

Synthèse de catalyseurs pérovskites pour l'oxydation totale du méthane

Maxime Delporte^{1,2}, Helena Kaper¹, Samuel Bouchet², Xavier Courtois², Fabien Can², Nicolas Bion²

¹LSFC, CNRS/Saint-Gobain, 550 Rue Alphonse Jauffret, 84300 Cavailon, France

²IC2MP, Université de Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9, France

Le développement de moteurs fonctionnant au gaz naturel pour les véhicules offre une alternative aux moteurs diesel et essence, avec des émissions polluantes réduites. Cependant, **le défi est d'éliminer les traces de CH₄** présentes dans les gaz d'échappement car c'est une molécule réfractaire dont le potentiel de réchauffement est 23 fois supérieur à celui du CO₂. Les oxydes de type pérovskites ABO₃ sont de bons candidats pour l'oxydation totale du méthane. La possibilité de substituer partiellement les atomes de structure permet la création de lacunes et génère une mobilité d'oxygène favorable à l'oxydation de CH₄ [1]. Des travaux récents sur des pérovskites de type CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (noté CTFx avec x = 0, 10, 20, 30 et 40) [2] nous ont conduit à étudier l'influence du polymère utilisé lors de la synthèse par voie citrate. L'utilisation de différents polyols tels que l'éthylène glycol (EG), le glycérol (Gly) ou le 1,6 hexanediol (HD) a permis une augmentation de la surface spécifique (SSA) jusqu'à 30 m²/g, avec une distribution de taille de pore typiques des matériaux mésoporeux (Figure 1-A et 1-B). L'affinement Rietveld (Figure 1-C) a montré que les pérovskites obtenues sont parfaitement cristallisées et dépourvues de phase secondaire (CaO, TiO₂, CaCO₃...). La substitution du titane par le fer entraîne une diminution du volume de maille du système Pbnm car le rayon ionique du fer (Fe^{IV} 6CN 0,585Å) plus petit que celui du titane (Ti^{IV} 6CN 0,605Å). L'échange isotopique (EI) de ¹⁸O_{2(g)} avec ¹⁶O_{2(s)}, caractérisant la mobilité de l'oxygène du matériau, a montré que l'équilibre cinétique était plus rapidement atteint avec CTF10-Gly qu'avec CTF10-EG ou HD (Figure 1-C), en relation avec une vitesse initiale d'échange plus importante (respectivement 9,7.10¹⁸, 5,4.10¹⁸ et 2,5.10¹⁸at/g.s, Figure 1-D). La Figure 1-E montre que la CTF30 échange à plus basse température que les autres CTFx-Gly.

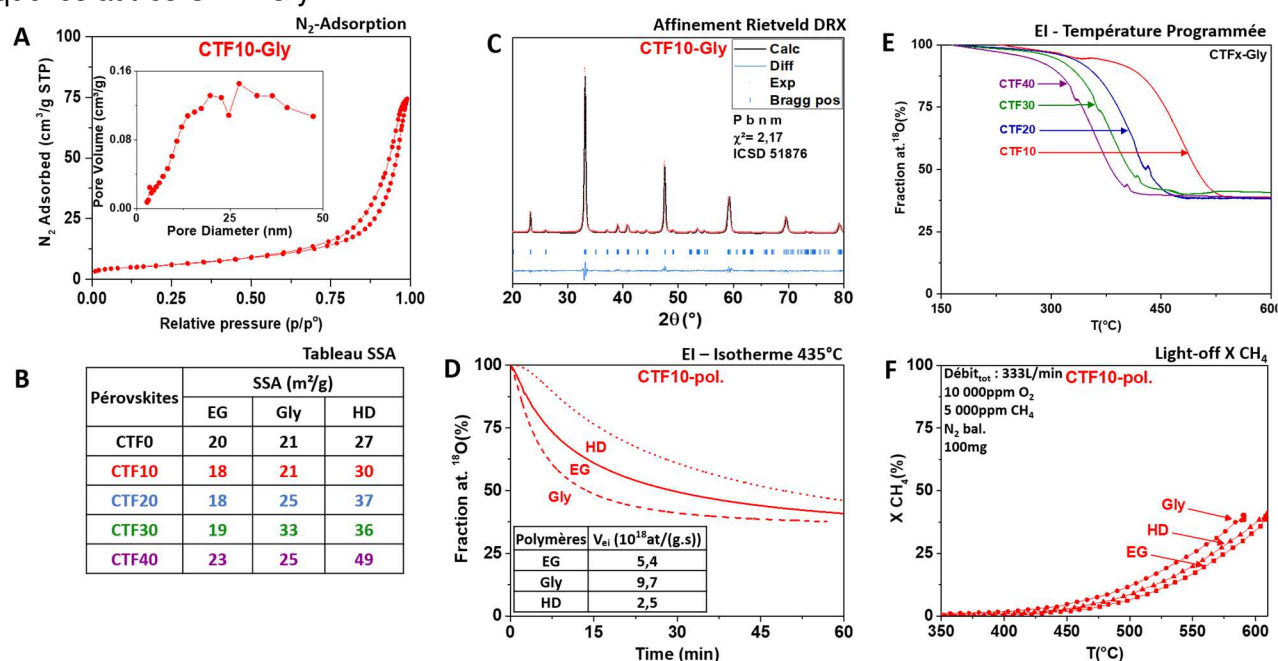


Figure 1 A) Isotherme d'adsorption et distribution taille de pore de CTF10-Gly; B) Tableau SSA de CTF10 (EG, Gly et HD); C) Affinement Rietveld CTF10-Gly; D) Profils EI et vitesses d'échanges initiales de CTF10 (EG, Gly et HD); E) Profils d'EI de CTFx10-Gly; F) Light-off conversion du méthane sur CTF10 (EG, Gly et HD)

En oxydation totale du méthane, CTF10-Gly a une meilleure activité que CTF10-EG et HD (Figure-F) et parmi les CTFx-Gly, les CTF20 et 30 présentent des performances encore plus intéressantes. Des résultats préliminaires de Mössbauer et d'XPS, complétés par des réductions en températures programmées laissent à penser que l'état d'oxydation et la coordinence du fer serait responsable de ces performances en EI et en oxydation totale du méthane.

[1] Richard M., Can F., Duprez D., Gil S., Giroir-Fendler A., Bion N., *ChemCatChem*, 8, 1921-1928, 2016

[2] Répécaud P-A., Kaper H., Richard M., Can F., Bion N., *ChemCatChem*, 9, 2095-2098, 2017