

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN PLOIEȘTI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA PETROLULUI ȘI PETROCHIMIE**

Teză de doctorat

**COMBUSTIA CATALITICĂ A METANULUI PE
CATALIZATORI PE BAZĂ DE PALADIU**

Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts

*Combustion catalytique du méthane sur catalyseurs à base de
palladium*

**Conducător științific,
Prof. dr. ing. Dragoș Ciuparu**

**Doctorand,
Ing. Florina Matei**

Ploiești 2012

Cuprins

Cuprins.....	i
Rezumat.....	iii
Table of Contents.....	vi
Abstract.....	viii
Sommaire.....	xi
Résumé.....	xiii
Listă de Figuri.....	xviii
Listă de Tabele.....	xxiii
Listă de abrevieri și acronime.....	xxiv
Capitolul 1. Cercetări anterioare privind combustia metanului.....	1
1.1. Combustia catalitică a metanului.....	1
1.2. Accelerarea electrochimică.....	7
1.2.1. Noțiuni introductive.....	7
1.2.2. Fenomenul Spillover-Backspillover.....	9
1.2.3. Accelerarea electrochimică a reacțiilor catalitice.....	11
1.2.4. Aranjamentele experimentale utilizate în experimentele NEMCA.....	15
1.2.5. Accelerarea electrochimică a reacției de oxidare a CH ₄	17
Capitolul 2. Ipoteza științifică și obiectivul tezei de doctorat.....	19
Capitolul 3. Programul experimental.....	23
3.1. Descrierea programului experimental.....	23
3.2. Prepararea sistemelor catalitice.....	28
3.3. Sistemele catalitice analizate.....	34
3.4. Caracterizarea sistemelor catalitice.....	38
3.4.1. Difrakția de raze X.....	39
3.4.2. Spectroscopia fotoelectronică de raze X.....	49

3.4.3. Microscopie electronică.....	54
Capitolul 4. Teste de activitate catalitică.....	61
4.1. Activitatea catalitică intrinsecă de oxidare a sistemelor catalitice analizate.....	62
4.1.1. Sistem catalitic Pd impregnat / YSZ dens / Au.....	63
4.1.2. Sistem catalitic Pd sputtered / YSZ dens / Au.....	67
4.1.3. Sistem catalitic Pd pastă / YSZ dens / Au.....	70
4.1.4. Sistem catalitic Pd impregnat / YSZ poros - YSZ dens / Au.....	74
4.1.5. Sistem catalitic Pd impregnat / CeO ₂ - YSZ dens / Au.....	77
4.2. Activitatea catalitică accelerată electrochimic a sistemelor catalitice analizate.....	79
4.2.1. Sistem catalitic Pd impregnat / YSZ dens / Au.....	79
4.2.2. Sistem catalitic Pd sputtered / YSZ dens / Au.....	91
4.2.3. Sistem catalitic Pd pastă / YSZ dens / Au.....	103
4.2.4. Sistem catalitic Pd impregnat / YSZ poros - YSZ dens / Au.....	106
4.2.5. Sistem catalitic Pd impregnat / CeO ₂ - YSZ dens / Au.....	114
4.3. Rezistența la inhibiție cu vapori de apă a oxidului de paladiu prin electrochimie.....	114
Capitolul 5. Concluzii.....	122
Bibliografie.....	129
Anexe.....	137
Lista Publicațiilor.....	144

Rezumat

Metanul este principalul component al gazelor naturale și totodată un gaz cu efect de seră cu un potențial de încălzire globală estimat a fi de 21 de ori mai mare decât cel al dioxidului de carbon, luându-se în considerare o perioadă de 100 de ani. Drept urmare, este importantă reducerea cantităților de metan emise în atmosferă, în vederea atenuării pe termen scurt a încălzirii globale. Combustia catalitică a metanului este utilizată atât ca modalitate de generare de energie cu formare minimă de NOx în turbinele de gaze, cât și ca mijloc pentru îndepărtarea unor cantități reduse de metan din emisiile provenite de la motoarele de ardere a metanului [1]. Astfel, datorită capacității sale de a realiza o ardere eficientă la temperaturi mult mai scăzute decât cele înregistrate în flacără – combustia convențională, combustia catalitică a gazelor naturale este cercetată în vederea producerii de căldură și energie [2, 3].

Până în prezent au fost dezvoltate mai multe sisteme catalitice eficiente pentru combustia catalitică a metanului. Acestea pot fi împărțite în două categorii principale: oxizi micști de metal și metale nobile. Comparativ cu sistemele catalitice oxizi micști de metal, catalizatorii pe bază de metale nobile prezintă o activitate catalitică mai ridicată și o rezistență mai mare la otrăvirea cu sulf [4]. Dintre sistemele catalitice pe bază de metale nobile, catalizatori pe bază de Pd au fost îndelung studiați și s-a acceptat faptul că sunt cei mai eficienți catalizatori în reacția de oxidare catalitică totală a metanului [1, 3, 5, 6]. Mecanismul reacției de oxidare a CH₄ pe catalizatorii de Pd este unul complex, drept urmare a fost îndelung cercetat și s-a arătat faptul că influența stării de oxidare a paladiului asupra activității catalitice este una importantă, iar comportarea acestui sistem catalitic nu este pe deplin înțeleasă. Cu toate acestea, este general acceptat faptul că la temperaturi scăzute PdO este faza activă, pe când la temperaturi ridicate, Pd metalic devine faza activă în reacția de oxidare catalitică a metanului [5].

Obiectivul acestei teze de doctorat a fost acela de a folosi fenomenul de accelerare electrochimică pentru a controla reacția de oxidare a metanului pe catalizatori pe bază de paladiu în încercarea de a analiza unele aspecte ridicate de studiile combustiei catalitice, și anume: influența stării de oxidare a paladiului asupra activității catalitice, interacțiunea cu suportul catalitic și otrăvirea catalizatorului cu produsele de reacție, în special apa.

Accelerarea electrochimică este un fenomen ce constă în aplicarea unor valori mici ale intensității curentului sau de potențial, care în contact cu electroliții solizi conduce la modificări reversibile în activitatea și selectivitatea catalizatorului [7]. Acest fenomen a fost

introdus pentru prima dată în anii '80 de grupul prof. dr. ing. Costas Vayenas [8, 9] și poartă denumirea de Accelerare Electrochimică a Activității Catalitice.

Diferite sisteme catalitice au fost preparate prin impregnare cu soluții precursorare apoase, descompunerea unei paste organometalice și prin sputtering, depuse fie direct pe electrolitul solid, YSZ, fie pe un substrat intermediar, și folosite ulterior în reacția de oxidare completă a metanului. Toate sistemele catalitice analizate au fost caracterizate prin diferite metode de caracterizare, și supuse apoi unor studii catalitice (curbe de aprindere) și studii electrochimice (tranzituri galvanostatice/potențiostatice și curbe de curent-potențial), la temperaturi cuprinse în intervalul 320-460 °C și diferite raporturi CH₄/O₂. De asemenea, s-a analizat influența unui tratament în amestec gazos etilenă-oxigen și s-a observat că acesta mărește performanța catalitică a sistemelor analizate, permițând totodată accelerarea electrochimică a sistemului începând cu temperaturi de 320 °C. Motivațiile acestor experimente vor fi discutate luând în considerare informațiile provenite în urma caracterizării detaliate pre și post reacție, completate de rezultatele măsurătorilor rezistenței în plan.

Din punct de vedere catalitic, probele impregnate au manifestat o activitate catalitică mai ridicată decât cele preparate prin depunere de pastă organometalică sau sputtering. Din punct de vedere electrochimic, doar probele impregnate și sputtered au fost accelerate electrochimic în reacția de oxidare catalitică a metanului, pe când sistemul catalitic în care filmul catalitic de paladiu a fost preparat prin descompunerea unei paste organometalice nu a putut fi promodat electrochimic.

Filmul catalitic al probei sputtered proaspete constă în principal din faza Pd metalic care poate fi promodat electrochimic, pe când probele catalitice impregnate proaspete constau în principal din faza PdO, drept urmare în cazul acestora reacția de oxidare poate fi accelerată electrochimic numai după o reducere parțială in-situ a catalizatorilor. Pe ambele tipuri de sisteme catalitice, reacția manifestă un comportament electrofob, indiferent de condițiile experimentale, și anume viteza de reacție crește odată cu aplicarea de polarizare anodică. După întreruperea polarizării anodice, viteza de reacție revine treptat la valoarea inițială înregistrată în circuit deschis. Pentru proba sputtered, polarizarea negativă conduce la o scădere a vitezei de reacție, care după întreruperea curentului, rămâne mai mică decât viteza de reacție inițială înregistrată în circuit deschis. Acesta este un nou tip de accelerare electrochimică, iar un indice de otrăvire, β , este introdus pentru a cuantifica amploarea acestui efect.

Totodată, datorită faptului că faza activă în cazul metalelor nobile este destul de scumpă, este avatajoasă pregătirea de catalizatori cu dispersii metalice ridicate. Acest lucru poate fi

realizată prin metoda abordată în pregătirea catalizatorilor, prin temperatura de calcinare folosită și prin folosirea unui suport catalitic corespunzător. Suportul catalitic joacă un rol important în obținerea unei anumite dispersii metalice, deoarece conduce la creșterea suprafeței active. În plus, suportul poate acționa ca un stabilizator al fazei active și, în unele cazuri, chiar poate fi implicat în reacția catalitică [12]. În cadrul acestei teze, pe lângă folosirea drept suport catalitic a electrolitului solid dens (YSZ), două tipuri de substraturi au fost utilizate: YSZ poros și CeO_2 .

Astfel, a fost obținut pentru prima dată, prin procesul de impregnare cu soluții precursore apoase pe un suport catalitic YSZ poros – YSZ dens, un sistem catalitic activ, cu o dispersie metalică ridicată, care a putut fi accelerat electrochimic, chiar dacă prezintă o rezistență în plan mare. Proba impregnată pe YSZ poros – YSZ dens prezintă o activitate catalitică mult mai mare decât a celei impregnate direct pe YSZ dens, atingând în condiții asemănătoare de lucru, viteze de reacție cu un ordin de mărime mai mari.

Oxidul de ceriu a fost intens folosit drept promotor pentru catalizatori pe bază de metal nobil datorită capacității sale ridicate de a stoca oxigen [10]. Așa cum era așteptat, substratul de CeO_2 a condus la o creștere a performanței catalitice a probei impregnate. Însă, proba nu a putut fi accelerată electrochimic.

Un alt aspect urmărit a fost efectul apei asupra fenomenului de accelerare electrochimică a reacției de oxidare catalitică a metanului. Pentru a evidenția influența apei, s-au realizat experimente în mod secvențial, constând în pulsuri succesive ale amestecului de reacție (alimentare uscată și umedă), în intervalul de temperatură 350-450 °C. În cadrul acestor experimente s-a utilizat o probă impregnată. S-au realizat tranzitudini galvanostatice tipice NEMCA în exces de oxigen și metan, cu schimbarea succesivă a alimentării uscate și respectiv umede ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ kPa}$). Aplicarea unei polarizări pozitive conduce la o creștere a vitezei de reacție, atât în condiții oxidative, cât și reducătoare, evidențiând încă o dată caracterul electrofob al reacției. După întreruperea curentului, viteza de reacție revine la valoarea înregistrată inițial în condiții de circuit deschis. În cazul unei alimentări cu exces de oxigen, adăugarea de apă la fluxul de alimentare conduce la o creștere semnificativă a vitezei de reacție. În schimb, atunci când se lucrează în exces de metan, adăugarea de apă la fluxul de alimentare conduce la scăderea vitezei de reacție.

Cuvinte cheie: oxidarea completă a metanului, accelerarea electrochimică, catalizatori pe bază de Pd, YSZ poros, CeO_2 , efect de inhibiție al apei.

Table of Contents

Abstract.....	ix
List of Figures.....	xviii
List of Tables.....	xxiv
List of abbreviations and acronyms.....	xviii
Chapter 1. Previous researches on methane combustion.....	1
1.1. Methane catalytic combustion.....	1
1.2. Electrochemical Promotion of Catalytic Activiy.....	7
1.2.1. Preliminary concepts.....	7
1.2.2. Spillover-Backspillover Phenomenon.....	9
1.2.3. Electrochemical promotion of catalysis.....	11
1.2.4. Experimental setup used in NEMCA experiments.....	15
1.2.5. Electrochemical promotion in methane oxidation reaction.....	17
2. Scientific hypothesis and thesis objective.....	19
3. Experimental program.....	23
3.1. Description of the experimental program.....	23
3.2. Preparation of catalytic systems.....	28
3.3. Analyzed catalytic systems.....	35
3.4. Characterization of atalyst-electrodes.....	38
3.4.1. X-ray Diffraction.....	39
3.4.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	49
3.4.3. Electronic microscopy.....	54
4. Catalytic activity tests.....	61
4.1. Catalytic activity in methane oxidation reaction of the analyzed catalytic systems.....	62
4.1.1. Catalytic system: Pd impregnated / YSZ dense / Au.....	63
4.1.2. Catalytic system: Pd sputtered / YSZ dense / Au.....	67
4.1.3. Catalytic system: Pd paste / YSZ dense / Au.....	70
4.1.4. Catalytic system: Pd impregnated / YSZ porous - YSZ dense / Au.....	74
4.1.5. Catalytic system: Pd impregnated / CeO ₂ - YSZ dense / Au.....	77
4.2. Electrochemical promotion for methane oxidation reaction on the analyzed catalytic systems.....	79
4.2.1. Catalytic system: Pd impregnated / YSZ dense / Au.....	79

4.2.2. Catalytic system: Pd sputtered / YSZ dense / Au.....	91
4.2.3. Catalytic system: Pd paste / YSZ dense / Au.....	103
4.2.4. Catalytic system: Pd impregnated / YSZ porous - YSZ dense / Au.....	106
4.2.5. Catalytic system: Pd impregnated / CeO ₂ - YSZ dense / Au.....	114
4.3. PdO resistance to water inhibition by means of electrochemistry.....	114
5. Conclusions.....	122
References.....	129
Attachments.....	137
List of Publications.....	144

Abstract

Methane is a greenhouse gas estimated to have a 21 times larger than that of carbon dioxide (at equivalent emission rates) considering a 100 years global warming potential. Therefore, it is important to reduce the amounts emitted into the atmosphere to mitigate the global warming in the short term. Catalytic combustion of methane, which is the main component of natural gas, is of actual interest both as a means of generating power with minimal formation of NO_x , and as a means of removing small amounts of methane from emissions of methane-burning engines [1]. Thus, on the one hand, because of its capability to achieve effective combustion at much lower temperatures than in conventional flame combustion, hence allowing lower emissions [2, 3], catalytic combustion of natural gas is being vigorously explored as a route of producing heat and energy.

Several effective combustion catalysts have been developed so far. They can be divided in two main categories: mixed metal oxides, and noble metals. Higher catalytic activity per site and greater resistance to sulfur poisoning are the main advantages of noble metal catalysts over metal-oxide catalysts [4]. Among the noble metal catalysts, supported Pd has been widely reported as the catalyst of choice for methane combustion applications [1, 3, 5, 6]. It has been reported that the catalytic activity for the methane combustion depends strongly on the chemical state of palladium. It is commonly accepted that at low temperature the active phase is crystalline PdO, which may exist in more than one form depending on the oxidized particles' size and on the nature of the support, but at high temperature metallic Pd is the active phase for methane oxidation [5].

The aim of the present PhD thesis was to explore the potential to electrochemically promote the methane oxidation reaction over palladium catalyst-electrodes deposited on Y_2O_3 -stabilized- ZrO_2 (YSZ), an oxygen ion conductor, in order to better understand different aspects raised out by catalytic combustion studies, such as: the influence of the chemical state of palladium upon the catalytic activity, interactions with the catalytic support and poisoning of the catalyst by the reaction products, especially water.

Electrochemical Promotion is a phenomenon where the application of small currents or potentials on catalysts in contact with solid electrolytes leads to pronounced strongly non-Faradaic and reversible changes in catalytic activity and selectivity [7]. This phenomenon, introduced first by the group of Prof. dr. ing. Costas Vayenas in the early 80's [8, 9], is called Electrochemical Promotion of Catalysis (EPOC).

Thin Pd catalyst-electrodes deposited on YSZ prepared either by wet impregnation, paste or sputter-deposition have been studied for the complete oxidation of methane. All the analyzed catalytic systems were characterized by XRD, XPS, SEM and TEM techniques, in conjunction with electrochemical studies (galvanostatic transients and electrochemical current-potential curves) at temperatures of 350 to 460 °C under various CH₄ to O₂ ratios.

Impregnated Pd on YSZ is more active than the pasted and sputtered catalyst-electrodes. Also, pre treatment in oxidizing ethylene-oxygen gas mixtures enhances the rate of methane conversion in comparison to non-treated samples and allows electrochemical promotion of the methane oxidation at temperatures as low as 320 °C. The reason for this will be discussed considering the detailed pre and post surface characterization and in situ electrochemical studies.

Only the impregnated and the sputtered samples could be electropromoted at temperatures above 320 °C, while the paste catalytic system could not be electropromoted. As prepared sputtered catalyst electrodes, which consist mainly of a Pd metal phase are able to electrochemically promote the CH₄ oxidation, while impregnated films, which mainly consist of PdO phase, can be electropromoted only after in-situ reduction. On both types of catalyst-electrodes the reaction exhibits electrophobic behavior under all experimental conditions of this study, i.e. the rate increases moderately with anodic polarization.

For sputtered samples, negative current application causes a decrease of the catalytic rate which remains lower than the initial open circuit rate after current interruption. This is a new type of permanent electrochemical promotion and a poisoning index, β , is introduced to quantify the magnitude of this effect.

Also, since the active phase in the case of noble metals is quite expensive, it is rather advantageous to prepare catalysts with high dispersions. This can be usually accomplished by the preparation of the catalyst as well as the calcination process. The support has an important role in the metal dispersion since the maximization of the surface area could provide a large area over which it may be spread, thus providing larger active surface. Additionally, the support may act as a stabilizer of the active phase and, in some cases, it may even be involved in the catalytic reaction [11]. This is why two different interlayers have been studied: porous YSZ and CeO₂.

It has been prepared for the first time an electro-active palladium catalyst on a highly porous support, which was successfully used to enhance the catalytic activity by electrochemical promotion. The wet impregnation technique has been used over highly porous

YSZ disks to achieve very active catalyst-electrodes, with a high metal catalyst and susceptible to be electropromoted, despite its relatively high in-plane electrical resistance. The sample impregnated on porous YSZ turned to be much more active in methane combustion than the sample prepared by impregnation on dense YSZ, reaching, under similar working conditions, one order of magnitude higher CO₂ formation rates.

Ceria interlayer has been extensively employed as a textural and structural promoter for supported noble metal catalysts because of its unique redox properties and high oxygen storage capacity. As expected, the CeO₂ interlayer was found to enhance the open circuit activity of impregnated Pd on YSZ, showing a high intrinsic catalytic activity. But, the sample couldn't be electropromoted, no matter the working temperature or gas composition.

Moreover, the effect of water on the electrochemically promoted complete oxidation of methane has been investigated over an impregnated palladium film over an YSZ pellet at temperatures from 350 to 450 °C. Typical galvanostatic transient experiments under oxidizing and reducing conditions have been carried out with successive changes between dry (DF) and wet feeds (WF, P_{H₂O} = 3 kPa).

The application of a constant positive current leads to an increase of the CO₂ formation rate with maximum enhancement of 5.3 (oxidizing) and 7.3 (reducing) if only a dry methane/oxygen reaction mixture is fed. After current interruption, the catalytic rate returns to its initial steady-state value. Under overall oxidizing reactions conditions, i.e. in excess of oxygen, surprisingly water does not inhibit the methane oxidation and the catalyst film responds quickly to changes from wet to dry feed and the other way around. Under overall reducing reaction conditions the catalytic activity for methane oxidation decreases when water is added to the reactants.

Keywords: methane oxidation, electrochemical promotion, impregnated Pd catalyst-electrodes, sputtered Pd catalyst-electrodes, porous YSZ, CeO₂ interlayer, water inhibition.

Sommaire

Resumé.....	xiii
Liste de figures.....	xvii
Liste de tableaux.....	xxiii
Liste d'abréviations et d'acronymes.....	xxiv
Chapitre 1. Des recherches antérieures concernant la combustion du méthane.....	1
1.1. La combustion catalytique du méthane.....	1
1.2. L'accélération électrochimique.....	7
1.2.1. Notions introductives.....	7
1.2.2. Le phénomène Spillover-Backspillover.....	9
1.2.3. L'accélération électrochimique des réactions catalytiques.....	11
1.2.4. Mise en place des expériences NEMCA.....	15
1.2.5. L'accélération électrochimique de la réaction d'oxydation CH ₄	17
Chapitre 2. L'hypothèse scientifique et l'objectif de la thèse de doctorat.....	19
Chapitre 3. Le programme expérimental.....	23
3.1. La description du programme expérimental.....	23
3.2. La préparation des catalyseurs.....	28
3.3. Les systèmes catalytiques analysés.....	35
3.4. La caractérisation des systèmes catalytiques.....	38
3.4.1. La diffraction des rayons X.....	39
3.4.2. La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X.....	49
3.4.3. Microscopie électronique.....	54
Chapitre 4. Tests d'activité catalytique.....	61
4.1. L'activité catalytique intrinsèque d'oxydation des systèmes catalytiques analysés.....	62
4.1.1. Système catalytique Pd imprégné / YSZ dense / Au.....	63
4.1.2. Système catalytique Pd sputtered / YSZ dense / Au.....	67
4.1.3. Système catalytique Pd laque / YSZ dense / Au.....	70
4.1.4. Système catalytique Pd imprégné / YSZ poreux - YSZ dense / Au.....	74
4.1.5. Système catalytique Pd imprégné / CeO ₂ - YSZ dense / Au.....	77
4.2. L'activité catalytique des systèmes catalytiques analysés accélérée électrochimiquement.....	79

4.2.1. Système catalytique Pd imprégné / YSZ dense / Au.....	79
4.2.2. Système catalytique Pd sputtered / YSZ dense / Au.....	91
4.2.3. Système catalytique Pd laque / YSZ dense / Au.....	103
4.2.4. Système catalytique Pd imprégné / YSZ poreux - YSZ dense / Au.....	106
4.2.5. Système catalytique Pd imprégné / CeO ₂ - YSZ dense / Au.....	114
4.3. Résistance à l'inhibition de l'oxyde de palladium en champ électrique par vapeurs d'eau.....	114
Chapitre 5. Conclusions.....	122
Bibliographie.....	129
Annexes.....	137
Liste de publications.....	144

Résumé

Le méthane est le composant principal du gaz naturel et aussi un gaz à effet de serre avec un potentiel de réchauffement global estimée à 21 fois celle de dioxyde de carbone, en tenant compte d'une période de 100 années. Par conséquent, il est important de réduire la quantité de méthane émis dans l'atmosphère pour atténuer le réchauffement climatique à court terme. La combustion catalytique du méthane est utilisée à la fois comme un moyen de génération d'énergie à formation minimale de NO_x dans les turbines à gaz, ainsi qu'un moyen pour l'enlèvement de petites quantités de méthane à partir des émissions provenant de moteurs à combustion de méthane [1]. Ainsi, grâce à sa capacité d'obtenir une combustion efficace aux températures beaucoup plus basses que celles enregistrées dans la flamme - la combustion classique, la combustion catalytique de gaz naturels est étudiée pour la production de chaleur et d'électricité [2, 3].

Jusqu'à présent, plusieurs systèmes catalytiques efficaces pour la combustion catalytique du méthane ont été développés. Ceux-ci peuvent être divisés en deux catégories principales: les oxydes métalliques mixtes et les métaux nobles. Par rapport aux systèmes catalytiques d'oxydes métalliques mixtes, les catalyseurs à base de métaux nobles présentent une activité catalytique plus élevée et une résistance plus grande à l'empoisonnement au soufre [6]. Parmi les systèmes catalytiques à base de métaux nobles, les catalyseurs à base Pd ont été largement étudiés et on a accepté qu'ils sont les catalyseurs les plus efficaces dans la réaction d'oxydation catalytique totale de méthane [1, 3, 7, 8]. Le mécanisme de réaction d'oxydation de CH₄ sur les catalyseurs Pd est complexe, par conséquent, il a été largement étudié et on a montré que l'influence de l'état d'oxydation du palladium sur l'activité catalytique est importante et la réaction de ce système catalytique n'est pas entièrement comprise. Toutefois, il est généralement admis le fait qu'aux températures basses PdO est la phase active, tandis que, aux températures élevées, Pd métallique devient la phase active dans la réaction d'oxydation catalytique du méthane [7].

L'objectif de cette thèse était d'utiliser le phénomène d'accélération électrochimique pour contrôler la réaction d'oxydation du méthane sur des catalyseurs à base de palladium dans une tentative pour analyser certains aspects soulevés par les études de combustion catalytique, et précisément: l'influence de l'état d'oxydation du palladium sur l'activité catalytique, l'interaction avec le support catalytique et l'empoisonnement du catalyseur par les produits de réaction, en particulier l'eau.

L'accélération électrochimique est un phénomène qui implique l'application d'une valeur basse de l'intensité du courant ou de potentiel, qui au contact des électrolytes solides conduit à des modifications réversibles dans l'activité et la sélectivité du catalyseur [9]. Ce phénomène a été introduit pour la première fois dans les années 80 par le groupe du professeur Costas Vayenas [10, 11] et est appelé Accélération Électrochimique de l'Activité Catalytique.

Différents systèmes catalytiques ont été préparés par imprégnation avec des solutions précurseur aqueuses, par la décomposition d'une pâte organométallique et par sputtering, déposés soit directement sur l'électrolyte solide, YSZ, soit sur un substrat intermédiaire et par la suite utilisés dans la réaction d'oxydation complète du méthane. Tous les systèmes catalytiques analysés ont été caractérisés par différentes méthodes de caractérisation, et puis soumis aux études catalytiques (courbes d'allumage) et électrochimiques (transits galvanostatiques/potentiostatiques et courbes de courant-potentiel) aux températures entre $320 \div 460^\circ\text{C}$ et rapports différents CH_4/O_2 . Également, on a analysé l'influence du traitement dans un mélange de gaz d'éthylène et d'oxygène et on a montré qu'il augmente la performance catalytique des systèmes analysés, tout en permettant l'accélération électrochimique du système aux températures de 320°C . Les motivations de ces tests seront abordées en tenant compte de l'information dérivée de la caractérisation détaillée avant et après la réaction, complétée par des résultats des mesures de résistance dans le plan.

De point de vue catalytique, les échantillons imprégnés ont manifesté une activité catalytique plus grande que ceux préparés par dépôt de pâte organométallique ou par sputtering. De point de vue électrochimique, seulement les échantillons imprégnés et sputtered ont été accélérés d'une manière électrochimique dans la réaction d'oxydation catalytique du méthane, alors que le système catalytique où le film catalytique de palladium a été préparé par la décomposition d'une pâte organométallique n'a pas pu être promu de point de vue électrochimique.

Le film catalytique de nouveau échantillon sputtered se compose principalement de la phase Pd métal qui peut être promoteur électrochimique, tandis que les échantillons catalytiques nouveaux imprégnés sont principalement constitués de la phase PdO, donc, dans leur cas, la réaction d'oxydation peut être accélérée de point de vue électrochimique seulement après une réduction partielle in situ des catalyseurs. Dans les deux systèmes catalytiques, la réaction est électrofob, n'importe quelles soient les conditions expérimentales, et précisément la vitesse de réaction augmente avec l'application d'une polarisation anodique. Après l'arrêt de

polarisation anodique, la vitesse de réaction revient progressivement à la valeur initiale enregistrée en circuit ouvert.

Pour l'échantillon sputtered, la polarisation négative conduit à une diminution de la vitesse de réaction, qui, après une interruption de courant, reste inférieure à la vitesse de réaction initiale enregistrée en circuit ouvert. Il s'agit d'un nouveau type d'accélération électrochimique et un index d'empoisonnement β est introduit pour mesurer l'ampleur de cet effet.

Toutefois, puisque la phase active pour les métaux nobles est assez chère, il est avantageux de préparer des catalyseurs avec des dispersions métalliques élevées. Cette chose peut être réalisée par la méthode de la préparation des catalyseurs, par la température de calcination utilisée et par l'emploi correct d'un support catalytique. Le support catalytique joue un rôle important dans la réalisation d'une certaine dispersion métallique parce qu'il mène à l'augmentation de la surface active. En outre, le support peut agir comme un stabilisateur de la phase active et, dans certains cas, peut être même impliqué dans la réaction catalytique [12]. Dans cette thèse, en outre d'utiliser comme support catalytique l'électrolyte solide dense (YSZ), deux types de substrats ont été employés: YSZ poreux et CeO_2 .

De cette façon, on a obtenu pour la première fois, par l'imprégnation des solutions précurseur aqueuses sur un support catalytique YSZ poreux - YSZ dense, un système catalytique actif avec une dispersion métallique élevée, qui a pu être accélérée de point de vue électrochimique même s'il présente une résistance sur un grand plan. L'échantillon imprégné sur l'YSZ poreux - YSZ dense présente une activité catalytique beaucoup plus élevée que celle imprégnée directement sur YSZ dense, atteignant dans des conditions similaires de travail, des vitesses de réaction d'un ordre d'augmentation supérieure.

L'oxyde de cérium a été largement utilisé comme promoteur pour les catalyseurs à base de métal noble, grâce à sa grande capacité à stocker d'oxygène [12]. Comme prévu, le substrat CeO_2 a conduit à une augmentation de la performance catalytique de l'échantillon imprégné. Cependant, on n'a pas pu accélérer l'échantillon de point de vue électrochimique.

Un autre aspect en question a été l'effet de l'eau sur le phénomène de l'accélération électrochimique de la réaction d'oxydation catalytique du méthane. Pour mettre en évidence l'influence de l'eau, on a fait des tests séquentiellement, qui ont consisté des impulsions successives du mélange réactionnel (alimentation sèche et humide) dans la gamme de température 350÷450° C. Dans ces tests, nous avons utilisé un échantillon imprégné. On a

réalisé des transits NEMCA galvano statiques typiques en excès d'oxygène et de méthane avec l'évolution successive de l'alimentation sèche ou humide ($P_{H_2O} = 3 \text{ kPa}$).

L'application d'une polarisation positive conduit à une augmentation de la vitesse de réaction, à la fois dans des conditions oxydantes et réductrices, mettant en évidence encore une fois le caractère électrofob de la réaction. Après l'interruption de courant, la vitesse de réaction revient à la valeur enregistrée initialement dans des conditions de circuit ouvert.

En cas d'une alimentation avec un excès d'oxygène, ajouter de l'eau au courant d'alimentation conduit à une augmentation significative de la vitesse de réaction. En revanche, lorsqu'on travaille en excès de méthane, ajouter de l'eau au courant d'alimentation conduit à abaisser la vitesse de réaction.

Mots clés: l'oxydation du méthane, l'accélération électrochimique, imprégnés Pd catalyseur-électrodes, sputtered Pd catalyseur-électrodes, YSZ poreux, substrat CeO_2 , l'inhibition de l'eau.