalliques sur La_2O_3 .

Les résultats obtenus au cours de la réaction en milieu réducteur par XPS et DRX sont dans l'ensemble cohérents avec ceux obtenus au cours des performances catalytiques des solides LaCoO_3 et Pd/LaCoO_3 . Une réoxydation du solide intervient dès la température ambiante avec une transformation de Co° en Co^{2+} limitée à la surface. La présence du palladium favoriserait ce processus. En effet, le palladium métallique est capable d'adsorber et de dissocier NO adsorbé sous forme de O_{ads} et N_{ads} . Les atomes d'oxygène formés en surface pourraient migrer et favoriser ainsi la réoxydation du cobalt. On observe une nouvelle réduction des espèces Co^{2+} en Co° sous mélange réactionnel à haute température ($T = 500^\circ\text{C}$) et cette tendance semble en accord avec le processus supplémentaire de conversion de H_2 observé. En revanche la tendance inverse est observée sur les particules de palladium où le

déplacement de l'énergie de liaison vers des valeurs plus élevées traduit la ségrégation des entités électrophiles (PdO). Parallèlement la formation d'espèces nitrites (à 404 eV) peut être consécutive à la stabilisation d'une phase PdO. La présence de sites Pd électrophiles défavoriserait l'adsorption dissociative de NO adsorbé et leur réaction avec O_{ads} serait propice à la formation de NO_2 . A haute température, au-delà de 400°C, les évolutions de sélectivité observées en présence ou en absence de palladium sont identiques. L'ensemble de ces observations en milieu réducteur suggère l'existence d'une interaction entre Pd^0 et Co^0 qui se manifeste à basse température. En revanche, à haute température, cette interaction pourrait être altérée consécutivement à la réoxydation du palladium qui intervient en présence de NO dans un environnement gazeux globalement réducteur et/ou à la réduction de Co^{2+} en Co^0 . Ces résultats semblent dans l'ensemble cohérents avec le mécanisme proposé sur Pd/ CoO_x / La_2O_3 qui fait intervenir les particules de palladium métalliques et une lacune anionique qui pourrait être associée à CoO_x .

En présence d'oxygène l'oxydation du Co^0 est favorisée. En effet, l'analyse XPS révèle uniquement la formation de Co^{2+} en absence d'oxygène au cours de l'exposition sous mélange réactionnel du catalyseur Pd/ CoO_x / La_2O_3 . En revanche, on observe la ségrégation en surface de Co^{3+} dès 200°C en présence d'un excès d'oxygène. Il n'est pas exclu que cette formation intervienne à plus basse température. Au-delà de 300°C seules les espèces Co^{3+} sont détectées. Elles ont été associées à la reconstruction en surface de la pérovskite. Par contre, le degré d'oxydation du palladium n'est pas affecté au dessus de 300°C. Il conserve ses propriétés métalliques. Au regard de ces observations la réduction de NO par H_2 pourrait être décrite à partir du mécanisme précédent faisant intervenir une espèce CoO_x dans un domaine de température inférieure à 200°C où on observe le maximum de conversion de NO. Une réoxydation des espèces cobalt sous la forme Co(III) ne serait pas favorable d'après la littérature [3]. Les tentatives de préparation de Pd/ $LaCoO_3$ par voie colloïdale pour associer la fonction métallique et les propriétés intrinsèques de la pérovskite ne sont pas concluantes. En effet, contrairement au catalyseur imprégné puis traité thermiquement sous H_2 à 500°C, on obtient une activité basse température en conversion de NO extrêmement faible. De multiples raisons peuvent expliquer cette faible conversion associée à l'intervention du surfactant ou à une oxydation en surface du métal. D'autres interprétations peuvent être proposées associant l'interaction entre Pd^0 et des espèces Co(III). Les pérovskites présentent une mobilité en oxygène également importante [6]. La formation de lacunes anioniques est par conséquent

⁶ S. Royer, D. Duprez, S. Kaliaguine, J. Catal. 234 (2005) 364.

envisageable. Dans ce cas, un gain de conversion en NO peut être attendu. Toutefois, en présence de NO et O₂, la stabilisation d'espèces nitrites à basse température (T < 200°C) et d'espèces nitrates à plus haute température (T > 200°C) pourrait être un élément défavorable. En effet, on bloquerait la mobilité des espèces oxygène du support et consécutivement la formation de lacunes anioniques. Dans ces conditions, seule l'activité du métal noble serait conservée et son oxydation en surface pourrait également affecter ses performances catalytiques intrinsèques avec la formation en surface d'un oxyde PdO qui n'est pas favorable à la réduction de NO par H₂ en compétition avec la réaction H₂+O₂. Le fait le plus remarquable est sans doute lié à la reconstruction de la pérovskite LaCoO₃ et les modifications induites sur l'environnement du palladium. Cette reconstruction a lieu essentiellement sur le catalyseur pré-réduit sous H₂ à 500°C et serait favorisée à partir de Pd/CoO_x/La₂O₃. Dans ces conditions une partie du palladium pourrait se retrouver inséré dans la structure de la pérovskite.

D'autres auteurs ont mis en évidence la formation de la structure pérovskite sous une atmosphère oxydante ^[7] ou une auto-régénération de la structure pérovskite lors de la réaction en milieu oxydant ^[8]. En particulier, Uenishi et coll. ^[8] ont suggéré la formation de LaFe_{0,95}Pd_{0,05}O₃ avec une partie du palladium à l'intérieur du réseau de la structure pérovskite en substitution du fer occupant le site B (ABO₃). Zhou et coll. ^[9] ont également proposé la possibilité d'insérer partiellement le palladium dans la structure d'une pérovskite LaFe_{0,77}Co_{0,17}Pd_{0,06}O₃. Ainsi, le développement de la contribution du signal du photopic Pd3d_{5/2} à 337,5 eV, avec des valeurs intermédiaires entre celles habituellement rapportées pour Pd⁴⁺ dans PdO₂ et Pd²⁺ dans PdO en accord avec des études antérieures pourrait suggérer une substitution partielle du palladium dans les sites octaédriques B de la pérovskite. Ces espèces pourraient offrir une meilleure sélectivité.

Nous avons par ailleurs montré que la stabilisation d'espèces nitrates à basse température (T < 300°C) serait associée à la reconstruction de la pérovskite LaCoO₃ à la surface. Après ajout de palladium les nitrates sont déstabilisés. Leur décomposition opère au delà de 300°C en présence d'hydrogène. Une réduction directe des nitrates par l'hydrogène pourrait être envisagée. L'ensemble de ces observations est en accord avec les travaux de Ueda qui a identifié deux domaines de conversion de NO_x : dans le domaine basse température, la réaction serait essentiellement catalysée par des métaux nobles et dans le domaine haute

⁷ J.N. Nudel, B.S. Umansky, E.A. Lombardo, Appl. Catal. 31(2) (1987) 275.

⁸ M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, Appl. Catal. B 57 (2005) 267.

⁹ K. Zhou, H. Chen, Q. Tian, Z. Hao, D. Shen, X. Xu, J. Mol. Catal. A: Chemical 189 (2002) 225.

température, l'activité résiduelle se ferait par d'autres processus mettant en jeu des intermédiaires différents. Dans ce contexte, les espèces nitrites/nitrates pourraient intervenir comme intermédiaires réactionnels.

2) Etude de l'interaction réactifs-catalyseurs

Les études menées sur Pd/LaCoO₃ ne permettent pas de conclure. Les spectres enregistrés au cours de l'exposition au mélange réactionnel montrent essentiellement la formation d'espèces nitrates et du complexe gem-dinitrosyle en interaction avec le cobalt. Des différences dans les caractéristiques spectrales sont néanmoins observées lorsqu'on travaille en présence d'un excès d'oxygène à 120°C. Dans ces conditions opératoires on formerait l'espèce Co²⁺(NO)₂ alors qu'en absence d'oxygène on stabiliserait plutôt une espèce Coⁿ⁺(NO)₂ avec n < 2. NO servirait donc de marqueur pour caractériser la nature de l'espèce cobalt qui pourrait être en interaction avec le métal et de cette façon expliquer les différences de comportement catalytique observées.

Les résultats les plus saillants ont été obtenus sur Pd/Al₂O₃ où il est possible de caractériser la fonction métallique. La pré-adsorption de NO permet de caractériser deux bandes à 1740-1750 cm⁻¹ et 1640-1656 cm⁻¹ associées respectivement aux espèces NO adsorbées linéairement et de façon pontée ou coudée sur des sites de palladium métallique. Les études par pulses à 83°C et 120°C montrent également les produits issus de la décomposition de NO. Une diminution de la consommation de NO est observée et elle est associée à l'obtention de la saturation ou à l'empoisonnement des sites par l'oxygène adsorbé. Dans la série à 120°C, on observe l'accumulation d'une espèce nitrosyle à 1700 cm⁻¹ qui se développe après plusieurs pulses successifs parallèlement à la saturation des sites d'adsorption par NO et O_{ads} provenant de sa dissociation. Cette espèce pourrait être impliquée dans l'étape de dissociation. Des évolutions dans la distribution des produits de formation sont observées. Au début du pulse, la sélectivité de formation de N₂O évolue puis tend à se stabiliser après accumulation de plusieurs pulses. Ce comportement peut expliquer celui observé au cours de l'étude cinétique en régime stationnaire. A saturation de NO, la probabilité de trouver deux atomes N adjacents serait très faible, la formation de N₂O interviendrait principalement selon l'étape (2).

L'adsorption successive de CO à température ambiante et à 120°C ne montre pas de différence majeure dans l'allure des spectres. On n'observe pas en particulier la formation d'espèces carbonyles en interaction avec Pd²⁺ et Pd⁺ caractérisée par des nombres d'onde

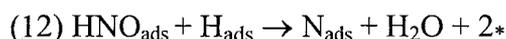
Chapitre VI

supérieurs à 2100 cm^{-1} . La formation de CO_2 à 120°C consécutivement à l'introduction de CO après pré-adsorption de NO à 120°C met en évidence une accumulation d'oxygène liée à la dissociation de NO. L'adsorption de CO à température ambiante montre une faible formation de CO_2 et/ou N_2O dans le premier pulse. Les spectres obtenus pour CO adsorbé pour ces deux températures montrent la présence de Pd métallique.

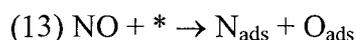
Nous pouvons conclure que la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ à basse température met en jeu des sites stabilisés sous la forme métallique sur lesquels NO va s'adsorber fortement. A ce stade, il n'est pas possible de juger de l'effet du support sur les propriétés d'adsorption du métal.

En conclusion de cette étude, le couplage des deux techniques XPS et spectroscopie infrarouge, permet d'apporter des informations qui dans l'ensemble corroborent les résultats de l'étude cinétique. Les informations extraites sont en partie associées à l'évolution du solide. En revanche, la caractérisation d'intermédiaires réactionnels en interaction avec les particules de palladium n'est pas aisée. Il semble difficile de conclure, toutefois quelques tendances peuvent être suggérées.

La littérature rend compte de la formation de l'espèce HNO_{ads} qui pourrait être impliquée dans la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ et rendre compte de l'effet bénéfique de l'hydrogène sur la conversion de NO à partir de la séquence suivante :



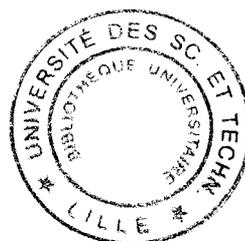
L'étude cinétique de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ à basse température rend compte d'un ordre positif de l'hydrogène qui ne peut pas s'expliquer par l'étape dissociation suivante faisant intervenir au voisinage de NO adsorbé un site libre vacant.



Dans ces conditions un ordre négatif serait obtenu. Il faudrait considérer l'existence de surstructures relativement ouvertes qui permettraient l'adsorption de l'hydrogène fort taux de recouvrement en NO_{ads} sur Pd. En fait, le développement de deux bandes à 1570 cm^{-1} et 1457 cm^{-1} apparaît distinctement à partir de 83°C au cours de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$ sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Leur attribution n'est pas définitive. Nous avons considéré la formation d'espèces nitrates

Chapitre VI

mais également la formation d'espèces imido NH (déformation NH à 1443 cm^{-1}). Peu d'études rendent compte de la formation d'espèces HNO au cours de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$. La nature de ces espèces a été discutée sur des supports réductibles tels que TiO_2 au cours de l'adsorption et l'oxydation de l'ammoniac ^[10]. HNO isolé peut être caractérisé par trois bandes à 3400 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} ^[11]. Amores et coll. ^[10] considèrent dans leur discussion que l'adsorption de HNO produit deux bandes IR à $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ pour $\text{N}=\text{O}$ et une autre bande dans le domaine des nombres d'onde entre 1450 et 1400 cm^{-1} pour la déformation de la liaison NH. A ce stade il est difficile d'attribuer avec certitude les bandes à 1570 et 1457 cm^{-1} observées sur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de la réaction $\text{NO} + \text{H}_2$. Toutefois, nous devons remarquer certaines similitudes avec les considérations ci-dessus concernant les caractéristiques spectrales de la molécule HNO adsorbée.



¹⁰ J. M. G. Amores, V. S. Escribano, G. Ramis, G. Busca, *Applied Catal. B*, 13 (1997) 45

¹¹ J. F. Ogilvie, *Spectrochimica Acta* 23 A (1967) 737.