



HAL
open science

Couche catalytiques conductrices ioniques pour filtre à particules autorégénérant

Adrien Serve

► **To cite this version:**

Adrien Serve. Couche catalytiques conductrices ioniques pour filtre à particules autorégénérant. Catalyse. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1210 . tel-01581174

HAL Id: tel-01581174

<https://theses.hal.science/tel-01581174>

Submitted on 4 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2016LYSE1210

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N°ED 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : Catalyse

Soutenue publiquement le 03/11/2016,
par : **Adrien Serve**

Couche catalytiques conductrices ioniques pour filtre à particules autorégénérant

Devant le jury composé de :

Tillement, Olivier, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1

Président.e

Baranova, Elena, Professeure, Université d'Ottawa
Daturi, Marco, Professeur, Université de Caen Basse Normandie
Boulard, Séverine, Ingénieure/Docteure, ADEME
Pajot, Karine, Ingénieure/Docteure, Groupe PSA
Cartoixa, Bruno, Ingénieur, CTI
Boréave, Antoinette, Ingénieur/Docteure IRCELYON

Rapporteure
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examinateur
Co-directrice

Vernoux, Philippe, Directeur de Recherche, IRCELYON

Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement Philippe Vernoux, mon directeur de thèse, pour m'avoir offert cette opportunité de travailler avec lui au sein d'IRCELYON. Sa présence, ses conseils et sa bonne humeur m'ont permis de réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions et d'avancer grandement dans mon parcours professionnel et scientifique.

Mes remerciements vont également à Karine Pajot et Bruno Cartoixa, mes encadrants industriels. Leurs suivis et les discussions que nous avons pu avoir m'ont grandement aidé à appréhender comment les choses se déroulent de « l'autre côté de la barrière », à savoir dans le secteur industriel. Un grand merci également pour leur présence lors de ma recherche d'emploi. C'est avec grand plaisir que je rejoins Bruno au sein de CTI pour débiter une nouvelle aventure.

Je remercie également Antoinette Boréave et Laurence Retailleau-Mevel pour leur gentillesse à l'égard d'un énième nouveau doctorant. Merci pour leur soutien technique, pour m'avoir initié aux nombreux appareils et set-up complexes du laboratoire, et pour m'avoir systématiquement aiguillé dès que j'en avais besoin.

Merci à Séverine Boulard, mon encadrante de l'ADEME, pour avoir suivi cette thèse.

J'adresse mes remerciements aux professeurs Elena Baranova et Marco Daturi pour avoir accepté le rôle de rapporteur ainsi qu'à Olivier Tillement pour avoir accepté de faire partie du jury.

De chaleureuses pensées à Mihalis et Fenia maintenant mariés et parents d'un petit garçon, à Emil, pour m'avoir préparé à prendre sa relève, à Yassine, pour ses nombreux conseils, à Chao, Diego, Alex, Sonia, Géraldine, Violaine, Didier et Sébastien pour leur soutien et leur bonne humeur.

Des remerciements à Christian George, en convalescence pour avoir pratiqué le Volley-Ball de manière intensive. Il m'a ouvert la porte de l'IRCELYON pendant mes études et m'a offert une première expérience très agréable et formatrice dans le domaine de la recherche scientifique.

Un grand merci à ma famille, pour son soutien et sa remarquable endurance à supporter mon caractère et mes sarcasmes. Grand soit leur soulagement, mon prochain lieu de travail ne sera plus à vingt minutes de chez eux mais à trois heures.

A Margot, qui m'a rejoint au cours de cette thèse. Son sourire, sa douceur et son optimisme m'ont été d'une grande aide pendant cette aventure. Nous entamons maintenant la nôtre.

Résumé

Les travaux s'inscrivent dans le développement de catalyseurs conducteurs ioniques à base de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) pour l'oxydation des suies dans les filtres à particules (FAP) qui équipent les véhicules Diesel. L'oxydation de la suie sur YSZ a été observée à l'échelle nanométrique par microscopie électronique en transmission environnementale. La réaction d'oxydation se déroule à l'interface (20-40 nm) entre le catalyseur et la suie, l'activité étant liée au nombre de points de contact. Nous avons associé un vecteur d'oxygène mobile, l'argent, à YSZ. Les résultats montrent une synergie entre YSZ et les nanoparticules d'argent qui promeut l'activité notamment en cas de contact grossier avec la suie. Des expériences isotopiques d'échanges et d'oxydation ont démontré que l'argent active l'intégration de l'oxygène gazeux dans le réseau de YSZ. La caractérisation des propriétés physicochimiques des nanoparticules d'argent dispersées sur différents oxydes (une autre zircone yttrée aux propriétés différentes : YSZb, ZrO_2 , $CeZrO_2$, SiO_2) a permis de relier les performances catalytiques avec la teneur d'argent métallique en surface. Des tests de vieillissement hydrothermal ont montré que la formulation supportée sur YSZb présente une activité maintenue en contact médiocre avec la suie et une faible perte en argent. Des mini-FAPs imprégnés de catalyseur ont ensuite été testés sur un banc de gaz synthétiques capable de produire des particules de suie en suspension. L'activité des formulations catalytiques une fois mises en forme ainsi que leur capacité de filtration ont été évaluées. Un mini-FAP contenant la formulation Ag/YSZb oxyde les suies dès 350°C et s'auto-régénère (oxydation des suies plus rapide que leur collecte) dès 450°C.

Abstract

This study deals with the development of ionic conductive catalysts based on yttria-stabilized zirconia for soot oxidation in Diesel Particle Filter (DPF). Soot oxidation was observed at the nanoscale using Environmental Transmission Electron Microscopy. Reaction was shown to occur at the interface between YSZ and soot, ranging from 20 to 40 nm, and activity was related to the number of contact points between soot and catalyst. In order to promote activity, we associated to YSZ an oxygen carrier: silver, under the form of silver nanoparticles (AgNPs) scattered over YSZ surface. Results display a synergy between YSZ and AgNPs, allowing for the promotion of soot oxidation under poor contact conditions. Isotopic exchange and oxidation experiments demonstrated AgNPs promote oxygen integration into YSZ lattice. Characterizations of supported AgNPs over different oxides such as YSZb (displaying different properties than YSZ), ZrO₂, SiO₂, CeZrO₂, indicate that the soot oxidation activity is related to the amount of metallic silver species on the oxide surface. Hydrothermal ageing tests indicate that Ag/YSZb formulation displays a stable activity in poor contact conditions and a low silver loss. Baby-DPF (1 inch diameter, 3 inches length) were impregnated with silver-supported catalysts and tested on a synthetic gas bench producing a gas stream containing suspended soot particles. Soot oxidation activity and filtration efficiency were measured. A baby-FAP containing the Ag/YSZb formulation was shown to oxidize soot at a temperature as low as 350°C and to induce self-regeneration (soot oxidation overcoming the collection) at 450°C.

Sommaire

Remerciements	4
Résumé	6
Abstract	7
Sommaire	8
Introduction.....	13
Chapitre 1: Etude bibliographique	17
I. Pollution atmosphérique et particules fines.....	18
II. Quelle est la part des véhicules Diesel dans la pollution liée au transport ?	20
1. Diésélisation du parc automobile français.....	20
2. Normes européennes d'émissions	21
III. Produits de combustion du gazole	23
1. Composition gazeuse d'un échappement Diesel.....	23
a. Production d'oxydes d'azote	23
b. Formation du monoxyde de carbone.....	25
c. Hydrocarbures imbrûlés.....	25
d. Composés soufrés	25
2. Composition de la matière particulaire	26
a. Genèse d'une particule fine de suie.....	26
b. Analyse chimique et particulaire des particules fines de suie	28
IV. Dispositif de filtration des particules.....	30
1. Description d'un filtre à particules	30
2. Régénération du filtre à particules	32
a. La stratégie FAP additivé (« Fuel-borne Catalyst »)	33
b. La stratégie FAPs catalysés.....	33
Oxydation des suies par le NO ₂	33
Oxydation des suies par l'oxygène.....	36
V. Catalyseurs d'oxydation des suies	36
1. Mode opératoire des mesures de performances catalytiques au laboratoire	36
2. Catalyseurs d'oxydation des suies : oxydes réductibles et conducteurs ioniques	39

3.	Oxydation de la suie par des supports imprégnés par une phase active nanodispersée	45
a.	Oxydation de la suie par des alcalins supportés sur oxydes	45
b.	Oxydation de la suie par des catalyseurs à base d'argent supporté sur oxydes.....	47
4.	Récapitulatif : catalyseur d'oxydation des suies et vecteur d'oxygène.....	58
VI.	Annexes	60
1.	Table des figures	60
2.	Table des tableaux	62
Chapitre 2 : Observation <i>in-situ</i> de l'oxydation de la suie à l'interface avec YSZ		64
Introduction.....		65
Investigations of Soot Combustion on Yttria-Stabilized Zirconia by Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM).....		67
I.	Introduction.....	68
II.	Experimental procedures	70
1.	Materials	70
2.	Temperature-programmed oxidation.....	71
3.	ETEM observations	71
III.	Results and discussion	73
1.	Temperature-programmed oxidation.....	73
2.	ETEM observations	74
a.	In ultrahigh vacuum.....	74
b.	In the presence of oxygen	76
IV.	Conclusions.....	82
V.	Annexes	84
1.	Figures.....	84
2.	Vidéos.....	85
Conclusion		86
Chapitre 3: Oxydation de la suie par un catalyseur Ag/YSZ, étude mécanistique		88
Introduction.....		89
Soot oxidation on Ag/YSZ catalyst, mechanistic investigations through isotopic experiments		90
I.	Introduction.....	91

II.	Experimental Section	94
1.	Catalysts preparation and characterization.....	94
2.	Catalytic performances measurements.....	95
3.	Temperature-programmed Isotopic exchange (TPIE)	96
4.	Isotopic soot oxidation.....	97
III.	Results and Discussion.....	98
1.	Catalyst characterizations	98
2.	Catalyst performances toward soot oxidation	104
3.	Temperature Programmed Isotopic Exchange of oxygen	108
4.	Isothermal oxygen exchange experiments	110
IV.	Discussion	114
V.	Conclusion	119
VI.	Supplementary information	121
VII.	Annexes	126
1.	Figures.....	126
2.	Tableaux.....	127
	Conclusion	128
	Chapitre 4: Oxydation de la suie par des catalyseurs argent/oxydes	130
	Introduction.....	131
	Soot oxidation over silver-supported catalysts.....	132
I.	Introduction.....	133
II.	Experimental	135
1.	Catalysts preparation and characterizations	135
2.	Catalytic performances measurements.....	137
3.	Propene cracking	137
4.	Temperature-programmed Isotopic exchange (TPIE)	138
III.	Results and Discussion.....	139
1.	Characterizations	139
a.	Texture characterizations.....	139
b.	Silver loading on calcined and aged catalysts	140

c.	Structure characterizations	142
d.	TEM characterizations	144
e.	Surface characterizations	146
f.	UV-vis spectroscopy	148
g.	H ₂ -Temperature-Programmed Reduction	150
2.	Temperature Programmed Isotopic Exchange (TPIE)	152
3.	Catalytic performances for carbon oxidation in supertight contact	155
a.	Catalytic properties for propene cracking	155
b.	Catalytic performances for carbon oxidation in supertight contact at isoamount of carbon	157
4.	Catalytic performances for soot oxidation of calcined catalysts in loose and tight contact modes	161
5.	Catalytic performances for soot combustion of aged catalysts in loose and tight contact modes	166
IV.	Conclusion	169
V.	Supplementary	170
VI.	Annexes	171
1.	Figures	171
2.	Tableaux	171
	Conclusion	173
	Chapitre 5: Mise en forme de la couche catalytique sur mini-FAP	176
	Introduction	177
I.	Principe de fonctionnement du Banc de Gaz Synthétiques (BGS) de combustion des suies	177
1.	Description du dispositif	177
2.	Protocole de test des performances catalytiques des mini-FAPs	182
II.	Caractéristiques des échantillons et principe de mesures sur BGS	184
III.	Performances de l'échantillon I-1Ag/YSZb-AU	187
1.	Etude de l'activité catalytique et des performances en filtration	187
2.	Stabilité du catalyseur 1Ag/YSZ : étude METET et cyclage chargement/régénération	191

IV.	Performances des mini-FAPs CTI imprégnés par une phase catalytique à base d'argent	194
1.	Echantillon I-1Ag/YSZ-CTI, chargement 20 min	195
2.	Echantillon I-1Ag/YSZ-CTI, chargement d'une heure	196
V.	Conclusions.....	203
VI.	Annexes	204
1.	Figures.....	204
2.	Tableaux.....	205
	Conclusion générale	206
	Références.....	210

Introduction

Les travaux présentés ici ont été réalisés dans le cadre d'un partenariat entre l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) et les sociétés Céramiques Techniques Industrielles (CTI) et Groupe PSA. L'Agence de L'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) a financé en partie ce travail. Ces travaux s'inscrivent dans le développement de Filtre à Particules (FAP) catalysés pour véhicules Diesel. Le durcissement des normes Euro régissant les émissions véhiculaires imposent depuis 2009 la présence d'un FAP sur les véhicules Diesel afin de réduire les émissions particulaires. Ce dispositif présente une efficacité de filtration satisfaisante de l'ordre de 99%. Cependant, il doit régulièrement subir une phase de régénération permettant d'oxyder les particules piégées. La régénération implique des post-injections de carburant permettant d'élever la température dans l'échappement et d'atteindre 600°C dans le FAP. A cette température, l'oxydation thermique des suies par l'oxygène gazeux de l'échappement est réalisée. Cette méthode entraîne une surconsommation de carburant incompatible avec les objectifs de réduction d'émissions de CO₂, plusieurs stratégies ont donc été étudiées afin de réduire la température d'oxydation des suies et permettre une régénération à basse température.

La stratégie « Fuel-Borne Catalyst » a été successivement mis en œuvre sur les véhicules du Groupe PSA. Elle consiste dans l'injection d'un précurseur catalytique liquide au carburant. Sous l'effet des conditions de températures et de pressions dans la chambre de combustion, le précurseur est intégré sous forme d'oxyde aux particules de suies et catalyse leur oxydation une fois piégées dans le FAP. Bien que permettant l'oxydation des suies à basse température (450°C), cette stratégie impose la présence d'un réservoir additionnel contenant l'additif ainsi que d'un injecteur dédié. La seconde stratégie mise en œuvre consiste à oxyder les suies via l'espèce NO₂ obtenu par oxydation du NO produit par le moteur. NO₂ est un oxydant plus puissant que l'oxygène, la température d'oxydation des suies s'en trouve donc réduite. Cependant, les émissions de NO_x sont également réglementées par les normes Euro et une brique de dépollution spécifique (DeNO_x) leur est dorénavant dédiée dans l'échappement. La réduction des NO_x en N₂ ne peut s'effectuer qu'à partir d'une certaine température, la brique de dépollution est

généralement placée proche du moteur et du catalyseur d'oxydation. Cette contrainte peut imposer de placer la brique DeNO_x en amont du FAP, excluant de ce fait l'utilisation de NO_x pour oxyder la suie. Les contraintes présentées précédemment esquissent les attentes d'une troisième stratégie d'oxydation des suies, qui doit être réalisable à basse température afin de limiter les émissions de CO₂ due aux post-injections, sans utilisation de NO₂ (oxydation par des espèces oxygènes) et sans injection de catalyseur. L'utilisation d'un FAP dans lequel est déposé un catalyseur a été étudiée. Le catalyseur est disposé sous forme de « wash-coat » sur les parois du FAP, les particules piégées rentrent ainsi en contact avec la phase catalytique, ce qui permet leur oxydation à plus basse température.

Des travaux réalisés précédemment par les trois partenaires ont permis de mettre en avant l'activité de la zircone yttrée (YSZ) pour l'oxydation des suies. Cet oxyde à base de zircone dopée à l'yttrine (8% mol) est une céramique conductrice ionique par les ions oxygènes. L'étude de la réaction d'oxydation a mis en lumière un mécanisme de type électrochimique dans lequel l'oxydation de la suie à l'interface avec YSZ est compensée par une réduction de l'oxygène gazeux en oxygène ionique à l'interface suie/YSZ/gaz.

Les travaux présentés ici poursuivent cette étude, le premier chapitre vient décrire précisément le contexte et dresse un état de l'art des stratégies de régénération du FAP et des matériaux catalytiques utilisés.

Le second chapitre insiste sur l'oxydation de la suie à l'interface avec YSZ via des observations réalisées au Microscope Electronique à Transmission Environnemental (METE). Des séquences animées permettent de visualiser l'oxydation de particules de suie au contact de cristallites de YSZ. L'évolution temporelle des suies au cours de l'oxydation y est décrite.

Le mécanisme d'oxydation de la suie sur YSZ et l'importance de l'interface suie/catalyseur ayant été explicités, le chapitre 3 introduit un vecteur d'oxygène: l'argent, déposé à la surface de YSZ sous forme de nanoparticules. L'activité de cette formulation en fonction du chargement en argent et de la qualité du contact suie-catalyseur y est décrite. L'interaction argent-YSZ a été étudiée à travers différentes méthodes de caractérisations et d'expériences isotopiques d'échange d'oxygène et d'oxydation de la suie. Ces différents tests nous ont permis de proposer

un mécanisme d'oxydation de la suie à l'interface avec Ag/YSZ et de définir le rôle des nanoparticules d'argent.

Cette formulation est ensuite comparée dans le chapitre 4 à d'autres catalyseurs composés de nanoparticules d'argent supportés sur différents oxydes : YSZb, une zircone yttrée présentant des propriétés de surface différentes à celles étudiées dans le chapitre 3, ZrO_2 un oxyde non conducteur ionique, SiO_2 , un support de référence en catalyse, inerte vis-à-vis de l'oxydation de la suie, et enfin $CeZrO_2$, un oxyde réductible fréquemment rencontré en dépollution automobile. Les performances de ces catalyseurs sous différentes conditions de contact et de pression partielle d'oxygène ont été étudiées ainsi que leurs tenues au vieillissement.

Enfin, le chapitre 5 décrit les résultats obtenus sur des mini-FAP en SiC imprégnés par différentes formulations catalytiques. Deux types de supports filtrant présentant des propriétés différentes (porosité, taille de pores, densité de canaux...) ont été étudiés. Les échantillons ont été testés sur un banc de gaz synthétiques équipé d'un brûleur CAST qui produit des particules. L'étude des différents échantillons a été réalisée à plusieurs températures (entre 350 et 550°C) selon un cycle de chargement-régénération en suie. Les mini-FAPs ont été chargés en particules puis régénérés sous un flux d'oxygène afin de mesurer leur activité pour l'oxydation des suies. Le comportement en perte de charge et l'efficacité de filtration ont également été évalués.

Chapitre 1:

Etude bibliographique

*Couches catalytiques conductrices ioniques pour filtre
à particules autorégénérants*

I. Pollution atmosphérique et particules fines

La pollution de l'air est un enjeu majeur en termes de santé publique. En 1987, l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) publie un premier rapport donnant les lignes directrices pour la réduction des émissions des polluants atmosphériques [1]. Les principaux polluants cités sont les NO_x (monoxyde et dioxyde d'azote), l'ozone (O₃), le dioxyde de soufre (SO₂) et les particules fines. Ces mesures ont ensuite été étendues à d'autres espèces de polluants tels que le monoxyde de carbone (CO), le benzène (C₆H₆), les métaux lourds et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ces polluants sont produits par les différents secteurs que sont le transport routier, l'industrie manufacturière, la transformation de l'énergie, le secteur résidentiel/tertiaire ou encore l'agriculture. Dans le cas des particules fines, l'Union Européenne a normé les concentrations auxquelles la population peut être exposée, définissant un objectif de qualité, des valeurs limites, des seuils d'information et d'alerte selon le diamètre des particules et selon la durée d'exposition. Les particules considérées par la réglementation sont les particules de diamètre inférieur à 10 µm et inférieur à 2,5 µm (respectivement PM₁₀ et PM_{2,5} pour « Particulate Matter », Tableau I 1).

Tableau I 1 : Normes d'exposition aux particules fines en Europe en 2014 (Directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 relatif à la qualité de l'air)

PM₁₀	Concentration (µg/m³)	Période considérée
Objectif de qualité	30	Moyenne annuelle
Valeurs limites pour la protection de la santé humaine	50	Moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an
	40	Moyenne annuelle
Seuil d'information et de recommandation	50	Moyenne sur 24 heures
Seuil d'alerte	80	Moyenne sur 24 heures

PM_{2,5}	Concentration (µg/m³)	Période considérée
Objectif de qualité	10	Moyenne annuelle
Valeurs limites pour la protection de la santé humaine	26	Moyenne annuelle

Valeurs cible pour la protection de la santé humaine	20	Moyenne annuelle
--	----	------------------

Pour l'instant, seule la masse de particules par unité de volume d'air est prise en compte. Une réglementation plus spécifique concernant le nombre de particules par unité de volume pourrait donc prochainement voir le jour.

Les particules fines proviennent de sources naturelles ou anthropiques. Les volcans, les feux de forêts, les tempêtes de sable, la végétation et l'océan sont des sources naturelles non négligeables de particules. L'agriculture (labour, épandage), l'industrie manufacturière, le chauffage résidentiel (fuel, bois), le transport routier (combustion de carburant, abrasion des routes) et enfin la transformation de l'énergie produisent la majeure partie des particules d'origine anthropique (Figure I 1). La composition chimique des particules varie selon la source : une combustion donne des particules principalement composées de carbone, alors que les particules d'origine marine contiendront des quantités importantes d'espèces ioniques et organiques.

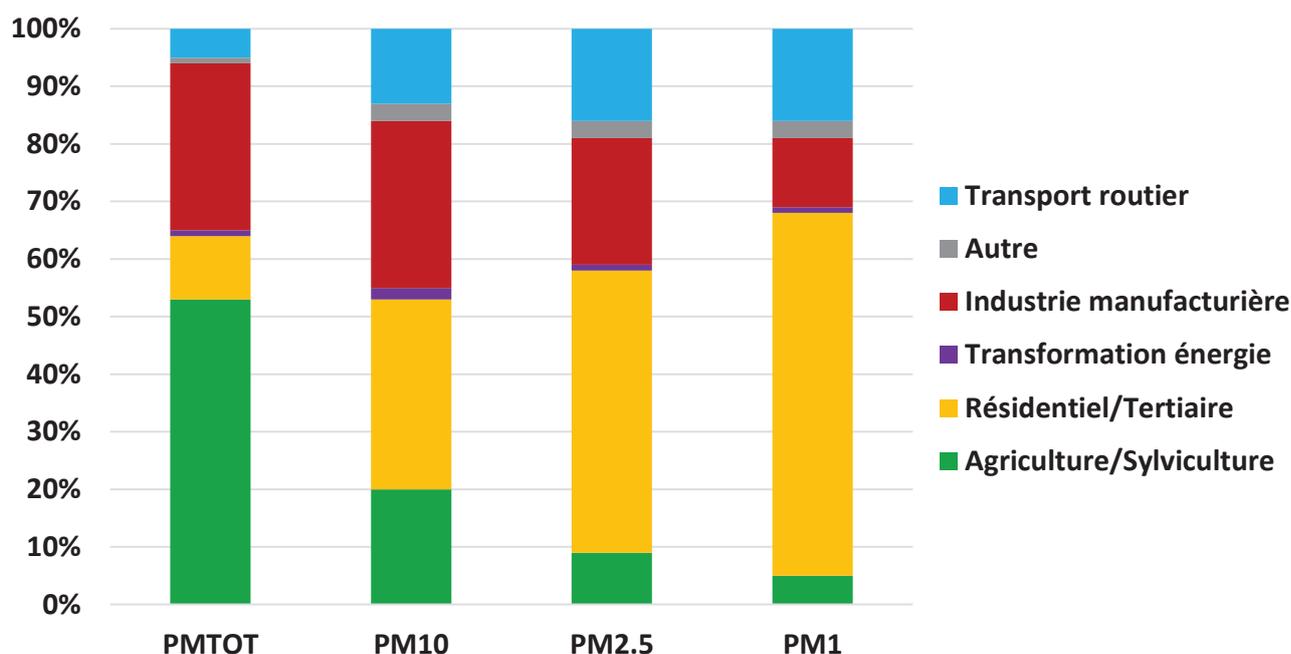


Figure I 1 : Répartition des émissions de particules par taille de particules et par secteur en France en 2013. Source : CITEPA / SECTEN

Nous pouvons voir en Figure I 1 que l'importance d'une source dépend de la taille des particules considérées. Ainsi l'agriculture émettait en 2011 presque 50% en masse des particules totales (taille comprise entre 0,005 μm et 100 μm) en suspension mais seulement 10% en masse des $\text{PM}_{2,5}$. En hiver, le chauffage résidentiel est responsable de la majorité des concentrations de particules très fines PM_1 (<1 μm) dans l'air ambiant alors que sa contribution dans les émissions totales nationales est faible. Le

transport routier n'est responsable que de 5% des émissions totales en masse mais sa part atteint 18% pour les PM_{2,5} et PM₁.

Les émissions de PM_{2,5} ont diminué d'environ 42% entre 2000 et 2014 (Figure I 2). Cette réduction s'applique à presque tous les domaines : transports, résidentiel et industrie. La part de l'agriculture/sylviculture restant relativement constante.

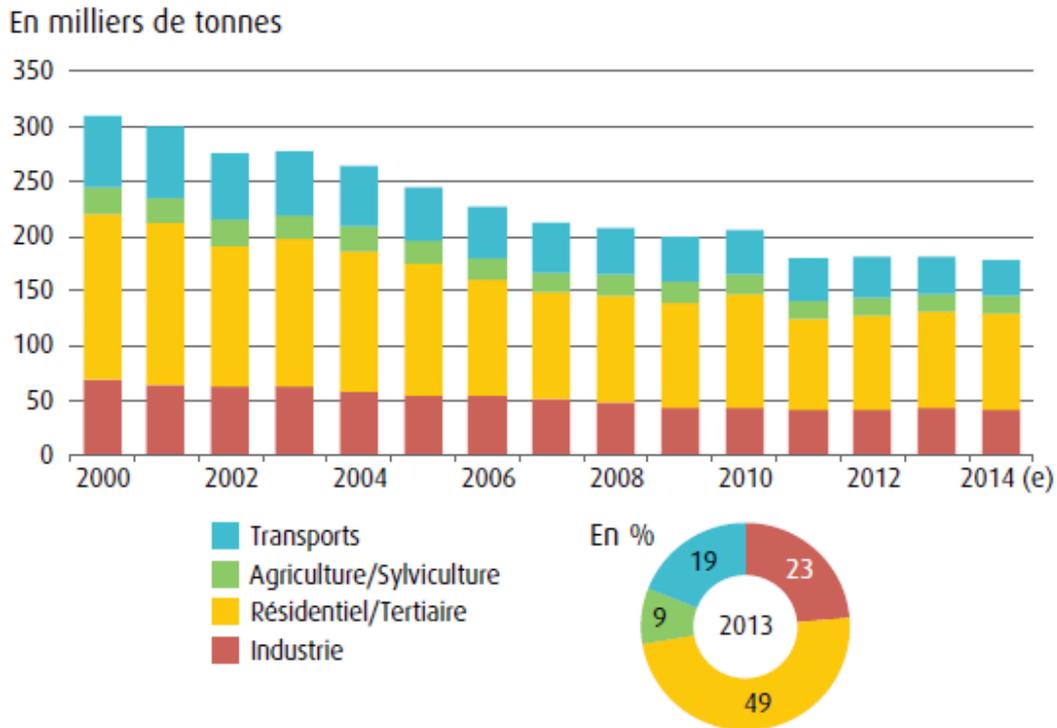


Figure I 2 : Evolution des émissions de PM_{2,5} en milliers de tonne par an en France (CITEPA, format Secten, Avril 2015)

II. Quelle est la part des véhicules Diesel dans la pollution liée au transport ?

Nous avons vu que les particules se répartissent en différentes catégories et que leurs origines influencent non seulement leurs compositions chimiques mais également leurs tailles. La part associée au transport peut se diviser en plusieurs catégories : celle associée à la combustion du carburant, celle provenant des pneus et des freins et celle liée à l'abrasion des routes (les deux dernières pouvant représenter jusqu'à 50% des émissions en PM₁₀ du transport routier).

1. Diésélisation du parc automobile français

Le parc automobile routier, en France, est composé en grande majorité de véhicules Diesel, de par une fiscalité avantageuse, le pourcentage de véhicules particuliers roulant au gazoil atteint maintenant 62% [2]. Nous pouvons suivre sur la Figure I 3 l'évolution de la diésélisation du parc automobile français entre

1990 et 2015. Cette évolution est à mettre en parallèle aux ventes de véhicules neufs, entre 2012 et 2014 les ventes de véhicules Diesel ont baissé de 9%. En 2014 cela représentait 64% des véhicules vendus.

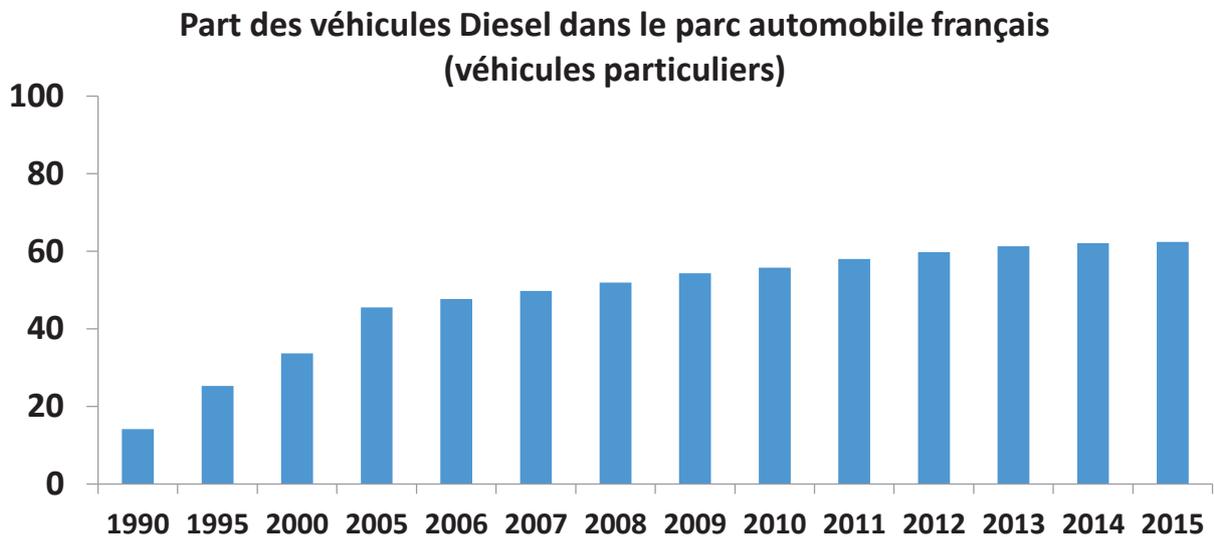


Figure I 3 : Evolution de la diésélisation du parc automobile français. Source : CCFA.

Au-delà du type de véhicule (essence ou Diesel), il existe différents modes de combustion et différents systèmes d'injection du carburant. La première famille regroupe les moteurs à combustion « stratifiée ». Le carburant est injecté dans le moteur quelques instants avant la combustion (principalement les moteurs Diesel et quelques moteurs essence). Ces moteurs fonctionnent avec des richesses inférieures à 1. L'injection de carburant se fait à haute pression (entre 300 et 2500 bars) pour faciliter l'évaporation et le mélange entre l'air et le carburant dans des délais très courts. La seconde famille regroupe les moteurs « homogènes ». Le carburant est injecté dans le moteur de façon à maximiser le mélange entre l'air et le carburant au moment où débute la combustion. Ces moteurs fonctionnent principalement à richesse égale 1. L'injection de carburant peut être soit « indirecte » (en amont de la chambre de combustion) avec une pression d'injection d'environ 5 bar, ou « directe » (directement dans la chambre de combustion) avec une pression d'injection pouvant aller jusqu'à 300 bar. Dans tous les cas, l'hétérogénéité du mélange va influencer sur les quantités de polluants créés via la formation de zones riches en carburant (richesse largement supérieure à 1) favorisant une combustion incomplète (HC, CO) ou la formation de suies.

2. Normes européennes d'émissions

L'Union Européenne réglemente les émissions de polluants atmosphériques des véhicules depuis 1988. Les normes européennes d'émissions (normes Euro) fixent les quantités maximales de polluants atmosphériques émis par le transport routier en fonction du type de véhicule et du type de moteur [3]. On retrouve parmi les polluants réglementés les NO_x , le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les particules (PM) (Tableau I 2).

En 1992, la norme Euro 1 a été instaurée et fixe la première limite d'émission pour les véhicules légers (<3.5 t). Ces émissions sont mesurées sur un banc à rouleau : le moteur suit le cycle de conduite NEDC

(New European Driving Cycle), reproduisant le comportement moyen d'un véhicule. Les émissions sont réglementées en g/km pour les véhicules particuliers.

Depuis 1992, les normes Euro ont évolué vers un contrôle plus strict des émissions avec des spécifications selon le type de moteurs (exemple avec la norme Euro 2 qui différencie les moteurs à allumage à compression de ceux à allumage commandé).

Tableau I 2: Normes Euro concernant les émissions de polluants émis par les véhicules légers Diesel

Norme	Année	HC + NOx g/km	NOx g/km	CO g/km	Particules (PM) g/km	Particules (PN) #/km
Euro 1	1992	0,97	-	2,72	0,14	
Euro 2 IDI (Injection Indirecte)	1996	0,7	-	1,0	0,08	
Euro 2 DI (Injection Directe)	1999	0,9	-	1,0	0,1	
Euro 3	2000	0,56	0,5	0,64	0,05	
Euro 4	2005	0,30	0,25	0,5	0,025	
Euro 5	2009	0,23	0,18	0,5	0,005	
Euro 5b	2011	0,23	0,18	0,5	0,005	6*10 ¹¹
Euro 6b	2014	0,17	0,08	0,5	0,005	6*10 ¹¹

Nous pouvons constater que jusqu'en 2011, les émissions de particules sont réglementées en masse (Particulate Matter, g/km). Les PM₁₀ représentent toutefois la majeure partie de la masse particulaire totale, une régulation en masse est donc principalement contraignante pour les PM₁₀ mais impacte peu les émissions de particules plus fines car plus légères. Afin de pallier à cela, une nouvelle réglementation en nombre a été mise en place en 2011 (Euro 5b), imposant que les émissions en particules soient inférieures à 0,005 g/km et à 6*10¹¹ particules par kilomètre. La mesure de ces particules suit une méthode standardisée : Particle Measurement Program (PMP). Les particules ainsi concernées par cette limitation sont celles présentant une taille comprise entre 23 nm et 2,5 µm et ne s'évaporant pas après 0,2 s à 300°C.

Cette nouvelle réglementation, associée à la diminution importante en masse imposée entre Euro 4 et Euro 5 (division par un facteur 5 des émissions en gramme par kilomètre) rend l'utilisation d'un filtre à particules indispensable sur tous les véhicules Diesel pour respecter les normes d'émissions.

Dans le cas des véhicules essences, la norme sur les émissions particulaires n'est apparue qu'en 2009 avec une limite en masse de 5 mg/km pour les véhicules équipés d'un moteur à injection directe. La limitation en nombre a été ajoutée en 2014 avec une limite maximale d'émission fixée à 6.10¹² particules par km lors des trois premières années à compter de la mise en vigueur des normes Euro 6 puis 6.10¹¹ particules/km au-delà (Tableau I 3).

Tableau I 3: Normes Euro concernant les émissions de polluants émis par les véhicules légers essence

Norme	Année	HC g/km	NOx g/km	CO g/km	Particules (PM) g/km	Particules (PN) #/km
Euro 3	2000	0,2	0,15	2,3	-	-
Euro 4	2005	0,1	0,08	1	-	-
Euro 5	2009	0,1	0,06	1	0,005	-

III. Produits de combustion du gazole

Avant de voir les stratégies mises en place pour réduire les émissions de particules fines des véhicules Diesel, nous allons nous intéresser aux produits de combustion du gazole dans la chambre de combustion. Le gazole est composé d'hydrocarbures, on y trouve principalement des alcanes à longues chaînes carbonées (principalement linéaires tels que le dodécane et l'hexadécane ainsi que des iso et cyclo alcanes) ainsi qu'une portion d'hydrocarbures aromatiques. Présents également, des composés azotés et soufrés. Ces derniers sont strictement contrôlés et donc présents en quantité infimes. Enfin des composés oxygénés sont présents tels que des éthers visant à améliorer l'indice de cétane ou encore des surfactants et détergents permettant de limiter l'encrassement.

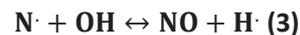
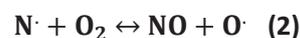
Le moteur Diesel fonctionne par injection directe d'un spray de gazole dans la chambre de combustion, l'air est comprimé et chauffé durant la compression, ce qui permet l'auto-inflammation du gazole et la production d'énergie thermique qui sera transformée en énergie mécanique. La combustion du gazole se fait en excès d'air, il existe toutefois un gradient de concentration en gazole dans la chambre et des zones trop riches en carburant sont créées.

1. Composition gazeuse d'un échappement Diesel

a. Production d'oxydes d'azote

Le terme NO_x désigne deux différentes espèces : le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Les NO_x sont produits par réaction entre le diazote présent dans l'air de la chambre de combustion (« thermal » et « prompt » NO_x) ou dans le carburant (« Fuel » NO_x) et les espèces oxydantes (O·, O₂, OH, HO₂, RO₂) produites ou activées par les conditions extrêmes de température et de pression.

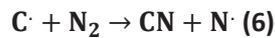
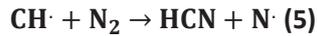
La production de NO peut être réalisée par attaque du N₂ par l'oxygène (« thermal » NO) : un atome d'oxygène libre, produit dans la flamme par dissociation de O₂ ou par attaque radicalaire, vient réagir avec N₂ selon la réaction proposé par Zeldovich [4] :



Réaction 1 : Production de « thermal » NO, mécanisme proposé par Zeldovich (1946)

Cette voie représente la principale source de NO_x dans le moteur. Une autre voie mène également à la production de NO, il s'agit de la voie dite « prompt » NO dont le mécanisme de formation a été proposé par Fenimore en 1971 [5]. Il met en jeu une réaction entre des radicaux d'hydrocarbures (CH·, C₂H₂·, C₂H₃·, C₂H₄·, C₂H₅·, C·, C₂·...) et N₂ :





Réaction 2 : Formation de « Prompt » NO, mécanisme proposé par Fenimore (1971)

Les produits de ces réactions sont ensuite oxydés pour donner NO.

Une dernière voie met en œuvre l'azote contenu dans le carburant (« fuel » NO), le pourcentage massique d'azote dans le carburant varie entre 0.01 et 2%. Les principaux composés nitrés que l'on retrouve dans le gazole sont de types pyridine ou pyrrole [6].

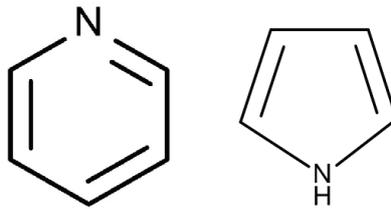


Figure I 4 : formule topologique de la pyridine (à gauche) et de la pyrrole (à droite)

Lors de la combustion, les cycles sont rompus et HCN, NH₃ ainsi que des radicaux tels que N·H₂. La présence importante d'oxygène permet l'oxydation directe ou indirecte de ces composés selon le schéma suivant (Figure I 5) :

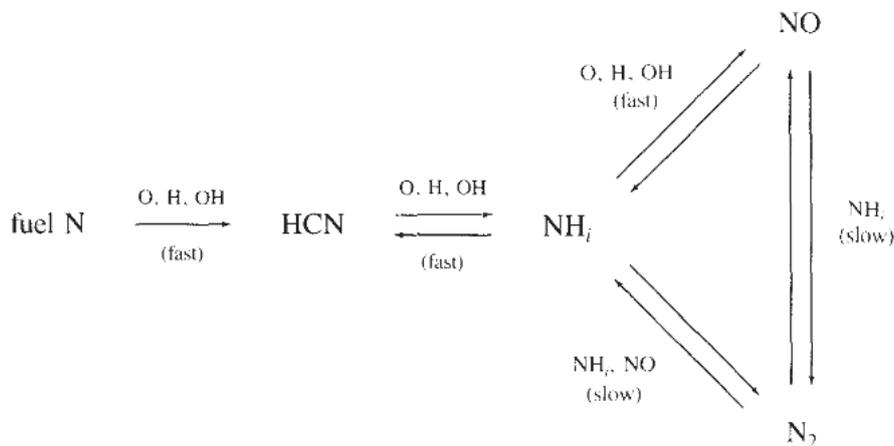
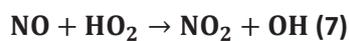
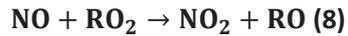


Figure I 5 : Formation de NO via les composés azotés du gazole

Le NO₂ est quant à lui un produit secondaire, formé par l'oxydation du NO lors de la combustion. Le NO₂ se forme dans des régions plus froides lorsque la température descend en dessous de 800°C. Au-dessus de 1200°C, le NO₂ se décompose en N₂ et O₂.

NO₂ est obtenu par réaction de NO avec des hydroperoxydes (HO₂) et des hydrocarboperoxydes (RO₂ avec R = CH₃, C₂H₅)





Les émissions de NO_x (NO+NO₂) sont réglementées par les normes EURO et doivent aujourd'hui être inférieures à 80 mg/km depuis 2014 (Euro 6) pour les véhicules particuliers Diesel.

b. Formation du monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) provient essentiellement de la combustion incomplète d'hydrocarbures due à des quantités de dioxygène insuffisantes localement. Même si le moteur Diesel fonctionne normalement en excès d'oxygène, par endroit, le mélange air-carburant est à une richesse supérieure à 1, entraînant la formation de CO.

c. Hydrocarbures imbrûlés

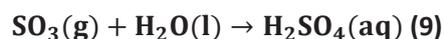
De la même manière que le CO, les hydrocarbures imbrûlés (HC) proviennent de zones localement trop riches en combustibles. Il peut y avoir des zones dans lesquelles le carburant se trouve piégé sans subir de combustion (dans des zones « froides », proche des parois). Ce carburant non brûlé s'échappe dans la ligne d'échappement.

Dans le cas de zones très riches en hydrocarbures, les fortes températures et pressions peuvent mener à une polymérisation des molécules, donnant naissance à des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) [6]. Ces réactions sont en compétition avec l'oxydation des hydrocarbures et ont donc lieu dans les zones où le dioxygène fait défaut.

La formation de HAP commence avec la réaction de radicaux CH· ou CH₂· avec C₂H₂ ou C₃H₃. Une recombinaison suit pour donner une molécule aliphatique, suivie par un réarrangement pour donner le premier cycle (benzène). La croissance est ensuite assurée par une alternance entre la formation de radicaux et l'addition d'acétylène [7,8].

d. Composés soufrés

Le gazole contient naturellement des composés soufrés. Lors de la combustion, le soufre se retrouve principalement sous la forme de SO₂ et est ensuite transformé en SO₃ par post-oxydation. SO₃ est un précurseur d'acide sulfurique (forme anhydre) selon la réaction :



L'acide sulfurique est un précurseur d'aérosol organique secondaire [9–12]. Ces aérosols sont des particules liquides ou solides formées par interaction entre des polluants dits primaires (tels que ceux produits lors de la combustion du carburant). Par adsorption de molécules d'eau, l'acide sulfurique fournit le noyau nécessaire à la croissance de l'aérosol [12]. Le soufre contenu dans le gazole se retrouve également sous forme d'ions SO₄²⁻ adsorbés en surface des particules [13].

A cause de son statut de précurseur d'aérosols et son rôle dans les pluies acides, le soufre est réglementé ; sa teneur dans le carburant pour les véhicules légers ne doit pas excéder 10mg/kg dans l'Union Européenne depuis 2009.

2. Composition de la matière particulaire

a. Genèse d'une particule fine de suie

Nous avons abordé le processus de création des HAP, celui des particules le prolonge, les HAP sont en effet des précurseurs de particules de suie. Une fois le précurseur obtenu (radical cyclique), les HAP grossissent pour former des cristallites lamellaires composées en moyenne de cinq couches d'une centaine d'atomes de carbone chacune. Ces cristallites s'assemblent ensuite de manière désordonnée pour donner naissance à des sphérules de quelques nanomètres (Figure I 6), c'est le mode de nucléation.

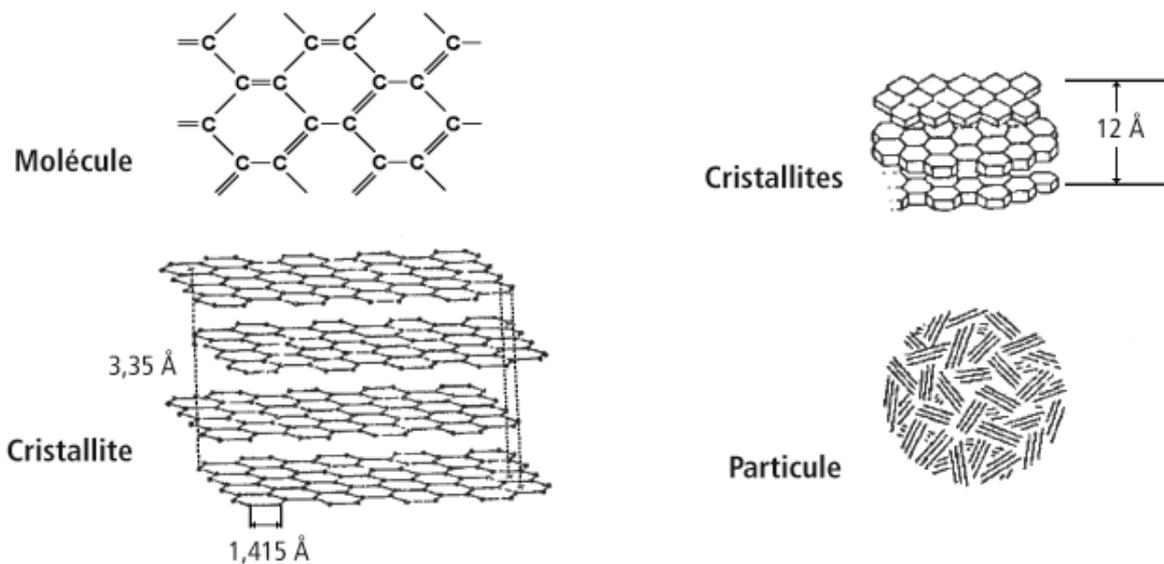


Figure I 6 : Croissance et structure des particules de suie, source : Thèse ADEME/Groupe PSA F.Collin – 2000.

La croissance des précurseurs de particules est ici gouvernée par la croissance de surface c'est-à-dire par l'adjonction de molécules d'acétylène et polyacétylènes au squelette principal (Figure I 7).

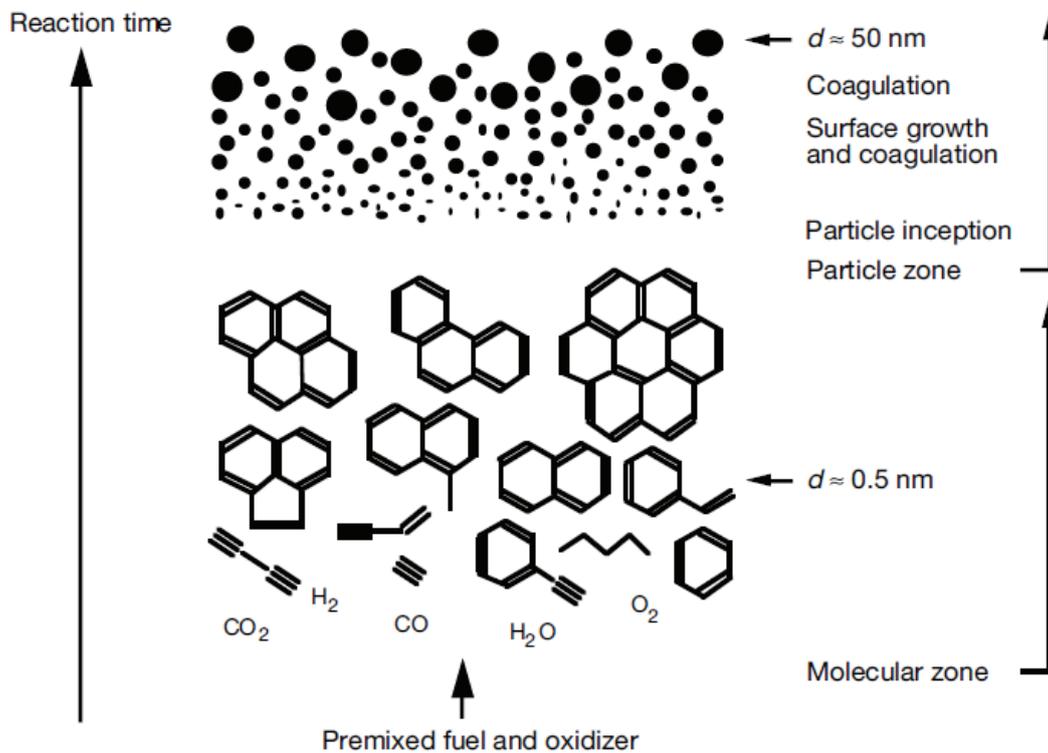


Figure I 7 : Etapes de formation des particules de suie[14]

Une fois la sphérule de carbone obtenue, la particule croît également par coagulation avec d'autres sphérules jusqu'à une taille pouvant aller jusqu'à 30nm. Passée cette taille, les particules passent par une phase d'agglomération jusqu'à former des agglomérats de plusieurs microns [6,13,15] que l'on retrouve dans l'atmosphère (PM₁, PM_{2,5} et PM₁₀).

Bien que leur composition soit majoritairement carbonée, des vapeurs d'hydrocarbures (HC, HAP) de composés soufrés et d'eau sont adsorbés à la surface, augmentant la teneur en hydrogène et faisant grossir une nouvelle fois les particules (Figure I 8).

Cette adsorption se traduit par la présence d'une fraction organique soluble (SOF pour Soluble Organic Fraction) à la surface de la particule. Selon les conditions de températures dans l'échappement, cette fraction va avoir tendance à augmenter ou à disparaître. Elle est majoritairement composée d'hydrocarbures imbrûlés de faible taille (96% de la masse), viennent ensuite les sulfates (3%) et les HAP (1%) [16]. La faible proportion de HAP provient notamment de leur mode de dépôt. Là où les sulfates et les imbrûlés de faible taille se déposent pendant la phase de refroidissement et de dilution, les HAP sont déposés durant la combustion. On les retrouve donc présents sur les sphérules de carbone et non à la surface des agglomérats.

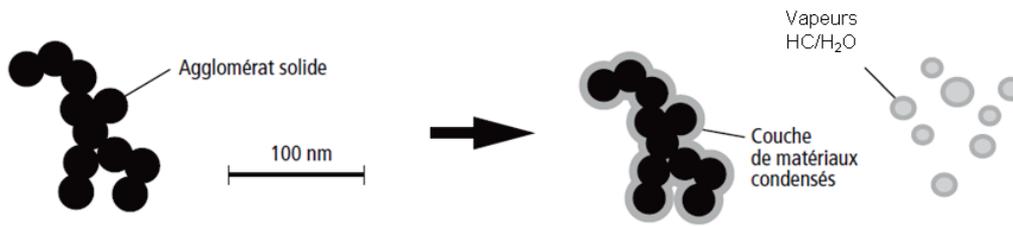


Figure I 8 : Processus de condensation sur les particules,
 Source: ACEA « 2nd Program of the emissions of fine particles from passengers cars » - 2002

b. Analyse chimique et particulaire des particules fines de suie

L'analyse particulaire en sortie d'échappement Diesel a permis de révéler plusieurs catégories de particules classées selon leur taille (Figure I 9) :

- Le mode nucléation correspond aux plus petites particules de tailles comprises entre 3 et 30 nm. Elles dominent les émissions en nombre (souvent supérieur à 90%) mais ne comptent que pour une faible partie de la masse émise (entre 0.1 et 10%) [13].
- Le mode accumulation regroupe les particules dont la taille est comprise entre 30 et 500 nm. Comme le montre la Figure I 9, ces particules regroupent la plus grande partie de la masse (principalement grâce aux particules de diamètre entre 150 et 300 nm). Elles sont principalement composées de carbone et de cendres (métaux provenant de l'usure du moteur par exemple). De plus, entre 10 et 30% de leur masse proviennent de la fraction organique soluble [13].
- Le mode « coarse » (grossier) décrit les particules dont la taille est supérieure à 500nm jusqu'à la dizaine de μm . La contribution en masse de ces particules peut atteindre 20% et celle en nombre est quasi-nulle. Ces particules proviennent de l'agglomération de particules de diamètre plus petit, notamment par dépôt sur les surfaces du moteur et de l'échappement puis par réentraînement.

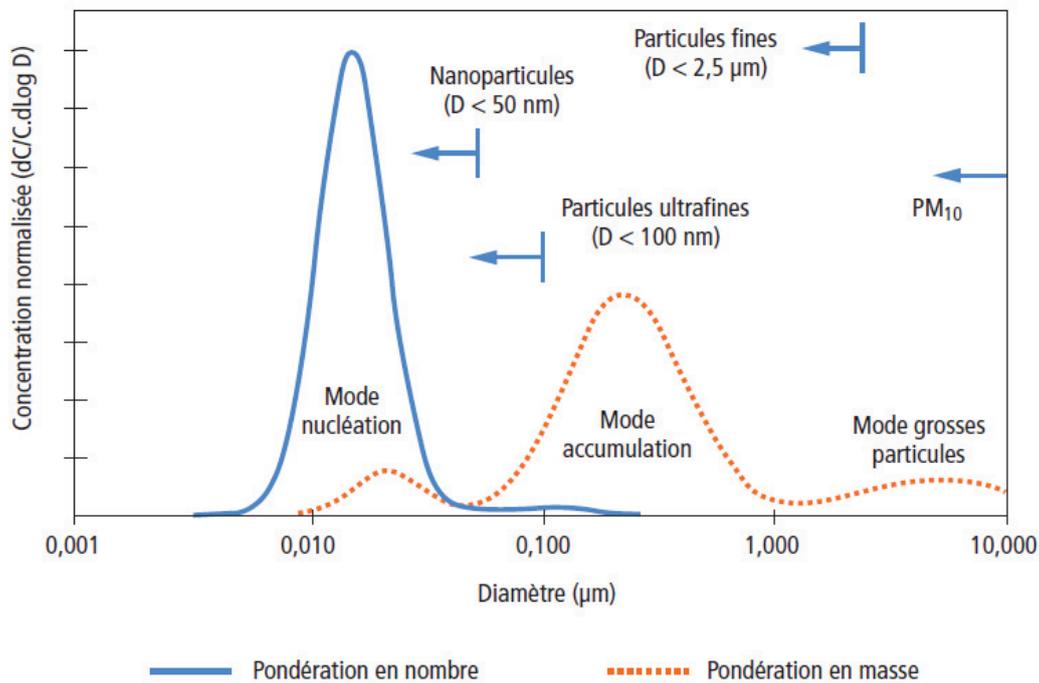


Figure I 9 : Distribution en taille et en masse des particules en sortie d'un échappement Diesel [13]

Les particules sont composées en grande partie de carbone, celui-ci se retrouve sous différentes formes : graphitique, graphitique désordonné, et amorphe. Sadezky *et al.* ont comparé la composition de suies issues d'un moteur Diesel avec du noir de carbone Printex XE2 à l'aide de la spectroscopie Raman [17] (Figure I 10).

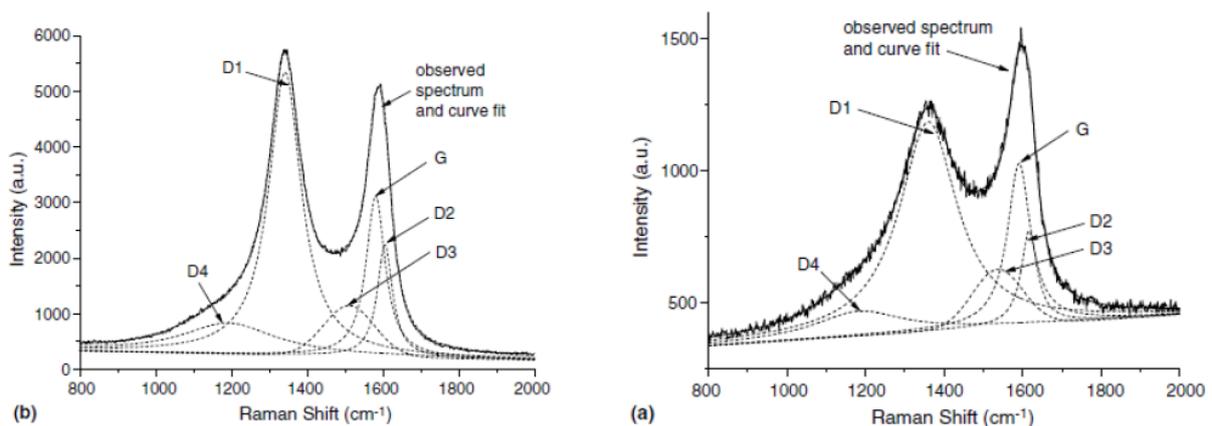


Figure I 10 : Spectre Raman de la suie Diesel (a) et du noir de carbone Printex XE2 (b) (Sadezky *et al.* 2005)

Nous pouvons voir que les spectres des deux échantillons sont composés de 5 bandes, caractéristiques de différentes organisations du réseau carboné. On retrouve :

- G (1600 cm^{-1}) : réseau graphitique parfait
- D1 (1350 cm^{-1}) : carbone graphitique partiellement cristallisé (extrémités des surfaces de graphène)
- D2 (1620 cm^{-1}): carbone graphitique partiellement cristallisé (couche de graphène de surface)
- D3 (1520 cm^{-1}) : carbone amorphe
- D4 (1190 cm^{-1}) : carbone graphitique partiellement cristallisé, polyènes divers, impuretés ioniques

La différence entre les deux spectres demeure faible ; le noir de carbone est souvent utilisé comme suie de référence lors de l'analyse ou de test mettant en jeu les particules Diesels. Les suies issues d'un moteur Diesel ont le désavantage d'être dépendantes du carburant, du moteur et du régime. L'utilisation du noir de carbone permet d'avoir une référence stable au fur et à mesure de l'étude.

IV. Dispositif de filtration des particules

Les particules produites lors de la combustion du gazole sont nocives et leurs émissions sont réglementées. Afin de réduire les émissions particulaires, plusieurs leviers sont possibles comme la nature du carburant, les réglages moteur, le design de la chambre de combustion... Toutefois, ces paramètres ne sont pas suffisants pour satisfaire aux exigences des normes Euro depuis 2011. Afin de respecter la réglementation, il est nécessaire d'ajouter un filtre à particules (FAP) dans l'échappement, afin de piéger les particules de suie issues du moteur.

1. Description d'un filtre à particules

Il existe plusieurs types de filtre à particules (FAP), présentant des compositions (céramique, métallique), des structures (monolithes, fibres) et des technologies différentes [16]. Dans le cas des véhicules légers Diesel, on retrouve principalement un filtre à particules sous la forme d'un monolithe en céramique. Celui-ci peut être constitué de carbure de silicium (SiC), de titanate d'aluminium ou de cordiérite, il est formé de canaux horizontaux bouchés alternativement en entrée et en sortie et dont les parois sont poreuses (structure en nid d'abeille, Figure I 11 et Figure I 12).

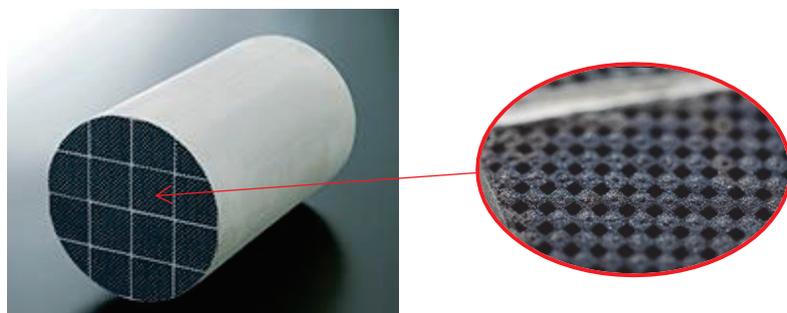


Figure I 11 : Monolithe en céramique présentant une structure en nid d'abeille

Le fonctionnement de la filtration repose sur le principe du « wall-flow » : les gaz d'échappement avec les particules pénètrent par les canaux non bouchés, appelés canaux d'entrée, les gaz traversent les parois des canaux (monolithe poreux) mais les particules restent coincées dans et contre les parois (Figure I 12) des canaux d'entrée. Les pores de la paroi du filtre à particules sont de l'ordre d'une dizaine de microns. Après chaque régénération, une partie des particules est collectée et s'accumule le long et au fond des canaux, formant un « cake » de suie. Ce « cake » en s'épaississant améliore la capacité de filtration du FAP.

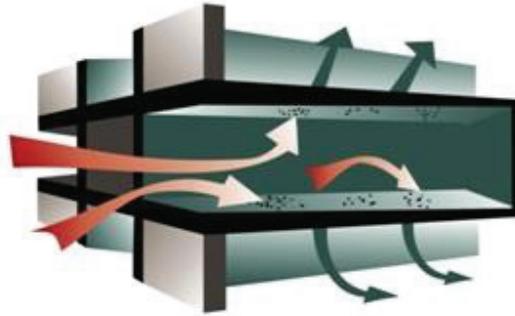
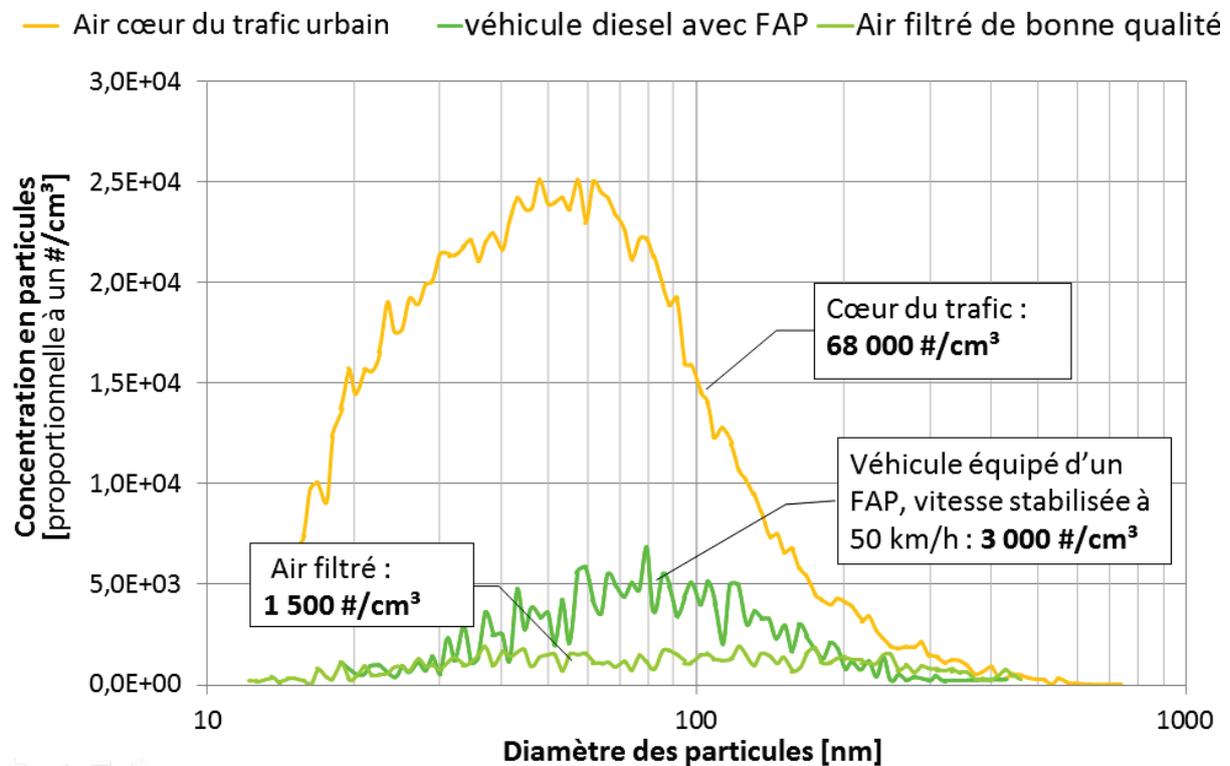


Figure I 12 : Principe du FAP « wall-flow »

Le FAP permet de filtrer efficacement les particules de suies solides, il réduit de plusieurs ordres de grandeur les émissions de particules (Figure I 13).



Source : mesures internes PSA Peugeot Citroën

Figure I 13 : Concentrations en particules mesurées au cœur du trafic, dans l'air filtré et en sortie d'échappement d'un véhicule Diesel du Groupe PSA équipé d'un FAP.

2. Régénération du filtre à particules

Au fur et à mesure de l'utilisation du véhicule, le FAP filtre les particules et se charge progressivement. Cette accumulation de suies dans les canaux entrants entraîne une surpression au niveau de la ligne d'échappement qui peut endommager le moteur. Afin de se prémunir contre de tels effets, il est nécessaire de « nettoyer » régulièrement le FAP (tous les 500 à 1000 km, selon les conditions d'usage). La suie étant majoritairement constituée de carbone, une température élevée est requise pour son oxydation totale en CO₂ gazeux. Selon la composition des particules (pourcentage de SOF, composition chimique) et le taux d'oxygène dans l'échappement (entre 5 et 10%), les particules brûlent à partir de 550°C [18]. La température des gaz d'échappement varie quant à elle entre 150 et 350°C en entrée du filtre à particule en fonctionnement normal.

Afin de brûler les suies, il est donc nécessaire d'augmenter pendant un court instant la température en entrée du FAP. Cette phase s'appelle la régénération. Lorsque la perte de charge du FAP chargée en suie devient trop importante, une quantité de carburant supplémentaire est injectée dans la chambre de

combustion juste avant la fermeture du piston : le gazole est partiellement oxydé en HC et oxygénés plus ou moins longs, c'est la post-injection. Ces hydrocarbures sont injectés dans l'échappement et atteignent le catalyseur d'oxydation (DOC pour Diesel Oxidation Catalyst) placé en amont du FAP qui les oxyde totalement en CO₂ et H₂O. Sans assistance catalytique, la réaction exothermique devra dégager une quantité de chaleur suffisante pour élever la température jusqu'à 700°C dans le FAP, permettant l'oxydation thermique des suies piégées. La régénération est déclenchée lorsque le véhicule roule à une vitesse minimale de 60 km/h et dure une dizaine de minutes en moyenne.

La phase de régénération soulève donc le problème d'un usage du véhicule à vitesse constante et suffisante sur une période d'au moins 15 minutes afin d'activer la phase de régénération. Dans le cas d'une utilisation principalement basée sur des déplacements courts et à faible allure, le filtre risque de s'encrasser et de se colmater sans jamais être régénéré. Pire, la régénération peut finalement se déclencher à un très fort taux de chargement en suie du FAP et engendrer un exotherme brutal qui peut endommager le FAP (fissuration due à un gradient de température dans le FAP)

Afin de faciliter la régénération du FAP, l'utilisation de catalyseurs est envisagée afin d'activer l'oxydation des particules de suie à plus basse température. En plaçant un catalyseur au contact des particules de suies, il est possible de diminuer la température à laquelle la réaction d'oxydation du carbone se produit. Cette stratégie permettrait donc de régénérer le FAP en dessous de 500°C, diminuant ainsi les quantités de carburant nécessaires lors des post-injections, voire les rendant inutiles.

a. La stratégie FAP additivé (« Fuel-borne Catalyst »)

La stratégie « Fuel-borne » consiste à injecter le catalyseur (généralement un précurseur de cérine ou d'oxyde de Fer) dans le réservoir de carburant[19–22]. Au moment de la combustion du mélange carburant Diesel-catalyseur dans la chambre de combustion, le catalyseur vient s'adsorber à la surface des particules, assurant un excellent contact. La température de combustion des particules est alors abaissée, commençant dès 450°C. Une post-injection est toujours nécessaire mais en quantité moindre, la température à atteindre étant moins importante. Cette stratégie implique la présence d'un réservoir de précurseur liquide d'additif ainsi qu'un système d'injection dans le réservoir de carburant. Il est également nécessaire de veiller à remplir régulièrement le réservoir afin d'assurer l'apport en additif dans la chambre de combustion. Les suies, une fois brûlées, laisseront une très fine couche de cendre inorganique (additif, ...) déposés sur la surface des canaux entrants du FAP ou qui se stockeront au fond du filtre au fur et à mesure des régénérations.

b. La stratégie FAPs catalysés

Oxydation des suies par le NO₂

L'oxydation catalytique des particules de suie peut être réalisée par l'oxygène ou par un oxydant plus puissant, le dioxyde d'azote (NO₂). Nous avons vu précédemment que les NO_x sont un autre type de polluant produit par le moteur, avec un équilibre entre NO et NO₂. La stratégie développée dans l'oxydation assistée par NO₂ consiste à déposer dans le FAP un catalyseur qui permet l'oxydation de NO en NO₂. Il s'agit d'une catalyse gaz/solide où le NO₂ gazeux produit permet d'oxyder directement les suies solides à plus faible température. Les réactions d'oxydations sont les suivantes :



Les catalyseurs retenus pour cette stratégie d'oxydation des suies contiennent la plupart du temps un métal précieux (Pt), dispersé à la surface d'un oxyde à base de cérium [23–27] ou d'un support oxyde plus conventionnel comme SiO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 [27–32].

L'oxydation de la suie par NO_2 est communément appelée stratégie CRT pour « Continuously Regenerating Trap », cette stratégie a été développée par Johnson Matthey [33].

Setiabudi et al. ont testé des mousses en SiC commerciales imprégnées par du platine (1,5% en masse) et chargées en suies (Printex U, 200 mg) sous différents mélanges (1 L/min) [34]:

- 10% O_2 dans l'argon
- 10% O_2 + 700 ppm NO dans l'argon
- 10% O_2 + 700 ppm NO + 3% H_2O dans l'argon

Les mousses ont été chauffées à 0,2 °C/min et l'oxydation de la suie a été suivie en fonction de la température. Les résultats sont présentés en Figure I 14.

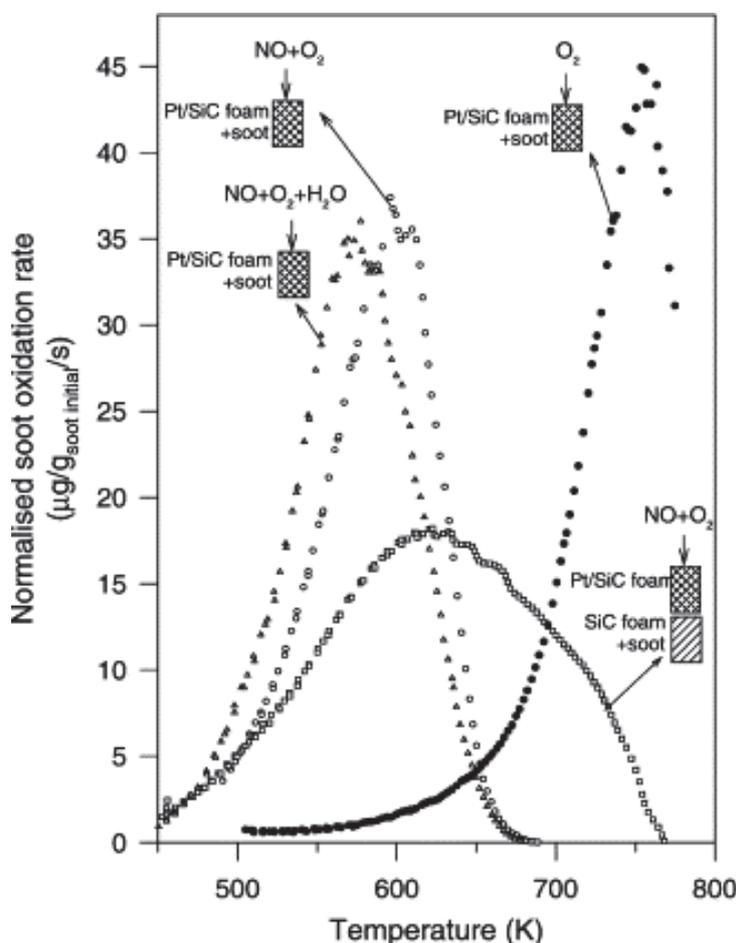


Figure I 14 : Taux d'oxydation de la suie en fonction de la température pour des mousses en SiC imprégnées avec du platine sur lesquelles ont été déposées de la suie modèle Printex U

Le taux d'oxydation de la suie déposée sur les mousses dépend des espèces présentes en phase gaz : sous oxygène seul, la suie ne brûle qu'à partir de 600-650°K (327-377 °C), en présence de NO, le taux

d'oxydation est décalé vers les températures inférieures, l'oxydation démarrant autour de 450°K. Cet effet semble exacerbé par la présence de 3% d'eau en phase gaz. Afin de discriminer l'effet du platine vis-à-vis de la suie, la même expérience a été réalisée sur deux mousses jointes : la première partie contenant le platine, la seconde la même quantité de suie que les précédentes. L'oxydation démarre à la même température que pour la mousse contenant du Pt et de la suie. Le NO en phase gaz est ici oxydé par le Pt en NO₂ gazeux (l'oxygène nécessaire étant fourni par la phase gaz). Le NO₂ est ensuite transporté dans le flux et va oxyder la suie. La présence de NO₂ en sortie de réacteur est confirmée par un analyseur NO/NO₂ par chimiluminescence en dessous de 450°K et pendant toute la réaction avec un minimum correspondant aux maxima de production de CO et CO₂.

Bien que permettant de régénérer le filtre à basse température, cette stratégie induit l'utilisation de NO₂, produisant NO après l'oxydation de la suie. Selon les conditions dans l'échappement, une partie du NO₂ peut ne pas être consommée et être évacuée (NO₂-slip), s'ajoutant au NO émis lors de l'oxydation de la suie.

Pour abaisser les émissions moteur de NO_x, une brique de dépollution distinct dit « DeNO_x » est utilisée (stratégie SCR pour Selective Catalytic Reduction ou NO_xTRAP) depuis la mise en place de la norme Euro 6. L'efficacité de ce bloc de dépollution dépend grandement de la température et donc de sa position dans l'échappement. Une ligne d'échappement pour véhicule Diesel Euro 6 du Groupe PSA est présentée en Figure I 15. La brique SCR est disposée avant le FAP, cela implique une élimination des NO_x en amont du FAP et rend impossible la mise en place de la stratégie CRT. L'oxydation de la suie doit donc être effectuée par réaction avec l'oxygène.

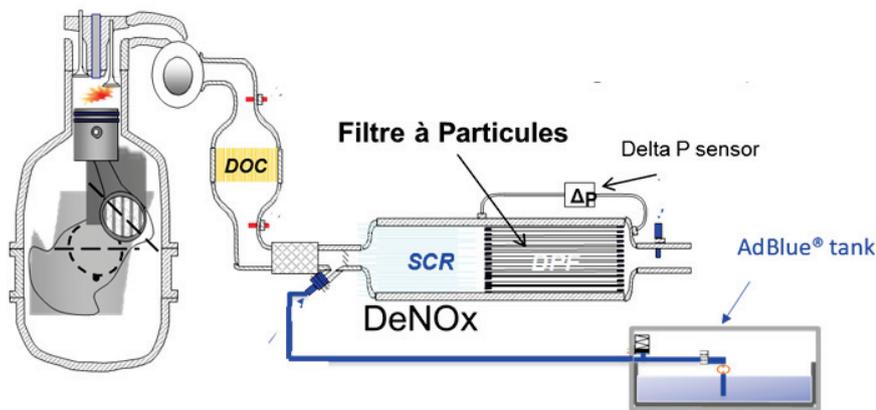


Figure I 15 : Ligne de dépollution d'un véhicule Diesel Euro 6 du groupe PSA (Source interne Groupe PSA)

La stratégie CRT impose la présence du FAP en amont du bloc DeNO_x pour pouvoir utiliser le NO₂. Le revers de cette méthode est l'efficacité plus limitée du catalyseur DeNO_x, plus froid car disposé plus loin dans l'échappement. Les émissions de NO_x sont strictement réglementées (Tableau I 2), rendant cette stratégie difficile à mettre en œuvre en satisfaisant les normes actuelles.

Oxydation des suies par l'oxygène

Le catalyseur d'oxydation des suies est déposé sur un « washcoat » lui-même déposé à la surface des canaux entrants du FAP et forme ainsi une couche catalytique le long des parois. Il utilise cette fois-ci l'oxygène pour l'oxydation des particules de suie. Pour cela, les particules sont piégées dans les canaux du FAP et une partie d'entre elles rentre alors en contact avec le catalyseur. Il s'agit d'une catalyse solide-solide au cours de laquelle l'oxygène est transféré depuis le catalyseur solide vers la suie solide en contact avec lui. L'exothermicité de la réaction permet de produire la chaleur nécessaire à la combustion des autres particules non en contact avec le catalyseur et donc d'initier la régénération du filtre.

Cette méthode est donc fortement dépendante du contact entre le catalyseur et les particules de suie : l'oxydation n'est activée que si les deux espèces possèdent un point de contact. Plusieurs formulations ont été étudiées jusque-là: des pérovskites à base d'oxyde de lanthane dopé par du Fe, du Mn, du K, du Sr, ou du Co [35–39], des catalyseurs à base de cérine pure ou dopée (Zr, Pr, Cu) [40–45] et imprégnée par des métaux précieux (Pt, Ag, Pd, Au) [30,45–50], des métaux de transitions (V, Fe, Co, Ni, Co, Mo) ou des alcalins et alcalino-terreux [21,36,41,44,51–55]. Des supports dits inertes ont également été étudiés : SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 . Ces supports présentent un coût moins élevé que la cérine et des propriétés intéressantes (surface spécifique supérieure, stabilité thermique plus élevée), leur efficacité pour l'oxydation de la suie est obtenue par imprégnation de substances actives comme l'Ag, le K, le Ba [31,53,56–59].

Cette stratégie impose donc d'obtenir de bonnes conditions de contact entre la suie et le catalyseur (catalyse solide-solide) par rapport à la stratégie utilisant le NO_2 en phase gaz dans laquelle on peut séparer physiquement la phase catalytique de l'espace de collecte des suies. En revanche, la stratégie d'oxydation des suies par l'oxygène évite la production de NO consécutive à l'oxydation des suies ainsi que le phénomène de « NO_2 -slip ».

L'objectif recherché au cours de ces travaux est le développement d'un catalyseur capable d'oxyder la suie à basse température par l'oxygène sans avoir recours à des métaux précieux. Les propriétés du catalyseur doivent faciliter l'échange de l'oxygène depuis le catalyseur vers la suie, ainsi que le rechargement en oxygène du catalyseur via la phase gaz.

V. Catalyseurs d'oxydation des suies

Le développement de catalyseurs d'oxydation des suies par l'oxygène demande d'étudier plusieurs paramètres : l'efficacité catalytique, le mécanisme d'oxydation de la suie, la stabilité thermique et la sensibilité à l'empoisonnement. De plus, le prix des précurseurs du catalyseur est à prendre en compte pour déterminer son utilisation potentielle.

1. Mode opératoire des mesures de performances catalytiques au laboratoire

Dans la littérature, les performances d'un catalyseur d'oxydation des suies sont toujours étudiées à petite échelle, notamment pour obtenir une première idée de l'efficacité catalytique. Le test le plus répandu est celui de l'oxydation en température programmée (OTP), réalisé en mélangeant de la poudre de catalyseur et de la suie et en chauffant ce mélange sous un flux d'oxygène dilué dans un gaz vecteur (N_2 , He ou Ar). L'analyse des gaz produits en sortie de réacteur (CO , CO_2) peut s'effectuer par spectrométrie de masse

(SM), chromatographie en phase gaz (GC) ou par spectroscopie infrarouge (IR). La perte de masse liée à l'oxydation de la suie peut également être suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à un MS pour l'analyse des gaz produits. Ces différentes méthodes permettent de suivre la conversion de la suie en CO et CO₂ en fonction de la température. L'efficacité catalytique est déterminée en fonction de la température en suivant le pourcentage molaire de suie oxydée, lui-même obtenu par intégration des débits molaires de CO et CO₂ mesurés lors de l'oxydation de la suie. Les paramètres les plus utilisés pour quantifier la performance catalytique pour l'oxydation de la suie sont : la température à laquelle 10% de la suie est consommée : T₁₀, celle à laquelle 50% de la suie est oxydée (T₅₀) voire la température à laquelle le taux d'oxydation est maximal : température du pic d'émission de CO₂ (T_{max}) [32,45,50]. Au-delà de la nature même du catalyseur, plusieurs paramètres influent sur les résultats obtenus en OTP et varient selon les études : la quantité d'oxygène en phase gaz (comprise en 1 et 20%), la rampe de température (de 1 à 10°C par minute), la quantité de suie dans le mélange (des rapports massiques suie/catalyseur compris entre ¼ et 1/20 sont reportés).

La qualité du contact entre la suie et le catalyseur est un aspect primordial de l'efficacité catalytique. Deux types de contact sont en général reportés dans la littérature :

- Le contact intime (dit « tight »), obtenu en broyant les deux poudres dans un mortier ou un broyeur à bille pendant environ 15 min.
- Le contact grossier (dit « loose »), obtenu en mélangeant les deux poudres à la spatule pendant quelques minutes. Ce type de contact est censé être plus représentatif de celui obtenu dans un FAP où seule une partie de la suie est en contact avec le catalyseur [60,61]

Un exemple d'OTP est présenté en Figure I 16. On observe l'oxydation d'une suie modèle Printex U seule, ainsi qu'en contact intime et grossier avec un catalyseur (Zircone Yttrée, YSZ). Le rapport massique suie/catalyseur est de ¼ avec une masse de suie de 5mg. Le contact intime est obtenu par cobroyage dans un mortier, le contact grossier à la spatule. Le mélange est soumis à un flux de 5%O₂/He à 6 L/h et chauffé à 10°C/min.

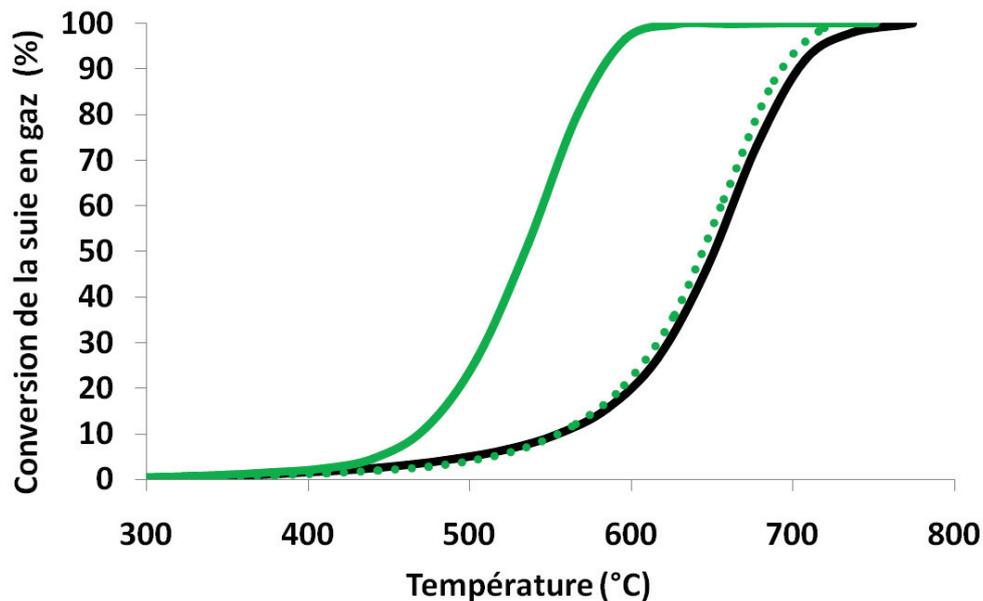


Figure I 16 : Exemple d'OTP, conversion de la suie en fonction de la température pour une suie Printex U seule (noir) et un mélange Printex U/Zircone Yttriée en contact intime (vert, plein) et contact grossier (vert, pointillé).
5%O₂/He, 5mg suie, 6 L/h, rapport massique suie/cata : ¼. Obeid et al. 2014

Il est à noter que certains articles recensent un contact dit « réel » où le catalyseur, sous forme de poudre ou de wash-coat déposé sur un monolithe, est soumis à un flux de particules pendant plusieurs minutes avant d'être testé en OTP [56,58,62].

La nature de la suie utilisée en OTP est également un point important. Les suies Diesel générées dans l'échappement possède une quantité non négligeable d'hydrocarbures en surface. Cette fraction organique soluble est considérée comme plus réactive que le carbone des suies, et son pourcentage massique peut aller de 5 à 60% selon les moteurs et le type de carburant [32], modifiant ainsi complètement la réactivité de la particule de suie. Ce pourcentage évolue à l'intérieur de la ligne d'échappement, le passage à travers le catalyseur d'oxydation entraîne l'assèchement des suies.

Afin de ne pas être dépendant de la variabilité de la fraction organique soluble, un ersatz de suie, la Printex U, est très largement utilisée dans la littérature [32,45,52,61,63]. Elle présente un noyau carboné similaire à celui obtenu dans des suies Diesel.

Dans le cas où la Printex U ou un autre ersatz n'est pas utilisé, la suie est soit récupérée dans un FAP pré-chargé [18] ou générée par un brûleur [57,58].

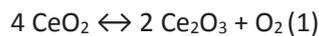
Un autre point influant la mesure de l'efficacité catalytique est la présence en phase gaz de NO en plus de l'oxygène, NO pouvant être converti en NO₂ (d'autant plus facilement que le catalyseur contient des métaux précieux), la mesure de l'efficacité catalytique sera alors la résultante de l'activité directe du catalyseur pour l'oxydation de la suie avec l'oxygène d'une part et avec NO₂ d'autre part. Cet artefact peut impacter grandement les résultats, notamment dans le cas d'un contact grossier.

La vitesse volumique horaire (ratio du débit gazeux par le volume du catalyseur ou du FAP, appelé VVH pour Vitesse Volumique Horaire) influe sur le temps de résidence des espèces gazeuses et donc sur leur

probabilité de réagir. Dans la littérature, les débits utilisés en laboratoire sont compris entre 5 et 20 L/h sur des lits catalytiques de volume inférieur à 1 mL, soit des VVH comprises entre 20 000 et 60 000 h⁻¹. A titre de comparaison, un DPF de 5 L soumis à un débit de 120 ou 200 m³/h (conditions urbaines et extra-urbaines) présentera respectivement des VVH de 24 000 et 40 000 h⁻¹ [32].

2. Catalyseurs d'oxydation des suies : oxydes réductibles et conducteurs ioniques

Parmi les matériaux étudiés pour l'oxydation de la suie, la cérine (CeO₂) et la cérine dopée (Ce_xM_{1-x}O₂) occupent une place prépondérante. Cet oxyde est largement utilisé en dépollution automobile pour sa capacité à se réduire et à fournir les oxygènes de son réseau afin d'assister différentes réactions d'oxydation. On le retrouve tout particulièrement dans les catalyseurs 3-voies disposés dans les échappements de véhicules essence. De par la quantité d'oxygène très faible présente en phase gaz (le moteur essence fonctionnant à la stœchiométrie), la cérine permet de fournir des oxygènes en phase riche en carburant (mélange légèrement en dessous de la stœchiométrie) pour oxyder les polluants (CO et hydrocarbures) et peut réciproquement se recharger en oxygène durant les phases pauvres (mélange légèrement au-dessus de la stœchiométrie) [64,65]. La configuration électronique du cérium: 4f²5d⁰6s² permet l'existence des états d'oxydation du cérium +3 (Ce₂O₃) et +4 (CeO₂). De cette manière, la cérine fournit ou se recharge en oxygène selon la richesse du milieu.



La réduction de la cérine entraîne la création de lacunes d'oxygène pour préserver l'électroneutralité de l'oxyde.

La réaction d'oxydation de la suie sur cérine fait intervenir les oxygènes de surface de l'oxyde, le nombre de points de contact suie/catalyseur est donc primordial. Gross *et al* [66] ont proposé le mécanisme suivant pour l'oxydation de la suie par la cérine selon les étapes suivantes :

1. Adsorption de l'oxygène gazeux sur les lacunes d'oxygène à la surface de la cérine
2. Formation d'espèces oxygène actives peroxyde (O₂²⁻) et superoxyde (O₂⁻) via la dissociation du dioxygène gazeux adsorbé
3. Diffusion de l'espèce peroxyde à la surface de la cérine jusqu'à l'interface avec la suie
4. Oxydation du carbone au contact de la cérine grâce à la consommation de l'espèce peroxyde et la formation d'une lacune d'oxygène en surface de l'oxyde.

Un mécanisme similaire a été proposé par Krishna *et al.* dans lequel une « espèce oxygène active » est formée sur une lacune d'oxygène à la surface de la cérine. Cette espèce active migre ensuite à la surface de l'oxyde vers la suie et forme un « complexe oxygéné de surface » avec le carbone de la suie. Ce complexe désorbe ensuite en CO ou CO₂ gazeux, formant une lacune d'oxygène qui peut à son tour reformer une espèce active par adsorption de l'oxygène gazeux ou par migration d'un oxygène de la couche inférieure du réseau de l'oxyde vers la surface [67,68].

Certaines propriétés peuvent être améliorées en dopant la cérine avec des terres rares (La, Pr, Sm, Y, Gd...) [67,69–72], certains métaux de transitions (Zr, Hf, Cu, Fe, Co) [67,70–84], ou encore des alcalins et alcalino-terreux (K, Ca, Ba) [52,85]. Le dopage par un élément de valence inférieur (La³⁺, Sm³⁺, Y³⁺) ou par un

élément facilement réductible tel que le Pr ($\text{Pr}^{4+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+}$) augmente la concentration en lacune oxygènes dans le réseau et en surface. Le dopage par Zr, permet de stabiliser l'oxyde, le rendant plus résistant au frittage à haute température. La présence d'ion Zr^{4+} non réductible améliore également la réductibilité en volume de l'oxyde.

Le dopage améliore les performances de la cérine dopée pour l'oxydation des suies comme le montre la Figure I 17. L'oxydation de la suie s'opérant aux points de contact particules-catalyseur, l'efficacité n'est notable qu'en contact intime (tight).

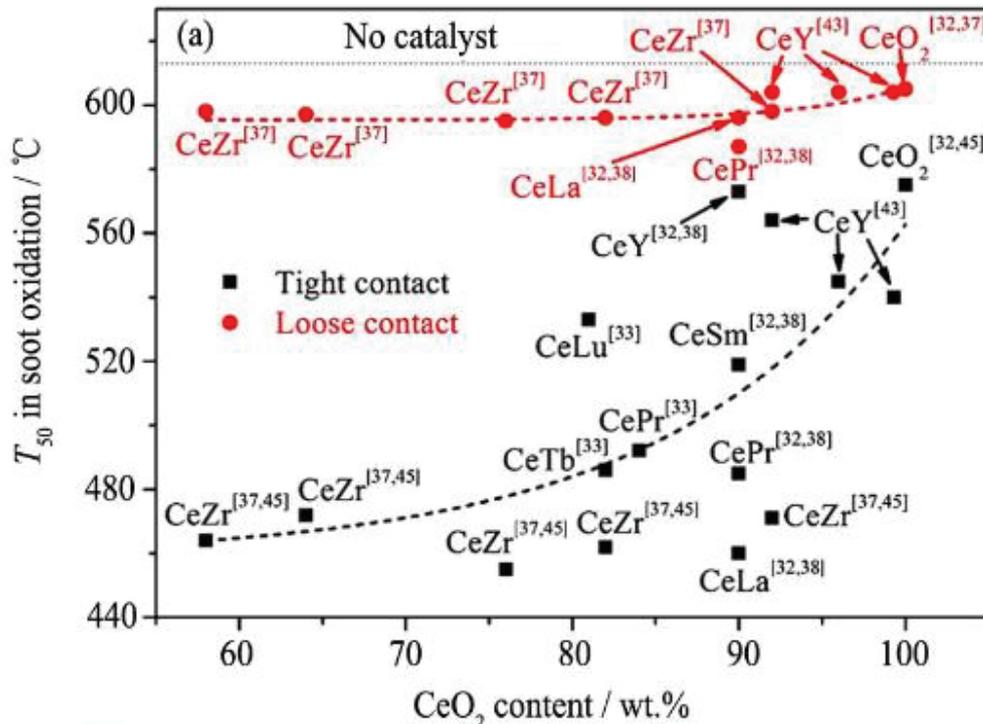


Figure I 17 : Variations de la valeur de T_{50} pour l'oxydation de la suie sous air en fonction du pourcentage de cérium dans l'oxyde, en conditions de contact intime (en noir) et grossier (en rouge). [45]

Le dopant le plus utilisé est le zirconium (Zr), il accroît les performances en abaissant la valeur T_{50} d'environ 100°C pour un dopage compris entre 10 et 40% en masse.

La présence d'alcalins et d'alcalino-terreux à la surface de la cérine permet également une amélioration des performances en OTP [52,85]. Cette catégorie de catalyseurs diffère des solutions solides de cérine par le fait que les espèces ajoutées sont dispersées à la surface par imprégnation et ne font donc pas partie du réseau cristallin. Aneggi *et al* [52] ont étudié des cérines non dopées imprégnées par différents alcalins (Na, K, Rb, Cs) à des teneurs variables. Ils ont obtenu des performances maximales pour l'oxydation de la suie pour un chargement de 10% massique en alcalins, avec par ordre d'efficacité : $\text{Cs} > \text{Rb} = \text{K} > \text{Na}$. La comparaison avec un support non réductible (ZrO_2) imprégné dans les mêmes conditions a montré que l'efficacité catalytique provient principalement de la phase alcaline et de sa mobilité à la surface du catalyseur. Celle-ci peut facilement entrer en contact avec la suie et promouvoir son oxydation. Deux propriétés sont ainsi associées aux alcalins : la chimisorption de l'oxygène de la phase gaz et la formation de complexes carbone-oxygène qui sont ensuite décomposés en CO et CO_2 .

Au-delà des solutions solides à base de cérium, les pérovskites à base de Lanthane sont également reportées pour leur activité pour l'oxydation de la suie [86–94]. Ces pérovskites possèdent une structure cristallographique ABO_3 , dans laquelle le site A est généralement occupé par un atome de Lanthane et le site B par un métal de transition tel que Cu, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Ti ou V (Figure I 18).

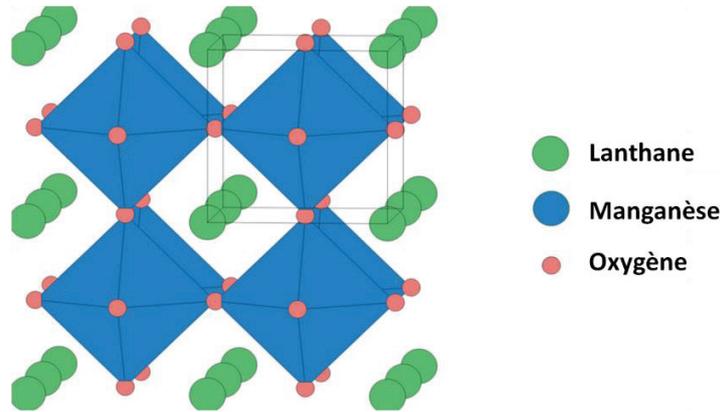


Figure I 18 : Exemple de structure pérovskite cubique: $LaMnO_3$

Des pérovskites doublement substituées (sites A ou B occupés par deux espèces différentes) existent également, on retrouve généralement des alcalins et alcalino-terreux comme K, Na, Rb, Sr sur le site A [89–91,94], et des cations de métaux de transition comme Cu, Mn, Fe, Ti ou V dans les sites B [89,92,94,95]. Les résultats obtenus en OTP pour des pérovskites mélangées en contact intime à de la suie mettent en évidence une diminution de 200°C de la valeur de T_{50} par rapport à l'oxydation de la suie sans catalyseur [91]. L'efficacité catalytique des pérovskites proviendrait de la présence d'oxygènes de surface (oxygènes α), faiblement chimisorbés. Ces oxygènes pourraient oxyder la suie via un phénomène de migration (spillover) à la surface du catalyseur (transfert d'espèces oxygènes adsorbées vers la suie) [51]. La présence d'oxygène α en surface peut être augmentée en substituant le cation A par un ion de valence inférieure. Cette substitution engendre la formation de lacunes oxygènes dans la pérovskite et la transition de l'ion B vers une valence supérieure ($B^{x+} \rightarrow B^{y+}$ avec $y > x$) pour maintenir l'électroneutralité de l'oxyde. Hernandez *et al.* justifie l'efficacité catalytique des pérovskites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ par la présence de nombreuses lacunes oxygènes, permettant aux espèces oxygènes de surface (oxygène α) et du réseau (oxygènes β) d'intervenir dans la réaction d'oxydation de la suie [94]. Aux faibles températures d'oxydation (400°C), l'efficacité est déterminée par les oxygènes de surface. Aux températures plus élevées, les oxygènes du réseau peuvent intervenir dans la réaction d'oxydation, leur mobilité vers la surface étant assurée par la conductivité ionique de l'oxyde.

L'oxydation de la suie à la surface d'oxyde est donc liée à la capacité de cette dernière à se réduire (cas de la cérium ou des oxygènes β de la pérovskite) ou à fournir des espèces oxygènes de surface faiblement liées, mobiles, et réactives. Ces espèces sont d'autant plus présentes en surface si l'oxyde est riche en lacunes oxygènes et possède une conductivité ionique élevée, permettant ainsi une migration des espèces oxygènes ioniques du volume vers la surface.

L'oxydation des suies par un oxyde conducteur ionique non réductible, la zircone yttrée (YSZ pour Yttria Stabilized Zirconia), a été étudiée par Obeid *et al.* [96,97]. La zircone étudiée présente dans ce cas un dopage à l'yttrine de 8% molaire et une structure cristallographique cubique. L'yttrium, présent sous

forme d'ion Y^{3+} , remplace certains ions Zr^{4+} , introduisant des lacunes oxygènes dans le réseau (Figure I 19). Ces lacunes assurent une conductivité ionique supérieure à l'oxyde.



Figure I 19 : Schéma du réseau cristallin d'une zircone yttrée cubique

YSZ n'est pas réductible, Zr^{4+} et Y^{3+} ne pouvant changer de valence, la vitesse de réaction de combustion de la suie dépend du renouvellement des espèces oxygènes actives en surface par les atomes d'oxygène de réseau. Des expériences d'OTP sous un flux de $1\%^{18}O_2$ et $5\%^{18}O_2$ dans l'hélium ont permis de mettre en évidence le rôle des oxygènes du réseau dans l'oxydation de la suie (Figure I 20). La réaction fait d'abord intervenir les espèces oxygènes $^{16}O^{2-}$ contenues dans l'oxyde, produisant les espèces $C^{16}O_2$ et $C^{16}O$. Une fois le processus enclenché, une quantité grandissante d'oxygènes du réseau sont remplacés par ceux de la phase gaz, produisant $^{18}O^{2-}$, cette espèce intervient donc par la suite dans la réaction (production de l'espèce combinée $C^{16}O^{18}O$). Lorsque les premières couches d'oxygènes du réseau ont été remplacées, l'espèce $C^{18}O_2$ est détectée. Le phénomène de migration des espèces ioniques vers la surface de YSZ n'est cependant pas limité aux premières couches du catalyseur ; un bilan molaire des espèces $C^{16}O_2$, $C^{16}O^{18}O$ et $C^{16}O$ indique que 60% des oxygènes $^{16}O^{2-}$ contenus initialement dans YSZ sont consommés lors de la réaction.

L'influence de la pression partielle d'oxygène est également démontrée. Sous $1\%O_2/He$, la production de CO_2 commence au-delà de $350^\circ C$ contre $300^\circ C$ seulement pour $5\%O_2/He$. Sous $5\%O_2/He$, la réaction d'oxydation fait intervenir les oxygènes 16 du réseau au-delà de $625^\circ C$, ce qui n'est pas le cas pour $1\%O_2/He$. La pression partielle d'oxygène influe donc sur la capacité de YSZ à échanger ses espèces oxygènes à faible température et joue également sur la vitesse de rechargement.

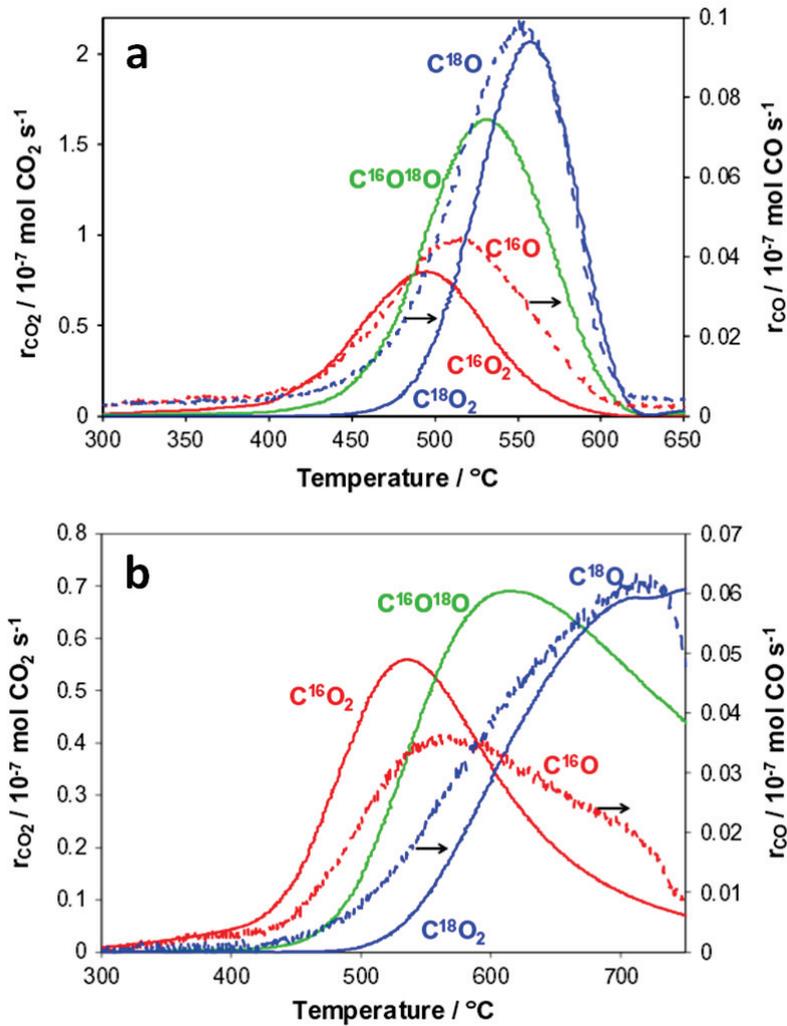


Figure I 20 : Taux de production des isotopes de CO₂ et CO en fonction de la température lors de l'oxydation de la suie sur YSZ. En a : 1%¹⁸O₂/He, en b : 5%¹⁸O₂/He. Suie Printex U, Obeid et al. 2014

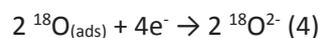
Le mécanisme d'amorçage de l'oxydation de la suie sur YSZ proposé par Obeid *et al.* [96] est décrit en Figure I 21. Le mécanisme proposé est de type pile à combustible au cours duquel une réaction d'oxydo-réduction est mise en jeu :

A l'interface solide/solide suie/YSZ, les ions oxygènes oxydent électrochimiquement la suie et libèrent des électrons selon les réactions :



L'interface suie/catalyseur isolée de la phase gaz forme ainsi l'anode où se produit la réaction d'oxydation.

Aux points triples suie/YSZ/gaz, le dioxygène gazeux adsorbé est intégré au réseau en consommant les électrons produits par (2) et (3) selon la réaction :



Cette interface correspond donc à la cathode où se produit la réduction électrochimique de l'oxygène.

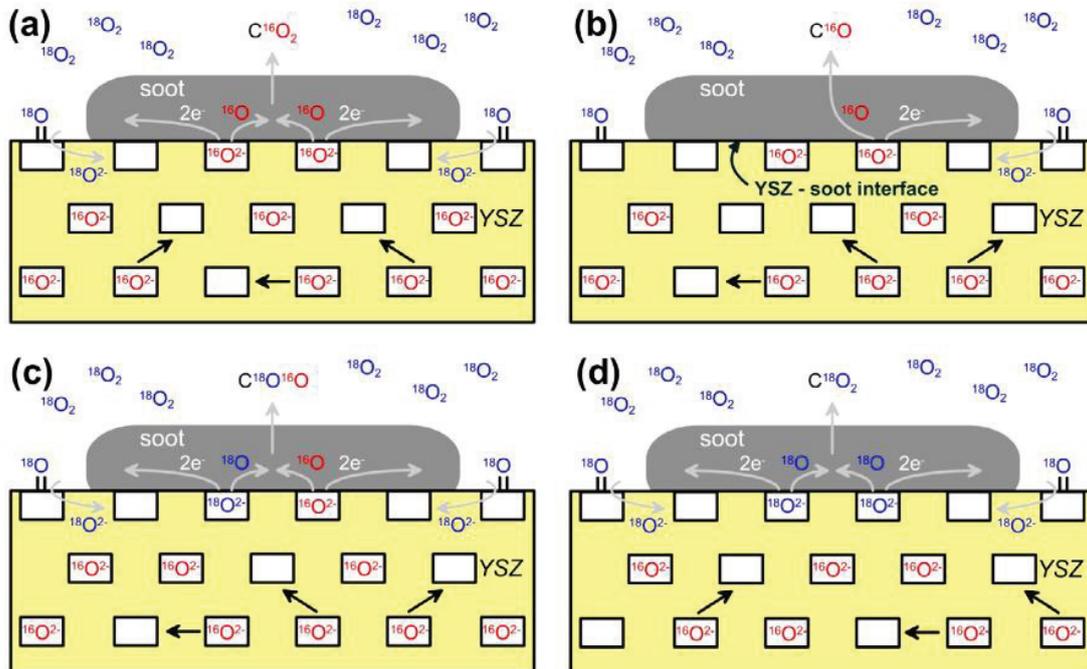


Figure I 21 : Mécanisme décrivant l'amorçage de d'oxydation de la suie au contact de YSZ : (a) formation de CO₂ via les ions oxygènes du réseau et incorporation de dioxygène aux points de triple contact suie/catalyseur/gaz, (b) migration des ions oxygènes du réseau et production de CO, (c) et (d) compétition entre les oxygènes du réseau initiaux et les oxygènes nouvellement intégrés Obeid et al 2014

L'oxydation de la suie à la surface d'oxydes conducteurs et/ou mixtes (électroniques et ioniques) fait intervenir les oxygènes de surface. Ces espèces oxygènes, plus réactives que le dioxygène gazeux, sont fournies à travers la réduction d'une partie des atomes du réseau (cas de la cérine, de la cérine dopée ou encore des pérovskites) ou à travers un cycle d'oxydo-réduction comme dans le cas de YSZ. La présence de dopants permet d'augmenter le nombre d'espèces oxygènes disponibles en surface et améliore leur mobilité à travers le réseau (introduction de lacunes d'oxygène).

L'efficacité de ces catalyseurs pour l'oxydation des suies sera donc gouvernée par les différents paramètres cités suivant :

- Le nombre de points de contact entre la suie et le catalyseur
- La quantité d'oxygènes actifs disponible à la surface du catalyseur (densité d'oxygènes actifs de surface)
- La capacité du catalyseur à régénérer ces oxygènes actifs : oxydo-réduction des cations réductibles Ce³⁺/Ce⁴⁺ dans le cas des cérines dopées, ou incorporation et migration de l'oxygène à l'interface dans le cas de YSZ.

3. Oxydation de la suie par des supports imprégnés par une phase active nanodispersée

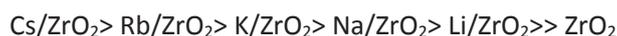
L'oxydation de la suie se déroulant à l'interface solide/solide suie/catalyseur, un intérêt particulier a été porté aux espèces actives finement dispersées à la surface de supports oxydes. Il a été démontré que certaines espèces, comme les alcalins, les alcalino-terreux et certains métaux de transition sont capables d'oxyder la suie [49,59,61]. Les métaux précieux, quant à eux, peuvent intervenir directement pour l'oxydation de la suie de par leur mobilité (Ag) ou interagir avec le support pour favoriser la régénération des espèces oxygènes actives de surface (Pd, Pt). Ces espèces actives sont utilisées sous forme de nanoparticules finement dispersées à la surface d'oxydes de grande surface spécifique de manière à développer un maximum de surface exposée aux gaz et éviter une coalescence des particules entre elles en les éloignant. Dans le cas des métaux précieux, cette architecture de catalyseur permet d'utiliser de faibles teneurs.

Le dépôt de nanoparticules s'obtient généralement par imprégnation du support par une solution contenant les précurseurs de l'espèce désirée (généralement sous la forme de nitrate, acétate voir chlorure) suivie d'une calcination.

Les supports fréquemment étudiés sont l'alumine gamma, la silice, la zircone et également la cérine dopée ou non. Il est nécessaire de faire la distinction entre les supports dits inertes, qui ne possèdent pas d'activité intrinsèque pour l'oxydation de la suie (Al_2O_3 , SiO_2) et les supports actifs tels que CeO_2 et $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

a. Oxydation de la suie par des alcalins supportés sur oxydes

Les espèces alcalines (oxydes et carbonates) ont été reportées dès 1975 comme capables d'oxyder le carbone [98]. L'oxydation de la suie sur des supports inertes imprégnés par des alcalins a été étudiée à de nombreuses reprises [58,99–101]. Hleis *et al.* ont mesuré l'efficacité des différents alcalins à la surface de la zircone (ZrO_2) pour l'oxydation de la suie [99]. En contact grossier, ces catalyseurs oxydent la suie dès 340°C, l'efficacité à iso-teneur en alcalin suit l'ordre ci-dessous:



L'efficacité augmente avec le rayon ionique du cation alcalin. Hleis *et al.* ont proposé l'hypothèse selon laquelle les espèces les plus petites (Li, Na) pénètrent le réseau cristallin de ZrO_2 pendant la calcination et deviennent inaccessibles à la suie. L'effet de la teneur en alcalin a été étudiée avec le système K/ZrO_2 . Une efficacité maximale a été obtenue pour un chargement en potassium de 5% en masse. La nature du précurseur : nitrate, hydroxyde ou carbonate influence légèrement les performances, KNO_3 donnant les meilleurs résultats.

Aneggiet *al.* ont également testé des supports CeO_2 , ZrO_2 et TiO_2 imprégnés par des alcalins [52]. Le même ordre de réactivité parmi les alcalins a été trouvé avec une efficacité maximale obtenue pour un chargement entre 5 et 10% massique. La cérine présente la meilleure activité parmi trois oxydes non imprégnés. L'ajout d'alcalins améliore encore les performances à l'exception du sodium. Ce gain d'activité est relativement faible en regard de l'amélioration observée sur ZrO_2 et TiO_2 en présence d'alcalins. L'imprégnation par du potassium permet de diminuer la température du pic d'émission de CO_2 de respectivement 140 et 200°C.

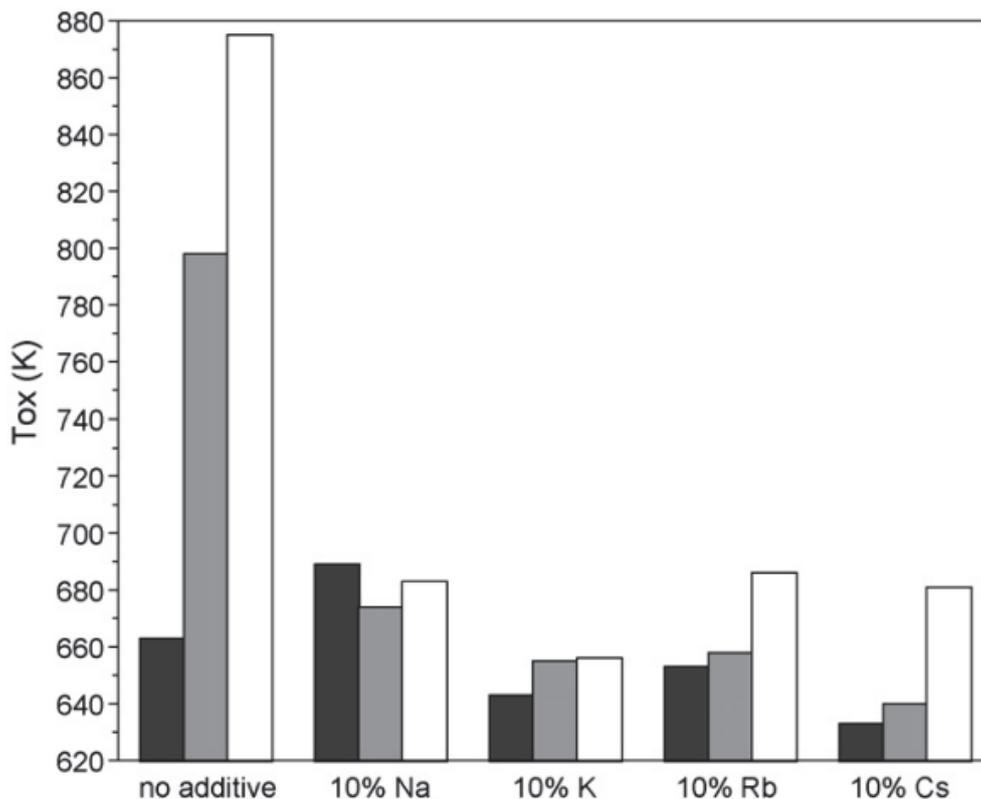


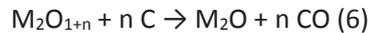
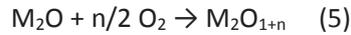
Figure I 22 : Température du pic d'émission de CO₂ durant des OTP en contact intime pour des catalyseurs contenant du Na, ou K, ou Rb, ou Cs supporté sur cérine (noir), zircone (gris) et oxyde de titane (blanc)

Parmi tous les alcalins, le potassium présente dans cette étude la plus grande sensibilité au vieillissement hydrothermal. Après un traitement à 850°C pendant 12h sous air, le catalyseur 10%K/CeO₂ reste efficace dans les mêmes gammes de températures (décalage du pic d'oxydation de 370 à 385°C). Soumis au même traitement thermique en présence d'eau, celui-ci se désactive fortement, décalant son profil d'oxydation de la suie en OTP de 160°C. Cette désactivation est reliée à la perte en potassium par formation d'espèce hydroxyde ou oxyde puis volatilisation [102].

L'efficacité du potassium pour l'oxydation des suies est reliée à sa grande mobilité [85,98], Alinezhadchamazketi et al. ont étudié l'efficacité d'un catalyseur 10%K/CeZrO₂ pour l'oxydation des suies [85]. Les profils d'oxydation obtenus en conditions de contact intime et grossier sont très similaires avec un décalage de seulement 30°C entre les pics d'émissions maximales de CO₂.

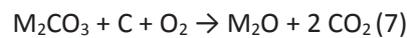
McKee et al. ont étudié l'oxydation de carbone graphitique sous oxygène par Na₂CO₃ et Rb₂CO₃ [98]. Les carbonates ont été déposés à la surface du graphite sous la forme de gouttelettes de solution aqueuse puis séchés formant des particules. L'échantillon a ensuite été chauffé jusqu'à observation de la réaction. L'oxydation du graphite a été observée à partir de 550°C, les particules alcalines oxydent le carbone par érosion et tunnelage, formant des sillons à la surface de l'échantillon. Les particules changent d'état physique pour passer à l'état fondu (semblable à un liquide), cet effet est d'abord observé sur les plus petites et se propage aux plus grosses (quelques µm) lorsque la température augmente.

Le mécanisme d'oxydation proposé par McKee et al. fait intervenir le cycle d'oxydo-réduction suivant mettant en jeu les oxydes d'alcalins.



Où M correspond à l'espèce alcaline et où n peut valoir 1, 2 ou 3.

Les bicarbonates d'alcalins sont stables sous air à des températures supérieures à 700°C. Or, l'oxydation du graphite par des ces espèces est observée à des températures bien en deçà. McKee et al. justifient ce phénomène par la réaction suivante faisant intervenir non seulement l'oxygène et le carbonate mais également le carbone du graphite :



Cette réaction entraîne la production de l'oxyde pouvant à nouveau entrainer l'oxydation du graphite. Elle permet également de justifier l'observation d'espèces alcalines sous la forme de particules mobiles à la surface du graphite à 600°C, les espèces alcalines oxydes et peroxydes possédant des points de fusion inférieurs aux bicarbonates. L'analyse chimique des produits de décomposition des bicarbonates d'alcalins sous O₂ en présence ou non de carbone semble justifier cette réaction. En présence de carbone, la quantité finale d'oxyde d'alcalin obtenue est entre 2 et 10 fois supérieure à celle obtenue sans carbone.

b. Oxydation de la suie par des catalyseurs à base d'argent supporté sur oxydes

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les alcalins présentent un potentiel intéressant de par leur forte mobilité à la surface du support et leur activité pour l'oxydation de la suie. Une autre espèce reconnue pour sa mobilité et son activité catalytique est l'argent ; ce métal a été lui-aussi étudié une fois dispersé sur des supports inertes [46,47,56,100,103–105] et des supports actifs [46,100,106–111] pour l'oxydation de la suie.

Le Tableau I 4 récapitule les formulations Ag-supportées les plus rencontrées dans la littérature au cours des dernières années (2009-2015). Les supports les plus utilisés sont CeO₂, Al₂O₃, ZrO₂ puis TiO₂ et SiO₂. L'argent est en règle général déposé par imprégnation d'un support en poudre avec une solution de nitrate d'argent suivie par une calcination entre 400 et 600°C. Les chargements étudiés sont compris entre 1 et 20% en masse ; l'argent se trouvant sous la forme de nanoparticules à la surface du support.

Tableau I 4: Données relatives aux catalyseurs Ag-supporté ; support, chargement en Ag, préparation, performances et conditions de test en TPO

Support	Chargement en Ag (% massique)	Méthode de préparation	T ₅₀ (°C) Contact intime / Contact grossier	T _{max} (°C) Contact intime / Contact grossier	%O ₂	Ratio suie/ catalyseur (%massique)	Référence
CeO ₂	5	imprégnation	334		20	1/20	[46]
ZrO ₂	5		333				
Al ₂ O ₃	5		346				
CeO ₂	5		460				
ZrO ₂	5		433				
Al ₂ O ₃	5		436				

CeO ₂	1		377				
ZrO ₂	1		357				
Al ₂ O ₃	1		367				
CeO ₂	10		337				
ZrO ₂	10		337				
Al ₂ O ₃	10		332				
SiO ₂	3	imprégnation	350		20	1/25	[56]
ZrO ₂	10	Réduction en phase liquide		313	10	1/19	[103]
	10	Imprégnation		361			
	10	Réduction en phase liquide		335			
	10	imprégnation		512			
CeO ₂	39	Co-précipitation		315	10	1/19	[106]
	39	imprégnation		381			
	10		362				
	3,2		371				
	1,9		414				
	0,95		466				
	39		Co-précipitation				
	39	imprégnation		563			
	10		526				
	3,2		550				
	1,9		596				
	0,95		610				
	39		466				
	Al ₂ O ₃	39					
39				610			
CeO ₂	5+10%Ba	imprégnation		460	10% + 500 ppm NO	1/20	[47]
CeO ₂	5+10%Sr			470			
ZrO ₂	5+10%Ba			460			
Al ₂ O ₃	5+10%Ba			470			
AgMnOx	3,5	Méthode citral-gel		321	50	1/10	[112]
	3,5			498	50		
CeO ₂	10	imprégnation		350	10%	1/20	[113]
	10			343	10% +1000ppm NO		
BaCeO ₃	10			418	10%		
	10			413	10% +1000ppm NO		
fibres de CeO ₂	4,5	imprégnation		429	20	1/20	[114]
	4,5			481			
TiO ₂	5	imprégnation		400	20	1/20	[115]
	5			516			
CeO ₂	5			415			
	5			528			
ZrO ₂	0,5	imprégnation	422		10% + 10%H ₂ O	1/100	[105]
	1		367				

	3		327				
	5		307				
	10		317				
	20		337				
CeO ₂	5	imprégnation		298	20	1/20	[116]
ZrO ₂	5			336			
TiO ₂	5			354			
MgO ₂	5			437			
SnO ₂	5			366			
SnO ₂	10			355			
SnO ₂	20			320			
CeO ₂	20	imprégnation		275	20	1/80	[111]
	20			310			
TiO ₂	4,5	imprégnation		333	20	1/20	[100]
CeO ₂	10			343			
TiO ₂	4,5			549			
CeO ₂	10			571			
CeO ₂	10	imprégnation		298	20	1/50	[109]
		Dépôt-précipitation		355			

Les performances sont étudiées à travers des réactions d'OTP, suivies soit par analyses des gaz produits lors de la réaction (CO, CO₂), soit par variation de la masse initiale (analyses thermogravimétriques ATG). Les conditions expérimentales concernent le mélange de la suie et du catalyseur (mélange intime ou grossier) avec un ratio massique suie/catalyseur compris entre 1/20 et 1/100 ; le taux d'oxygène est compris entre 10 et 20% avec parfois la présence de NO en faible quantité.

Les performances sont généralement décrites par plusieurs températures : celle correspondant à l'amorçage, à 10% de consommation de la suie, 50% (T₅₀), 90%, au pic d'émission maximale de gaz/variation maximale de masse (T_{max}). Parmi ces dernières, celles le plus fréquemment utilisées sont T₅₀ et T_{max}. Les valeurs présentées dans le tableau précédent dépendent du rapport suie/catalyseur et de la pression partielle d'oxygène mais donnent une vue d'ensemble de l'efficacité des formulations Ag-supportées. En contact intime, les valeurs de T₅₀ et T_{max} fluctuent dans une fourchette comprise entre 275 et 466°C. En contact grossier, les performances évoluent dans une gamme de température encore plus large : 335°C-610°C. Pour une même étude, on observe une diminution systématique des performances en contact grossier par rapport au contact intime ; malgré la mobilité de l'argent. Une partie de la suie brûle sans être catalysée entraînant un décalage vers des températures supérieures. Le pourcentage de suie non catalysée est relié aux conditions de mélange et fluctue donc d'une étude à l'autre.

Certaines formulations présentent des microstructures particulières comme le catalyseur « rice-ball » de Yamazaki *et al.* (catalyseur cœur-coquille) contenant un cœur d'argent d'environ 40 nm recouvert d'une coquille de cérine d'environ 15 nm d'épaisseur [106,108]. Cette formulation est obtenue par co-précipitation de nitrates d'argent et de cérium auquel est ajoutée une solution d'ammoniac. Ce mélange est chauffé à 120°C puis centrifugé pour récupérer le précipité. Ce dernier est ensuite calciné à 500°C

pendant 5 h. Cette formulation permet d'obtenir un T_{50} de 320°C en contact intime avec la suie contre 380°C pour une formulation Ag/CeO₂ imprégnée à même teneur.

Haneda et Towata ont obtenu des particules d'argent de taille pré-calibrées à la surface de ZrO₂ par une méthode dite de réduction en phase liquide [103]. Il s'agit d'imprégnation d'une poudre de ZrO₂ par une solution aqueuse de nitrate d'argent, de citrate de trisodium et de borohydrure de sodium suivi d'un lavage à l'éthanol et d'un séchage à 110°C sans calcination. Les nanoparticules ainsi obtenues sont de nature métallique et présentent un diamètre de 16 nm selon des analyse DRX (Diffraction par rayons X) et des observations MET (Microscopie Electronique à Transmission)

Pour un même support, les performances ne varient pas proportionnellement au chargement en argent. Nanba *et al.* [105] ont étudié une formulation Ag/ZrO₂ avec des chargements compris entre 0,5 et 20% en masse. Les meilleures performances étant obtenues pour une formulation possédant un chargement intermédiaire de 5% (Figure I 23).

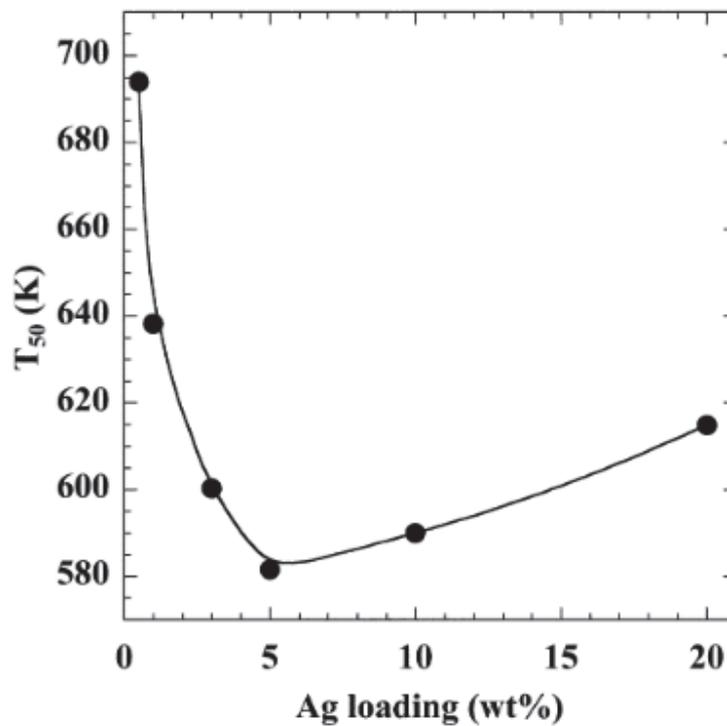


Figure I 23 : Valeurs de T_{50} en fonction du chargement en argent pour des catalyseurs Ag/ZrO₂ imprégnés, 10%O₂ + 10%H₂O dans N₂ [105]

De même, Yamazaki *et al.* ont étudié une formulation Ag/CeO₂ avec des taux d'argent allant jusqu'à 39% [106]. L'efficacité la plus élevée a été obtenue pour une formulation à 10% en masse d'argent. On peut avancer l'hypothèse que l'argent en trop grande quantité fritte, formant de grosses particules moins mobiles que celles obtenues pour un chargement inférieur. A trop faible quantité d'argent, les particules ne sont pas assez nombreuses ou trop petites (atomes d'argent dispersés) pour assurer une efficacité suffisante.

D'un point de vue mécanistique, l'oxydation de la suie par l'argent est expliquée d'une part par l'activité intrinsèque de ce dernier et d'autre part par une synergie avec le support si celui-ci est actif pour l'oxydation de la suie comme la cérine.

Comme pour la cérine, La capacité de l'argent à oxyder la suie est justifiée par la formation d'espèces oxygènes actives à sa surface comme les superoxydes O_2^- . Ces espèces, très réactives, oxydent ensuite la suie [46,56,103]. La taille des nanoparticules d'argent semble jouer un rôle avec une efficacité plus élevée pour des particules de taille proche de 10 nm par rapport à des atomes d'argent isolés [105,117]. L'argent jouerait ici un rôle de collecteur d'oxygène de la phase gaz, la chaleur d'adsorption de l'oxygène étant plus faible sur des particules d'argent de plusieurs nanomètres que sur des atomes d'argent isolés [118].

Qu *et al* ont étudié un catalyseur Ag/SiO_2 pour l'oxydation du CO en conditions stœchiométriques. Ils avancent l'hypothèse que l'espèce active pour l'oxydation est Ag_2O , la particule d'argent (principalement métallique, de diamètre moyen 8 nm) serait capable d'adsorber des oxygènes à sa surface et d'en stocker dans ses premières couches atomiques sous la surface (oxygène de « sub-surface »). Ceux-ci interviennent ensuite dans la réaction, jouant ainsi le rôle de réservoir d'espèces actives pour l'oxydation du CO [119]. L'argent sert ici à adsorber le CO et peut le faire réagir d'une part avec l'oxygène de la phase gaz et d'autre part avec un oxygène de « sub-surface ».

Dans le cas des catalyseurs Ag-Cérine, deux types de mécanisme sont proposés dans la littérature. Dans le catalyseur cœur-coquille de Yamazaki *et al.*, [106], l'argent sert à capter l'oxygène et à former une espèce oxygène active qui migre ensuite à la surface de la cérine pour former O_2^- . Cette dernière intervient ensuite dans l'oxydation de la suie au contact des nanoparticules de cérine (Figure I 24).

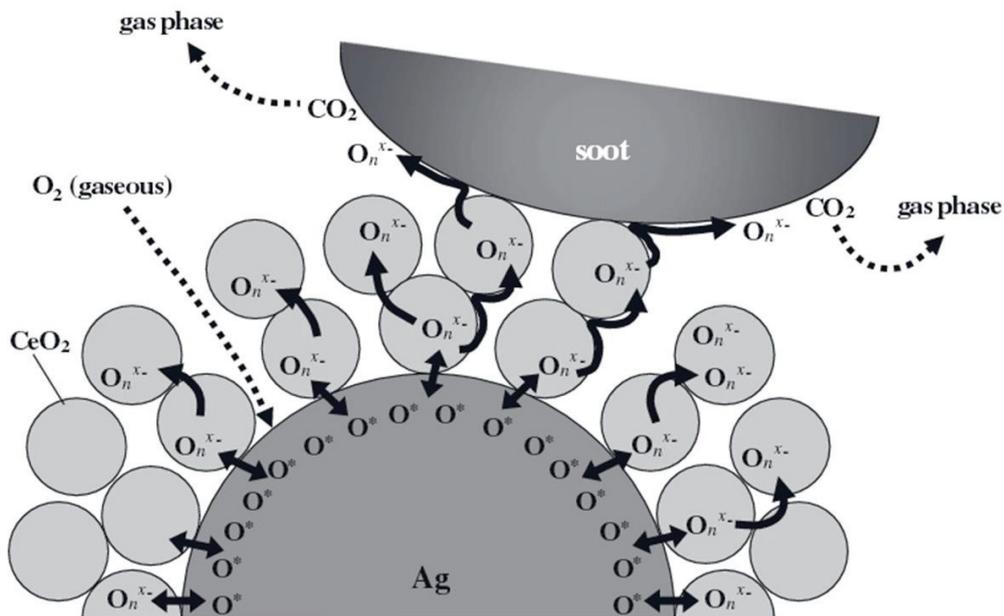


Figure I 24 : Mécanisme d'oxydation de la suie par un catalyseur CeO_2/Ag proposé par Yamazaki *et al.*

Shimizu *et al.* ont étudié l'oxydation de la suie par un catalyseur à base de cérine imprégnée par une solution de nitrate d'argent et calcinée à $600^\circ C$. Ils proposent le mécanisme schématisé en Figure I 25 : l'oxygène gazeux s'adsorbe sur une lacune oxygène de surface ($Ce^{3+}-V_o$) de la cérine adjacente à une

particule d'argent formant l'espèce O_n^{x-} . Cette espèce active migre ensuite à la surface de la cériane vers la suie au contact de laquelle elle est consommée, libérant une lacune oxygène.

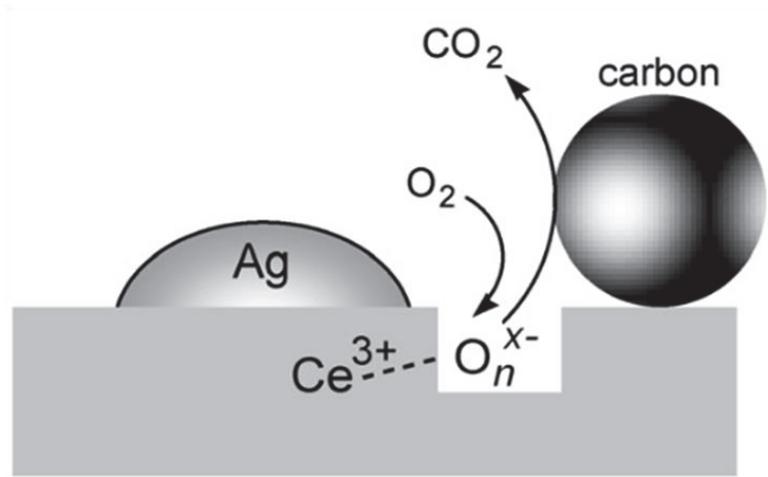


Figure I 25 : Mécanisme d'oxydation de la suie proposé par Shimizu *et al.* sur un catalyseur Ag/CeO₂ (2010)

L'argent permettrait de diminuer l'énergie d'activation de la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} , il n'agirait donc pas comme un collecteur d'oxygène gazeux mais favoriserait la création et le transfert d'espèces O_n^{x-} du support vers la suie.

Nous avons vu plus haut la réaction proposée par Obeid *et al.* concernant l'oxydation électrochimique de la suie [96]. Le mécanisme décrit ici est similaire et fait intervenir l'oxydo-réduction de la cériane qui fournit des électrons et permet la création d'espèce active O_n^{x-} . L'argent servirait à favoriser la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} mais pourrait également jouer un rôle dans la conduction d'électron permettant ainsi d'alimenter différents sites de réduction et d'augmenter la production d'espèces oxygènes actives.

Le rôle précis de l'argent dans la réaction d'oxydation de la suie reste à définir. Il favorise cependant la création d'espèces oxygènes actives soit en aidant à l'adsorption dissociative de l'oxygène, soit en abaissant la barrière énergétique de la réduction comme dans le cas de la cériane.

Les performances des catalyseurs argent-supportés en contact grossier suggèrent une forte mobilité de l'argent. Plusieurs études de l'oxydation de la suie ou du graphène par des particules d'argent observées au microscope environnemental à transmission l'ont démontré [120–123]. Gardini *et al.* ont observé un mélange entre une suie modèle et une poudre de nanoparticules d'argent (2-5 nm) sous atmosphère oxydante ($P_{O_2} = 300$ Pa) en montée de température entre 25 et 850°C (11 °C/min). Les mélanges étaient soit réalisés à la spatule (contact grossier), soit au mortier (contact intime).

La première observation au microscope porte sur la taille des nanoparticules d'argent. Le mélange à la spatule ne permet pas une dispersion optimale, les particules forment des agrégats de plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres. Au contraire, le broyage permet une dispersion plus efficace et on peut observer des nanoparticules de quelques nanomètres en plus d'agrégats plus massifs.

En augmentant la température, plusieurs phénomènes se succèdent pour les deux types de contacts (Figure I 26) :

- Coalescence des particules d'argent formant des agrégats plus massifs. Ce phénomène débute avec les particules les plus petites (250-450°C), voir Figure I 26a-b
- Oxydation de la suie corrélée au déplacement des nanoparticules d'argent à sa surface (340°C en contact intime, 500°C en contact grossier), voir Figure I 26c
- Fin de l'oxydation et consommation totale de la suie au contact de l'argent, coalescence des nanoparticules en une seule particule (700°C en contact intime, 760°C en contact grossier), voir Figure I 26d

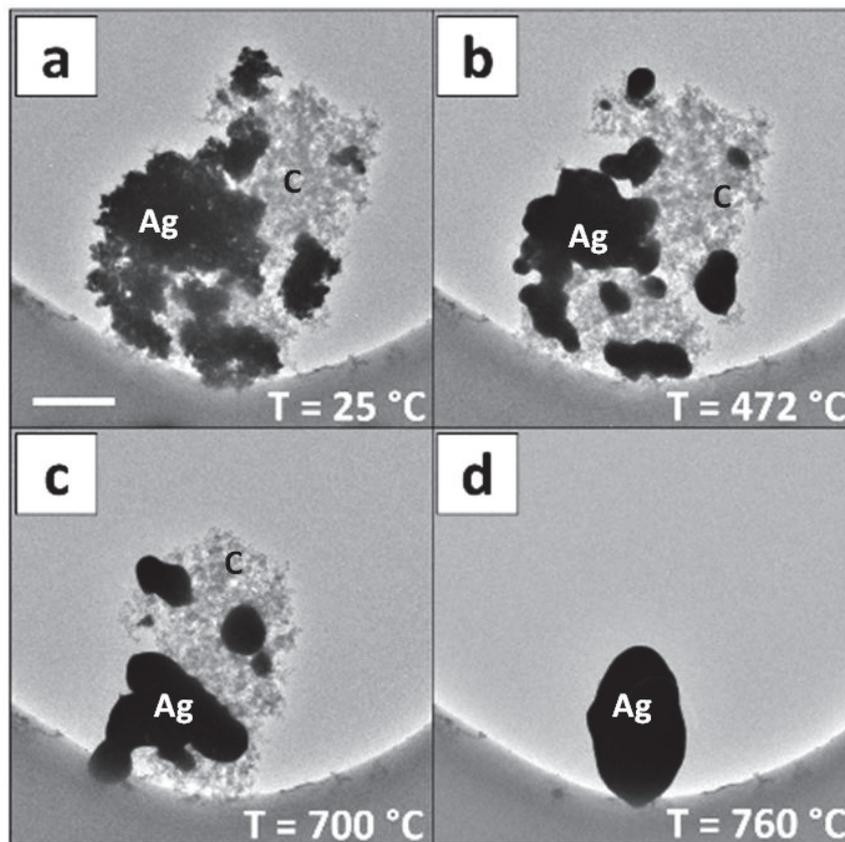


Figure I 26 : Clichés METE (microscope environnemental à transmission électronique) d'un mélange suie/nanoparticules d'argent en contact grossier, rapport massique suie/argent = 1/5 , $PO_2 = 300$ Pa, temps entre deux images : 25s, échelle : 500 nm (Gardini et al. 2016)

Il est intéressant de préciser que le phénomène de coalescence débute à plus basse température que l'oxydation. La barrière d'énergie permettant l'existence de petites nanoparticules est plus faible que celle permettant l'oxydation de la suie. La Figure I 27 explicite ce phénomène. A température ambiante, on observe un amas de nanoparticules d'argent collé à une particule de suie. A 376°C, la suie n'est pas oxydée mais les nanoparticules d'argent ont déjà coalescé. Au-delà de 530°C, la particule se déforme et « mouille » la surface de la suie. A 573°C l'oxydation est déjà avancée avec une particule de suie réduite de plus de moitié, la particule d'argent se déformant de plus en plus.

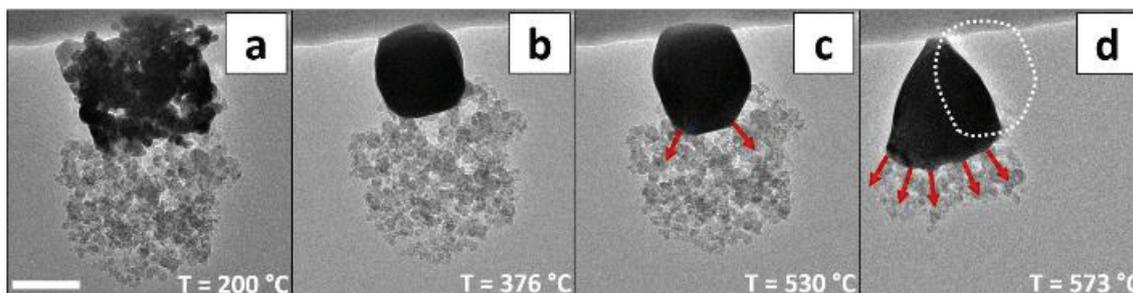


Figure I 27 : Clichés METET d'un mélange suie/nanoparticules d'argent en contact grossier, rapport massique suie/argent = 1/5 , $PO_2 = 300$ Pa, temps entre deux images : 25s, échelle : 200 nm (Gardini et al. 2016)

La température d'amorçage inférieure en contact intime est associée à la présence de petites nanoparticules (quelques nanomètres) qui n'ont pas coalescé. L'énergie de cohésion des atomes d'argent formant ces particules étant moindre, celles-ci seraient donc plus facilement à même de se déformer pour oxyder la suie.

Booth et al. ont dispersé de l'argent à la surface du graphène par pulvérisation obtenant des nanoparticules d'environ 10 nm. Soumis à une pression partielle d'oxygène extrêmement faible, d'environ 10 Pa, les nanoparticules d'argent se déplacent à la surface du graphène et l'oxydent à partir de 375°C. La vitesse moyenne de déplacement a été mesurée et est comprise entre 0,01 et 1 nm/s pour des températures comprises entre 375°C et 625°C. Ce déplacement stoppe en l'absence d'oxygène et recommence lorsque l'oxygène est réintroduit dans la chambre d'observation. Le déplacement des particules se fait selon la direction $\langle 100 \rangle$ du graphène, plan selon lequel les atomes de carbone sont plus facilement oxydés.

Le même phénomène a été observé par Pizzocchero et al. dans des conditions similaires [121] : du graphène sur lequel ont été dispersées des nanoparticules d'argent a été observé par microscopie environnementale électronique à transmission sous une pression d'oxygène à nouveau très faible de 10 Pa. Lors du déplacement des nanoparticules d'argent (et donc de l'oxydation du graphène), celles-ci présentent une nanostructure correspondant à un octaèdre tronqué (Figure I 28). Cette forme est reliée à la présence d'une structure cristallographique de type cubique face-centrée. Les nanoparticules d'argent oxydant le graphène selon l'axe $\langle 100 \rangle$ sont donc cristallisées. Ces facettes disparaissent lorsque les nanoparticules rencontrent la grille de carbone amorphe qui sert de support à l'observation. Le même phénomène est observé lorsque la particule change d'axe de déplacement. La forme de l'argent dépend donc de son interface avec le carbone.

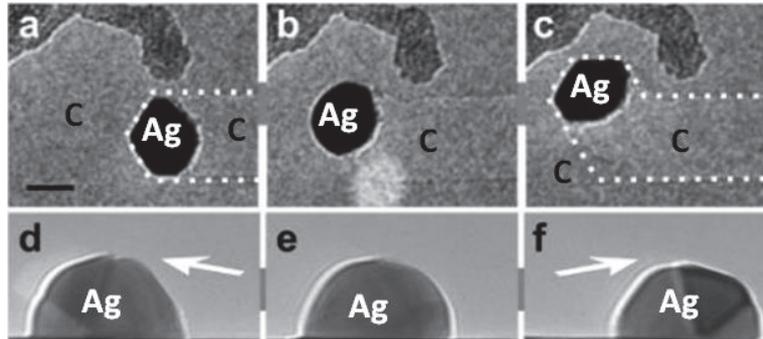


Figure I 28 : Clichés METET d'une nanoparticule d'argent supporté sur deux couches superposées de graphène, $PO_2 = 10$ Pa. a, b et c : déplacement de la particule. d, e, f, zoom sur la particule, les flèches indiquent le sens de déplacement. Echelle (en a) : 10 nm (Pizzochero et al. 2014)

Mori et al. ont observé l'oxydation au METE de la suie modèle (noir de carbone) mélangée à un catalyseur Ag/CeO₂ contenant 2% d'argent en masse et présentant des nanoparticules d'argent d'environ 10 nm de diamètre. Sous une pression totale de 3 Pa (20% O₂/N₂), l'oxydation de la suie a été observée dès 300°C à l'interface suie/catalyseur. La réaction était amplifiée après chauffage à 350°C. En l'absence d'oxygène, et malgré la capacité de la cérine à se réduire, aucune réaction n'a été observée à 500°C.

La mobilité des particules d'argent lors de l'oxydation de la suie est là-aussi observée mais sans phénomène de coalescence, même après oxydation totale. Mori et al. avancent l'hypothèse d'une interaction entre l'argent et le support cérine qui stabiliserait les particules d'argent et préviendrait le frittage.

L'activité de l'argent est largement reliée à sa dispersion à la surface du support dans la littérature [52,122,124,125]. Le frittage des nanoparticules, à savoir la coalescence de petites particules pour en former de plus grosses, est observé après traitement thermique supérieur à 400°C [121,122,126,127].

Le phénomène de coalescence a été observé plus en détail par Sun et al. sur des silices mésoporeuses imprégnées en outre par une solution de nitrate d'ammonium d'argent Ag(NH₃)₂NO₃ [126]. Après calcination à 300°C, cette méthode permet l'obtention de nanoparticules d'argent calibrées de tailles comprises entre 6 et 8 nm, dispersées à la surface de la silice et dans les pores. Des observations MET réalisées sous vide à plusieurs températures (de 100°C à 600°C par palier de 100°C pendant 30 min) mettent en évidence la coalescence des nanoparticules d'argent situées à l'extérieur des pores (Figure I 29). A partir de 400°C, les particules les plus proches commencent à fusionner, les plus éloignées d'entre elles n'étant pas affectées par le phénomène. Les particules piégées dans les pores ne semblent également pas affectées. Le frittage des particules est amplifié à 500°C mais ne s'applique toujours pas aux particules dans les pores. A 600°C, les particules s'évaporent, les plus petites étant les premières touchées. Pendant les 10 premières minutes, ce phénomène semble impacter uniquement les particules de surface. Il s'étend pendant les 10 minutes suivantes aux particules situées dans les pores du support silice.

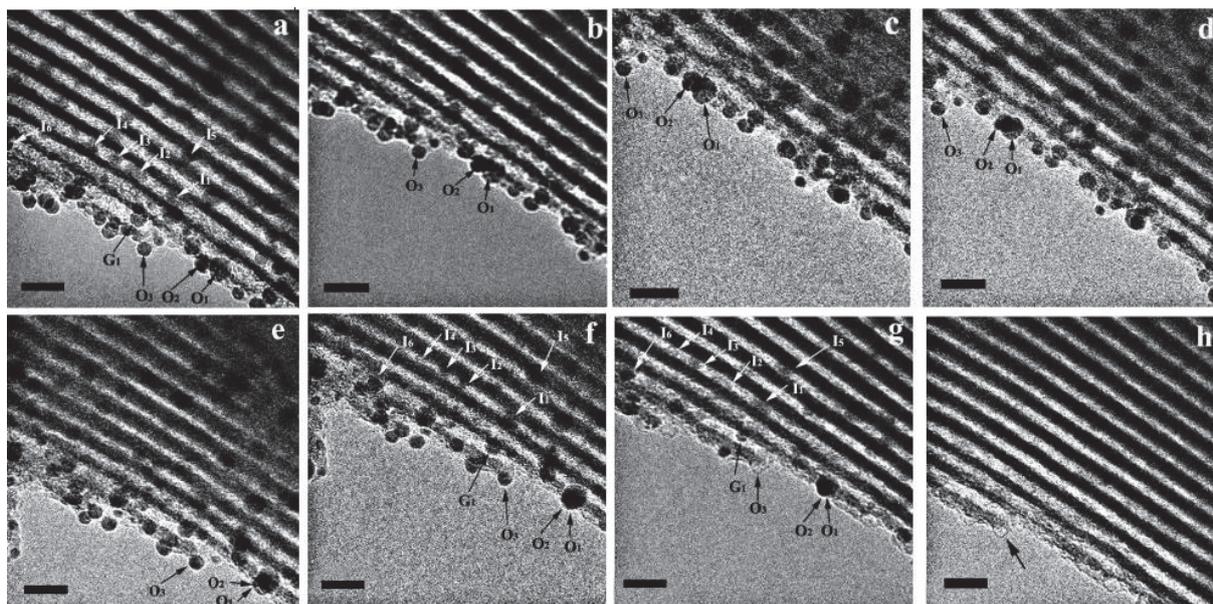


Figure I 29 : Clichés MET de Ag/SiO₂ (8% argent en masse), a) Température ambiante, b) 30 min à 100°C, c) 30 min à 200°C, d) 30 min à 300°C, e) 30 min à 400°C, f) 40 min à 500°C, g) 10 min à 600°C, h) 20 min à 600°C, échelle : 20 nm. Les particules piégées dans les pores sont indiquées par des indices I_N [126] (Sun et al. 2006)

Une analyse DRX de ce catalyseur soumis au même traitement thermique mais sous air montre que l'argent est encore bien présent. Le frittage est observé avec une taille de cristallite d'argent initiale de 6 nm et une taille moyenne de 32 nm après traitement à 600°C pendant 4 h. L'évaporation de l'argent observée au MET serait donc un artefact dû à la faible pression nécessaire aux observations. Ces faibles conditions de pression associées à la température élevée (600°C) favoriseraient l'évaporation des nanoparticules d'argent.

Sun et al. expliquent le phénomène de coalescence par le processus de croissance d'Ostwald, faisant intervenir l'évaporation partielle des petites particules d'argent suivi d'une condensation sur des particules plus grosses. Ce processus semble justifier le comportement des particules d'argent piégées dans les pores qui demeurent plus stables. En effet, lorsque la température augmente, les pores servent d'enceintes où la pression partielle d'argent atteint rapidement son maximum et prévient la coalescence des particules en plus de limiter partiellement l'évaporation.

L'utilisation de l'argent pour l'oxydation de la suie ne permet pas d'enfermer des particules dans des pores, cela les rendraient inaccessibles à la suie qui est un composé solide. Nous avons pu voir dans les études METE citées auparavant que les particules d'argent coalescent à plus basse températures qu'elles n'oxydent la suie. A cela s'ajoute l'observation de Gardini et al. au cours de laquelle les particules d'argent fusionnent après avoir oxydé toute la suie disponible [122]. L'activité du catalyseur après plusieurs oxydations de la suie (plusieurs régénérations du filtre à particules) et après traitements à haute température est donc un point à investiguer.

Aneggi et al. ont testé des catalyseurs imprégnés avec 5% massique d'argent (supports : ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃) en OTP après différents traitements thermiques : calcination à 550°C, calcination puis vieillissement à 850°C sous air pendant 12h, calcination puis vieillissement hydrothermal sous 10%H₂O+N₂ à 850°C pendant 4h.

Des OTP réalisées selon les deux types de contact démontrent les points suivants :

- Après vieillissement, les valeurs des T_{50} sont systématiquement plus élevées (entre 10 et 40°C en contact intime et 30 à 60°C en contact grossier)
- Le vieillissement hydrothermal impacte plus les performances que le vieillissement sous air (entre 10 et 20°C de différence pour la T_{50})
- Le catalyseur le plus sensible au vieillissement est 5%Ag/CeO₂ (T_{50} + 40°C en contact intime contre 10°C pour 5%Ag/ZrO₂ et 5%Ag/Al₂O₃).

Des observations MET montrent que les nanoparticules d'argent présentes sur 5Ag/CeO₂ après vieillissement sont plus grosses que celles présentes sur les deux autres catalyseurs soumis au même traitement. Le support cérine est également très sensible au vieillissement avec une diminution de sa surface BET de 37 m²/g après calcination à 550°C à 13 m²/g après vieillissement sous air. Ces deux raisons sont avancées pour justifier la forte baisse d'activité de 5Ag/CeO₂.

L'évolution de l'activité catalytique a également été mesurée par cyclage d'OTP par Corro et al. [56]. Le catalyseur est une silice imprégnée par du nitrate d'argent (3% en masse d'argent) et calcinée 6h à 450°C (Ag/SiO₂). Ce catalyseur a été soumis à un flux de particules de suie générées par la combustion de carburant Diesel pendant 1h de manière à obtenir un rapport massique suie/catalyseur de 0,042. Après chargement, le catalyseur est soumis à un flux d'air reconstitué (20%O₂/N₂) et chauffé à 10°C/min entre 25 et 600°C. Cette opération est recommencée 6 fois (Figure I 30). La même expérience a été réalisée avec un catalyseur réduit sous H₂ à 500°C juste après calcination.

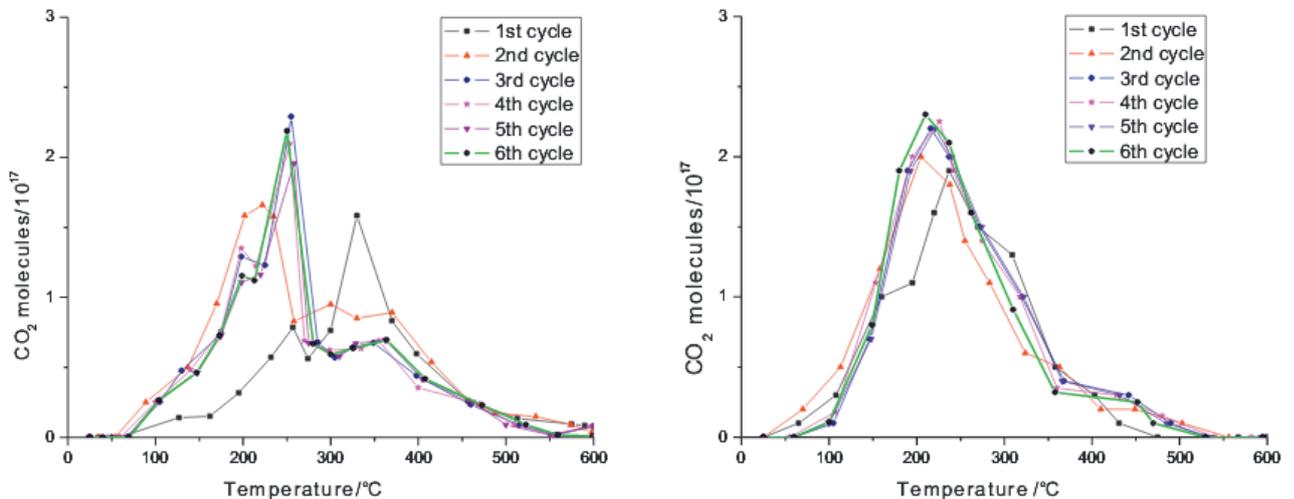


Figure I 30 : Production de CO₂ normalisée à la masse de catalyseur en fonction de la température durant 6 OTP, 20%O₂/N₂, 10°C/min, 6L/h. a) catalyseur calciné, b) catalyseur calciné puis réduit pendant 4h à 500°C (une seule fois) [56]

La production de CO₂ est liée à l'oxydation de la suie par le catalyseur (la suie seule n'est oxydée qu'au-delà de 450°C). Dans le cas du catalyseur non-réduit, la première oxydation a lieu à une température plus élevée avec un pic d'oxydation à 330°C. Pour les cinq cycles suivants, l'oxydation de la suie produit le même profil avec un pic à 250°C. Dans le cas d'un catalyseur initialement réduit, les six profils d'OTP sont

similaires et correspondent aux 5 derniers profils d'OTP avec un catalyseur non-réduit. Corro et al. tirent deux conclusions de cette expérience :

- L'activité du catalyseur 3%Ag/SiO₂ est stable après six OTP successives sous air jusqu'à 600°C.
- La forme métallique de l'argent est prédominante dans la réaction d'oxydation de la suie (résultats confirmés par UV-VIS, où seul l'espèce Ag est visible après la 6^{ème} OTP et apparaît comme plus réactive).

L'étude de la dispersion en argent est cependant manquante. Il est donc impossible de relier le maintien de l'activité à une taille de nanoparticules ou à une redispersion de l'argent.

L'argent est donc capable d'oxyder la suie à faible température, cette propriété est justifiée par la forte mobilité des particules d'argent qui peuvent facilement se déplacer à la surface de la suie et maintenir un très bon contact. La mobilité des particules est observée avant l'oxydation de la suie sous la forme d'un phénomène de coalescence où les particules les plus petites fusionnent pour en former de plus grosses [126]. Ce phénomène est également observé lors de l'oxydation de la suie et plus particulièrement lorsque la suie finit d'être oxydée [122]. Malgré cette mobilité et ce phénomène de coalescence, les catalyseurs à base d'argent supporté semblent maintenir leur activité après plusieurs cycles d'oxydations de la suie [56]. Le vieillissement hydrothermal à 850°C semblent les impacter de manière plus importante comme démontré par la diminution de la T₅₀ en OTP [46].

4. Récapitulatif : catalyseur d'oxydation des suies et vecteur d'oxygène

Nous avons énuméré dans cette partie les nombreux oxydes actifs pour l'oxydation de la suie par l'oxygène, ainsi que les différentes formulations combinant une espèce dite active/mobile avec un support oxyde actif ou non. Parmi les différents oxydes cités, nous avons insisté sur la zircone yttriée, étudiée par Obeid *et al.* [96,97], pour ses performances concernant l'oxydation de la suie et le mécanisme électrochimique particulier mis en jeu. YSZ est un support actif pour l'oxydation des suies dont l'activité semble principalement limitée par 1) le nombre de points de contact avec la suie, 2) sa capacité à fournir/se recharger en espèces oxygènes.

L'objectif recherché est l'optimisation du catalyseur YSZ pour l'oxydation des suies. Cette optimisation passe par l'étude de plusieurs axes :

- L'amélioration de la mobilité des espèces oxygènes actifs : ajout d'argent et de potassium à la surface
- Etude du mécanisme d'oxydation de la suie
- Mise en forme de la couche catalytique dans la structure filtrante (dépôt dans un mini-FAP avec et sans membrane)

L'ajout d'argent devrait apporter une certaine mobilité et assurer la promotion du contact suie/catalyseur. D'après la littérature sur les catalyseurs Argent-cérine, il devrait également faciliter la création d'espèces oxygènes actives à la surface du catalyseur.

L'étude du mécanisme d'oxydation sera réalisée pour YSZ seule et les formulations Ag/YSZ et K/YSZ. Cette étude sera élargie à d'autres supports tels que la zircone non dopée (ZrO_2), la silice (SiO_2) et la cérine-zircone ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$).

La mise en forme de la couche catalytique sera étudiée à travers des mini-FAP en carbure de silicium (SiC) dans lequel sera déposé le catalyseur. Nous étudierons les effets de la structure du mini-FAP et du chargement en catalyseur sur l'efficacité catalytique et l'efficacité de filtration.

VI. Annexes

1. Table des figures

Figure I 1 : Répartition des émissions de particules par taille de particules et par secteur en France en 2013. Source : CITEPA / SECTEN.....	19
Figure I 2 : Evolution des émissions de PM _{2.5} en milliers de tonne par an en France (CITEPA, format Secten, Avril 2015)	20
Figure I 3 : Evolution de la diésélisation du parc automobile français. <i>Source : CCFA.</i>	21
Figure I 4 : formule topologique de la pyridine (à gauche) et de la pyrrole (à droite)	24
Figure I 5 : Formation de NO via les composés azotés du gazole	24
Figure I 6 : Croissance et structure des particules de suie, <i>source : Thèse ADEME/Groupe PSA F.Collin – 2000.</i>	26
Figure I 7 : Etapes de formation des particules de suie[15].....	27
Figure I 8 : Processus de condensation sur les particules,.....	28
Figure I 9 : Distribution en taille et en masse des particules en sortie d'un échappement Diesel [14]	29
Figure I 10 : Spectre Raman de la suie Diesel (a) et du noir de carbone Printex XE2 (b) (Sadesky et al. 2005).....	29
Figure I 11 : Monolithe en céramique présentant une structure en nid d'abeille	30
Figure I 12 : Principe du FAP « wall-flow »	31
Figure I 13 : Concentrations en particules mesurées au cœur du trafic, dans l'air filtré et en sortir d'échappement d'un véhicule Diesel du Groupe PSA équipé d'un FAP.	32
Figure I 14 : Taux d'oxydation de la suie en fonction de la température pour des mousses en SiC imprégnées avec du platine sur lesquelles ont été déposées de la suie modèle Printex U	34
Figure I 15 : Ligne de dépollution d'un véhicule Diesel Euro 6 du groupe PSA (Source interne Groupe PSA)	35

Figure I 16 : Exemple d'OTP, conversion de la suie en fonction de la température pour une suie Printex U seule (noir) et un mélange Printex U/Zircone Yttriée en contact intime (vert, plein) et contact grossier (vert, pointillé).....	38
Figure I 17 : Variations de la valeur de T_{50} pour l'oxydation de la suie sous air en fonction du pourcentage de cérium dans l'oxyde, en conditions de contact intime (en noir) et grossier (en rouge). [46].....	40
Figure I 18 : Exemple de structure pérovskite cubique: LaMnO_3	41
Figure I 19 : Schéma du réseau cristallin d'une zircone yttriée cubique	42
Figure I 20 : Taux de production des isotopes de CO_2 et CO en fonction de la température lors de l'oxydation de la suie sur YSZ. En a : $1\%^{18}\text{O}_2/\text{He}$, en b : $5\%^{18}\text{O}_2/\text{He}$. Suie Printex U, Obeid et al. 2014.....	43
Figure I 21 : Mécanisme décrivant l'amorçage de d'oxydation de la suie au contact de YSZ : (a) formation de CO_2 via les ions oxygènes du réseau et incorporation de dioxygène aux points de triple contact suie/catalyseur/gaz, (b) migration des ions oxygènes du réseau et production de CO , (c) et (d) compétition entre les oxygènes du réseau initiaux et les oxygènes nouvellement intégrés Obeid et al 2014	44
Figure I 22 : Température du pic d'émission de CO_2 durant des OTP en contact intime pour des catalyseurs contenant du Na, ou K, ou Rb, ou Cs supporté sur cérine (noir), zircone (gris) et oxyde de titane (blanc)	46
Figure I 23 : Valeurs de T_{50} en fonction du chargement en argent pour des catalyseurs Ag/ZrO_2 imprégnés, $10\%\text{O}_2 + 10\%\text{H}_2\text{O}$ dans N_2 [107]	50
Figure I 24 : Mécanisme d'oxydation de la suie par un catalyseur CeO_2/Ag proposé par Yamazaki et al.	51
Figure I 25 : Mécanisme d'oxydation de la suie proposé par Shimizu et al. sur un catalyseur Ag/CeO_2 (2010).....	52
Figure I 26 : Clichés METE (microscope environnemental à transmission électronique) d'un mélange suie/nanoparticules d'argent en contact grossier, rapport massique suie/argent = 1/5 , $\text{PO}_2 = 300 \text{ Pa}$, temps entre deux images : 25s, échelle : 500 nm (Gardini et al. 2016).....	53

Figure I 27 : Clichés METET d'un mélange suie/nanoparticules d'argent en contact grossier, rapport massique suie/argent = 1/5 , PO ₂ = 300 Pa, temps entre deux images : 25s, échelle : 200 nm (Gardini et al. 2016)	54
Figure I 28 : Clichés METET d'une nanoparticule d'argent supporté sur deux couches superposées de graphène, PO ₂ = 10 Pa. a, b et c : déplacement de la particule. d, e, f, zoom sur la particule, les flèches indiquent le sens de déplacement. Echelle (en a) : 10 nm (Pizzochero et al. 2014)	55
Figure I 29 : Clichés MET de Ag/SiO ₂ (8% argent en masse), a) Température ambiante, b) 30 min à 100°C, c) 30 min à 200°C, d) 30 min à 300°C, e) 30 min à 400°C, f) 40 min à 500°C, g) 10 min à 600°C, h) 20 min à 600°C, échelle : 20 nm. Les particules piégées dans les pores sont indiquées par des indices I _N [128] (Sun et al. 2006)	56
Figure I 30 : Production de CO ₂ normalisée à la masse de catalyseur en fonction de la température durant 6 OTP, 20%O ₂ /N ₂ , 10°C/min, 6L/h. a) catalyseur calciné, b) catalyseur calciné puis réduit pendant 4h à 500°C (une seule fois) [57].....	57

2. Table des tableaux

Tableau I 1 : Normes d'exposition aux particules fines en Europe en 2014 (Directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 relatif à la qualité de l'air)	18
Tableau I 2: Normes Euro concernant les émissions de polluants émis par les véhicules légers Diesel	22
Tableau I 3: Normes Euro concernant les émissions de polluants émis par les véhicules légers essence	22
Tableau I 4: Données relatives aux catalyseurs Ag-supporté ; support, chargement en Ag, préparation, performances et conditions de test en TPO	47

Chapitre 2 :

Observation *in-situ* de l'oxydation de la suie à l'interface avec YSZ

Couches catalytiques conductrices ioniques pour
filtre à particules autorégénérants

Introduction

L'oxydation de la suie par YSZ a déjà été étudiée par Obeid et al. [96,97], le mécanisme proposé met en jeu les espèces oxygènes ioniques O^{2-} à l'interface suie/YSZ. Ce type de réaction implique la présence d'une surface de contact entre la suie et le catalyseur. L'étude réalisée dans ce chapitre se concentre sur l'interface entre les particules de suies et le catalyseur YSZ ainsi que son évolution au cours de la réaction d'oxydation.

Nous avons eu recours au Microscope Electronique en Transmission Environnemental et à vocation Tomographique (METET) du CLYM (Centre Lyonnais de Microscopie) pour observer *in-situ* un mélange de suie et de catalyseur YSZ sous atmosphère d' O_2 à différentes températures. L'étude des points de contact et de leurs évolution une fois chauffés a permis de vérifier le mécanisme proposé par Obeid et al.

La technologie METET permet l'observation d'un échantillon avec une résolution d'un nanomètre sous un flux de gaz (jusqu'à 20 mbar) et à des températures allant jusqu'à 800°C. L'évolution par rapport au Microscope Electronique en Transmission (MET) classique provient de la présence d'une phase gaz dans la chambre d'observation permettant d'observer des échantillons pendant la réaction avec une espèce gazeuse.

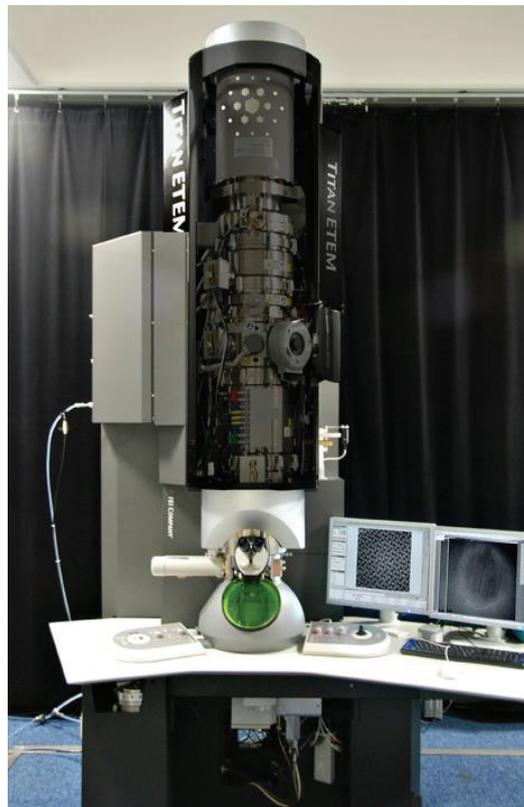
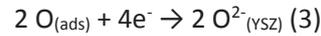


Figure II 1 : Photographie du Microscope électronique environnemental à transmission du CLYM : METET FEI Titan. 80-300 kV

Le mécanisme catalytique d'oxydation de la suie sur YSZ proposé par Obeid et al. met en œuvre les réactions électrochimiques suivantes :



Les réactions (1) et (2) se produisent à l'interface suie/YSZ (anode), la réaction (3) ayant lieu aux points triples gaz/suie/YSZ (cathode). La réaction globale est rendue possible car la suie conduit les électrons en plus d'être un réactif. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode, qui permet à la réaction d'avoir lieu, correspond au gradient de concentration en oxygène entre l'interface suie/YSZ et le point triple gaz/suie/YSZ.

La morphologie et la composition de la suie jouent un rôle dans le processus d'oxydation. La suie réelle émise par un moteur Diesel est plus réactive que le noir de carbone généralement utilisé dans la littérature [18]. Cette différence est expliquée par plusieurs points :

- la présence d'espèces organiques piégées dans la suie réelle lors de sa formation. Ces espèces brûlent à plus faible température et fournissent un premier exotherme permettant l'ignition du lit de suie.
- La présence de cendres inorganiques tels que certains métaux (Cu, Fe) capables de catalyser l'oxydation de la suie
- La différence de structure, comprenant la proportion de carbone amorphe, la présence de nano-défauts dans le réseau de carbone ou encore l'organisation géométrique de la particule de suie. A noter que la conduction électronique des particules de suie dépend fortement du taux de graphitisation de la suie.

Afin de nous rapprocher d'une suie réelle, nous avons utilisé dans cette étude une suie obtenue via un brûleur CAST. Ce dernier fonctionne avec une flamme de propane partiellement coupée par un flux d'azote et permet de produire des suies similaires à des suies Diesel, du moins en distribution en taille. Le flux de particules est dévié vers une fiole de garde pendant plusieurs heures jusqu'à formation d'une couche de suie qui est ensuite récoltée.

Les résultats de cette étude de l'oxydation de la suie CAST au contact de YSZ sont présentés dans l'article suivant, publié dans Applied Catalysis A en 2015.

Investigations of Soot Combustion on Yttria-Stabilized Zirconia by Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM)

A. Serve,¹ T. Epicier,^{1,2} M. Aouine,¹ F. J. Cadete Santos Aires,¹ E. Obeid,¹
M. Tsampas,¹ K. Pajot,³ and P. Vernoux^{1*}

¹Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université C. Bernard Lyon 1, 2 Avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France

²Université de Lyon, MATEIS, UMR 5510, CNRS, INSA de Lyon, 69621 Villeurbanne Cedex, France

³PSA Peugeot Citroën, Centre Technique de Vélizy, Route de Gisy, 78943 Vélizy-Villacoublay, France

*corresponding author: philippe.vernoux@ircelyon.univ-lyon1.fr

Abstract

Environmental transmission electron microscopy (ETEM) equipped with an aberration corrector was used to get further insights into the mechanism of soot oxidation on yttria-stabilized zirconia (YSZ), an O²⁻ ionic conductor. In situ observations, with a resolution of around 1 nm, of a “tight” YSZ/real soot mixture were performed at 550°C in the presence of a few mbar of oxygen (2 and 3 mbar). Preliminary experiments were conducted to validate that moderate electron beam illumination conditions do not control the soot combustion. Video sequences recorded at 550°C clearly confirmed that bulk YSZ oxygen atoms are the active species for soot oxidation at the soot/YSZ interface as no oxidation takes place without contact. The number of soot/YSZ contact points and their evolution with time are the key parameters for soot oxidation. The contact length between the soot and the YSZ grains could be estimated to be around 20 to 40 nm only.

Keywords: soot oxidation, environmental transmission electron microscopy, diesel particulate filter, yttria-stabilized zirconia, ionic conductor

I. Introduction

Over the past decades, the use of diesel engine vehicles has become generalized as a highly efficient internal combustion engine. To comply with the emission standards since Euro 4, a Particle Matter (PM) exhaust treatment device has become necessary [1–2]. The Diesel particle filter (DPF) has proven to be a really effective way to diminish PM emissions, presenting a filtration efficiency of 99.9% [51]. This system, however, needs to go through a regeneration phase in which the collected soot is oxidized. The high exhaust gas temperatures required for regeneration are achieved via postinjections of fuel, allowing the production of extra heat in the diesel oxidation catalyst (DOC) placed upstream the DPF and therefore of higher temperature in the exhaust [128], enhanced by oxidants present in the flow (O_2 and NO_x). The evolution of Euro standards includes an abatement of NO_x emissions [129], requesting the development of DPF promoting O_2 oxidation. Numerous catalysts for promoting the oxidation of soot by O_2 have been investigated: La-based perovskites and ceria-based oxides are extensively studied along with transition metals (Cu, V, Mo, Co, and Fe) and/or potassium supported on different materials, such as CeO_2 , ZrO_2 , or Al_2O_3 [50,52,63,96]. CeO_2 is well-known for its reduction property, allowing Ce^{4+} to reduce into Ce^{3+} and supplying numerous oxygen ions from the lattice to the soot. This ability can be enhanced by doping the ceria with La or Zr, thus increasing the number of vacancies and so the ability of oxygen ion to migrate through the lattice to the soot [41].

We have recently investigated the catalytic properties of yttria-stabilized zirconia (YSZ) [96,97,129]. Zirconia alone already presents a catalytic effect for soot oxidation. Doping it with yttria, the cubic fluorite phase is stabilized, allowing higher ionic conductivity and thermal stability. YSZ is widely used in various applications, such as sensors, solid oxide fuel cell technologies, and electrochemical promotion of catalysis for its ability to conduct oxygen ions [130–132]. YSZ presents high chemical and thermal stability, as demonstrated in sensors (lambda sensors) and solid oxide fuel cell technologies, up to $1,000^\circ C$ in both reducing and oxidizing atmospheres. Unlike other oxides, YSZ does not present any redox properties in diesel exhaust conditions; neither Zr^{4+} nor Y^{3+} can change their oxidation states. We assume that the catalytic activity of YSZ is mainly due to its ability to conduct oxygen ions. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** schematically presents the assumed mechanism for the ignition of the soot oxidation on YSZ at relatively low temperatures (at higher temperatures, soot oxidation with gaseous oxygen occurs).

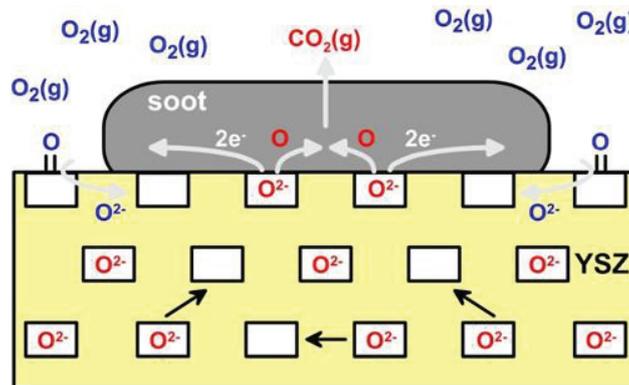
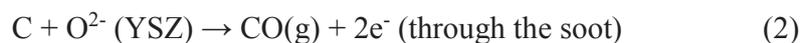


Figure II 2 : Schematic drawing of the fuel-cell-type soot electrochemical oxidation on YSZ.

From isotopic TPO experiments performed with various oxygen partial pressures and oxygen exchange measurements, it has been proposed that soot oxidation takes place via a fuel-cell-type electrochemical mechanism at a nanometric scale [5]. Soot oxidation represents the anodic reaction (1 and 2) that occurs at the soot/YSZ contact surface. The assumption is that soot oxidation only occurs at the contact point between the particle and the catalyst where the gas phase cannot access. Therefore, the anodic active sites are not in contact with the gas phase (i.e., gaseous oxygen).



CO_2 is the predominant product with selectivity larger than 90%. CO can be further oxidized on YSZ by gaseous oxygen or by bulk oxygen species after adsorption on the YSZ surface. Catalytic tests of CO oxidation on YSZ have shown that YSZ can oxidize CO from 300°C , but the CO oxidation rate is low, below 450°C [5]. The cathodic reaction (3), dealing with the incorporation of gaseous oxygen into YSZ, may occur at the triple-phase boundary where gas, soot, and catalyst are in contact. At this scale, the soot is acting both as a reactant and as an electronic conductor, consuming oxygen from the lattice and feeding electrons from the anode to the cathode. The

oxygen in the gas phase is the electromotive force that drives the reaction by maintaining a concentration gradient between the cathode (presence of the gas phase) and the anode (soot-catalyst contact only). As YSZ is not reducible, when one oxygen ion is consumed at the anode, one is reintegrated into the lattice through the gas phase at the cathode (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Various families of oxygen conductors are reported in the literature [10]. The most extensively investigated electrolytes for soot oxidation are ceria-based oxides [11–14]. Their catalytic activity is linked with their specific surface area (quantity of Ce^{4+} cations on the surface) as well as with their bulk oxygen mobility characterized by the oxygen storage capacity. A dual mechanism seems to occur on a ceria-based catalyst coupling a surface redox process (surface oxygen exchange) and a reverse spillover of bulk oxygen species. The fuel-cell-type electrochemical oxidation process proposed for the soot oxidation on YSZ is not possible with ceria-based catalysts since these oxides are also partially electronically conductive due to the Ce^{4+} reduction into Ce^{3+} . Therefore, electrons can pass between the anode and the cathode and then inhibit the establishment of an electromotive force.

To investigate further the catalytic reaction between soot and YSZ and to explain the importance of contact between the particles and the catalyst, this study reports experiments using an environmental transmission electron microscope (ETEM) to observe the oxidation of particles mixed with YSZ. We have in situ observed the oxidation of real soot particulates with YSZ at 550°C in the presence of oxygen by using ETEM equipped with an aberration corrector.

II. Experimental procedures

1. Materials

A YSZ powder, containing 8 mole percent of yttria ($(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$), was obtained from Tosoh and used as purchased. The YSZ commercial powder was characterized by using different techniques. X-ray diffraction data of the YSZ commercial powder confirm the cubic fluorite structure (PDF#30-1468). Textural characterizations display that the powder contained large spherical agglomerates with diameters ranging from 20 μm to 160 μm . The YSZ powder presents a mesoporous behavior with a low BET surface area of 14 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. The soot used for experiments was produced with a mini-combustion aerosol standard (mini-CAST, Jing Ltd. Switzerland) soot generator as described in [15]. The mini-CAST creates soot by quenching a

propane-bottled air flame with a flux of nitrogen. Obtained particles show great similarity with diesel soot, with an elemental carbon (EC) over total carbon (TC) ratio of approximately 0.95. ICP-OES chemical analysis shows that the CAST soot contains approximately 300 ppm of Ni, coming from the erosion of the burner. Since CAST soot is not widely used for research purposes, temperature-programmed oxidation experiments were also conducted using Printex U, a commercial black carbon powder, which is common for research on soot oxidation catalysts [4, 6, 16, 17]. Collected soot and YSZ catalyst were mixed together in an agate mortar and crushed for 20 minutes. The soot-to-catalyst mass ratio was 1:4; such grinding was performed to obtain intimate contact, also denominated as “tight.” Although not representative of the real contact between soot and catalyst in a DPF, tight contact allows proper study of the catalyst activity toward soot oxidation [60,135]. “Loose” contact mode was also produced by mixing the CAST soot and YSZ only with a spatula for 15 minutes.

2. Temperature-programmed oxidation

Temperature-programmed oxidation (TPO) experiments were performed by disposing 25 mg of the mix of soot and catalyst in a tubular quartz-bed reactor (internal diameter = 4 mm) fed by a flux of 5% O₂ in helium (Linde Gas, 99.995% purity) at 6 L h⁻¹. Experiments were realized at atmospheric pressure (i.e., with an oxygen partial pressure of 50 mbar). Heating ramp was programmed at 10°C.min⁻¹ from room temperature up to 750°C. Gas emissions were recorded during the heating ramp. CO₂ emissions were monitored using a CO₂ infrared analyzer (HORIBA 3000). CO emissions were measured by gas chromatography using a microgas chromatograph (SRA 3000). Soot conversion was calculated according to CO and CO₂ emissions.

3. ETEM observations

In situ environmental experiments were performed in the Ly-EtTEM microscope, a latest generation ETEM (Titan 80–300 kV from FEITM) equipped with an imaging aberration corrector and an energy-dispersive X-ray (EDX) analyzer (SDD X-Max 80 mm² from Oxford InstrumentsTM) used for elemental chemical analysis. Samples prepared as a mixture of soot and YSZ particles (as described before) were deposited on titania grids covered with a silica film and placed into a GatanTM furnace-type holder in Inconel designed to allow the direct observation of

catalytic reactions at elevated temperatures and under a controlled atmosphere (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

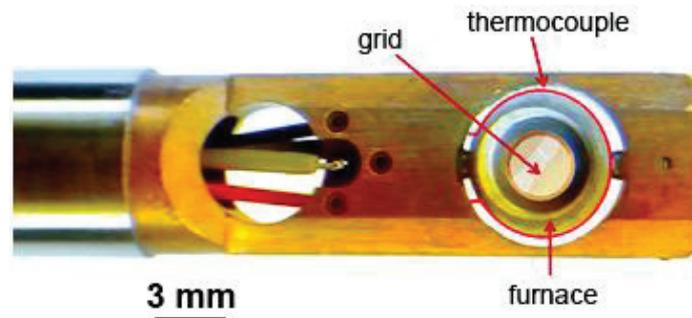


Figure II 3 : Picture of the tip of the Gatan heating holder.

Complementary postmortem observations were also performed using a standard specimen holder since the geometry of the furnace of the heating holder produces a strong X-ray shadowing, which prevents any accurate EDX analysis. Some other ETEM experiments were performed on copper grids without any supporting film. Indeed, conventional carbon-based TEM grids were avoided because of the risk of combustion of the film at a high temperature under the effect of the electron beam in the oxygen flux. According to the oxidation temperature recorded during the TPO, the temperature was raised up to typically 550°C; it was measured with a thermocouple placed around the furnace (Figure 2), not directly in contact with the grid. Therefore, it only gave an estimation of the sample temperature. Pure oxygen was introduced at a pressure of typically 3 mbar, owing to the high precision leaking valves of the microscope. Although pressure lower than 50 mbar was used in atmospheric pressure TPO experiments, this pressure was sufficient to initiate the soot combustion. The ETEM was operated with a beam voltage at 80 and 300 kV to evaluate the effect of the electron beam energy. Samples were observed under electron beam (irradiation, beam on) and without electron beam (beam off).

III. Results and discussion

1. Temperature-programmed oxidation

TPO experiments were conducted with both CAST soot and Printex U, one being closer to diesel soot while the other being used as a reference by many previous studies in the field. The conversion of soot to CO₂ and CO during TPO is shown in **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

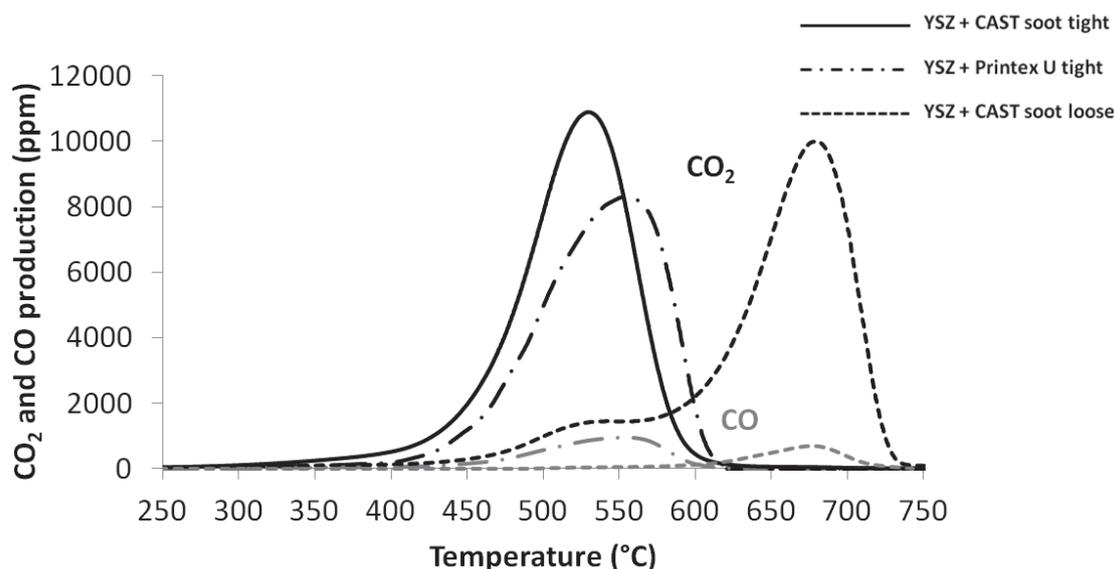


Figure II 4 : CO and CO₂ conversions as a function of temperature during TPO of the soot/YSZ “tight” and “loose” mixtures. Reactive mixture: 5 % O₂ in He.

On YSZ-CAST soot mixture (black line), soot conversion starts from around 350°C. A CO₂ emission peak is obtained at 530°C. The oxidation of soot in CO₂ at a rather low temperature could be related to the tight contact mode, where the major part of the soot is in contact with the catalyst, allowing lower oxidation temperature and high CO₂ selectivity because of YSZ furnishing O²⁻ to the soot and replenishing through the gas phase [5, 9]. Experiment realized with Printex U and YSZ (“tight” contact) gave similar results, with an oxidation temperature slightly shifted toward higher values. This could be explained by the fact that CAST soot contains a soluble organic fraction

(mostly unburned fuel) known to get oxidized at a lower temperature, while Printex U is fully constituted of elemental carbon. We would also notice the presence of CO during the oxidation of Printex U on YSZ; its percentage toward the total mass of carbon is around 10%. CO emission occurs at a higher temperature (higher than 450°C), while CO₂ emissions greatly increase. The heat of the reaction probably triggers locally the oxidation of the soot at the vicinity of the catalyst, leading to an important and localized consumption of gaseous oxygen. When oxygen fails to be in a quantity high enough to fully oxidize soot, CO is formed. This behavior was not observed with CAST soot on YSZ. TPO profile in loose contact mode clearly contains two contributions (Gaussian curves). The first one takes place in a similar temperature range than the main CO₂ production peak recorded in tight contact mode. Therefore, it corresponds to the oxidation of soot in contact with the catalyst. The second peak, which is predominant, occurs at a high temperature and is linked with the direct soot combustion with gaseous oxygen. This underlines the strong impact of the number of soot/catalyst contact points. These TPO experiments gave us insight on the value of the temperature to use for ETEM observations. Since CO₂ peak is obtained at 530°C for soot CAST-YSZ “tight” mixture, observations were realized around this temperature to ensure the highest probability of recording soot oxidation in contact with YSZ.

2. ETEM observations

a. In ultrahigh vacuum

A preliminary characterization of the soot-YSZ “tight” mixture was first performed under usual vacuum conditions at room temperature in the ETEM (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

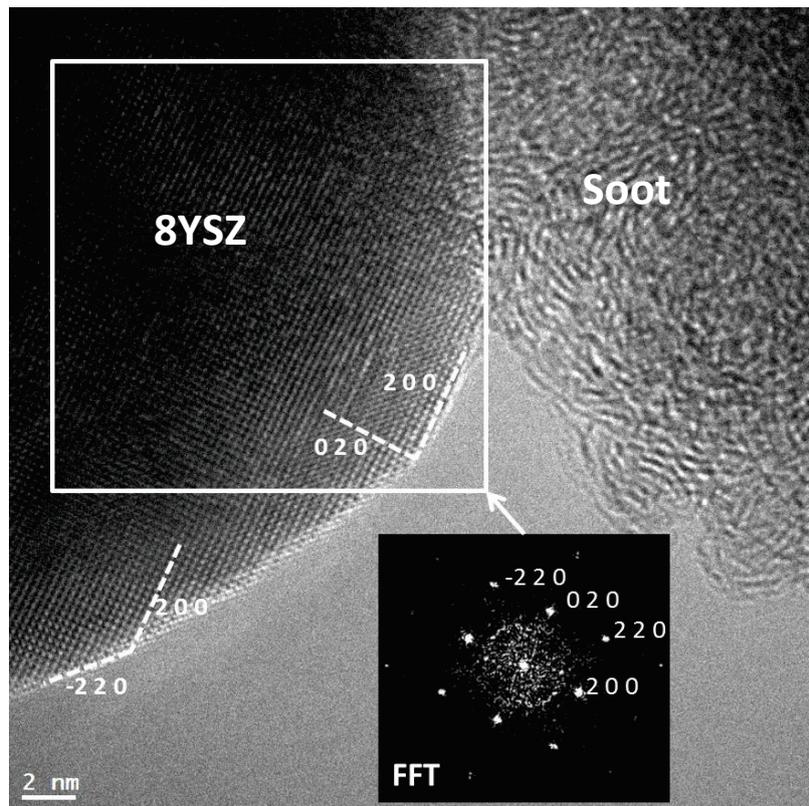


Figure II 5 : ETEM micrograph recorded at room temperature and under high vacuum showing a typical soot/YSZ “tight” contact. The insert displays the Fast Fourier Transform (FFT) diffractogram of the YSZ particle.

The fluorite-type crystallographic structure of the YSZ grains is confirmed by ETEM images. The fast Fourier transform (FFT) diffractogram confirms the indexing of YSZ particle according to the expected cubic phase. Soot particles display a pseudoturbostatic structure, meaning it is composed of an assembly of carbon platelets (carbon sheets of a few nanometers thick) randomly agglomerated around the nucleus of the particle, which corresponds to the structure displayed by real diesel soot [20]. According to several observations, such as those reported in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, contact points or lines between YSZ grains and soot particles could be clearly observed at the nanoscale; the length of these contact lines are rather short in the range from 10 nm to 40 nm. The soot/YSZ mixture was then heated up to 550°C under ultrahigh vacuum. Without oxygen in the microscope, soot combustion did not occur, and we did not notice any unexpected effect of the electron beam under reasonable illumination conditions.

b. In the presence of oxygen

A preliminary but required observation, in the presence of oxygen, was to check that all the experiments performed in the following were not controlled by the unique effect of the electron beam. The soot-YSZ “tight” mix was heated up at 475°C under very low oxygen partial pressure (0.17 mbar) to ensure a slow oxidation rate. The first micrograph was initially recorded at T0 (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.a**). Then, the electron beam was kept off for 5 minutes, and another micrograph was recorded (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.b**). As indicated by the white arrows in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.b**, the soot particles in contact with the catalyst, which were initially present (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.a**), were not displayed on the second micrograph after 5 minutes in the presence of oxygen at 475°C.

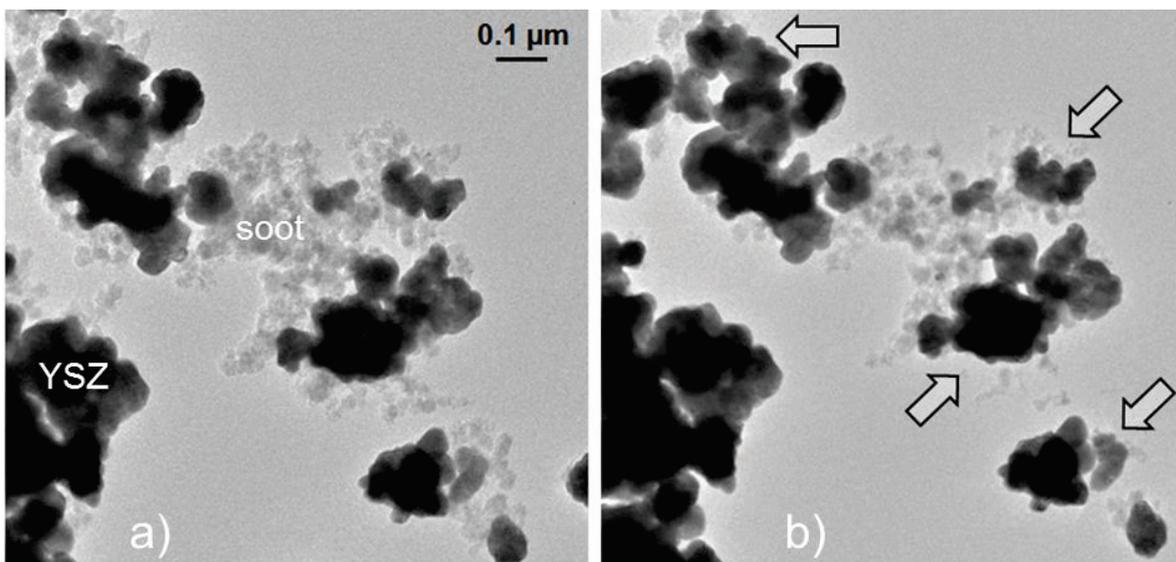


Figure II 6 : ETEM micrographs recorded at 475°C in presence of 0.17 mBar O₂: a) t₀ and b) t₀ + 5 min. The electron beam (80 kV) was kept off between the two micrographs.

These experiments demonstrate that soot in contact with the catalyst is oxidized in the presence of oxygen even without the electron beam. According to this statement, numerous video sequences were recorded at a moderate resolution of about 1 nm (Videos II 1, 2, and 3).

Video II 1 was recorded with an accelerating voltage of only 80 kV at 550°C in the presence of 3 mbar of oxygen. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** was extracted from this video sequence.

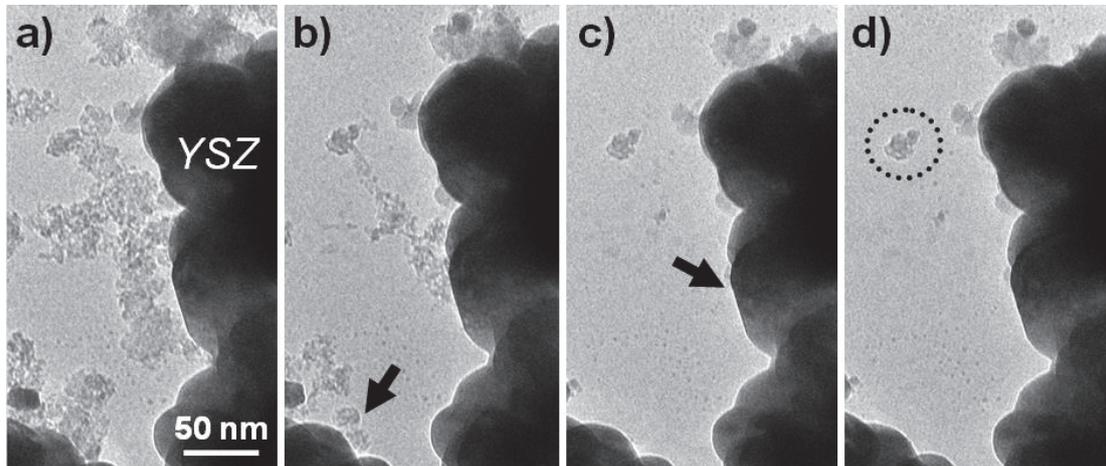


Figure II 7 : Images extracted from video 1 recorded under 3 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage: 80 kV; a) starting time t₀, b) t₀ + 40s, c) t₀ + 80s, d) t₀ + 120s. Arrows indicate YSZ contact points where the soot particles are consumed.

Soot particles are agglomerated as grapes with different sizes and shapes. They appear gray while YSZ crystallites are black. The video sequence clearly proves that soot grapes are consumed at the interface with the YSZ grains. Small particles got detached from the main assembly during the oxidation and remained at the proximity of the catalyst on the supporting SiO₂ film but without any contact with any YSZ particle (circled in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**d). Interestingly, these residues did not get oxidized although entirely surrounded by gaseous oxygen. These observations underline that the soot particles are consumed at the solid/solid interface. Only one previous similar in situ ETEM study was carried out on the combustion of carbon black on ceria [21]. It also pointed out that the reaction only occurred at the contact point between the oxide catalyst and the particle. Our results emphasize that gaseous oxygen species cannot directly oxidize soot. In addition, they are in good agreement with the isotopic TP¹⁸O experiments, which have proved that YSZ bulk oxygen species are more reactive to oxidize soot than the gaseous species [5]. As the soot is consumed at contact with YSZ, the particles do not spread on the surface of the catalyst.

Video II 2 displays the reactivity of the soot/YSZ “tight” mixture at around 550°C under 2 mbar of oxygen placed on a TiO₂ grid covered with a silica film and using an accelerating voltage of 300 kV. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** was extracted from this video sequence.

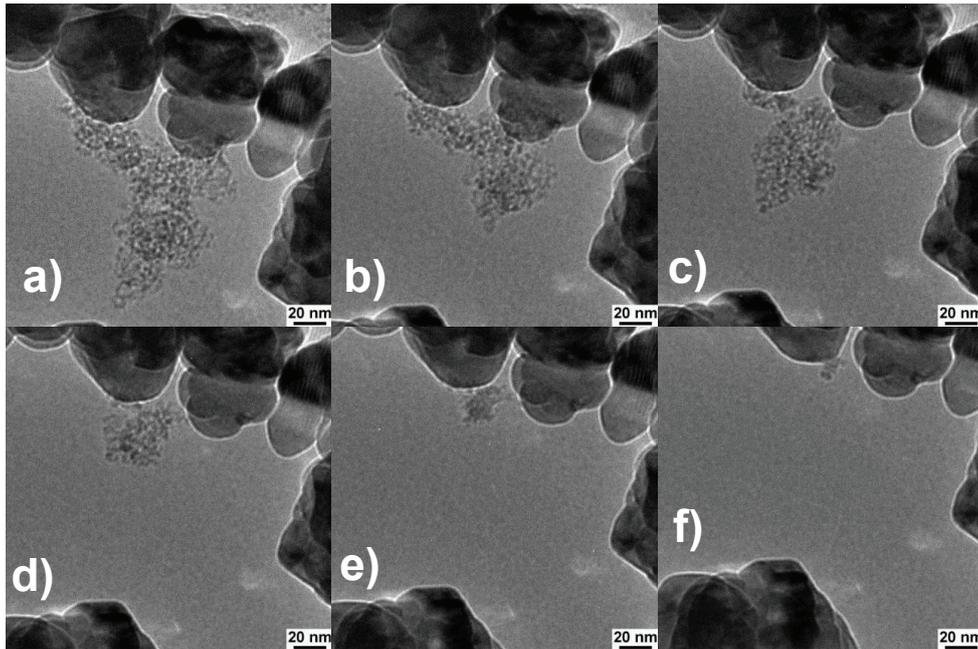


Figure II 8 : ETEM images extracted from video 2 recorded under 2 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage = 300 kV; a) starting time t₀, b) t₀ +12s, c) t₀ + 16s, d) t₀ + 20s, e) t₀ + 24s and f) t₀ + 32s.

Soot grape of approximately 120 nm in length showed two contact points with two different YSZ crystallites. Initially (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.a**), the contact lines between the soot grape and the catalyst were around 30 to 40 nm in length. Interestingly, a large part of the soot grape overlaps the central YSZ top grain, but it must be concluded that it does not touch it since the following images (Figures II 8c to 8f) show that the whole soot grape shrinks toward the left YSZ grain where the contact exists. This in situ ETEM observation clearly confirms that the soot particle is only consumed through the solid/solid interfaces, producing a rotating movement of the grape. After 36 seconds under oxygen, the two contact lines were only few nanometers in length (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.d**). Finally, after 1 minute, the residual soot particle was unhooked from a contact point (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.f**).

A third video sequence was recorded under the same conditions (Video II 3), **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** was extracted from it.

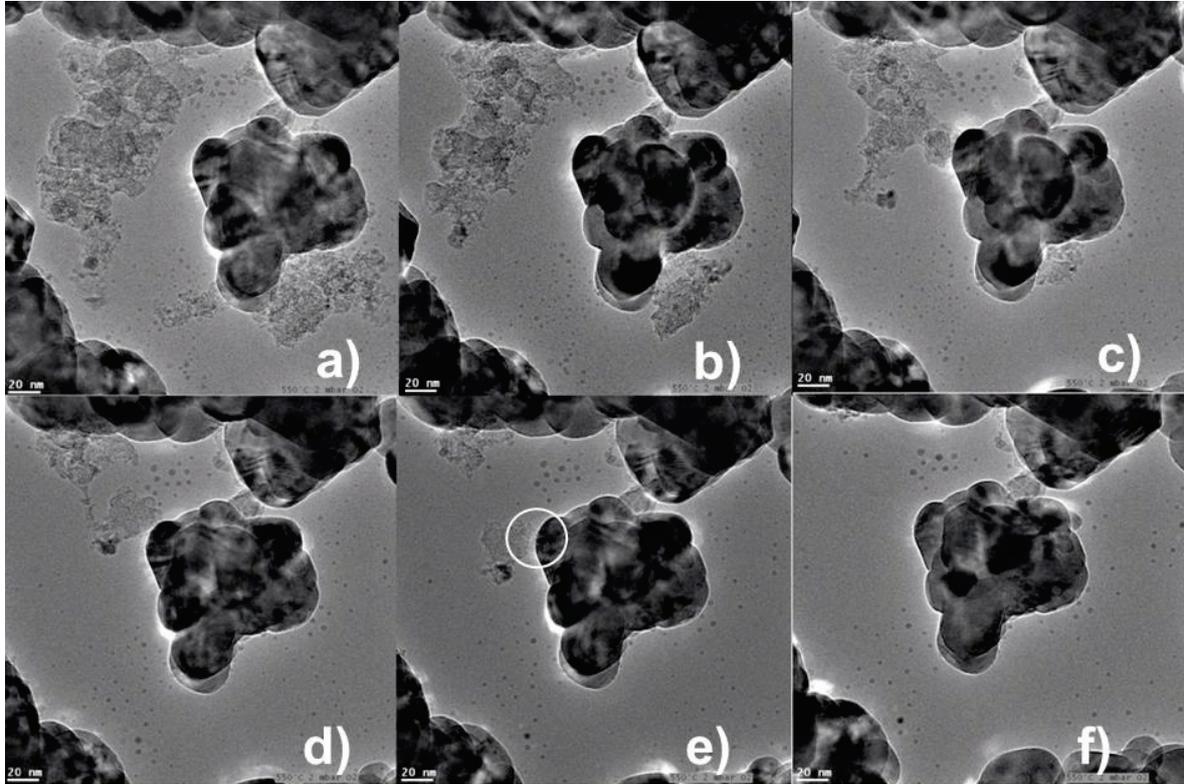


Figure II 9 : ETEM images extracted from video 3 recorded under 2 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage: 300 kV; a) starting time t₀, b) t₀ +12s, c) t₀ + 16s, d) t₀ + 20s, e) t₀ + 24s and f) t₀ + 32s.

Erreur ! Source du renvoi introuvable.a shows a long grape of soot, around 170 nm in length (left part of the image). The video sequence highlights that this soot cluster moves toward the YSZ grains and at the same time turns around the contact points with YSZ from which they are consumed. As seen in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**c to 9e, this soot grape gets in contact with another grain of YSZ and splits in two, and the two resulting pieces are consumed at contact with the YSZ grains. After 28 seconds, this soot grape was totally consumed, underlying its mobility at this temperature. A lot of nanoparticles of ashes (as suggested by numerous small dark dots) seemed to appear as soon as the soot combustion started and remained at the surface of the supporting silica film after oxidation. The video clearly shows that these nanoparticles grow with time, whereas their number decreases, such as a coalescence phenomenon. Those impurities,

mostly noncarbonaceous since they do not seem to be oxidized, must be initially contained within the soot and formed during its synthesis. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** shows their detailed identification at room temperature and high vacuum after the ETEM experiment was realized (Video II 1), the sample being mounted on a standard specimen holder to perform EDX nanoanalysis.

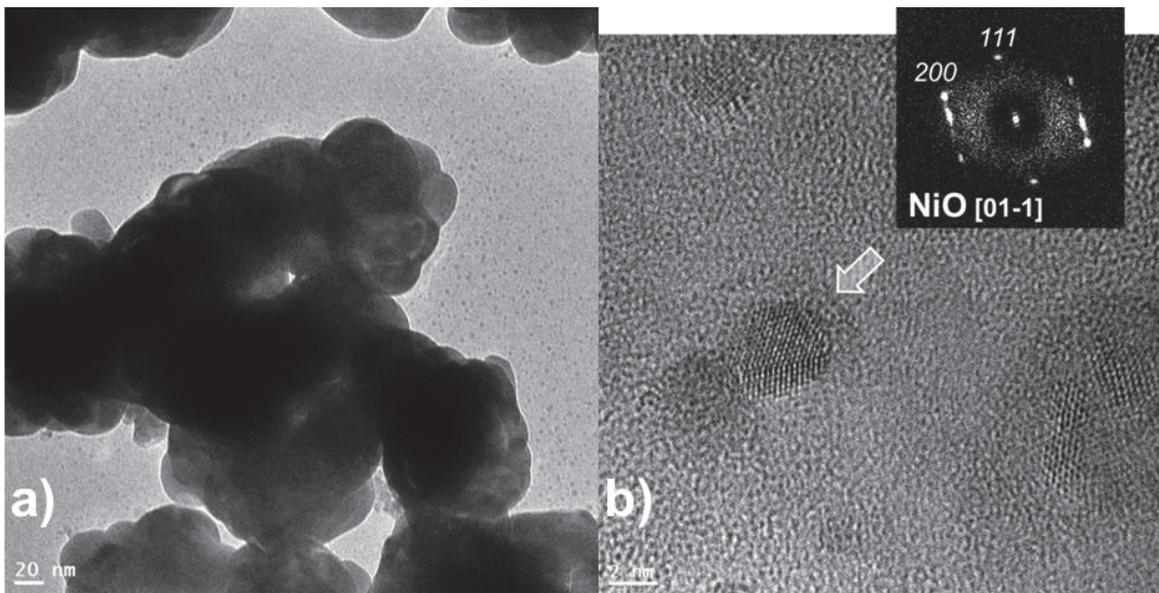


Figure II 10 : Post-mortem TEM observations at room temperature and high vacuum after ETEM experiments recorded in video 1 a) general view of the soot/YSZ "tight" mixture after 3 min at 550°C under 3 mbar O₂ and b) zoom on the nanoparticles with an EDX analysis.

It is shown that these particles are mainly composed of Ni and oxygen. High-resolution imaging confirmed that these ashes are mostly composed of NiO. This result could find its source in the CAST burner used to produce soot. The flamehead of this device was covered by a Ni film, and part of it volatilized during soot production, finding itself enclosed in the newly formed particles. The concentration of Ni inside the CAST soot was found to be 300 ppm. The presence of these NiO nanoparticles explains the coalescence phenomenon observed in Video II 3 under the electron beam (300 kV).

After a sufficient oxidation at 550°C in the presence of oxygen, no soot seemed to remain at the surface of the catalyst as illustrated in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

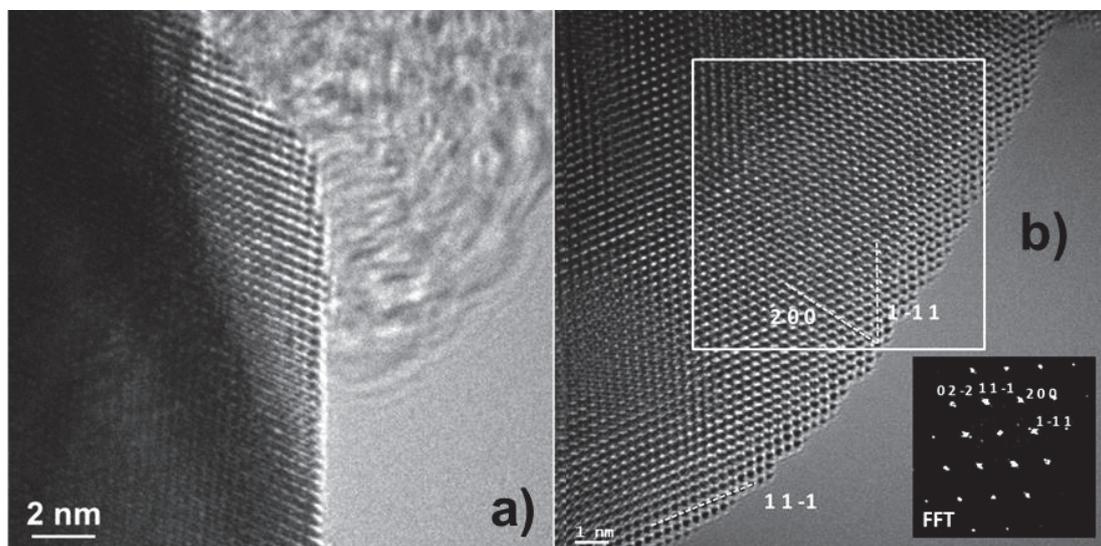


Figure II 11 : ETEM images at room temperature and high vacuum: a) Close-up of a YSZ grain and a CAST soot particle inside the soot/YSZ “tight” mixture before the oxidation experiment (reported here for comparison) and b) YSZ grain after O₂ exposure at 550°C for 2 min. The insert displays the Fast Fourier Transform (FFT) diffractogram of the YSZ particle. Beam voltage: 300 kV.

The crystallographic fluorite structure of the YSZ grains was unchanged, and the surface of the YSZ grains appeared to be perfectly clean. This observation is different from our recent results [97], where isothermal oxidation experiments (IOEs) of soot on YSZ were performed at a lower temperature (390°C) in 5% O₂ in He at the atmospheric pressure. At the end of the IOEs, a thin layer of carbon was found over the catalyst, implying that the soot had slowly spread and covered the YSZ grains. The difference found between these previous results and in situ ETEM observations could be explained by the higher temperature used. It is possible that soot particles do not have time to spread over the catalyst as they are immediately oxidized when in contact with it. This is correlated to the fact that IOEs took place for over 20 hours, whereas our ETEM observations never lasted more than a few minutes, meaning different reaction rates for the two experiments.

IV. Conclusions

In situ ETEM experiments in the presence of O₂ confirm that bulk YSZ oxygen atoms are the active species for soot oxidation at the soot/YSZ interface as no oxidation takes place without contact at least under the reasonably moderate electron beam illumination conditions used in this study and even at 300 kV. The number of soot/YSZ contact points and their evolution with time are the key parameters for soot oxidation. The contact length between the soot and the YSZ grains can be estimated to be around only 20 to 40 nm. Nevertheless, 3-D information would be of greatest interest in order to better characterize the soot/YSZ interactions. CAST soot has been proven to contain a small amount of NiO, which takes its origin from the burner and remains as ash once the oxidation takes place. ETEM experiments have been shown to be a powerful means to study the soot oxidation mechanism. They provide information about the evolution of soot during oxidation and underline the importance of contact between soot and catalyst for promoted oxidation.

Acknowledgments

The authors are grateful to the ANR (Agence Nationale de la Recherche) for funding the “PIREP2” project (N° ANR-2010-VPTT 006-01) and ADEME (Agence de l’Environnement et de la Maîtrise de l’Energie) for the PhD grants of Emil Obeid and Adrien Serve. We also acknowledge the CLYM for its guidance in the Ly-EtTEM project, which was financially supported by the CNRS, the Région Rhône-Alpes, the “GrandLyon,” and the French Ministry of Research and Higher Education.

V. Annexes

1. Figures

Figure II 1 : Photographie du Microscope électronique environnemental à transmission du CLYM : METET FEI Titan. 80-300 kV.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 2 : Schematic drawing of the fuel-cell-type soot electrochemical oxidation on YSZ.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 3 : Picture of the tip of the Gatan heating holder.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 4 : CO and CO₂ conversions as a function of temperature during TPO of the soot/YSZ “tight” and “loose” mixtures. Reactive mixture: 5 % O₂ in He.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 5 : ETEM micrograph recorded at room temperature and under high vacuum showing a typical soot/YSZ “tight” contact. The insert displays the Fast Fourier Transform (FFT) diffractogram of the YSZ particle.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 6 : ETEM micrographs recorded at 475°C in presence of 0.17 mBar O₂: a) t₀ and b) t₀ + 5 min. The electron beam (80 kV) was kept off between the two micrographs.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 7 : Images extracted from video 1 recorded under 3 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage: 80 kV; a) starting time t₀, b) t₀ +40s, c) t₀ + 80s, d) t₀ + 120s. Arrows indicate YSZ contact points where the soot particles are consumed.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 8 : ETEM images extracted from video 2 recorded under 2 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage = 300 kV; a) starting time t₀, b) t₀ +12s, c) t₀ + 16s, d) t₀ + 20s, e) t₀ + 24s and f) t₀ + 32s.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 9 : ETEM images extracted from video 3 recorded under 2 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage: 300 kV; a) starting time t₀, b) t₀ +12s, c) t₀ + 16s, d) t₀ + 20s, e) t₀ + 24s and f) t₀ + 32s.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 10 : Post-mortem TEM observations at room temperature and high vacuum after ETEM experiments recorded in video 1 a) general view of the soot/YSZ “tight” mixture after 3 min at 550°C under 3 mbar O₂ and b) zoom on the nanoparticles with an EDX analysis.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure II 11 : ETEM images at room temperature and high vacuum: a) Close-up of a YSZ grain and a CAST soot particle inside the soot/YSZ “tight” mixture before the oxidation experiment (reported here for comparison) and b) YSZ grain after O₂ exposure at 550°C for 2 min. The insert displays the Fast Fourier Transform (FFT) diffractogram of the YSZ particle. Beam voltage: 300 kV.**Erreur ! Signet non défini.**

2. Vidéos

Video II 1: ETEM video sequence recorded under 3 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage: 80 kV.

Video II 2: ETEM video sequence recorded under 2 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage: 300 kV.

Video II 3: ETEM video sequence recorded under 2 mbar of O₂ at 550°C. Beam voltage: 300 kV.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'interaction suie/YSZ au cours de la réaction d'oxydation. Celle-ci a bien lieu à l'interface solide/solide entre le catalyseur et la particule de suie comme proposé par Obeid et al. [96]. Cette interface est généralement comprise entre 20 et 40 nm et le nombre de ces interfaces apparaît comme le paramètre clé de l'activité catalytique. Une fois la réaction commencée, la particule est attirée et consommée vers la surface de YSZ. La vitesse de la réaction d'oxydation n'apparaît pas comme constante, probablement à cause de la morphologie des particules qui n'est pas uniforme et du dégagement de chaleur produit lors de l'emballement de la réaction. La surface de YSZ n'est pas modifiée après réaction ce qui confirme la stabilité du matériau.

L'une des pistes pour promouvoir l'efficacité du catalyseur YSZ est d'améliorer le nombre de points de contacts avec la suie. Pour cela, l'ajout d'une espèce mobile est souhaité à la surface de YSZ pour permettre de faire la liaison avec la suie.

Au-delà de l'influence de l'interface YSZ/suie, le mécanisme proposé par Obeid et al. pose le problème du rechargement du réseau en espèces oxygènes qui semble être également une étape limitante. L'ajout d'une espèce active devra donc permettre de faciliter l'incorporation de l'oxygène gazeux dans le réseau de YSZ.

Chapitre 3:
Oxydation de la suie par un
catalyseur Ag/YSZ, étude
mécanistique

Introduction

L'oxydation de la suie à la surface de YSZ a été décrite dans le chapitre précédent. Nous avons pu voir que la réaction se déroule principalement à l'interface suie/YSZ comme proposé par Obeid et al. [96]. Afin d'améliorer les performances vis-à-vis de l'oxydation de la suie, nous avons développé dans le chapitre suivant une formulation argent-YSZ. L'argent ayant pour rôle d'être un vecteur oxygène, capable d'activer la réaction d'oxydation. La méthode de synthèse du catalyseur Ag/YSZ est décrite ainsi que les diverses méthodes de caractérisations. La nature et la forme de l'argent ont été observées par microscopie à transmission électronique (MET), Spectroscopie UV-Visible, Diffraction par rayons X, et spectroscopie XPS. Les impacts du chargement en argent et de la pression partielle d'oxygène sur l'activité du catalyseur en OTP sont également décrits. Le mécanisme d'oxydation de la suie par Ag/YSZ a été étudié à l'aide d'expériences d'échange et d'oxydation isotopiques. Un phénomène de carbonatation et d'échange du CO₂ à la surface du catalyseur YSZ a également été décrit.

Soot oxidation on Ag/YSZ catalyst, mechanistic investigations through isotopic experiments

A. Serve¹, A. Boreave¹, B. Cartoixa², K. Pajot³, P. Vernoux^{1*}

¹*Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université C. Bernard Lyon 1, 2 avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France*

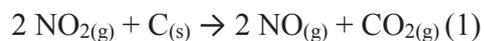
²*CTI, Céramiques Techniques Industrielles, 382 Avenue du Moulinas, 30340 Salindres, France*

³*PSA PEUGEOT CITROËN, Centre technique de Vélizy, Route de Gisy 78943 Vélizy-Villacoublay, France*

**corresponding author: philippe.vernoux@ircelyon.univ-lyon1.fr*

I. Introduction

Since the use of a Diesel particle Filter (DPF) became widespread for Diesel passenger cars from 2009 (Euro 5 standard), various technologies were investigated to improve the issue of DPF regeneration. As soot is collected and trapped in the DPF, a soot “cake” is formed and back-pressure took place in the exhaust which can lead to engine failure if not tended to. When the back-pressure reaches a certain value, a post-injection of fuel is triggered. Organic compounds leaving the combustion chamber are oxidized by the Diesel oxidation Catalyst (DOC) situated downstream the DPF. The reaction produces an exotherm which increases the exhaust temperature at the DPF inlet and allows the thermal oxidation of the soot with oxygen from around 650°C. These post-injections provoke fuel overconsumptions, not suitable with the objective of CO₂ emission reduction. Among the solutions which have emerged to limit the fuel post-injections we can cite the Fuel-Borne strategy [51,136]. It implies the use of a catalyst precursor (cerium or iron oxide) injected, with fuel, in the combustion chamber. Such method allows an intimate contact between soot and catalyst, parameter known to be essential for activity [51]. Oxidation is conducted through oxygen contained in ceria [20,79] and DPFs regeneration can be achieved from around 550°C instead of 650°C-700°C without any catalysts. This strategy is now successfully implemented but has two drawbacks which are the necessity for a separate tank containing the catalyst precursor, which needs to be filled on a regular basis, along with the deposition of ash in the DPF channels as the catalyst is not burnt. Another way of regenerating the DPF can be achieved by the Continuously Regenerating Trap (CRT) strategy [33,34,51,137], in which case the soot is oxidized by NO₂ produced through a Pt supported catalyst. NO produced in the engine is oxidized to NO₂ which then directly reacts with the soot along the reactions (1) and (2):



Contrary to the soot oxidation with oxygen, the kinetic of these reactions is not limited by the soot/catalyst interface. However, last Euro 6 standards have lowered the allowed NO_x emission. As a consequence, a DeNO_x catalytic aftertreatment has to be implemented in the exhaust to reduce NO_x emissions. These DeNO_x systems are temperature-dependent and for instance, the urea-SCR (Selective Catalytic Reduction) strategy, is more effective for temperatures higher than 180°C

[138,139]. This is a major issue for a DeNO_x situated downstream the DPF, far away from the engine, where the temperature could be quite low. As NO_x abatement downstream the DPF remains an issue, it is more efficient to place the DeNO_x system upstream which means only oxygen remains suitable as an oxidant for soot combustion. The catalysed DPF strategy fits these conditions where NO_x are converted upstream: a soot oxidation catalyst is coated onto the inlet channels of the DPF. During soot collection, a fraction of the particles get in contact with the catalyst and can be oxidized at lower temperature. The produced exotherm allows the oxidation of the rest of the soot distant from the catalyst. Contrary to the CRT strategy where NO_x are used, the oxidation reaction runs with oxygen, either provided by the catalyst lattice or by the gas phase. Soot oxidation catalysts have been widely studied in the literature and ceria based catalysts [32,45,63,81,140,141] along with perovskites [37,87,89,90,94,95,142,143] display high activities, mostly related to their ability to produce highly active peroxide and superoxide oxygen species. Ceria is known to be able to change the valence state of Ce atoms from Ce⁴⁺ to Ce³⁺, thus liberating an ionic oxygen species from its surface [45,63,64,81], while perovskites display numerous oxygen vacancies allowing oxygen species to migrate from the lattice to the interface between soot and catalyst [32,90,91,94,95,143].

Recently, our group reported that YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) displayed remarkable properties toward soot oxidation [96,97]. Unlike ceria or perovskite catalysts, YSZ does not present any redox properties in diesel exhaust conditions; neither Zr⁴⁺ nor Y³⁺ can change their oxidation states. YSZ activity was related to its ionic conductivity which allowed ionic O²⁻ species to migrate from the bulk to the interface with soot. Using isotopic experiments, we have suggested a fuel-cell type electrochemical mechanism to explain the ignition of the soot oxidation. The assumption is that the soot is electrochemically oxidized with ionic O²⁻ species at the soot/YSZ interface (3 and 4), whereas YSZ is replenished via gas-phase oxygen electrochemical reduction at the triple phase boundary (tpb) gas/soot/YSZ (5). Electrons produced during carbon oxidation by ionic oxygen species O²⁻ are able to migrate to the reduction sites through the soot, the last being not only a reactant but an electronic conductor.





As in fuel cells, the electromotive force of this process is the gradient of oxygen concentration between the tpb and the soot/YSZ interface. As YSZ is not a reducible oxide, soot oxidation must simultaneously take place with oxygen incorporation into the lattice, provided by the gas phase.

Soot oxidation over YSZ was *in-situ* observed by E-TEM (Environmental Transmission Electron Microscopy) and it was confirmed that the reaction takes place at the interface between the soot particle and the catalyst surface [144]. Soot/YSZ interface was observed to be of 20-40 nm length and reaction appeared to be determined by the number of such contact points. Another limitation should be the kinetic of the incorporation of gaseous oxygen into YSZ (5). It is well-known that silver is a good electrocatalyst for oxygen activation [145,146] due to its superior oxygen solubility and mobility. In addition, silver was also widely studied for soot oxidation [46,47,56,100,106,107,110,111]. Its activity is related to its mobility over the soot [120–123] along with its potential to form active oxygen species [46,106,107] such as peroxide and superoxide. For instance, Nanba et al. [105] have shown that maximal activity toward soot oxidation was obtained for a loading of 5%wt of Ag dispersed on ZrO₂. The activity is assumed to be correlated to the highest amount of active oxygen species available at the surface of finely dispersed Ag nanoparticles. Silver oxidation state was also studied, metallic particles were detected by XRD and both metallic silver species and cationic silver clusters were observed by UV-vis over highly-loaded Ag/ZrO₂. It is therefore possible that two types of particles co-existed, smaller metallic nanoparticles along with bigger particles containing both metallic (observed by XRD) and silver oxide (observed by UV-vis).

Soot oxidation by silver-supported catalyst was also carried out by Yamazaki et al. who tested silver impregnated ceria (Ag/CeO₂) along with a specific “rice-ball” formulation displaying a metallic silver core covered by ceria nanoparticles. Maximal performances were observed for this latter formulation compared to conventional impregnated catalysts. They proposed that gaseous oxygen adsorbs and dissociates over the silver core and then migrates to ceria nanoparticles, forming O²⁻ active species. Active oxygen species concentration was supposed to be dependent on the silver/ceria interface, a larger interface allowing for more numerous active oxygen species.

Particle size effect was also investigated, catalysts with intermediate particle size of 35-40 nm were shown to produce higher amount of active oxygen species.

The mobility of Ag nanoparticles during soot combustion processes was recently investigated with E-TEM. For instance, Gardini et al. in-situ observed soot oxidation by non-supported silver particles [122] at 340°C for O₂ partial pressures of 300 Pa. Reaction was found to occur by “tunneling” of mobile silver particles into the soot, such mobility resulted in the coalescence of silver particles once soot was fully consumed. Similar Ag nanoparticles mobility was observed by Mori et al. [123] on silver supported ceria at 300°C in presence of 1 Pa of O₂ (total pressure of 5 Pa).. They reported that oxidation reaction occurred mostly at the soot-silver/ceria interface. In addition, the Ag nanoparticles coalescence phenomenon was not observed.

The aim of this study is to investigate a potential synergy between Ag nanoparticles and YSZ. To study the combined effect of Ag and YSZ, we impregnated commercial YSZ with a silver nitrate solution at different loadings. ICP, BET, XRD, XPS, TEM characterizations were carried out to determine the loading, size and shape of the silver nanoparticles. The catalytic performances of the samples for soot combustion were tested under different soot-catalyst contact conditions to assess the mobility of silver, along with different O₂ partial pressure. Beyond the performances measurements, we studied the effect of silver on YSZ through isotopic experiments: labelling oxygen adsorption and exchange, CO₂ adsorption and exchange as well as isotopic oxidation of soot over Ag/YSZ.

II. Experimental Section

1. Catalysts preparation and characterization

Commercial YSZ (8% mol yttria) was purchased from Tosoh company and impregnated with a silver nitrate aqueous solution obtained by dissolution of AgNO₃ (Sigma Aldrich, purity 99%). Samples were evaporated and dried overnight at 100°C then calcinated at 700°C for 4 h in air. Several samples with different Ag loadings (from 0,1 to 7.5%wt) were prepared the same way. Table 1 gives the list of the prepared Ag/YSZ catalysts and their nomenclature.

Silver loading was determined by ICP-OES using a Horiba Jobin Yvon Activa spectrometer. Specific surface areas (S_{BET}) were estimated from N₂ adsorption at -196 °C (BET

method), using a Tristar Surface Area and Porosity Measurement apparatus from Micromeritics. XRD diffractograms were recorded using a Bruker D8 Advance A25 diffractometer using Cu K α radiation.

XPS spectra were only recorded for 1Ag with an AXIS Ultra DLD from Kratos Analytical using a monochromatized Al X-ray source ($h\nu = 1486,6$ eV). Scanning energy was 40 eV for every region. Peaks were referenced using C1S peak of carbon (BE= 284,6 eV). Sample was pretreated at 200°C in He before measurements.

All samples were observed by TEM using a JEOL 2010 microscope. Acceleration voltage was 200 kV with a 0,2 nm resolution. Samples were previously dispersed in ethanol using an ultrasound bath. One drop of solution was then deposited on a copper grid.

UV-Vis reflectance spectra were recorded for all samples including YSZ support using a PerkinElmer UV lambda 950 analyzer. Blank measurement was performed using a Spectralon thermoplastic resin. Absorbance was calculated using Kubelka-Munk function.

2. Catalytic performances measurements

Performances toward soot oxidation were measured by running TPO (temperature programmed oxidation) of a mixture of model soot (Printex U) and catalyst under 5%O₂/He and 1%O₂/He at 100 mL/min with temperature increasing by 10°C/min from room temperature to 750°C. Two types of contact denominated as “tight” and “loose” were obtained by either mixing the two powders together in a ball-mortar or with a spatula. “Tight” contact is generally used to assess the intrinsic activity of the catalyst toward soot oxidation as it maximizes the contact between the two. “Loose contact” is considered to be more representative of the poor contact quality obtained between a catalyst wash-coat and the particles trapped by the DPF [51,60]. TPO experiments were conducted twice to check the reproducibility. SiC powder mixed in both tight and loose contact with model soot was used to get insight of the reactivity of this latter without the presence of a catalyst. Soot to catalyst ratio was 1/4, 25 mg mixture was introduced in a U-tube quartz reactor. Outlet gases were analyzed by a micro-chromatograph from SRA, CO₂ concentration was on-line measured with a Horiba IR analyzer. Soot to gas conversion was obtained by integration of the molar production rate of CO and CO₂ with respect to time during

soot oxidation experiments followed by normalization with respect to the total amount of soot initially present in the reactor.

3. Temperature-programmed Isotopic exchange (TPIE)

TPIE experiments were performed using 200 mg of catalyst introduced in a U-shaped reactor. Labelled O₂ (97.1% ¹⁸O, 0.8% ¹⁷O, 2.1% ¹⁶O) obtained from EURISOTOP was diluted in He to obtain a flux of 1% ¹⁸O/He which is introduced in the reactor at 75 mL/min. Samples were heated at 5°C/min from room temperature to 700°C and outlet gases analyzed with a Hiden quadrupole mass spectrometer. Signals m/z followed were 32, 34 and 36, signal calibration was performed with a 1% ¹⁶O₂/He (99.99% purity) calibration bottle provided by Linde. A blank experiment in presence of both 1% of ¹⁶O₂ and ¹⁸O₂ in the reactor was performed without any catalyst to check that gaseous homoexchange does not take place until 700°C.

Molar fractions of O₂ were calculated following equation (6):

$$F_{32} = C_{32} / (C_{32} + C_{34} + C_{36}) \quad (6)$$

Where F is an isotopomer molar fraction and C₃₂, C₃₄ and C₃₆ are the respective concentrations of the three O₂ isotopomers detected during the reaction.

The consumption rate of labeled oxygen (¹⁸O₂) and the production rate of normal oxygen (¹⁶O₂) were calculated at a given temperature T using the following equations (7 and 8):

$$R_{C,T} = F * (F_{36_{in,T}} - F_{36_{out,T}}) / V_m \quad (7)$$

$$R_{P,T} = F * (F_{32_{out,T}}) / V_m \quad (8)$$

Where F (L/s) is the total flow rate, F_{36_{in,T}} and F_{36_{out,T}} are the labeled oxygen molar fraction in the flow at the reactor's inlet and outlet at temperature T, respectively. F_{32_{out,T}} is the outlet molar fraction of oxygen at temperature T and V_m is the molar volume at the temperature of the MS analysis. If no ¹⁶O¹⁸O oxygen species are present in the gas phase at the temperature T and if R_{C,T} = R_{P,T}, then the value of these equal rates gives a good indication of the surface oxygen exchange rate of the catalyst.

Isothermal oxygen exchange (IOE) experiments were also conducted with $C^{16}O_2$ over previously exchanged samples with labeled oxygen: 20 mg of catalyst were exposed to 30 mL/min of 1% $^{18}O_2/He$ at 650°C until complete exchange of ^{16}O bulk oxygen species (until no more $^{16}O_2$ or $^{18}O^{16}O$ species were detected in the gas phase) and cooled down to room temperature. The so-called ^{18}O -exchanged catalysts were then heated in He at 400°C and 550 ppm $^{16}CO_2/He$ were introduced in the reactor at 100 mL/min. Isotopes concentrations were measured with the same Hiden quadrupole mass spectrometer. Signals m/z followed were 32, 34 and 36 for oxygen isotopes and 44, 46 and 48 for CO_2 isotopes. Prior to each experiments, signal was calibrated using 2000 ppm $C^{16}O_2/He$ and 1% $^{16}O_2/He$ calibration bottles provided by Linde. CO_2 isotopomer molar fractions were calculated using (9):

$$F_{44} = C_{44} / (C_{44} + C_{46} + C_{48}) \quad (9)$$

Where F is an isotopomer molar fraction and C_{44} , C_{46} and C_{48} are the respective concentrations of the three CO_2 isotopomers detected during the reaction.

Total amount of carbon was calculated by integrating molar rate of total CO and CO_2 produced during experiment. Comparison was made with initial amount of carbon in the reactor to assess carbon balance.

4. Isotopic soot oxidation

Isotopic soot oxidation was performed using 25 mg of a mixture of Printex U and catalyst with a mass ratio of 1/4, under both tight and loose contacts. 1% $^{18}O_2/He$ was obtained as described above and introduced in the reactor at 75 mL/min. Temperature was raised at 5°C/min from room temperature up to 750°C. Signals m/z followed, with the same Hiden quadrupole mass spectrometer, were 32, 34 and 36 for oxygen isotopes, 28 and 30 for CO isotopes as well as 44, 46 and 48 for CO_2 isotopes. Prior to each experiments, signal was calibrated using 2000 ppm $C^{16}O_2/He$ and 1% $^{16}O_2/He$ calibration bottles provided by Linde. Total amount of oxidized carbon was calculated from the integration of molar flow rates of total gaseous CO_2 and CO. Calculated amount of carbon were compared to the real amount of soot present in the reactor (5 mg). Variations between calculated amount and introduced amount of carbon remained below 10%.

III. Results and Discussion

1. Catalyst characterizations

Various samples were prepared following the impregnation-calcination method (Table III 1).

Table III 1: List of the different Ag/YSZ catalysts

Catalysts	%Ag (wt)	XRD Silver crystallite size (nm)*
0.1Ag	0.12	-
0.2Ag	0.20	-
0.4Ag	0.43	-
0.8Ag	0.75	-
1Ag	1.12	-
1.4Ag	1.43	49
2Ag	2.11	42
4Ag	4.00	42
7.5Ag	7.52	37

XRD diffractograms obtained for all catalysts are displayed in Figure III 1. YSZ displays a characteristic cubic fluorite structure while silver is only detected as metallic for high loadings. No evidence for the presence of AgO_x or Ag^{δ+} crystallites was observed. The main diffraction peak of the (100) plan of metallic silver is detected at 38.1° starting at 1%wt Ag loading. Peak resolution

allows crystallize size calculation by the Scherrer method only from 1.4%Ag loading and beyond. Average silver particle size appears to be around 40 nm (Table 2), similar crystallites sizes were obtained for silver impregnated zirconia [105,116] and ceria [106,116] calcined at temperature between 500 and 600°C.

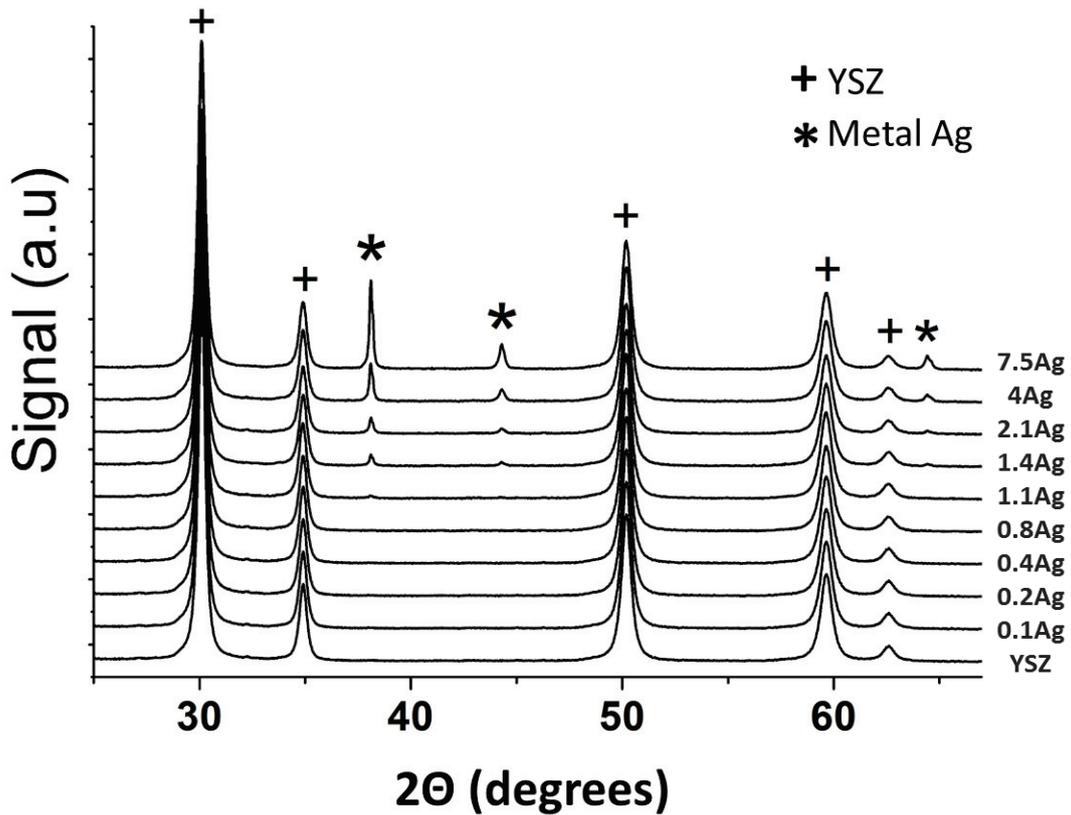


Figure III 1: Ag/YSZ catalysts diffractograms

Let us note that the calcination temperature of our samples (700°C) is higher than the ones used in the literature, generally ranging from 400°C to 600°C. This can probably promote the sintering of silver nanoparticles. In addition, YSZ displays a rather low specific surface area (SSA) of only 12 m²/g (Table 2). Nonetheless, thermal treatment does not seem to impact YSZ support as the BET value of 1Ag is quite similar than that of the non-calcined bare support.

Table III 2: BET and XPS data for YSZ and 1Ag

Catalysts	Specific surface area (m ² /g)	Pores diameter (nm)	Porous volume (cm ³ /g)	Atomic %Ag volume*	Atomic %Ag Surface**	Y/Zr surface to volume atomic ratio
YSZ ⁺	13	15	0.053	-	-	-
1Ag	12	12	0.040	1.6	2.1	1.3

⁺ as provided, before impregnation and calcination at 700°C

*From ICP analysis, ** From XPS data

XPS analysis was performed on 1Ag without any specific pretreatment. Results show that the Ag concentration on the extreme surface is much higher than that in the volume (Table 2). One can conclude that silver is mainly located on YSZ surface, in good agreement with the low porosity of the support. The atomic ratio Y/Zr appears to be heterogeneous as there is 30% more Y atoms on the surface than in the bulk (Table 2). The Y/Zr surface to volume atomic ratio evidences a segregation of yttrium at the surface, as already reported on YSZ purchased by Tosoh [147]. This could result in the enhancement of the surface oxygen vacancies concentration (Zr⁴⁺ substituted by Y³⁺) which tends to increase the Lewis basicity [148].

XPS signal (see supplementary information) of Ag 3d_{5/2} is centered at a binding energy of 367.0 eV with a shoulder at 368.4 eV. Binding energies related to silver oxide species are generally found at 367.4 eV (AgO) and 367.8 eV (Ag₂O) while for metallic silver, it is shifted toward higher energies (368.1 eV). Therefore, the surface of the Ag particles seems to be predominantly oxidized. As the average silver particle size is of 40 nm according to XRD data, one can assume that the top layer of the nanoparticles is mainly composed of silver oxide. During the preparation procedure, 1Ag was annealed in air at 700°C and also cooled-down in air, then producing silver oxides, stable at room temperature. Liu et al. [149] have also used XPS to analyze silver supported over various ceria supports presenting different morphologies (nanocubes, nanoparticles and spindles). Samples were calcined at 500°C for 3 h under static air, instead of 700°C in our study and, as expected, contained smaller nanoparticles in the range 1.5 to 3.5 nm. All of them displayed an Ag 3d_{5/2} binding energy of 368.1 eV indicating only metallic silver at the surface [149]. Contradictory results were reported by Skaf et al. [109] on silver-impregnated ceria materials annealed at 400°C

for 1 h, then theoretically composed of highly dispersed nanoparticles. XPS spectra have shown an Ag 3d_{5/2} binding energy peak centered at 367.7 eV corresponding to Ag⁺ ions with a smaller shoulder at 368.1 eV related to metallic silver.

TEM observations were conducted on all catalysts, except 0.1Ag and 0.2Ag for which it was not possible to detect Ag nanoparticles. Silver particles ranging from 1 to 50 nm in diameter were detected (Figure III 2a), showing a wide size distribution. Statistics on size distribution were achieved over an average of 20 micrographs per catalyst. For each sample, 150 or more silver nanoparticles were counted and measured to obtain the size distribution displayed in Figure III 2b.

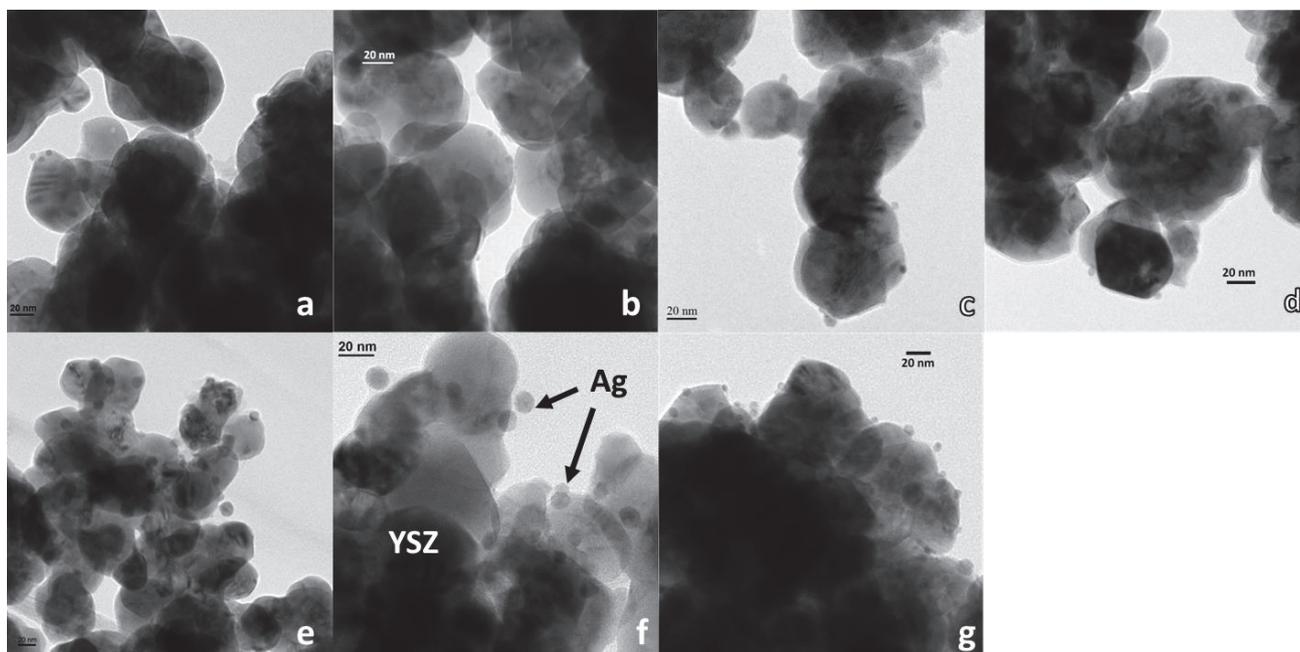


Figure III 2a: TEM micrographs of Ag/YSZ catalysts, scale is 20 nm, a) 0.4Ag, b) 0.8Ag, c) 1Ag, d) 1.4Ag, e) 2Ag, f) 4Ag, g) 7.5Ag

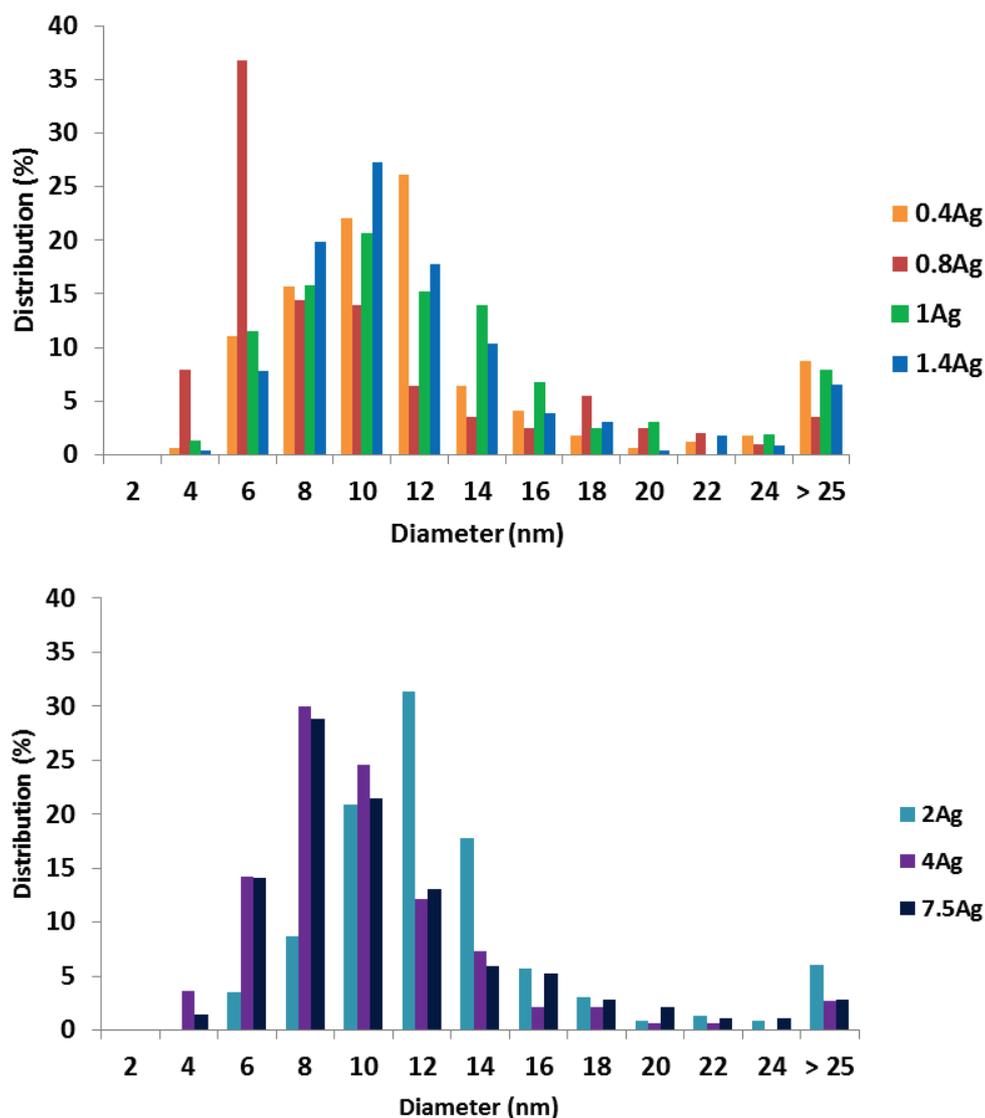


Figure III 2b: Silver particles diameter distribution for Ag/YSZ catalysts (Ag loading from 0.4 to 7.5%) obtained from TEM observations

TEM micrographs display silver particles of spherical shape with various diameters. However, contrast between YSZ and silver particles is rather poor due to similar atomic numbers of Ag and Zr. Therefore, small Ag particles located at the periphery of the YSZ grains are preferentially detected whereas bigger ones (over 25 nm) are hidden by YSZ grains. Therefore, all catalysts most probably exhibit two different average AgNPs (NP: NanoParticles) size distributions. TEM observations mostly detect small AgNPs in the range 8-12 nm whereas XRD data have evidenced larger NPs in the range 30 – 50 nm (Table 1). The AgNP size range observed

by TEM, 8-12 nm with the exception of 0.8Ag which displays a large quantity of 6 nm size particles, is in good agreement with data found in the literature [46,47,56]. Indeed, Ag particles size in the range 10 to 20 nm over supports such as ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ and CeO₂ are reported after calcination steps at 500°C. As already observed with XRD, higher silver loading does not seem to correlate with bigger Ag particles, suggesting a good thermal resistance of the AgNPs after the calcination step at 700°C. We suggest that until 7.5%Ag, a higher loading might simply result in a higher density of particles.

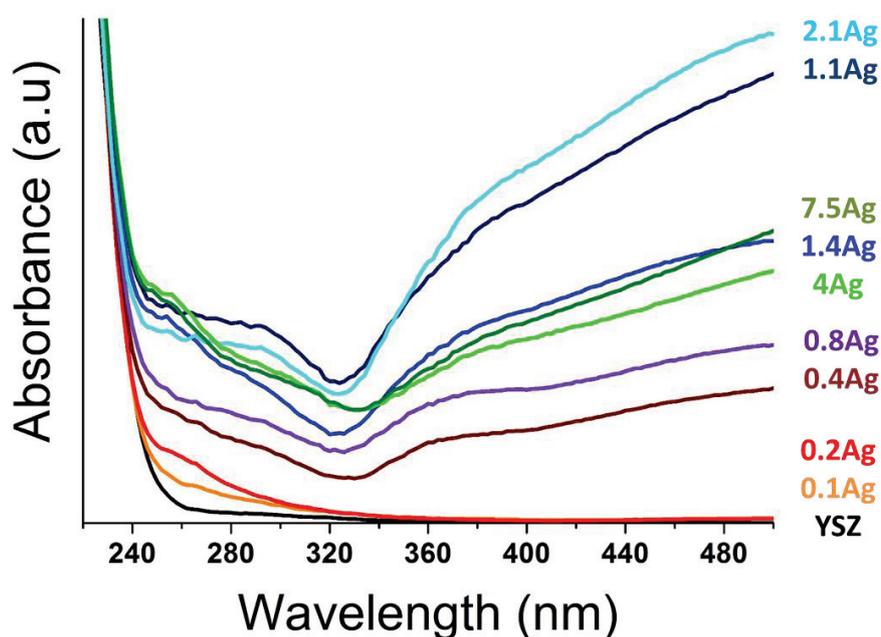


Figure III 3: UV-Vis absorption spectra of bare and silver supported YSZ catalysts

UV-vis spectra recorded in air at RT in 220-500 nm domain are displayed in Figure III 3. At lower wavelength (200-220 nm), absorption is caused mainly by YSZ. Absorption band at 250 nm is generally attributed to cationic Ag clusters ($\text{Ag}_n^{\delta+}$) whereas that near 360 nm corresponds to metallic Ag [105,150]. Isolated Ag^+ species absorption band is generally located at 220 nm but is hidden by the support own absorption. In the 250 nm region, absorption increases with silver loading up to 1%wt. Absorption levels are then similar for silver loading ranging from 1%wt to 7.5%wt, suggesting that the concentration of cationic silver cluster reaches a maximum from 1 %wt Ag loading. This result is in good agreement with XPS analysis which has evidenced the presence of silver oxides on the 1Ag surface. At 360 nm and beyond, the 1Ag and 2Ag spectra significantly display the highest absorbance followed by 7.5Ag, 4Ag and 1.4Ag. Hence, the

metallic silver concentration seems to not be linked with the Ag loading but also reaches a maximum for 1 and 2 wt%. This is interesting to note that for Ag loadings (0.1 and 0.2 wt%), metallic species were not detected while the response of cationic Ag was clearly observed.

2. Catalyst performances toward soot oxidation

Figure III 4 displays conversion versus temperature during TPO of 1Ag, YSZ and SiC powders in both contact modes with the model soot. SiC is commonly used as the main constituent of a DPF structure and is inert toward soot oxidation, thus allows studying the oxidation of non-catalyzed Printex U. As displayed in Figure III 4 and already shown by Obeid et al. [96,97], YSZ is active for soot oxidation in tight contact mode, diminishing the T_{50} value (temperature corresponding to 50% soot oxidation) by 90°C. However, when the soot/YSZ contact surface becomes limited (loose contact mode), YSZ is not able to activate the soot anymore, demonstrating again that combustion takes place at the solid/solid interface. The catalytic performances drop of YSZ is particularly pronounced because the YSZ powder contains large spherical agglomerates with diameters in the range 20 – 160 μm [96] which strongly limit the contact with soot nanoparticles. The presence of 1%wt silver over YSZ promotes the soot oxidation as displayed by the shift toward lower temperature in tight contact mode. The value of T_{50} diminishes by 60°C between YSZ and 1Ag. More interesting, in loose contact mode, the ignition of the soot combustion starts at temperature lower than 400°C and the T_{50} value is shifted by 100°C in presence of 1%wt Ag. On 1Ag, the tight contact soot conversion profile displays a more severe slope than in loose contact, which could be attributed to a higher number of contact points between soot and catalyst, hence promoting the propagation of the reaction. CO selectivity is highly dependent on the contact mode, reaching 55% with bare YSZ in loose contact and only 10% in tight contact. In the case of 1Ag, no CO is detected in both contact modes. Such results correlate with silver high activity for CO oxidation as reported in the literature [119,151,152].

Stability of the catalyst was studied by running three successive TPO experiments with a batch of catalyst. Amount of 1Ag was mixed with soot in tight contact mode and this mixture was oxidized in TPO up to 750°C. Process was repeated 3 times by using the same batch of 1Ag catalyst. ICP analysis to titrate Ag was conducted on small amount of catalyst after each TPO. No silver loss was detected between every experiments, showing the thermal stability of Ag nanoparticles up to 750°C.

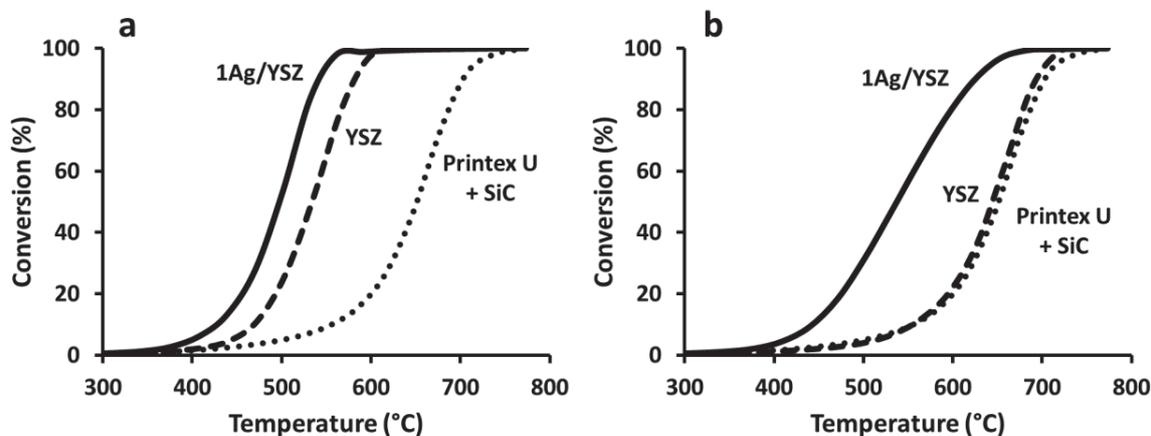


Figure III 4: Soot conversion versus temperature during TPO of 1Ag, YSZ and SiC mixed with Printex U soot a) in tight and b) in loose contact under 5% O₂/He at 6 L/h.

The impact of the silver loading on the catalytic performances has been investigated in both contact modes. Figure III 5 displays variations of T_{10} and T_{50} values, indicating temperatures at 10 and 50% soot conversion respectively, as a function of the silver loading. The parameter T_{10} mainly refers to the ignition of the catalytic soot combustion while T_{50} is a good indicator of the thermal oxidation due to exothermic effect. In tight contact mode, the addition of Ag starts to significantly improve the catalytic performances from 0.4 wt%, whereas 1wt% seems to be sufficient to reach the lowest values of T_{10} and T_{50} . For loose contact mode, performances are already improved from low loadings until 2 wt% of Ag. Furthermore, the impact of Ag is much more pronounced in loose contact mode. For instance, the T_{10} decrease in presence of Ag reaches 150°C in loose contact mode and only 60°C in tight contact mode. For Ag loadings larger than 2wt%, performances become either similar or slightly lower even in loose contact mode. Similar trends were reported in literature [46,105,106] with silver supported zirconia and ceria catalysts calcined at 500°C. Optimal catalytic performances were obtained for 5% wt silver loading, at higher loading performances started to decrease. Nanba et al. who have studied Ag/ZrO₂ catalysts reported that the amount of active oxygen available was maximum for a loading of 5wt% silver and thus leads to the highest activity. In this work, calcination temperature is higher (700°C), thus it would be possible that a more severe sintering occurs, shifting the maximal activity toward lower loading, i.e. 1 and 2% wt.

In both contact modes, CO is only detected for silver loadings lower than 0.4%wt. In loose contact mode, CO selectivity drops from 55% over bare YSZ to 40, 20 and 3% over 0.1Ag, 0.2Ag and 0.4Ag, respectively. Therefore, 0.4 wt% Ag loading is sufficient to avoid CO emissions in our operating conditions.

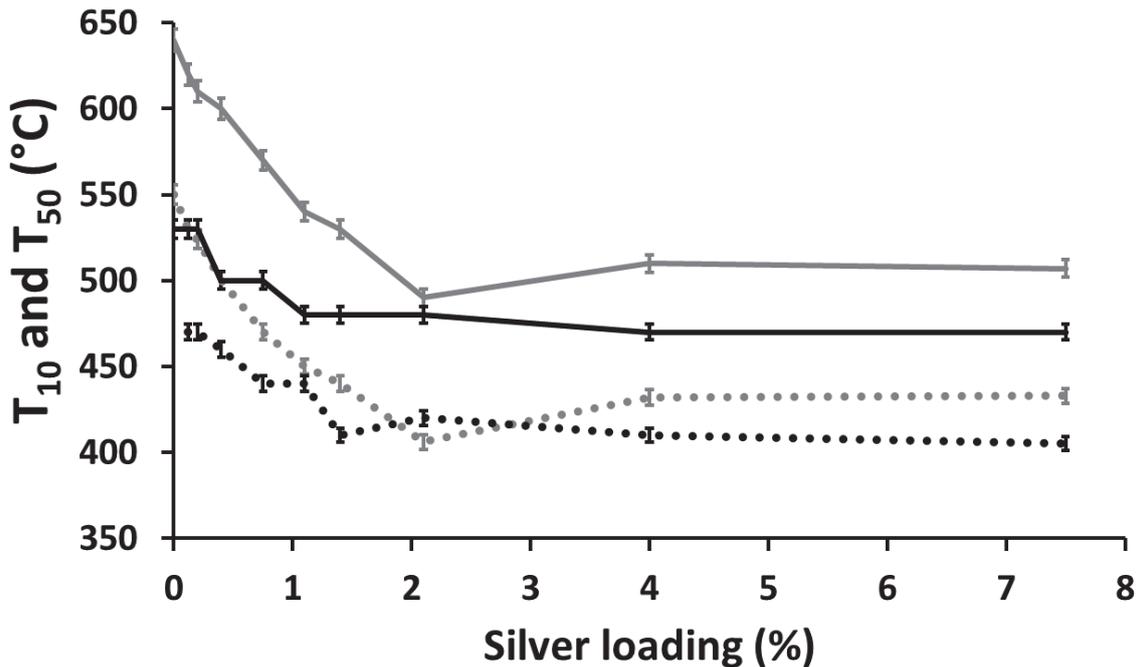


Figure III 5: Variations of T_{10} (dotted lines) and T_{50} (full lines) values in loose contact (grey) and tight contact (black) as a function of the Ag loading during TPO under 5%O₂/He.

Oxygen partial pressure effect was also investigated by running TPO in tight contact mode under 1% O₂/He instead of 5% (Figure III 6). Whatever the catalyst, performances drop along with lower oxygen partial pressure. When decreasing the oxygen partial pressure from 5 to 1%, T_{10} and T_{50} values significantly increase in the range 40 - 80°C, and 60 - 100°C, respectively. It is interesting to note that the performances drop is more pronounced for high Ag loadings. For instance, the difference between T_{10} values recorded at 1 and 5% O₂ was found to be only 40 °C for YSZ and 70 °C for 1Ag. Therefore, the role of Ag in the activity enhancement is not only due to the improvement of the soot/catalyst contact surface through its mobility. This series of TPO

with low oxygen partial pressure clearly demonstrates that Ag nanoparticles are involved in the activation of gaseous oxygen. Lowest oxygen dependence on the performance was observed for 0.8Ag, which is the material with the highest Ag dispersion according to TEM results (Figure 2b). Without oxygen in the gas phase (TPO with only He in the gas phase), no soot oxidation was observed which correlates similar experiments performed by Obeid et al. over bare YSZ [96]. Even in the presence of Ag on its surface, YSZ cannot be reduced in these operating conditions and release bulk oxygen species for soot oxidation.

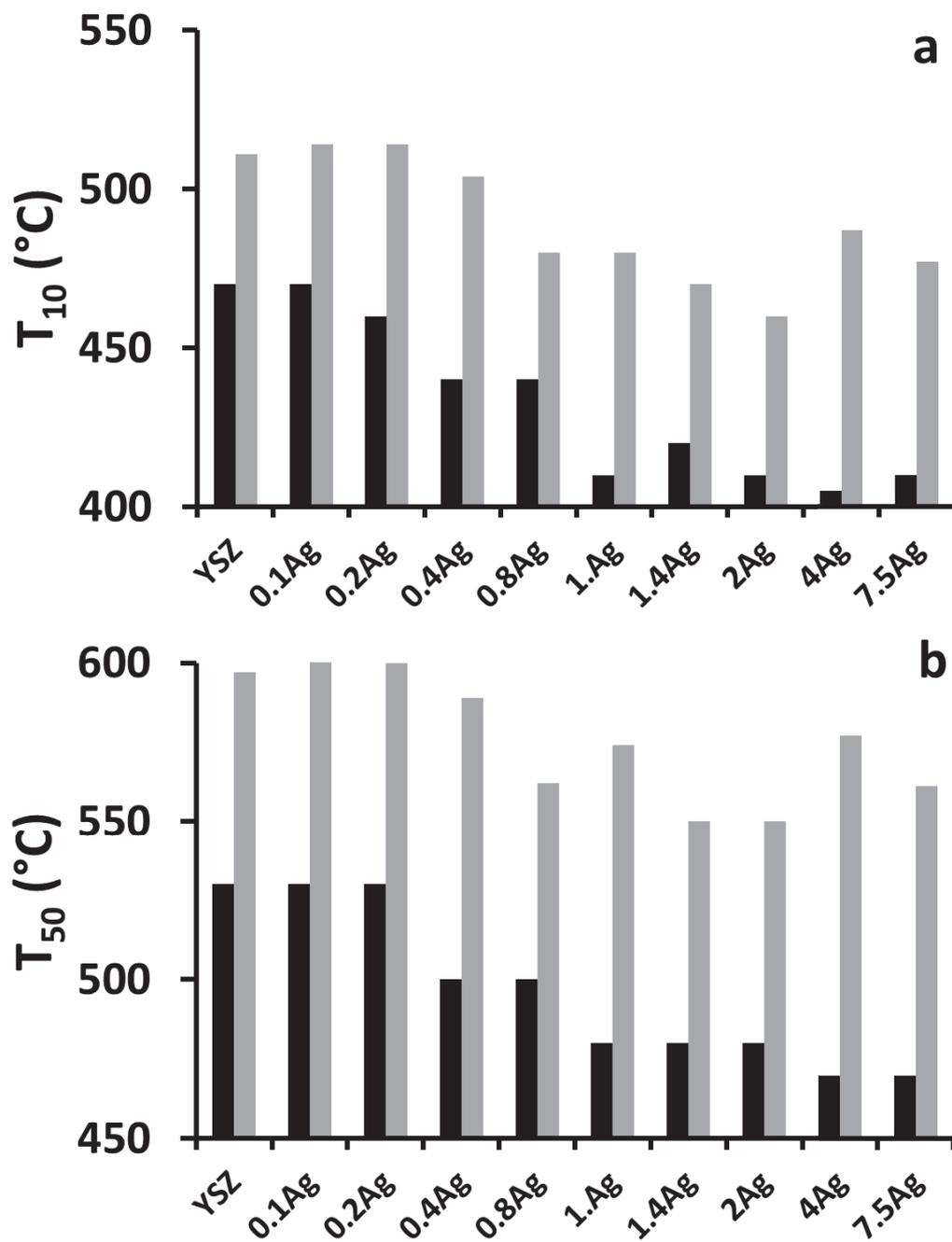


Figure III 6: a) T₁₀ and b) T₅₀ values obtained during TPO in tight contact under 5 %O₂/He (black bars) and 1% O₂/He (grey bars)

3. Temperature Programmed Isotopic Exchange of oxygen

To assess the effect of silver on oxygen surface exchange, we performed TPIE experiments with labelling O₂ both over YSZ and 1Ag, which was found to be one the most active catalyst.

Oxygen exchange was observed while heating the sample under 1%¹⁸O₂/He. Evolution of oxygen isotopes molar fractions with respect to temperature is displayed in Figure III 7. Small initial molar fractions of 32 and 34 isotopes are due to traces of ¹⁶O and ¹⁷O in the ¹⁸O₂ gas cylinder.

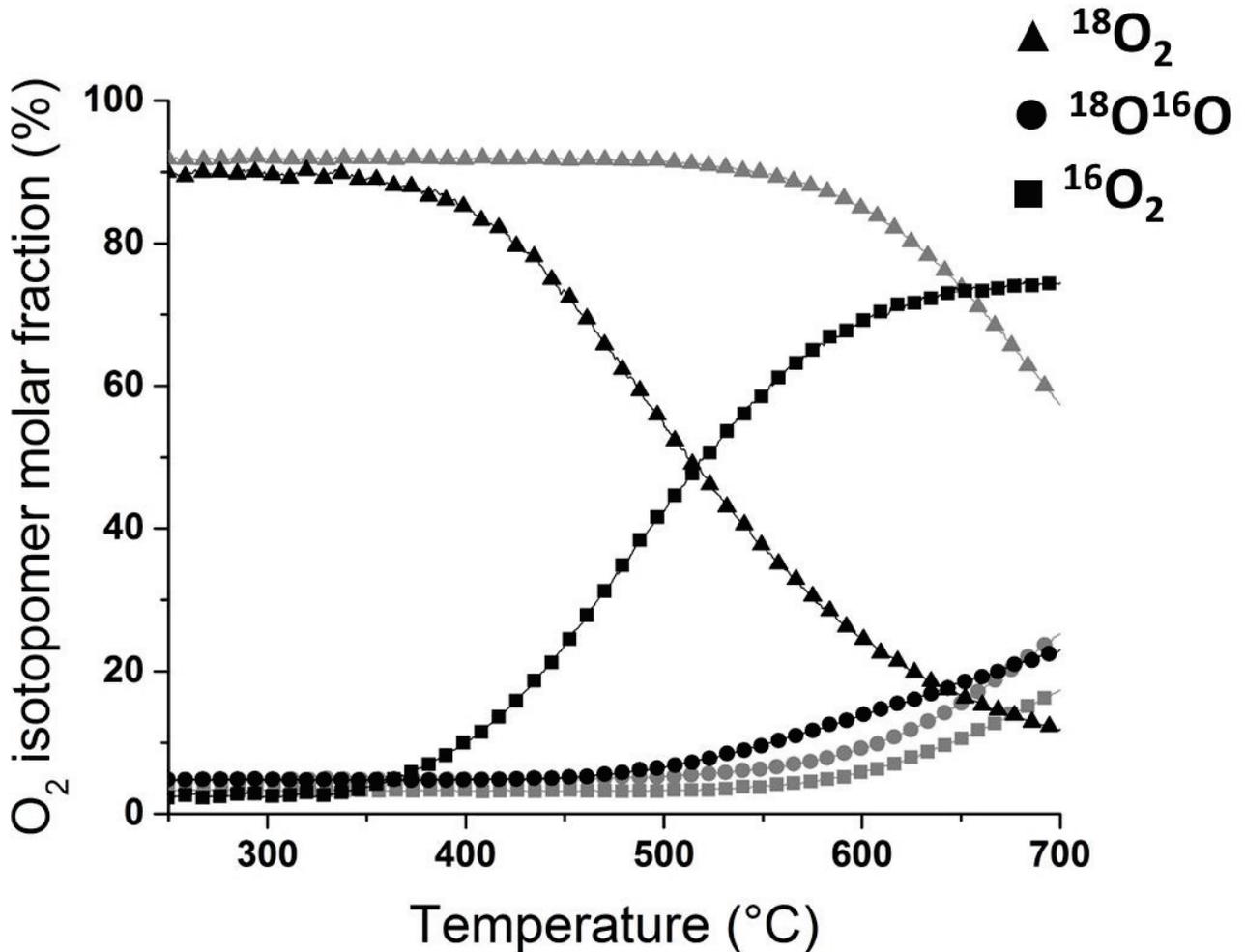


Figure III 7: TPIE experiments on YSZ (grey) and 1Ag (black), 1%¹⁸O₂/He, flow rate is 75 mL/min. Square: m/z 32, circle: m/z 34, triangle: m/z 36.

On YSZ, the surface oxygen exchange between gaseous ¹⁸O₂ and YSZ bulk oxygen species only takes place from 550°C and simultaneously produces both 32 and 34 species. On 1Ag, the oxygen exchange is shifted by 200°C, starting from 340°C with a unique initial production of ¹⁶O₂ until 480°C. The oxygen exchange mechanism is described in the literature [153–155] according to a simple (10) or a multiple (11) heteroexchange, involving either one or two oxygen atoms of the catalyst. The initial production of ¹⁶O¹⁸O and ¹⁶O₂ in the gas phase allows to discriminate among

these two possible processes. For YSZ, both 32 and 34 oxygen species are simultaneously desorbed in the gas phase. This indicates that simple and multiple mechanisms of oxygen exchange occur on YSZ. On the opposite, for 1Ag, the only one initial product of the exchange is $^{16}\text{O}_2$, showing that only multiple heteroexchange is taking place. This clearly demonstrates that below 500°C, the oxygen exchange only occurs on Ag nanoparticles.

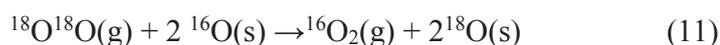


Table III 3 displays the total amount of exchanged oxygen during TPIE experiments as well as the fraction of lattice oxygen exchanged. On YSZ, only 0.7% of the overall oxygen atoms has been exchanged while almost 10% were exchanged on 1Ag at the end of the TPIE. At both 450 and 500°C, where F34 is negligible, the $^{18}\text{O}_2$ consumption rate is 20 higher in the presence of 1%wt silver (Table 3), confirming that, in this temperature range, the oxygen exchange is predominantly taking place on Ag nanoparticles. These results underline that Ag nanoparticles strongly promote the oxygen activation most probably by boosting the molecular oxygen dissociative adsorption step.

Table III 3: Oxygen exchanged during TPIE for YSZ and 1Ag

	Amount of exchanged oxygen (μmol)	Fraction of lattice (^{16}O) exchanged oxygen (%)	Consumption rate R_c of $^{18}\text{O}_2$ at 450°C (atoms/g _{catalyst} /s)	Consumption rate R_c of $^{18}\text{O}_2$ at 500°C (atoms/g _{catalyst} /s)
YSZ	22	0.7	1.4×10^{16}	2.4×10^{16}
1Ag	298	9.8	30×10^{16}	54×10^{16}

4. Isothermal oxygen exchange experiments

To elucidate the role of lattice oxygen species in the soot oxidation mechanism, this reaction was implemented with labeled oxygen on YSZ and 1Ag in both tight and loose contact modes with the model soot. First, the oxygen exchange activity from CO_2 was investigated as this latter is the main reaction product of the soot combustion and may induce oxygen exchange via carbonate

formation [62,61,60,58]. During isotopic experiments at 400°C in presence of CO₂ (500 ppm in He) and CO₂/O₂ (500 ppm / 1% in He), we observed oxygen exchange over YSZ and 1Ag (Figures S2 and S3, see supplementary information), mainly through surface carbonation. Such phenomena was reported in the literature over various oxides in presence [156–158] or not [159,160] of precious metal and also over silver crystal [161]. However, it has never been reported during soot combustion with labeled oxygen. These results emphasize that CO₂ produced by the soot combustion can strongly participate in the oxygen exchange process. Therefore, the understanding of the soot oxidation mechanism may be polluted by this oxygen exchange from CO₂. Therefore, a detailed investigation is needed to clearly highlight the key role of YSZ bulk oxygen species. Figure III 8 displays the amount of CO₂ isotopes containing two lattice oxygen atoms during soot oxidation as well as during CO₂ exposure experiments on 1Ag. These latter were done with and without oxygen in the gas phase. All these experiments were performed at 400°C. Soot oxidation was conducted with ¹⁸O₂ in the gas phase and ¹⁶O in the YSZ bulk whereas C¹⁶O₂ with and without ¹⁶O₂ was exposed to 1Ag previously exposed to ¹⁸O₂ (see supplementary information).

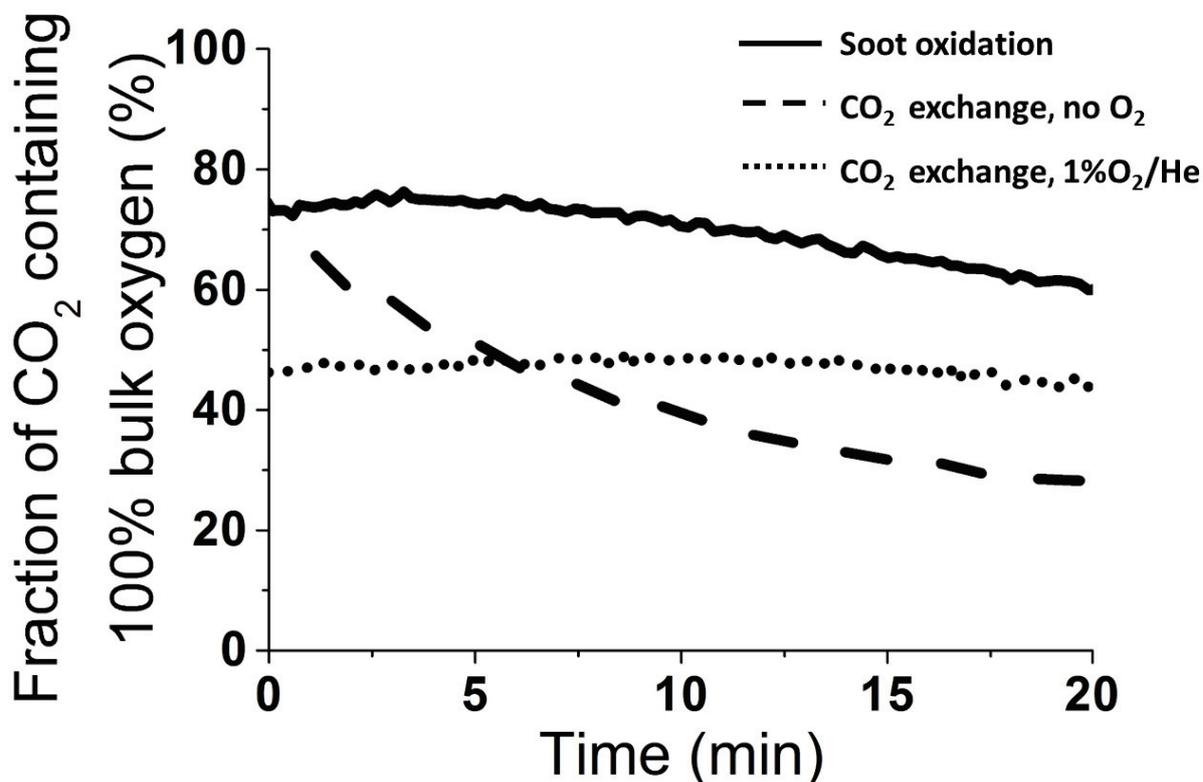


Figure III 8: Fraction of CO₂ containing only bulk oxygen species during isothermal soot oxidation under 1%O₂/He (full line), CO₂ exchange without O₂ (dashed line), CO₂ exchange under 1%O₂/He (dotted line) at 400°C for 1Ag.

Soot oxidation (Figure III 8 full line) and CO₂ exposure without oxygen (Figure III 8 dashed line) initially produce similar amounts of CO₂ (75%) containing two oxygen atoms coming from YSZ bulk. However, in the latter case, the production quickly drops to 40% over the first 10 minutes. In presence of oxygen (Figure III 8 dotted line), CO₂ introduction only produces 45% of double-exchanged species. It appears a rather large portion of produced CO₂ containing two lattice oxygen during soot oxidation could not be only explained by the process of oxygen exchange via CO₂. Hence, despite the presence of mobile Ag nanoparticles, the soot ignition process at 400°C involves preferentially the YSZ lattice oxygen which would imply these species are more active toward soot oxidation than gaseous ones as shown in our previous study on bare YSZ [96].

3.3. Temperature programmed oxidation of soot with labeled oxygen

We investigated soot oxidation mechanism by running isotopic TPO for a mixture of 1Ag and Printex U in loose and tight contact modes under 1%¹⁸O₂/He (Figure III 9).

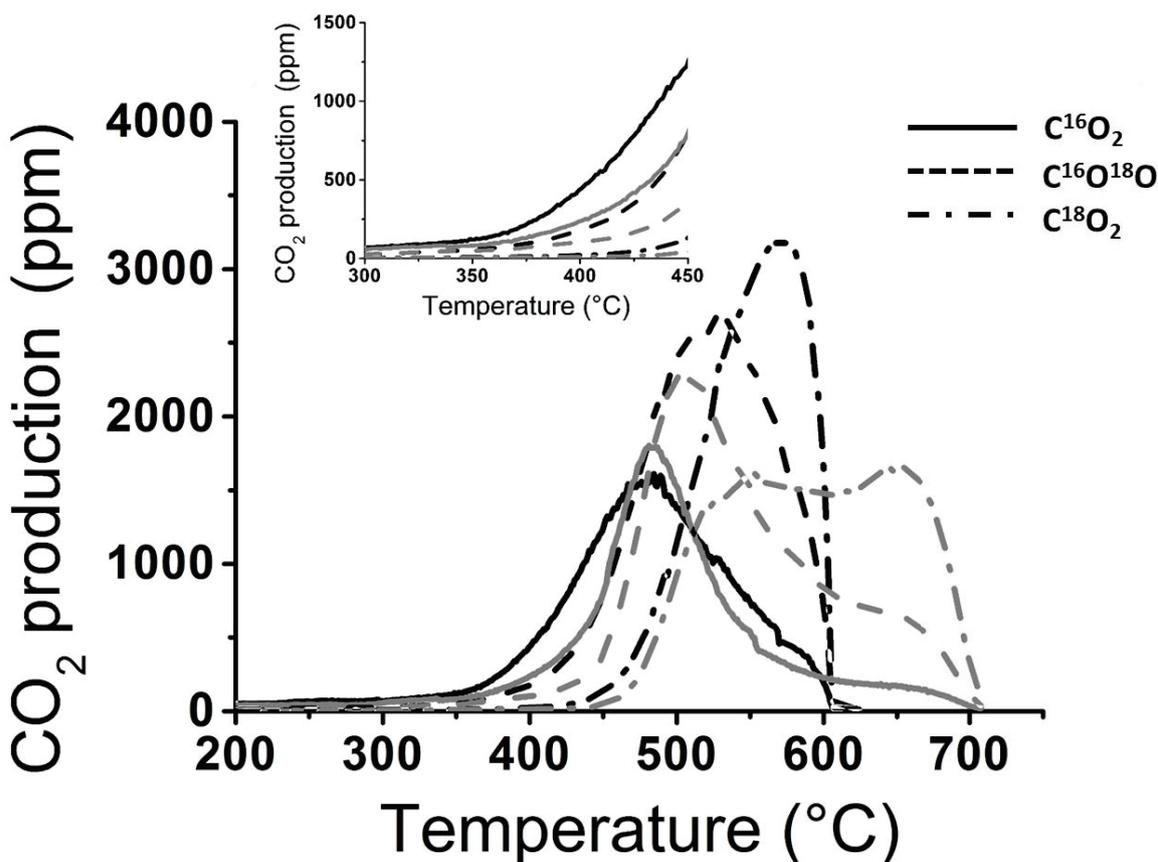


Figure III 9: Isotopic CO₂ production with respect to temperature during isotopic TPO of 1Ag mixed with Printex U in tight contact (black) and loose contact (grey) modes. C¹⁶O₂ (full line), C¹⁶O¹⁸O (dashed line), C¹⁸O₂ (dashed-dotted line). 1%¹⁸O₂/He, 75 mL/min, 5°C/min.

Under both type of contact, soot oxidation produces first C¹⁶O₂, followed by C¹⁶O¹⁸ and finally C¹⁸O₂, in good agreement with previous study on bare YSZ [96,144]. It is interesting to note that isotopes productions are similar for the two types of contact modes although shifted toward higher temperature for loose contact. However, the zoom in Figure III 9 shows that, whatever the quality of the contact, the ignition of the soot combustion starts at similar temperatures, near 350°C. Lower concentrations of C¹⁶O₂ observed for loose contact mode is much probably due to a less number of solid/solid contact points between soot and the catalyst surface. CO₂ production shoulder between 600°C and 700°C in loose contact is related to the oxidation of soot particles not in contact with the catalyst (thermal oxidation). Hence the majority of produced CO₂ in this temperature region is C¹⁸O₂. Cross-labeled C¹⁶O¹⁸O and C¹⁶O₂ are probably produced by CO₂ exchange over

the catalyst surface and with bulk ^{18}O species previously incorporated during the beginning of TPO. Total amounts of bulk oxygen species involved in the CO_2 production during TPO was found to be 15.2 and 14.7 mmol/g in tight and loose contact mode, respectively. This is slightly lower in loose contact mode because of the fraction of soot not in contact with the catalyst and consumed through thermal oxidation. Upon full oxidation of the soot, almost 100 % of the initial ^{16}O lattice oxygens are consumed (15.2 mmol/g catalyst). Maximum exchanged amount of lattice oxygens during TPO of the same amount of soot on bare YSZ was reported to be 60% in tight contact mode [96]. This confirms that silver promotes oxygen exchange and then activates oxygen transfer from the lattice to the soot, leading to an increase of ^{16}O in produced CO_2 .

IV. Discussion

A series of silver impregnated YSZ catalysts were prepared by wet impregnation followed by a calcination at 700°C . Catalysts displayed silver loading ranging from 0 to 7.5% wt. AgNPs have a bimodal size distribution at around 10 and 40 nm as deduced from TEM and XRD analysis. Significant activity improvement was observed in loose contact mode for silver loadings as small as 0.1% with maximal performances found for 1 and 2%wt samples. Similar optimum Ag loading was observed in tight contact mode. Trends in the literature display maximal activity for much higher loadings, typically 5%wt on ZrO_2 or CeO_2 supports [46,105,106]. For instance, Aneggi et al. [46] reported optimal performances for 5%wt silver loading for AgNPs dispersed on ceria or zirconia for both calcined (500°C) and aged (850°C) samples. It is interesting to note that the specific surface areas of the aged samples is similar to that of our YSZ supported catalysts, i.e. between 12 and $19\text{ m}^2/\text{g}$. Therefore, the remarkable low optimal Ag loading achieved on YSZ cannot be only explained by specific interactions between YSZ and Ag NPs. In addition, no silver loss was recorded upon cycled TPO up to 750°C , indicating high thermal stability of the catalyst. The silver chemical nature involved in the soot combustion process is still under debate in the literature but most of the recent studies consider metallic AgNPs as active sites, as AgOx species decompose above 189°C according to the Ellingham diagram [162]. Machida et al. propose that metallic surface Ag promotes the formation of superoxide ions O_2^- that might assist carbon oxidation [163]. Such result was confirmed by Corro et al. for soot oxidation over silver-loaded SiO_2 [56]. Silver particles were shown to be reduced after reaction and higher activity was measured for reduced samples containing only metallic silver particles. Silver-supported silica

activity was shown to be stable after 6 soot oxidation cycles up to 600°C, indicating that metallic silver particles remain well dispersed which correlates with the absence of silver loss detected in this study. Shimizu et al. studied soot oxidation over Ag/CeO₂ and proposed ceria surface vacancies are involved into the formation of O₂⁻ from adsorbed gaseous oxygen [111]. According to these authors, AgNPs role would be to promote both oxidation and reduction of ceria allowing vacancies to be easily produced. As no CO was detected during soot oxidation over Ag/CeO₂, Shimizu et al proposed that soot might be oxidized directly to CO₂ by O₂⁻. Another route would be the high activity of AgNPs toward CO oxidation [119], implying soot oxidation produces CO which reacts immediately over silver nanoparticles.

Silver oxidation state of AgNPs supported on YSZ appears to be mainly metallic as indicated by XRD, although oxidized species are detected by UV-Vis. XPS spectra also indicate the presence of silver oxide on the surface, which can be associated with silver oxide shelled particles containing a metallic core as proposed by Zhao et al [164]. XPS and UV-Vis results seem to be in contradiction with the assumption considering metallic AgNPs as active sites for soot combustion. However, these characterizations were performed ex-situ at room temperature in ultra-high vacuum for XPS and in air for UV-Vis and are possibly not representative of the Ag chemical nature during the soot combustion process, as silver oxides are not thermally stable. This could also explain the assumptions of Haneda and Towata [103] for soot oxidation over Ag/ZrO₂ catalyst. They proposed that oxygen species were activated on Ag⁺ sites but only ex-situ techniques such as XPS and FT-IR spectra of CO adsorption have been used to support these hypothesis. They have also performed isothermal isotopic soot oxidation experiments at 320°C. Gaseous oxygen was switched from ¹⁶O₂ to ¹⁸O₂ during the reaction, leading to C¹⁶O¹⁸O being produced first and in larger quantities, followed by C¹⁸O₂. Authors concluded that oxygen species were formed on Ag⁺ sites from gaseous oxygen and reacted directly with the soot. However, according to our results, the initial production of C¹⁶O¹⁸O is a clear indication of a mechanism of oxygen exchange driven by the zirconia surface carbonation (Figure S3) as already reported on bare ZrO₂ [160]. We have shown in Figure III 8 that CO₂ exchange occurred at low temperature and could be considered as an artefact when performing isotopic soot oxidation. This underlines that the oxygen mechanism via surface carbonation must be carefully analyzed to clearly conclude on the origin of the active oxygen species. Isothermal oxygen exchange experiments performed at 400°C with labeled oxygen on YSZ [96] and 1Ag in both tight and loose contact modes with the model soot clearly show that

a largest amount of lattice oxygen is detected in the produced CO₂ during the first 20 min of the soot combustion process in comparison with the CO₂ route exchange. This indicates that YSZ bulk oxygens are largely involved in the soot oxidation (Figure III 9). Formation of active oxygen directly on Ag nanoparticles from the gas phase does not seem to occur as no C¹⁸O₂ is detected during the first minutes of isotopic soot oxidation (Figure III 9). Similarly, no significant production of CO₂ was detected during soot oxidation over 1Ag/YSZ under He, indicating that negligible active oxygen species were available. Furthermore, in tight contact mode, Ag loadings up to 0.4 wt% have no significant effect on the catalytic performance, showing that when the soot/YSZ contact is good, YSZ can provide active oxygen species to oxidize soot. Nanba et al. observed different results over an Ag/ZrO₂ catalyst mixed with soot [104]. Two CO₂ peaks (350°C and 400°C) were detected when heating a mixture of catalyst and soot in He. Mixture was pretreated in He at 250°C to remove adsorbed CO₂ and then flushed with O₂ at ambient temperature. Authors concluded two kinds of active oxygen species co-existed over the catalyst surface. Difference with our results might be explained by the larger amount of catalyst used by Nanba et al. (1/100 soot to catalyst ratio against ¼ in the present study). Oxygen partial pressure was shown to impact performances (Figure III 6), activity drop when decreasing the oxygen partial pressure from 5 to 1% was found to be stronger in presence of silver than over bare YSZ, thus indicating silver plays a role into the oxygen replenishment. As YSZ is not reducible, soot oxidation must involve integration of gaseous oxygen into the lattice to replace lattice oxygens consumed to oxidize soot. The replenishing of YSZ with oxygen corresponds to electrochemical reduction of oxygen. This is most probably the rate-determining step of the overall combustion process as in solid electrochemical devices. This replenishing of YSZ is promoted by AgNPs as confirmed by TPIE. The presence of AgNPs on YSZ strongly promotes the oxygen dissociative adsorption as well as its integration into YSZ lattice (Figure III 7). As shown in Figure 7, the decrease of ¹⁸O₂ partial pressure in the gas phase is simultaneously compensated with a release of ¹⁶O₂, coming from YSZ bulk. Such result correlates with the high performance of silver as electrode for gaseous oxygen reduction as discussed by Sun et al. [165].

Soot/catalyst contact is a limiting parameter for soot combustion [61]. Isotopic TPO experiments of soot have shown that whatever the quality of the contact, the ignition of the soot combustion starts at similar temperatures, near 350°C. Lower catalytic rates observed for loose contact mode are much probably due to a limited number of solid/solid contact points between soot

and the catalyst surface. AgNPs have also proved to increase performances in loose contact (Figure III 4) for loadings as small as 0.1%wt (Figure III 5). This suggests that a small quantity of AgNPs well dispersed on YSZ can enhance the surface contact between soot and YSZ. AgNPs might be able to favor contact by “wetting” the soot and promoting oxygen transfer from YSZ to the soot, as metallic Ag is an oxygen ionic conductor. Such hypothesis is in good agreement with Gardini et al. observations of soot oxidation by E-TEM [122] as silver nanoparticles were found to be mobile at temperature lower than soot ignition (250°C), hence could easily provide the necessary interface between soot and catalyst.

To account for the various phenomena occurring over silver promoted YSZ during soot oxidation, we propose the following mechanisms (Figure III 10):

Soot oxidation occurs through bulk O^{2-} YSZ oxygen species provided to soot particles either by a synergy between Ag and YSZ or by YSZ directly when no silver particles are present as described by Obeid et al. [96]. Replenishment of depleted oxygen mostly occurs below 500°C at the triple phase boundary gas/Ag/YSZ. AgNPs promote gaseous oxygen dissociative-adsorption along with integration into YSZ lattice. YSZ ionic conductivity allows for the transfer of active species from the bulk to the interface with the soot. The rate determining step of this process could be the replenishment of YSZ by oxygen, step which is strongly accelerated by AgNPs.

The nature of the active oxygen species coming from the YSZ bulk has not been investigated in this study. The absence of CO production could indicate that superoxide ions could be produced from O_2^- YSZ bulk species:



However, CO can be also oxidized over AgNPs, suggesting that active oxygens originate from YSZ lattice (O^{2-}):



Once soot is oxidized and CO_2 is produced, surface oxygen exchange can occur by carbonation over Lewis sites.

The remarkable low optimal Ag loading achieved on YSZ as well as the quite high stability of AgNPs can be explained by specific interactions between YSZ and Ag NPs. This assumption is supported by a recent study of Zhao et al [164] performed on Ag nanoparticles interfaced on a YSZ thin film. They have shown that, in air, oxygen ions formed on YSZ can oxidize AgNPs to generate a metal core/oxide shell, in good agreement with our XPS and UV-Vis analysis performed on Ag/YSZ catalysts. However, under redox gas exposures, such as H₂ in air, in the temperature range 300-400°C, the large Ag core/AgO_x shell particles are decomposed into highly dispersed AgNPs on YSZ. This strong synergy seems to be linked to the presence of H₂O which may promote the dewetting of core shell particles into well-dispersed small metallic AgNPs. Similar effect has been observed by Fee et al. on thin Ag films [166], prepared by physical vapor deposition, interfaced on a dense YSZ membrane. SEM and XPS techniques have shown that an annealing in air at 550°C resulted in a dewetting of the initial homogeneous 500 nm thick Ag film to form isolated Ag NPs. One can assume that a similar mechanism is taking place on Ag/YSZ catalysts as AgNPs are in contact with soot, a reductant, under presence of gaseous oxygen and most probably traces of water. When heated in similar temperature range (300 – 400°C), one can expect the larger AgO_x-shelled particles to decompose when in contact with the soot, leading to numerous highly dispersed AgNPs. This could explain the optimal performances achieved for remarkably low Ag loadings of Ag as well as the remarkable thermal stability of the Ag/YSZ catalysts.

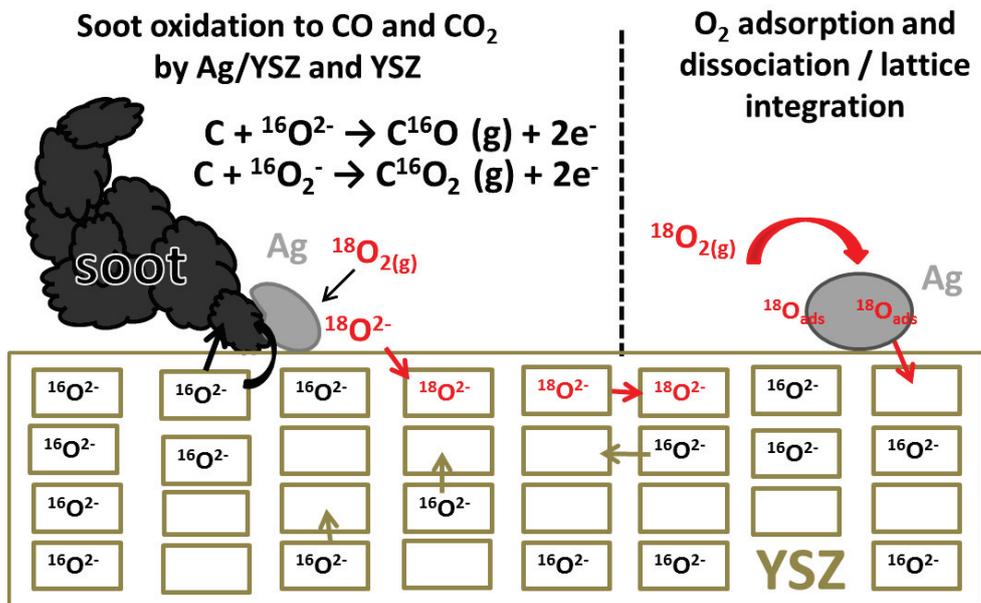


Figure III 10: Mechanism for soot oxidation by 1Ag/YSZ, partial oxidation of soot to CO, CO to CO₂ silver catalyzed oxidation, CO₂ exchange by carbonation, O₂ adsorption and dissociation over silver particles

V. Conclusion

We investigated soot oxidation over bare YSZ and silver supported YSZ through TPO and isotopic experiments. Ag/YSZ displays high thermal stability and maximal activity for loading of 1%wt only thanks to silver ability to disperse into small metallic nanoparticles. Silver particles mobility allows contact improvement between catalyst and soot. Isotopic experiments proved active oxygen species originate from YSZ lattice despite the fact that gaseous CO₂ exchange also occurs over the catalyst. Silver was shown to promote soot oxidation activity by activating the dissociative adsorption and lattice integration of gaseous oxygen.

VI. Supplementary information

XPS spectra of 1Ag

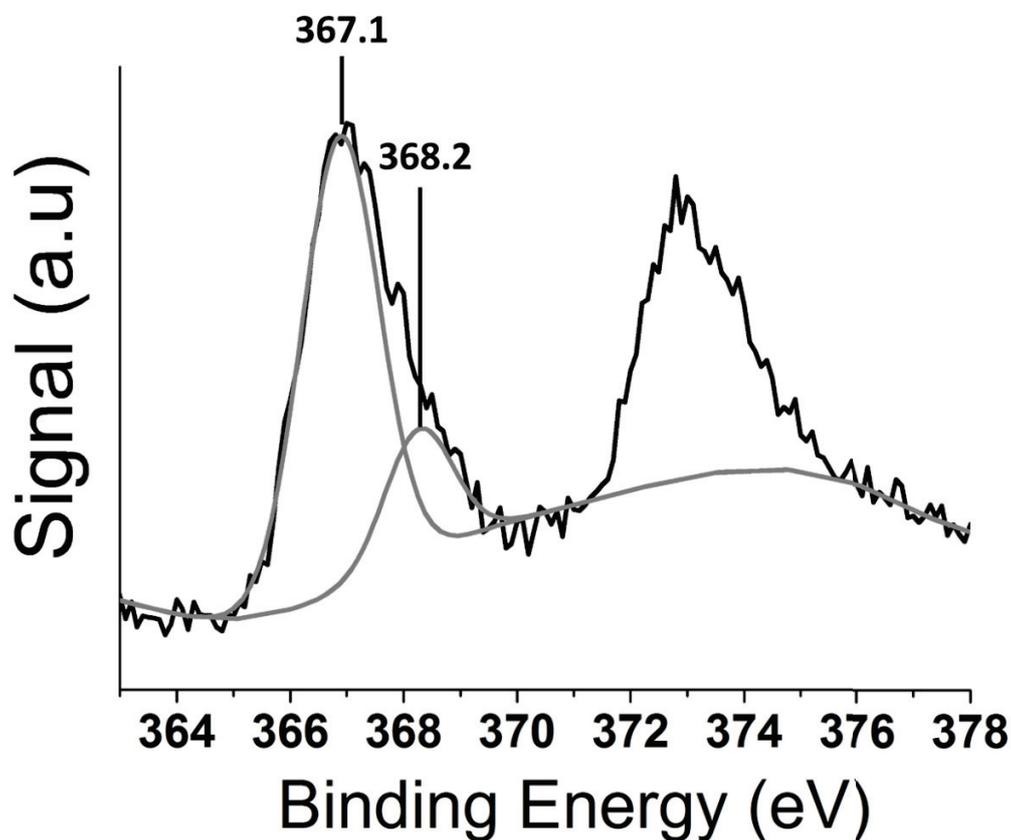


Figure III-S 1: Ag 3d XPS spectra of 1Ag/YSZ

Isothermal CO₂ exchange

The oxygen exchange activity from CO₂ was investigated as this latter is the main reaction product of the soot combustion and may induce oxygen exchange via carbonate formation [157,159–161]. IOE experiments were carried out with ¹⁶CO₂ over previously exchanged YSZ and 1Ag with labeled oxygen, denominated as YSZ(¹⁸O) and 1Ag(¹⁸O). Isothermal experiments were performed at 400°C, such temperature was chosen as it matches the soot ignition in TPO experiments (Figure III 4). By the same way, the CO₂ concentration, i.e. 550 ppm, was in the same range that the concentration produced by the soot combustion during TPO at 400°C (Figure III 9).

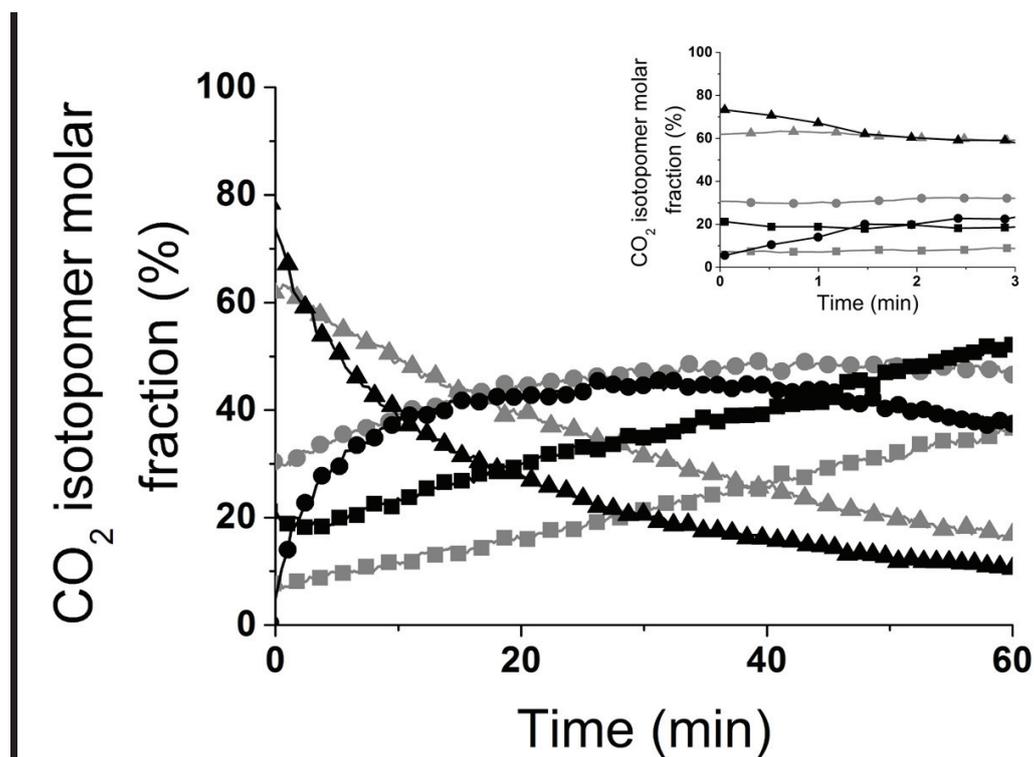
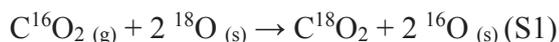


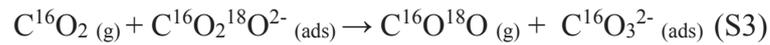
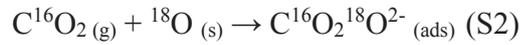
Figure III-S 2: Variation of the CO₂ isotopomers fraction versus time over YSZ(¹⁸O) (grey) and 1Ag(¹⁸O) (black). 550 ppm C¹⁶O₂/He, 75 mL/min, 400°C. Square: m/z 44, circle: m/z 46, triangle: m/z 48

CO₂ isotopomers distributions with respect to time are displayed in Figure III-S 2. Over both bare and Ag supported YSZ, oxygen exchange occurs at 400°C from CO₂ in the gas phase. Over the first minutes, 90% and 80% of C¹⁶O₂ is exchanged over YSZ(¹⁸O) and 1Ag(¹⁸O), respectively. 1Ag initially only produces C¹⁸O₂ followed by an increasing production of cross-labelled C¹⁶O¹⁸O specie (up to 45%). Different behavior is observed over YSZ as cross-labelled species production are produced right away as 30% of distribution while 60% is C¹⁸O₂.

Immediate production of double-exchanged species can be attributed to a multiple exchange mechanism between a gas-phase molecule and two oxygen species located at the surface (S1) [153,154,157].



This process is in competition with the carbonate formation which can occur, either over YSZ surface or silver particles [161] (S2). This induces multiple exchanges between gas-phase CO₂ and surface carbonates (14). This latter step produces cross-labelled species (S3).



During the first minutes after the C¹⁶O₂ introduction, the presence of Ag on YSZ clearly promotes the formation of C¹⁸O₂ (S1) whereas it inhibits the production of C¹⁶O¹⁸O and then the carbonate formation. This indicates that Ag nanoparticles can provide reactive labeled oxygen species. These latter mostly contribute to the multiple exchange process with C¹⁶O₂ (S1). As far as these oxygen species on Ag are consumed (after approx. 10 min on stream), the oxygen exchange seems to mainly occur via surface carbonation of YSZ which, as shown by XPS, contains Lewis basic sites. Nevertheless, amounts of ¹⁸O exchanged after 10 min are similar for both 1Ag and YSZ and represent 8.5% of the total oxygen amount contained inside the catalysts (650 μmol/g). This underlines that the preponderant mechanism is the surface carbonation of YSZ. Beyond the first 30 minutes of exchange, cross-labeled species concentration starts to decrease, because of the depletion of ¹⁸O species in the two catalysts. The decay with time of C¹⁸O₂ and C¹⁶O¹⁸O molar fractions evolves faster on 1Ag suggesting that the presence of Ag nanoparticles promotes the exchange and then accelerates the consumption of labeled oxygen of the catalyst, in good agreement with our TPIE experiments (Figure III 7). Only few studies in the literature [156–160] report this oxygen exchange mechanism from CO₂. To the best of our knowledge, this is, for the time, evidenced on YSZ as well as on Ag nanoparticles. These results emphasize that CO₂ produced by the soot combustion can strongly participate in the oxygen exchange process. To come closer the real gas composition during soot oxidation, similar IOE experiments have been performed in presence of both C¹⁶O₂ and ¹⁶O₂ in the gas phase at 400°C on 1Ag(¹⁸O). Over the first minutes, we note that C¹⁶O¹⁸O is instantly produced and represents 40% of the distribution while C¹⁸O₂ reaches 48% (against 80% in absence of oxygen). In presence of oxygen in the gas phase appears to favor the production of cross-labeled species. This is probably due to ¹⁶O₂ dissociative-adsorption over silver particles [118,119], providing ¹⁶O_(s) at the surface alongside with labeled active ¹⁸O_(s) originating from the lattice. The decay with time of the production of C¹⁸O₂ is much more pronounced without oxygen in gas phase.

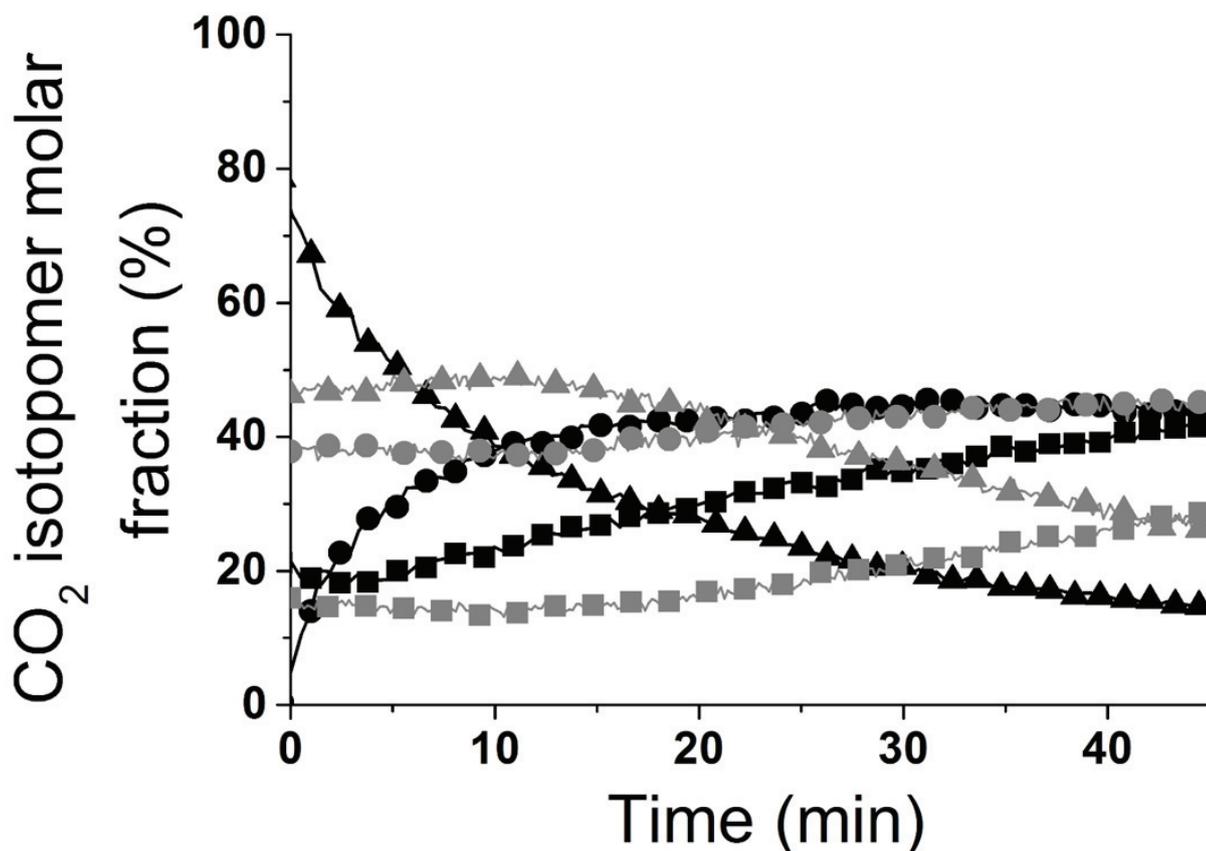


Figure III-S 3: Variation of the CO₂ isotopomers fraction versus time over 1Ag/YSZ(¹⁸O) without oxygen (black) and in presence of 1%¹⁶O₂ (grey). 550 ppm C¹⁶O₂/He, 75 mL/min, 400°C. Square : m/z 44, circle: m/z 46, triangle: m/z 48

Isothermal soot oxidation was then performed over 1Ag(¹⁶O) under 1%¹⁸O₂/He. The amount of CO₂ produced during the first minutes of soot oxidation was about 550 ppm, the same amount introduced for CO₂ exchange experiments. Molar fractions of CO₂ isotopomers are displayed in Figure III-S 4 for isothermal oxidation of soot and isothermal exchange of CO₂, both under 1%¹⁸O₂/He. During soot oxidation, CO₂ containing two oxygens from the lattice (in this case C¹⁶O₂) represents more than 70% of the distribution during the first 10 minutes. Cross-labeled C¹⁶O¹⁸O is immediately produced and represents 25% at first, production slowly increases to reach 30% after 10 minutes. C¹⁸O₂ only represents a few percent of the distribution and remains stable until 10 minutes. Even with 1%¹⁸O₂ in the gas phase, double exchanged C¹⁶O₂ is the most produced

specie, followed by $C^{16}O^{18}O$. Similar experiment conducted with gaseous $C^{16}O_2$ mixed with $1\%C^{16}O_2$ indicates CO_2 exchange does not involve as much lattice oxygen. Thus, detection of oxygen exchanged species during soot oxidation cannot be attributed to CO_2 exchange only. This leads us to assume soot oxidation over 1Ag occurs through lattice oxygen. CO_2 exchange phenomena might occur in parallel with soot oxidation which would explain the presence of cross-labeled species $C^{16}O^{18}O$.

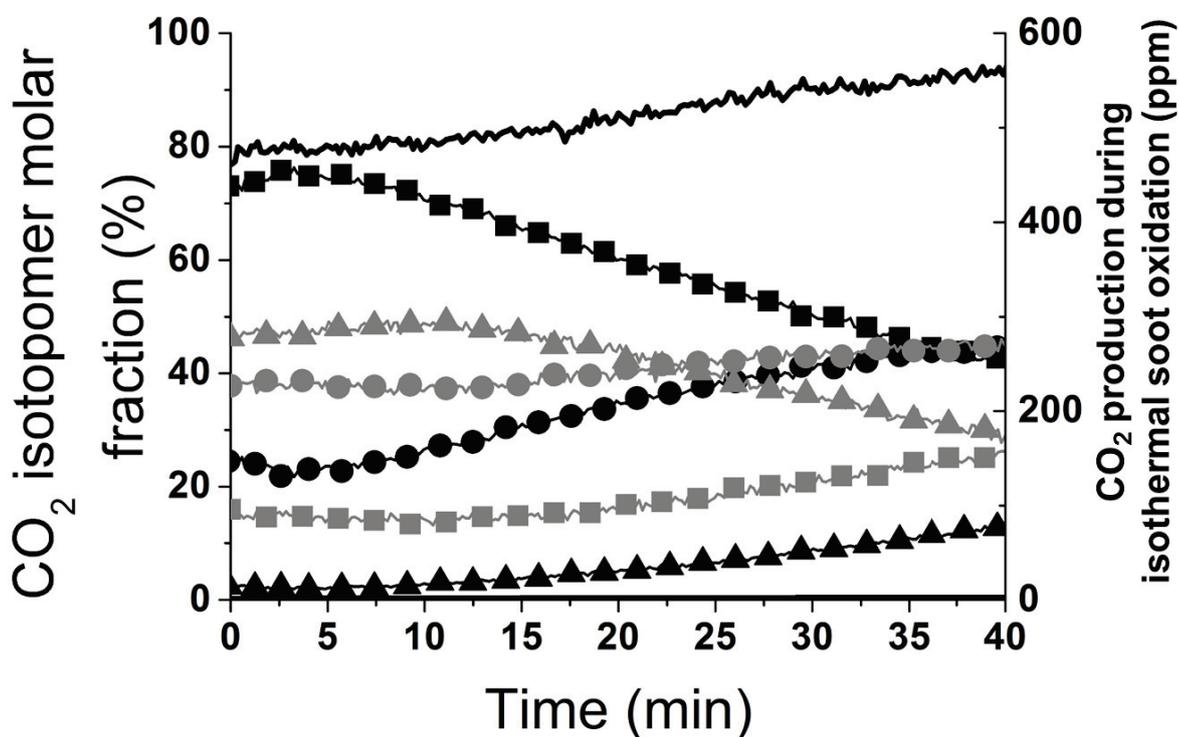


Figure III-S 4: Variation of the CO_2 isotopomers fraction versus time during isothermal oxidation of soot over 1Ag/YSZ(^{16}O) under $1\%^{18}O_2/He$ (black) and CO_2 exchange over 1Ag/YSZ(^{18}O) under 550 ppm $C^{16}O_2/He$ and $1\%^{16}O_2/He$ (grey). 75 mL/min, $400^\circ C$. Square: m/z 44, circle: m/z 46, triangle: m/z 48

VII. Annexes

1. Figures

Figure III 1: Ag/YSZ catalysts diffractograms.....	99
Figure III 2a: TEM micrographs of Ag/YSZ catalysts, scale is 20 nm, a) 0.4Ag, b) 0.8Ag, c) 1Ag, d) 1.4Ag, e) 2Ag, f) 4Ag, g) 7.5Ag.....	101
Figure III 3: UV-Vis absorption spectra of bare and silver supported YSZ catalysts	103
Figure III 4: Soot conversion versus temperature during TPO of 1Ag, YSZ and SiC mixed with Printex U soot a) in tight and b) in loose contact under 5% O ₂ /He at 6 L/h.	105
Figure III 5: Variations of T ₁₀ (dotted lines) and T ₅₀ (full lines) values in loose contact (grey) and tight contact (black) as a function of the Ag loading during TPO under 5%O ₂ /He.....	106
Figure III 6: a) T ₁₀ and b) T ₅₀ values obtained during TPO in tight contact under 5 %O ₂ /He (black bars) and 1% O ₂ /He (grey bars).....	108
Figure III 7: TPIE experiments on YSZ (grey) and 1Ag (black), 1% ¹⁸ O ₂ /He, flow rate is 75 mL/min. Square: m/z 32, circle: m/z 34, triangle: m/z 36.....	109
Figure III 8: Fraction of CO ₂ containing only bulk oxygen species during isothermal soot oxidation under 1%O ₂ /He (full line), CO ₂ exchange without O ₂ (dashed line), CO ₂ exchange under 1%O ₂ /He (dotted line) at 400°C for 1Ag.	112
Figure III 9: Isotopic CO ₂ production with respect to temperature during isotopic TPO of 1Ag mixed with Printex U in tight contact (black) and loose contact (grey) modes. C ¹⁶ O ₂ (full line), C ¹⁶ O ¹⁸ O (dashed line), C ¹⁸ O ₂ (dashed-dotted line). 1% ¹⁸ O ₂ /He, 75 mL/min, 5°C/min.....	113
Figure III 10: Mechanism for soot oxidation by 1Ag/YSZ, partial oxidation of soot to CO, CO to CO ₂ silver catalyzed oxidation, CO ₂ exchange by carbonation, O ₂ adsorption and dissociation over silver particles.....	119
Figure III-S 1: Ag 3d XPS spectra of 1Ag/YSZ	121
Figure III-S 2: Variation of the CO ₂ isotopomers fraction versus time over YSZ(¹⁸ O) (grey) and 1Ag(¹⁸ O) (black). 550 ppm C ¹⁶ O ₂ /He, 75 mL/min, 400°C. Square: m/z 44, circle: m/z 46, triangle: m/z 48.....	122

Figure III-S 3: Variation of the CO₂ isotopomers fraction versus time over 1Ag/YSZ(¹⁸O) without oxygen (black) and in presence of 1%¹⁶O₂ (grey). 550 ppm C¹⁶O₂/He, 75 mL/min, 400°C. Square : m/z 44, circle: m/z 46, triangle: m/z 48124

Figure III-S 4: Variation of the CO₂ isotopomers fraction versus time during isothermal oxidation of soot over 1Ag/YSZ(¹⁶O) under 1%¹⁸O₂/He (black) and CO₂ exchange over 1Ag/YSZ(¹⁸O) under 550 ppm C¹⁶O₂/He and 1%¹⁶O₂/He (grey). 75 mL/min, 400°C. Square: m/z 44, circle: m/z 46, triangle: m/z 48125

2. Tableaux

Table III 1: List of the different Ag/YSZ catalysts.....	98
Table III 2: BET and XPS data for YSZ and 1Ag.....	99
Table III 3: Oxygen exchanged during TPIE for YSZ and 1Ag.....	110

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'oxydation de suie modèle par un catalyseur Ag/YSZ. Ce catalyseur présente des nanoparticules d'argent principalement métalliques de tailles centrées autour de 8 et 40 nm. Les expériences d'OTP de la suie ont révélé une activité maximale pour un chargement en argent de 1 à 2% en masse. La présence d'argent permet l'ignition de la suie à des températures inférieures à 400°C, ce qui rend cette formulation potentiellement intéressante pour une application FAP catalysé. Nous avons montré que l'activité du catalyseur dépend de la pression partielle d'oxygène, une chute des performances étant observée lors de tests d'OTP sous 1%O₂. Un phénomène de carbonatation et d'échange isotopique du CO₂ a également été observé. Il demeure que l'oxydation de la suie fait intervenir les oxygènes du réseau du support YSZ. Le rôle de l'argent consiste à faciliter l'intégration de l'oxygène gazeux dans le réseau de YSZ comme l'ont démontré les expériences d'échange isotopique de l'oxygène. Cette étape est limitante dans le processus d'oxydation de la suie car YSZ n'étant pas réductible, les oxygènes consommés lors de la réaction doivent être remplacés. En présence d'argent l'intégration de l'oxygène se déroule à l'interface Ag/YSZ/gaz en plus de l'interface suie/YSZ/gaz comme démontré par Obeid *et al.* [96] dans le cas de YSZ seule. Ainsi, l'étape limitante de la réaction n'est plus dépendante des points de contact suie-catalyseur, ce qui permet une amélioration des performances dans le cas d'un contact grossier avec la suie. Nous observons donc ici une synergie entre l'argent et YSZ qui permet l'activation de l'oxydation des suies.

L'évaluation de cette formulation passe également par une comparaison avec d'autres catalyseurs présentant des particules d'argent supportées sur un oxyde. L'évaluation de formulations préparées sur des supports oxydes différents permettra de comparer les performances, l'impact du support sur la nature et la taille de l'argent, ainsi que sur le mécanisme d'oxydation.

Chapitre 4:

Oxydation de la suie par des catalyseurs argent/oxydes

Introduction

Nous comparons dans ce chapitre les performances du catalyseur Ag/YSZ à d'autres formulations à base d'argent supportés sur d'autres oxydes : YSZb, une zircone yttrée à même teneur d'yttrine et aux propriétés différentes, ZrO_2 , un oxyde non conducteur ionique, SiO_2 , un oxyde inerte et CZ, une cérine-zircone largement utilisée en dépollution automobile pour sa réductibilité. La teneur optimale en argent étant de 1% en masse sur YSZ, des échantillons à iso-teneur ont été préparés via ces supports. Des caractérisations ont été menées par microscopie électronique à transmission, réduction en température programmée, spectroscopie XPS et UV-Visible, diffraction des rayons X afin de déterminer la nature et la forme de l'argent selon le support. La tenue au vieillissement de ces catalyseurs a également été étudiée. L'évolution des performances selon le type de contact, la pression partielle d'oxygène et le vieillissement a été évaluée par OTP de suie modèle. Des expériences d'OTP en contact super-intime ont également été menées afin d'étudier l'activité intrinsèque des supports et des catalyseurs pour l'oxydation des suies. L'effet de la présence d'argent a également été observé lors d'expérience d'échange isotopique de l'oxygène.

Soot oxidation over silver-supported catalysts

A. Serve, A. Boreave, B. Cartoixa², K. Pajot³, P. Vernoux^{1*}

¹Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256, CNRS, Université C. Bernard Lyon 1, 2 avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France

²CTI, Céramiques Techniques Industrielles, Salindres

³PSA PEUGEOT CITROËN, Centre technique de Vélizy, Route de Gisy 78943 Vélizy-Villacoublay, France

*corresponding author: philippe.vernoux@ircelyon.univ-lyon1.fr

I. Introduction

Particulate Matter (PM) emission abatement for passenger Diesel vehicles has become more and more stringent over the past years. In 2009, newly implemented Euro 5 standards lead to Diesel Particle Filter (DPF) becoming widespread to reduce PM emissions. DPF proved to be an efficient way to trap soot particles in the exhaust, the main drawback being the necessity to regenerate the filter regularly as soot collection slowly obstructs the filter, increasing the pressure drop, and possibly resulting in engine damage. As temperature in the DPF is generally too low for soot to be oxidized, DPF regeneration is commonly operated through fuel post-injections. Post-injected fuel is oxidized downstream the exhaust by the diesel oxidation catalyst (DOC), increasing the temperature in the DPF up to 600°C due to the exothermicity of the oxidation reactions, thus allowing soot oxidation. This fuel post-injection strategy leads to fuel overconsumption which is detrimental to the overall CO₂ emission assessment of Diesel vehicles.

Various strategies have been studied to facilitate DPF regeneration to limit the fuel overconsumption. For instance, Fuel-Borne strategy involves a catalyst precursor mixed with the fuel in the combustion chamber. During combustion, nanoparticles of oxide catalyst are formed in closed contact with the soot produced, soot oxidation is therefore promoted and can occur at temperature as low as 450°C [51], as solid catalyst/soot contact is crucial in the PM combustion process [51,61]. Catalyst involved in this strategy is based on cerium and/or iron oxide [22]. Drawbacks of such strategy are the necessity for a separate tank containing the catalyst precursors which need to be filled regularly as well as for a pump and an injection system.

Another way of oxidizing soot at lower temperature is the Continuously Regeneration Filter (CRT) [51]. Soot oxidation is performed by gaseous NO₂ produced by oxidation of NO by a catalyst located inside the DPF, named as catalyzed-DPF (c-DPF). Since 2014, Euro 6 standards for NO_x emissions necessitate the presence of a DeNO_x catalytic aftertreatment in the exhaust. Catalytic abatement of NO highly depends on temperature, as the Selective Catalytic Reduction (SCR) strategy which is mostly efficient at temperature higher than 180°C [138,139] and therefore placed in closed-coupled with the DOC. Such architecture would lead to NO_x reduction before it reaches the DPF. If placed downstream the DeNO_x aftertreatment block, catalyzed DPF using gaseous oxygen for soot oxidation are therefore necessary. Soot activation can be obtained by depositing a

wash-coat containing a catalyst in the DPF inner channels [32,51,58]. When collected by the DPF, the first layer of soot gets in contact with the catalyst coated onto the inlet channels. Catalyzed soot oxidation can then be achieved at lower temperature, reaction exothermicity then triggers oxidation of soot not in contact with the catalyst. Such strategy implies that numerous interfaces between soot and catalyst exist to transfer active oxygen (surface or bulk) from the catalytic layer to the particles in order to perform oxidation. Different families of catalysts have been studied to perform soot oxidation with oxygen. Ceria and doped ceria display good activity related to their redox properties: surface reduction of Ce^{4+} to Ce^{3+} leads to the formation of active species O_2^- and O^- active for soot oxidation [45,140,141]. Perovskites have been reported to be active too, involvement of weakly chemisorbed surface oxygen species is reported, along with bulk oxygen species, who can migrate toward the oxidation site thanks to perovskite ionic conductivity [36,90,91,94]. Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ), widely used in electrochemistry field for its oxygen bulk ionic conductivity, has also been reported by our group for its performances toward soot oxidation [96,97,144]. Based on evidence obtained during isotopic experiments, we have recently proposed a fuel-cell type electrochemical mechanism to explain soot ignition in contact with YSZ [96]. Reaction pathway involves soot electrochemical oxidation with YSZ lattice oxygen active species with a concomitant gaseous oxygen electrochemical reduction to re-integrate oxygen into YSZ lattice. Soot oxidation observed by E-TEM (Environmental Transmission Electronic Microscope) displayed that the reaction occurred at the soot/YSZ interface [144]. Recently, we demonstrated that the presence of silver nanoparticles (AgNPs) over YSZ enhanced soot oxidation performances in both loose and tight contact with a maximum effect obtained at 1%wt silver loading (see chapter 3). AgNPs were shown to greatly improve the oxygen adsorption and electrochemical reduction steps hence activating soot oxidation. In silver presence, oxygen integration is not limited to the triple phase boundary (tpb) soot/YSZ/gas as in the case of bare YSZ [96] but can also occur at the AgNPs/YSZ/gas tpb, silver nanoparticles acting as nano-cathodes. As soot/YSZ/gas interfaces are scarce in loose contact mode, AgNPs greatly promote soot oxidation performances by providing numerous silver/YSZ/gas interfaces.

Silver was widely studied for soot oxidation, silver nanoparticles mobility during oxidation was observed during E-TEM experiments [61,120–122]. AgNPs supported CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 were reported to be effective toward soot oxidation [47,52,57,104,106,107,110,111,123,167]. Silver interaction with ceria-based support was widely discussed in the literature [25,28,34–37].

Silver role was suggested to promote O^- formation through dissociative adsorption of gaseous oxygen, produced specie would then spill over ceria and react with surface oxygen to form O_2^- . In the case of AgNPs supported on ceria-zirconia, limiting step is not lattice integration but gaseous oxygen dissociation. Specific interaction of AgNPs with ceria was proposed by Yamazaki et al. concerning a “rice-ball” catalyst displaying a metallic silver core (diameter = 36 nm) covered with ceria nanoparticles (diameter = 16 nm) [106]. They proposed that oxygen adsorption occurs over the silver core, forming atomic oxygen species. Atomic oxygen then migrates over ceria nanoparticles to form mobile ionic O^{2-} , O^- or O_2^- species which can oxidize the soot. High activity toward soot oxidation and large amount of desorbed oxygen were measured for such formulation. These results were explained by the extremely large interface between the silver core and the ceria nanoparticles allowing for fast formation and exchange of active oxygen species.

This paper investigates the catalytic activity for soot combustion of AgNPs dispersed on various supports showing different redox properties: SiO_2 as an inert oxide displaying large specific surface area, ceria-zirconia as a reference redox oxide [65,168], YSZ as a pure oxygen ionic conductor and non-doped ZrO_2 . This study mainly focused on the hydrothermal stability of the Ag supported catalysts. In addition, two kinds of YSZ powders were used with different surface properties and granulometries. Various characterization techniques (XPS, TEM, UV-Vis, H_2 -TPR) have been carried out to study AgNPs oxidation state, shape and dispersion. Temperature programmed soot oxidation were conducted to assess the impact of the soot/catalyst contact, the oxygen partial pressure and the ageing toward activity. Three different contact modes have been used to clearly highlight the catalytic performances of the catalysts: loose, tight and supertight. The latter has been obtained from propene cracking which produced a nanometric carbon film onto the catalyst surface. Finally, Temperature-Programmed Isotopic Exchange experiments were performed to get insight into the catalytic mechanism.

II. Experimental

1. Catalysts preparation and characterizations

Supports used were commercial YSZ (8% mol yttria) and non-doped zirconia (ZrO_2) purchased from Tosoh company, YSZb (also containing 8% mol yttria) furnished by Céramiques

Techniques Industrielles, SiO₂ from Sigma-Aldrich and ceria-zirconia (Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂) supplied by Solvay company. Supports were impregnated with a silver nitrate aqueous solution obtained by dissolution of AgNO₃ (Sigma Aldrich, purity 99%) in distilled water to achieve 1,3 wt% Ag loading. Indeed, according to chapter 3, the optimal Ag loading to reach the highest catalytic performance was in the range 1 -2 wt%. Samples were dried overnight at 100°C then calcined at 700°C for 4 h in flowing air as in chapter 3. Table IV-1 gives the list of the prepared Ag supported catalysts (denoted as calcined) and their nomenclature. Hydrothermal ageing was carried out at 900°C for 10 h in flowing air containing 10 vol.% H₂O (denoted as aged in Table IV-1). Silver loading was determined by ICP-OES using a Horiba Jobin Yvon Activa spectrometer. XRD diffractograms were recorded using a Bruker D8 Advance A25 diffractometer using Cu K α radiation. Specific surface areas (SSA) were estimated from N₂ adsorption at -196 °C (BET method), using a Tristar Surface Area and Porosity Measurement apparatus from Micromeritics. The BJH method was used to determine the pore size distribution. Silver and support average crystallites size were calculated using the Scherrer equation when corresponding peaks intensities were high enough to obtain accurate data. Samples d50 (grain diameter at half distribution) was measured using Laser diffraction spectroscopy. XPS spectra were recorded for each catalysts on an AXIS Ultra DLD from Kratos Analytical using a monochromatized Al X-ray source (h ν = 1486,6 eV). Sample were pretreated at 200°C in He before measurements to clean the surface, scanning energy was 40 eV for every region. Peaks were referenced using C1S peak of carbon (BE= 284.6 eV).

Calcined and aged samples were observed by TEM using a JEOL 2010 microscope. Acceleration voltage was 200 kV with a 0.2 nm resolution. Samples were previously dispersed in ethanol using an ultrasound bath. One drop of solution was then deposited on a copper grid. Silver particle diameter distribution was obtained over an average of 20 micrographs per catalyst by measuring at least 150 AgNPs.

UV-Vis analysis were performed on calcined samples at room temperature in ambient air using a Lambda 950 UV-vis spectrophotometer (Perkin Elmer) equipped with an integrating sphere detector. Reflectance was measured and converted to absorbance using Kubelka-Munk function. Blanks were performed prior to each experiments by using a Spectralon sample.

Temperature programmed reduction experiments were carried out over all calcined catalysts. 200 mg of catalyst were deposited in a U shaped quartz reactor. A reactive mixture of 1% H_2/He was introduced at $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ and the reactor was heated with a heating ramp of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ rate up to 450°C . H_2 ($m/z = 2$) signal was recorded using an Inficon quadrupole mass spectrometer. Signal calibration was performed prior to and after every experiments to assess the potential signal deviation of the MS over time.

2. Catalytic performances measurements

Soot oxidation activity was measured by TPO (temperature programmed oxidation) of a mixture of a model soot (Printex U) and the catalyst under 5% O_2/He and 1% O_2/He with an overall flow of $100 \text{ mL}/\text{min}$. Temperature ramp was $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature up to 750°C . Two contact modes between model soot particles and catalyst grains were investigated. The ‘Tight’ contact mixture was obtained by grinding the catalyst and the soot together in a ball-mortar containing two zirconia balls of 5 mm diameter at 15 Hz for 2 min. ‘Loose’ contact mixture was obtained by only mixing the two elements with a spatula for 5 min. ‘Tight’ contact mode leads to improved contact between soot and catalyst and is generally used to assess the intrinsic activity of the catalyst toward soot oxidation. ‘Loose contact’ is considered to be more representative of the poor contact quality obtained between a catalyst wash-coat and soot particles trapped in a c-DPF [51,60]. TPO experiments reproducibility was checked by conducting experiments twice. Soot to catalyst mass ratio was $\frac{1}{4}$, 25 mg of the soot/catalyst mixture was introduced in a U-tube quartz reactor. Outlet gases (CO and CO_2) were analyzed by a micro-chromatograph from SRA. In addition, the CO_2 concentration was on-line measured with a Horiba IR analyzer. Soot to gas conversion was obtained by integration of the molar production rate of CO and CO_2 with respect to time during soot oxidation experiments, followed by normalization with respect to the total amount of soot initially present in the reactor. Soot to gas conversion allowed for determination of T_{10} and T_{50} values, corresponding respectively to temperatures at which 10% and 50% of the soot is converted to gas.

3. Propene cracking

To get further insight into the intrinsic activity of the catalyst to oxidize carbon, a nanometric carbon layer was in-situ deposited on the catalyst surface by propene cracking (1). 200

mg of each sample was introduced in U-shaped quartz reactor and reduced at 500°C under pure hydrogen during 30 min to limit the reaction between propene and adsorbed oxygen species. Then, samples were heated up to 600°C under He and a mixture of propene in helium (8000 ppm) was introduced for 30 min. Reactor was then flushed with He and cooled down rapidly to room temperature. TPO was then performed under 5%O₂/He at 10°C/min up to 600°C. Deposited carbon quantity was estimated from the CO and CO₂ produced during the TPO. The production of hydrogen at 600°C as well as the concomitant consumption of propene were checked by using a mass spectrometer (HIDEN, HPR20). No oxidation products such as CO or CO₂ were detected for all samples with the exception of CZ where considerable amounts of CO were produced during the first minutes. Small amounts of methane were detected during the first minutes of propene cracking. , produced.



A second streak of tests was then carried out with a propene cracking time adjusted for each oxide support in order to obtain a deposition in the range 30-40 μmoles of carbon. Cracking time ranged from 10 to 30 min depending on the sample.

4. Temperature-programmed Isotopic exchange (TPIE)

TPIE experiments were performed over each calcined catalysts to investigate the impact of the support on the rate of oxygen exchange. A reactive mixture with labeled oxygen, 1%¹⁸O₂/He, was obtained by dilution of pure marked O₂ (97.1% ¹⁸O, 0.8%¹⁷O, 2.1%¹⁶O) obtained from EURISOTOP in He. A flow of 75 mL/min was introduced in a quartz reactor containing 200 mg of catalyst. Heating rate was 5°C/min from room temperature to 700°C. A Hiden quadrupole mass spectrometer was used to analyze the outlet gases, signals m/z followed were 32, 34 and 36. Signal calibration was performed by using a 1%¹⁶O₂/He (99.99% purity) calibration bottle provided by Linde. A blank experiment in presence of both 1% of ¹⁶O₂ and ¹⁸O₂ in the reactor was performed without any catalyst to check that gaseous homoexchange in the gas phase does not take place until 700°C.

Molar fractions of oxygen isotopomers were calculated by using (2):

$$F_{32} = C_{32} / (C_{32} + C_{34} + C_{36}) \quad (2)$$

where F is an isotopomer molar fraction and C_{32} , C_{34} and C_{36} are the respective concentrations of the three O_2 isotopomers detected during the experiment. The $^{18}O_2$ consumption rate ($R_{consumption, T}$) and the production rate ($R_{production, T}$) of normal oxygen ($^{16}O_2$) at a given temperature T was calculated using (3) and (4) equations.

$$R_{consumption, T} = F * (F_{36_{in,T}} - F_{36_{out,T}}) / V_m \quad (3)$$

$$R_{production, T} = F * (F_{32_{out,T}}) / V_m \quad (4)$$

where F (L/s) is the total flow rate, $F_{36_{in,T}}$ is the oxygen fraction at the reactor's inlet, $F_{36_{out,T}}$ and $F_{32_{out,T}}$ are the $^{18}O_2$ and $^{16}O_2$ fractions measured at the reactor's outlet at temperature T , and V_m is the molar volume. Without production of $^{16}O^{18}O$ in the gas phase, the surface oxygen exchange rate corresponds to the consumption rate of $^{18}O_2$ if this latter is equal to the production rate of $^{16}O_2$.

III. Results and Discussion

1. Characterizations

a. Texture characterizations

The support granulometry, SSA, pores size and porous volumes of the different catalysts are displayed in Table IV 2. YSZ and ZrO_2 , both manufactured by Tosoh by atomization method, display large spherical agglomerates with diameters in the range 20-160 μm and a median diameter d_{50} of 68 μm . YSZb and SiO_2 powders contain randomly shaped agglomerates, smaller than 3 μm with a median diameter of 0.3 μm . CZ displays spherical agglomerates of average diameter with a d_{50} of 6 μm .

Both SiO_2 and CZ based catalysts show significantly high SSA values, (180 and 71 m^2/g , respectively) compared to zirconia based catalysts. Similarly, 1Ag/ SiO_2 displays the highest pore volume followed by 1Ag/CZ. 1Ag/YSZb SSA and pore volume are the lowest among studied catalysts. All Ag-supported catalysts are mesoporous. The pore size distribution of 1Ag/YSZ, 1Ag/ ZrO_2 and 1Ag/CZ is bimodal, showing small pores in the range 2.2-2.5 nm alongside with

larger ones, of around 30-40 nm for zirconia based support and 9 nm for 1Ag/CZ. On the other hand, Ag/YSZd only contains one medium pore size of around 12 nm. The sample 1Ag/SiO₂ displays the biggest medium pore size of 29 nm.

As expected, after hydrothermal ageing, we notice a general decrease of samples SSA and pore volume (Table IV 2). 1Ag/CZ is the most impacted catalyst with SSA dropping from 71 to 14 m²/g and pore volume from 0.21 to 0.11 cm³/g. Larger pores of 40 nm are detected which might result from initial 9 nm pores crumbling. The SSA and the pore volume of 1Ag/SiO₂ are reduced but still remain one order of magnitude higher than other catalysts. The texture of 1Ag/YSZ and 1Ag/ZrO₂ follows similar evolution resulting in a reduced SSA and a diminution of both the volume and the size of the pores. The pore size distribution becomes unimodal upon ageing with a mean pore diameter of around 7 nm. Interesting to note that 1Ag/YSZb exhibits the best thermal stability.

b. Silver loading on calcined and aged catalysts

Calcined catalysts contain a silver loading ranging from 1 to 1.3 %wt, while the theoretical one was 1.3%wt. After hydrothermal ageing, we observed a drop in the Ag content, due to the high vapor tension of Ag (melting point at 961°C). The Ag loss after ageing (Table IV 1) strongly depends on the nature of the support. The Ag loss is low, only 7 and 8% on SiO₂ and YSZb, respectively whereas it is significant on YSZ, ZrO₂ and CZ (Table IV 1). It is interesting to note that the percentage of Ag loss follows the same rank than the Ag loading in the calcined catalysts (Table IV 1). This indicates that Ag loss also most probably takes place during the calcination step at 700°C and is particularly pronounced on CZ, ZrO₂ on YSZ. This explains the weak Ag loading measured on calcined catalysts supported on CZ, ZrO₂ and YSZ. For instance, on CZ, the Ag loading is only 1 wt%, suggesting that almost 23% of the AgNPs evaporated during the calcination step at 700°C. These results are in good agreement with those reported by Sun et al [126] on AgNPs supported on mesoporous SiO₂. They have observed, by using TEM, that the AgNPs evaporation starts from 600°C. TEM analysis also reveals that this phenomenon is more pronounced and faster on smallest AgNPs located on the surface with respect to those anchored inside pores. This could indicate that AgNPs are mainly located in the pores of YSZb and SiO₂ in good agreement with the absence of small 2 nm size pores on these two supports contrary to all other oxides.

Table IV 1: Support granulometry, silver loadings and average silver particle crystallite size obtained by Scherrer equation after calcination at 700°C and hydrothermal ageing.

Catalyst	d ₅₀ (µm)	Silver loading (%wt)		Silver loss (%)	Average AgNPs crystallite size (nm)	
	support	Calcined	Aged		Calcined	Aged
1Ag/YSZ	68	1.1	0.8	27	31 ± 6	48 ± 4
1Ag/YSZb	0.3	1.2	1.1	8	36 ± 6	52 ± 6
1Ag/ZrO ₂	68	1.1	0.9	18	-	61 ± 6
1Ag/SiO ₂	0.3	1.3	1.2	7	16 ± 2	36 ± 3
1Ag/CZ	6	1	0.6	40	-	-

Table IV 2: Sample BET properties after calcination at 700°C and hydrothermal ageing

Catalyst	Specific surface area (m ² /g)		Porous volume (cm ³ /g)		Pores size	
	Calcined	Aged	Calcined	Aged	Calcined	Aged
1Ag/YSZ	12	7	0.04	0.01	2.3/30	7
1Ag/YSZb	6	4	0.02	0.01	12	7
1Ag/ZrO ₂	12	6	0.06	0.01	2.3/40	7
1Ag/SiO ₂	180	135	1.53	1.18	29	33
1Ag/CZ	71	14	0.21	0.11	2.2/9	2.3/40

c. Structure characterizations

XRD analysis were carried out to check the stability of the support structure after the hydrothermal ageing and to estimate the crystallite size of AgNPs. Both 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZd can be indexed as a pure fluorite cubic phase, 1Ag/CZ as a cubic phase. 1Ag/ZrO₂ displays a predominant monoclinic phase (Figure IV 1). No modification of supports structure was detected after ageing. After hydrothermal ageing, the sintering of the support is observed mostly over 1Ag/CZ as diffraction peaks become sharper and corresponding intensities increase. As expected, SiO₂ is amorphous.

Whatever the nature of the support, only metallic silver has been detected on the diffractograms in good agreement with previous studies over AgNPs supported on ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃ and SiO₂ [52,56,103,106,117]. Nevertheless, intensities of the metallic silver diffraction peaks (38.1°, 44.3° and 64.5°, JCPDS # 04-0783) are low for all catalysts because of the low Ag loadings. Furthermore, no peak corresponding to Ag⁰ can be detected on calcined 1Ag/CZ. This could be related to a high dispersion of AgNPs on CZ. On calcined 1Ag/ZrO₂, the diffraction peak at 38.1° of Ag⁰ is hidden by the support diffraction pattern.

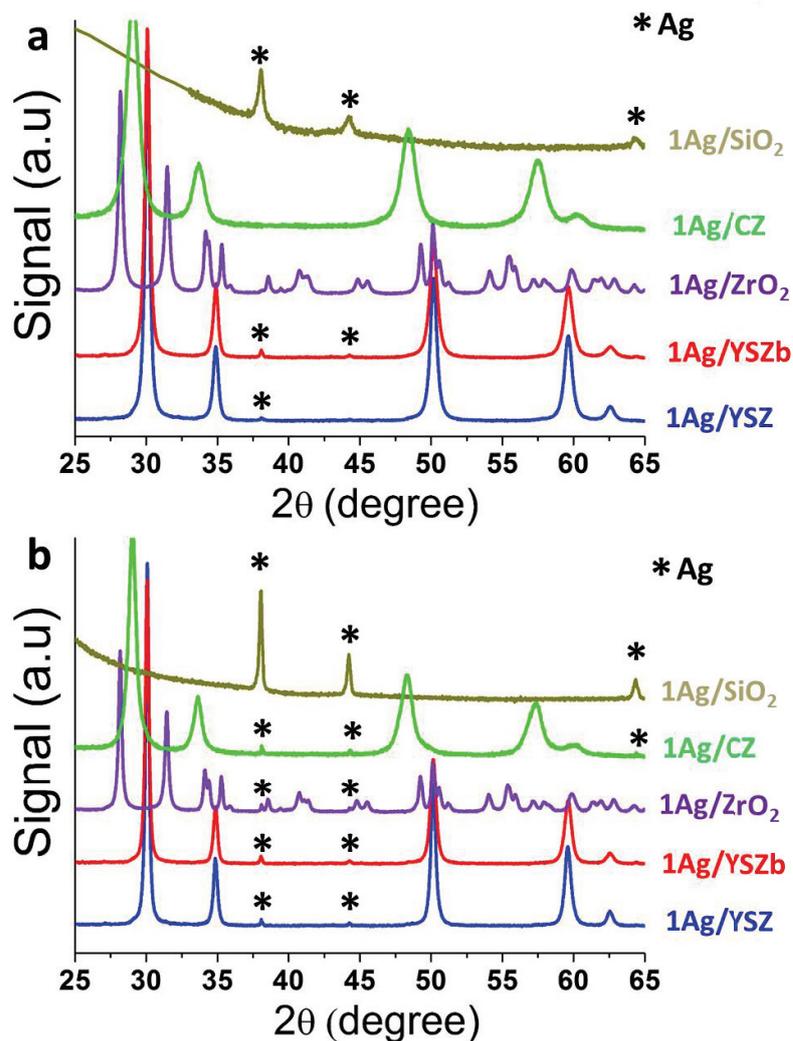


Figure IV 1: Silver supported catalysts diffractograms, a) after calcination, b) after hydrothermal ageing.

Therefore, intensities of the Ag° diffraction peaks only allow an estimation of AgNPs crystallite size when dispersed on YSZ, YSZb and SiO_2 (Table IV 1). Average AgNPs crystallite sizes are similar over both kinds of YSZ, of around 30 nm. As expected from its much higher SSA, 1Ag/ SiO_2 displays smaller AgNPs crystallite size (16 nm). Smallest sizes between 10 and 20 nm are reported in the literature data [106,110,167] from XRD analysis but this can be explained by lower calcination temperatures (500°C or 600°C). After hydrothermal treatment, the XRD peaks of Ag° are detectable over all catalysts. Peaks are high enough to perform an estimation of the AgNPs size from the Scherrer calculation except for 1Ag/CZ which could be related to the high

silver loss reported in Table IV 1. Sintering is observed for 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb with an average crystallite size increased by 50% and reaching 50 nm. Slightly higher value is obtained for 1Ag/ZrO₂ with 61 nm. Sintering over 1Ag/SiO₂ appears to be more severe with an average silver crystallite size doubled after ageing (36 nm). Sintering starting at 400°C was reported by Sun et al. for AgNPs supported over SiO₂ [126]. Moulijn et al. [102] reported that metal particles mobility can be observed at the Hüttig temperature corresponding to $0.3T_{\text{melting}}$. At this temperature, which corresponds to 320°C in the case of metallic silver, atoms located at the edge and defect of the NPs become mobiles. Bulk mobility is reached at the Tamman temperature corresponding to $0.5T_{\text{melting}}$ (480°C), leading to coalescence phenomena.

d. TEM characterizations

TEM observations were performed over all catalysts, after calcination and ageing (Figure IV 2). Contrast between support and AgNPs is rather weak for zirconia-based catalysts and for 1Ag/CZ. This is related to atomic numbers of Ag (47) and Zr (40) being similar. Such low contrast results in large AgNPs being confounded with supports grains. Thus, calculated size distributions might mainly focus on the smaller and peripheral particles (< 20 nm). Furthermore, in the case of 1Ag/CZ, AgNPs are too small to be easily discernable from the support and no clear conclusion can be drawn on size and shape of AgNPs on CZ. TEM observations on the other samples indicate that AgNPs are round-shaped. AgNPs size distribution is wide whatever the calcined catalyst, ranging from 3 nm to more than 30 nm (Table IV 3a). 1Ag/YSZ and 1Ag/ZrO₂ display slightly more numerous smaller particles (distribution centered on 8 nm), while 1Ag/YSZb and 1Ag/SiO₂ show a distribution centered on 10 nm, which extends to larger diameters. This size differs from the one obtained in XRD on zirconia-based catalysts (Table IV 1), which is around 35 nm. This can be explained by XRD being a volumetric analysis, sensitive to the overall amount of silver, while TEM observations only focus on the discernible surface small particles. Similar difference between XRD analysis and TEM observations was already reported in the literature by Kundakovic and Flytzani-Stephanopoulos for silver-supported zirconia calcined at 650°C [117], authors concluded on the coexistence of numerous smaller particles (in the 5 nm range) along with bigger ones (>30 nm). From XRD and TEM data, one can assume that AgNPs on zirconia-based catalysts display a bimodal size distribution centered on 8-10 nm for the smaller ones and on 40 nm for the

larger. Over 1Ag/SiO₂ where contrast does not impact AgNPs detection, XRD and TEM observations match more closely: 16 and 10 nm with XRD and TEM, respectively.

Upon ageing, all distributions are shifted toward largest sizes (Figure IV 3b). Zirconia-based catalysts still contain AgNPs smaller than 15 nm (accounting for 70% of the distribution). Bimodal distribution is maintained with diameters in the range 10-12 nm for small particles while bigger particles measured by XRD ranges from 50 to 60 nm for these samples. Ageing impact is mostly detectable over 1Ag/SiO₂ as AgNPs are mainly larger than 30 nm (55% of the distribution) without any particles smaller than 14 nm. This is result in good agreement with XRD (Table IV 1).

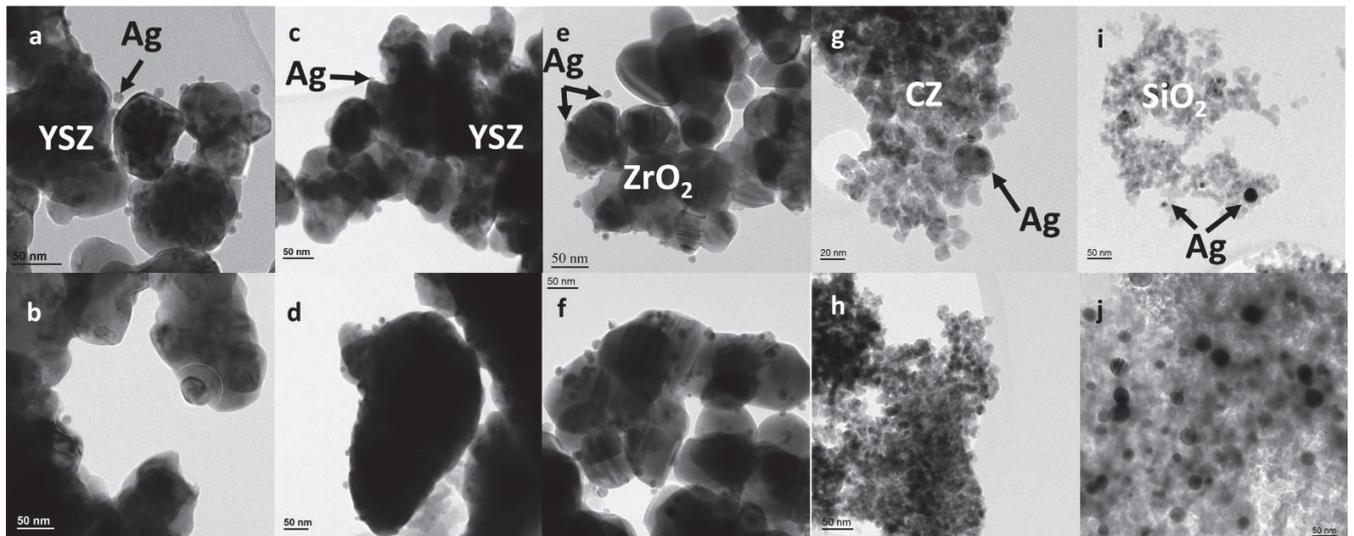


Figure IV 2: TEM micrographs of a) 1Ag/YSZ, b) aged 1Ag/YSZ, c) 1Ag/YSZb, d) aged 1Ag/YSZb, e) 1Ag/ZrO₂, f) aged 1Ag/ZrO₂, g) 1Ag/CZ, h) aged 1Ag/CZ, i) 1Ag/SiO₂, j) aged 1Ag/SiO₂

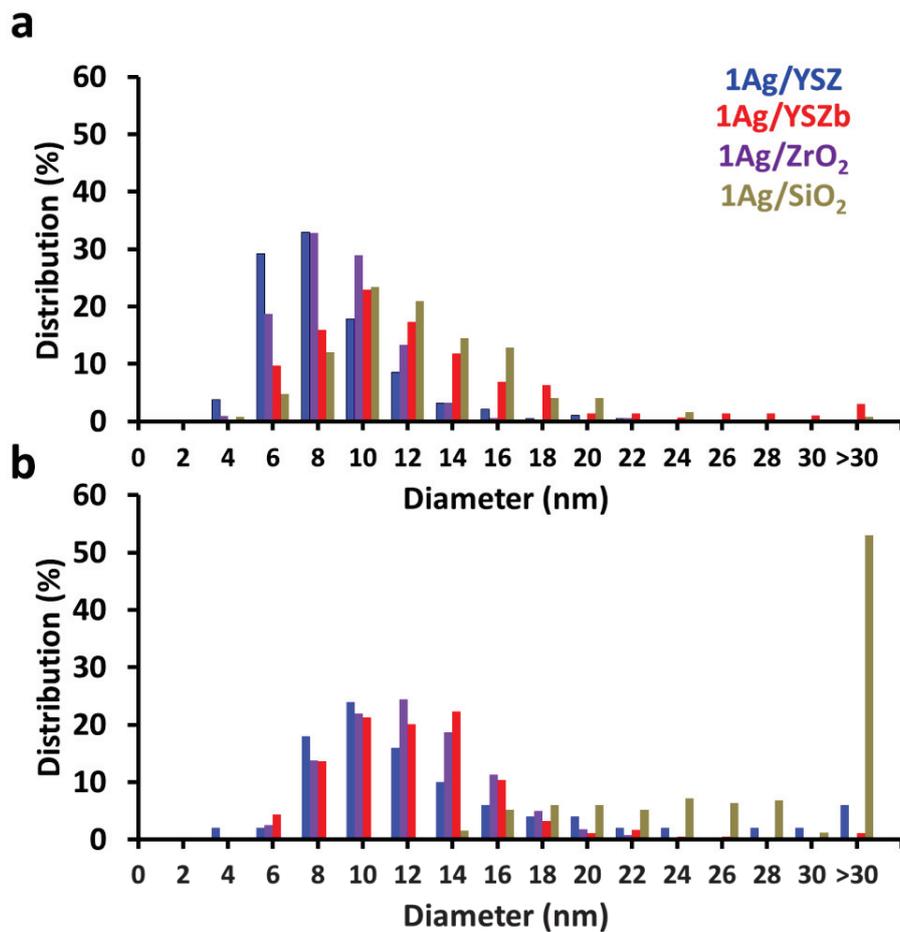


Figure IV 3: AgNPs diameter distribution observed by TEM, a) calcined catalysts, b) aged catalysts.

e. Surface characterizations

Catalysts surface was studied using XPS technique. Ratios between the surface (XPS) and volume (ICP) Ag atomic percentage (obtained from ICP results) give a good indication of the Ag loading at the extreme surface of the catalysts (Table IV 3).

Table IV 3: XPS analysis of silver supported catalysts, silver and yttria atomic surface to volume ratio

	Silver surface to volume atomic ratio		Y/Zr surface to volume atomic ratio	
	calcined	aged	calcined	aged
1Ag/YSZ	1.57	0.62	1.5	1.6
1Ag/YSZb	1.30	1.27	1.3	1.6
1Ag/ZrO ₂	1.59	1.36		
1Ag/SiO ₂	0.19	0.07		
1Ag/CZ	0.89	1.37		

Zirconia-based catalysts exhibit a segregation of AgNPs at their surface as ratios are larger than 1. This trend is much more pronounced on YSZ and ZrO₂. This indicates that AgNPs are mainly located on the surface crystallites which are not porous, in good agreement with TEM observations (Figure IV 2). On the other hand, silver is slightly less present at the outer surface than over the whole volume on CZ, indicating that some AgNPs might be present in the pores. Similarly, 1Ag/SiO₂ displays very low fraction of Ag on its surface in good accordance with its high pore volume. After ageing, the fraction of AgNPs on the surface was found to be stable on YSZd whereas on YSZ it drops by a factor 2.5. Such results follow the same trend than the Ag loss, indicating that remaining AgNPs on YSZ after ageing are mainly located in the pores. Similar correlation between Ag loss and Ag surface concentration diminution is observed for 1Ag/ZrO₂ upon ageing, even if on this support, a Ag surface segregation still exists. On SiO₂, the atomic fraction of AgNPs on the surface becomes negligible after ageing, demonstrating that large AgNPs observed by TEM are mainly covered by silica. 1Ag/CZ displays higher surface Ag atomic fraction upon ageing while its SSA, pore volume and Ag loading drastically drop. A hypothesis would be

that AgNPs contained within the pores are expelled during ageing and remain small, maintaining a good dispersion.

In the case of 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb, Y/Zr surface to volume atomic ratios have been extracted from XPS experiments. They represent the concentration gradient of yttrium between the surface and the bulk. Both 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb catalysts display a surface segregation of yttrium. Such effect has already been reported in the literature for Tosoh YSZ [147]. The surface yttrium segregation is more pronounced on YSZ. Therefore, different surface properties are expected between 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb. For instance, the surface oxygen vacancies concentration is supposed to be higher on YSZ than on YSZb, on the opposite of the concentration of acidic sites. Upon ageing, Y^{3+} segregation increases for both 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb, Y/Zr ratio reaches 1.6. Increase is more pronounced over 1Ag/YSZb (initial ratio of 1.3) than over 1Ag/YSZ (1.5), indicating a significant diffusion of yttrium on surface on YSZb during the hydrothermal treatment.

f. UV-vis spectroscopy

UV-vis analysis were performed over bare supports and silver-supported catalysts in air at RT in 200-800 nm domain on the calcined catalysts. The absorption difference between bare supports and silver-supported ones (Figure IV 4) highlights the absorption bands relative to AgNPs. Results achieved in chapter 3 (Figure III-3) have shown that 1Ag/YSZ mainly contained cationic Ag clusters (absorption band at 250 nm [56,117]) and metallic clusters and aggregates (bands at 320 nm and beyond 400 nm [56,117,170,171]). Similar conclusions can be drawn for zirconia-based catalysts (Figure IV 7). Absorption difference is stronger for 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZd beyond 320 nm which would imply that metallic silver particles are more present than over 1Ag/ZrO₂. Similarly, Kundakovic and Flytzani-Stephanopoulos also reported the presence of both metallic silver and oxide silver (the latter possibly covering metallic silver) on silver-supported zirconia prepared by impregnation followed by calcination at 650°C for 8h [117].

The UV spectra difference between that of 1Ag/CZ and CZ clearly displays an intense absorption band at 200 nm, representative of isolated Ag⁺ ions [56,170]. A second absorption domain in the 360-460 nm range demonstrates the presence of metallic silver with metallic agglomerates. Presence of isolated Ag⁺ ions are in good agreement with the absence of silver signal

detected in XRD, which indicates a high dispersion of silver. Absorption bands at 250-300 nm and in the 340-450 nm range are detected over 1Ag/SiO₂. These indicate the presence of both cationic and metallic clusters and aggregates, as for zirconia-based catalysts. Corro et al [56] have done similar UV-Vis analysis over Ag/SiO₂ calcined at 450°C for 6h prior and after reduction in H₂ at 500°C. They have shown that calcined Ag/SiO₂ mostly contained Ag⁺ isolated ions, while the reduction mostly formed metallic clusters. As our sample is calcined at much higher temperature (700°C), one can expect that isolated Ag⁺ ions have coalesced, leading to bigger agglomerates, possibly displaying both metallic and oxide phases. This hypothesis correlates the average AgNPs size detected by TEM and XRD: 10 and 16 nm respectively.

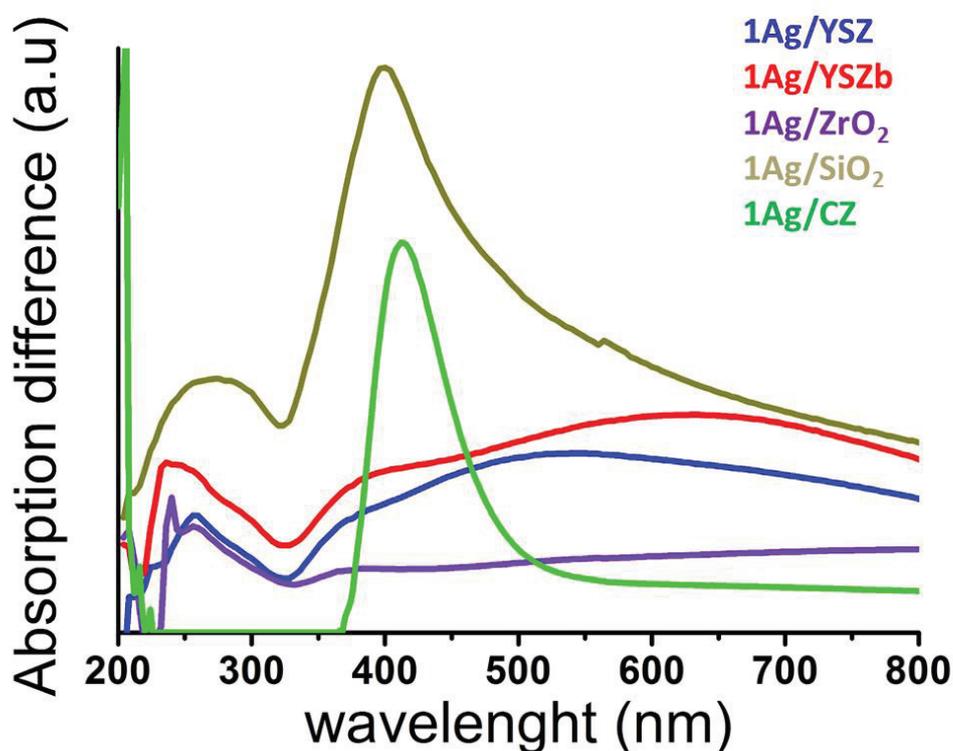


Figure IV 4: UV-Vis absorption difference between supports and silver-supported catalysts recorded in air at RT.

g. H₂-Temperature-Programmed Reduction

Reducibility of the calcined samples was investigated by running TPR (Figure IV 5). Spectra display a H₂ consumption in a broad temperature range between 50°C and 300°C with the exception of that recorded on 1Ag/CZ due to the reduction of CZ from around 250°C [172]. Various H₂ consumption peaks are observed at 75°C, 140°C and around 250°C indicating that different reducible AgO_x species are present over the catalysts surface in good agreement with similar experiments reported in the literature for Ag supported on SiO₂ [173], Al₂O₃ [171], ZrO₂ [104] and CeO₂ [46,109]. Reduction peaks were associated with the presence on the catalysts surface of Ag₂O particles and well-dispersed Ag⁺ species or oxidized silver clusters. Reduction peaks in the temperature range 60-110°C were obtained for a 10%Ag/CeO₂ catalyst calcined at 400°C during reduction under 5%H₂/He [109]. First reduction peak was associated with AgO reduction to Ag₂O and second one corresponded to Ag₂O reduction to metallic Ag. The smaller the Ag₂O particles, the higher the reduction temperature. The shifted reduction of 1Ag/CZ to higher temperatures compared to the other catalysts indicates that this sample contains smaller AgO_x NPs. Regarding the other catalysts, the wide temperature domain of the samples reduction as well as the presence of several overlapped peaks suggest that silver oxide is present at the catalyst surface under different forms and sizes, as already shown by UV-Vis spectroscopy. The overall amount of H₂ consumption has been estimated by integrating the TPR spectra between 0 and 300°C. 1Ag/YSZ, 1Ag/ZrO₂ and 1Ag/SiO₂ samples display similar H₂ consumption larger than that observed on 1Ag/YSZb. More interesting, the H₂/Ag molar ratio is 3 times lower on 1Ag/YSZb than on 1Ag/YSZ (Figure IV 5, Table IV 4). This indicates that 1Ag/YSZb contains the lowest amount of silver oxide species while, on the opposite, YSZ seems to stabilize the largest amount of AgO_x.

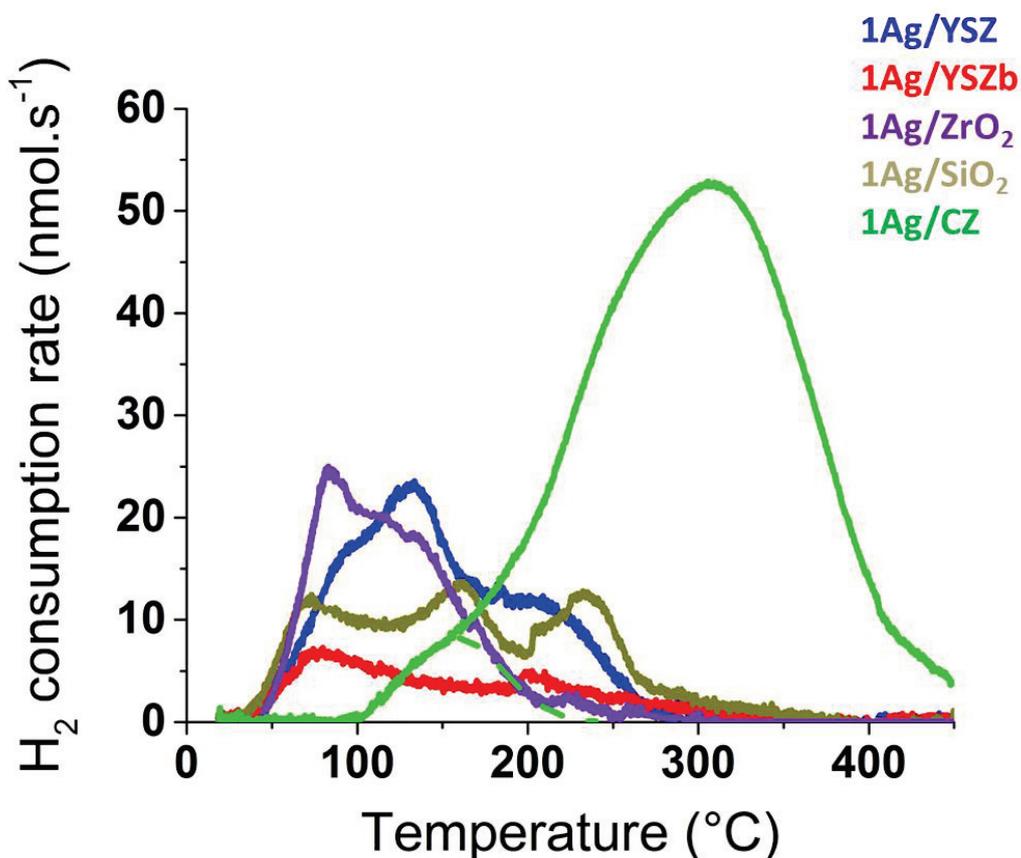


Figure IV 5: H₂ consumption rate with respect to temperature during TPR experiments under 1%H₂/He. blue: 1Ag/YSZ, red: 1Ag/YSZb, brown: 1Ag/SiO₂, purple: 1Ag/ZrO₂, green: 1Ag/CZ

AgNPs size distribution indicates 1Ag/YSZ display smaller particles which are more easily oxidized, thus leading to higher amount of consumed H₂ during reduction. As observed in UV-Vis and TEM, 1Ag/SiO₂ display cationic silver clusters and AgNPs of various size which would explain the overall H₂ consumption over a wide temperature range. Presence of well-dispersed Ag⁺ species over 1Ag/CZ was detected by UV-VIS analysis, reduction of such species corresponds to the H₂ consumption shoulder between 100 and 160°C indicated by the dotted line.

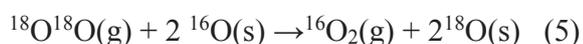
Table IV 4: Consumed amounts of H₂ during TPR, ratio of consumed hydrogen by total amount of silver on the catalyst

Catalyst	n H ₂ consumed (μmol)	H ₂ /Ag total
1Ag/YSZ	14	0.46
1Ag/YSZb	5	0.16
1Ag/ZrO ₂	10	0.32
1Ag/SiO ₂	11	0.3
1Ag/CZ	-	-

2. Temperature Programmed Isotopic Exchange (TPIE)

To assess silver effect toward surface oxygen exchange, we performed TPIE experiments over all calcined catalysts. Isotopomers molar fraction with respect to temperature are displayed in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** In presence of silver, oxygen exchange starts in the range 310-330°C with the exception of 1Ag/SiO₂ where exchange begins from 450°C **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Over zirconia-based bare supports, exchange starts at 540°C (Figure S-IV 1) as already described in Chapter 3 for YSZ. However, different exchange rates are observed following the order YSZb > ZrO₂ > YSZ. The YSZ sensitivity to surface carbonation most probably explain its lower rate than YSZb.

Silver is shown to greatly activate oxygen exchange, lowering the exchange temperature by as much as 230°C. Exchange occurs through multiple heteroexchange, producing only ¹⁶O₂ during the first minutes of the experiments:



TPIE experiments performed over bare zirconia-based oxides (see supplementary information) indicated that exchange occurred through both simple and multiple heteroexchanges which correlates with similar observations reported by Zhu et al. over YSZ and ZrO₂ [174]. Weak oxygen exchange over bare SiO₂ was also reported by Martin et Duprez over 650°C [153]. In the presence of silver, oxygen exchange is rather limited and occurs only from 450°C. In the presence of Ag, zirconia based samples initiate oxygen exchange at similar temperatures from 310-320°C

(Figure IV 6**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). This clearly confirms that below 500°C, the oxygen exchange only occurs on AgNPs. Martin et Duprez reported that Rh particles size dispersed on ZrO₂, CZ and SiO₂ was also driving the exchange rate, a lower particles size leading to an increased exchange rate [153]. Oxygen exchange rates have been compared at 400°C as, at this temperature, no ¹⁶O¹⁸O oxygen species are present in the gas phase**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. This rate is quite similar when AgNPs are dispersed on ZrO₂, YSZb and CZ and twice lower on YSZ but still in the same order of magnitude. Therefore, the nature of the support does not seem to strongly influence the surface oxygen exchange at 400°C which is driven by AgNPs. Rate difference between 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb could originate from the larger yttrium surface concentration measured over 1Ag/YSZ. We showed in chapter 3 that carbonation could occur over YSZ, preferentially over Y³⁺ Lewis basic sites. Surface carbonation would lead to adsorption sites being blocked, hence limiting the oxygen exchange rate. On the other hand, amounts of exchanged bulk oxygens (¹⁶O) upon completion of the TPIE depend on the nature of the support. They are similar for both 1Ag/YSZ and 1Ag/ZrO₂. However, 1Ag/YSZb displays higher exchanged amounts of 15% instead of around 10% on 1Ag/YSZ and 1Ag/ZrO₂. This indicates that the bulk oxygen mobility is higher in YSZb than on YSZ and ZrO₂, in good agreement with the faster oxygen exchange rate observed on bare supports (Figure S-IV 1). On 1Ag/CZ, the fraction of exchanged bulk oxygen species achieves 28.2%, most probably due to the high reducibility of CZ at 400°C as confirmed by TPR (Figure IV 5).

In chapter 3 we proposed that soot oxidation over YSZ occurs through lattice oxygen species provided by YSZ [96]. YSZ being not reducible, we demonstrated that the limiting step of the oxidation reaction was the oxygen replenishment of YSZ lattice by the gas phase, occurring at the tpb soot/YSZ/gas in the absence of silver. This process is similar to the electrochemical reduction of oxygen in solid state electrochemical cells. Ag electrode is well-known to be one the most active for oxygen electrochemical reaction [145,146]. This explains that the replenishment was found to be greatly promoted by the presence of AgNPs (see chapter 3), as confirmed during TPIE experiments (Figure IV 6**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

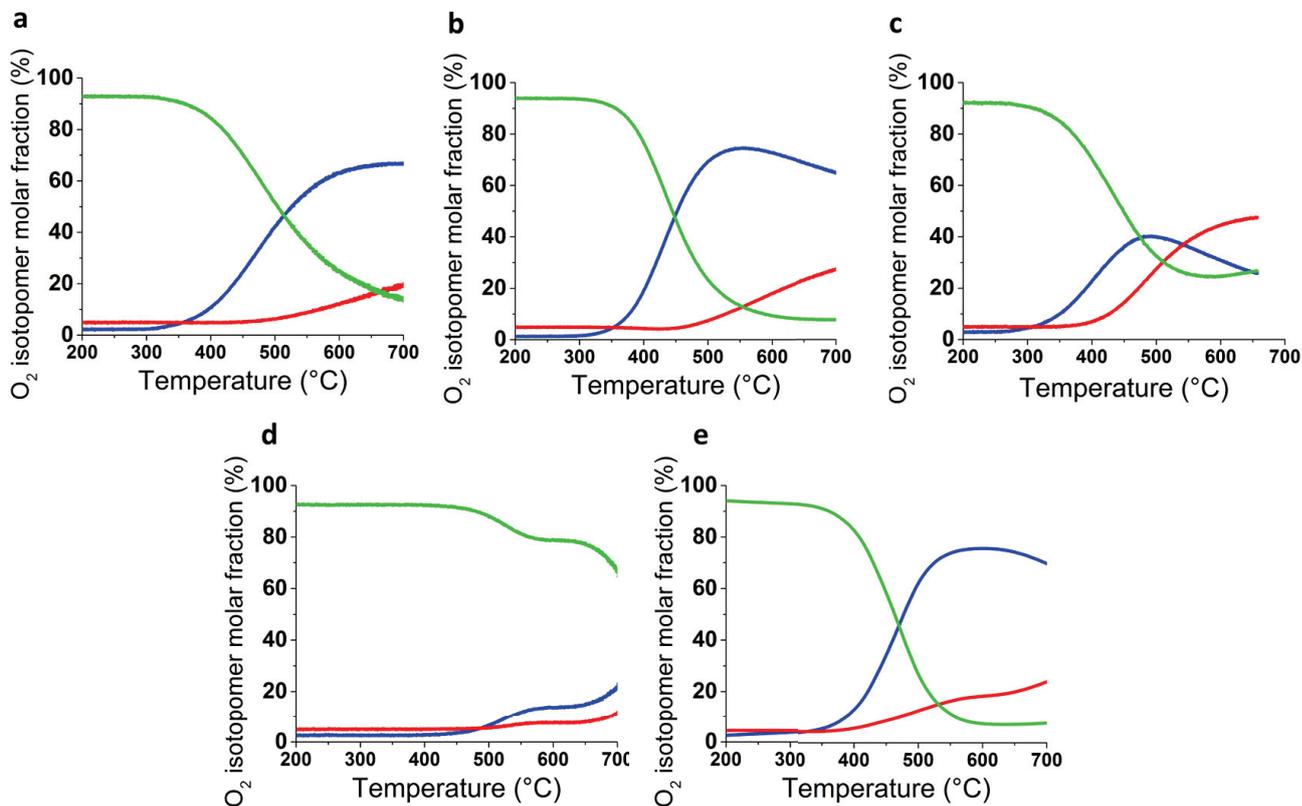


Figure IV 6: O₂ isotopomers molar fraction with respect to temperatures during TPIE experiments. Green line: ¹⁸O₂, red line: ¹⁸O¹⁶O, blue line: ¹⁶O₂. a) 1Ag/YSZ, b) 1Ag/YSZb, c) 1Ag/ZrO₂, d) 1Ag/SiO₂, e) 1Ag/CZ

Table IV 5: Amounts of consumed ¹⁸O₂ at 400°C and percentage of exchanged ¹⁶O₂ during TPIE experiments

	¹⁸ O ₂ Exchange rate at/s/g catalyst at 400°C (x 10 ¹⁶)	% ¹⁶ O ₂ exchanged during TPIE	Oxygen exchange starting temperature (°C)
1Ag/YSZ	6.6	9.8	320
1Ag/YSZd	12	15.2	320

1Ag/ZrO₂	14	9.7	310
1Ag/SiO₂	-	-	450
1Ag/CZ	11	28.6	330

3. Catalytic performances for carbon oxidation in supertight contact

a. Catalytic properties for propene cracking

Evaluation of catalytic performances toward soot oxidation is known to be highly dependent on the contact quality between soot and catalyst [61]. Loose and tight contact as described earlier are commonly studied, although intimate “supertight” contact was only described recently by Aneggi et al. [175]. This latter study describes a high-energy milling of CZ powder and carbon soot resulted in a thin carbon envelope containing a core of oxide. We ought to study catalysts performance for carbon oxidation under similar “supertight” contact. To obtain nanometric carbon layers covered the catalyst surface, propene cracking was performed at 600°C over both bare supports and silver supported catalysts for 30 min. TPO was then performed to assess the amount of carbon deposited during cracking through the production of CO₂. No production of CO was detected. Resulting amounts are reported in Table IV 6.

Table IV 6: Amounts of deposited carbon estimated by TPO after 30 min of propene cracking at 600°C

	Deposited carbon (μmoles)	Deposited carbon with respect to SSA (μmoles/m²)	Carbon to silver molar ratio
YSZ	3	1.3	/
YSZb	4	2.6	/
ZrO₂	105	35.0	/
CZ	400	27.8	/

SiO₂	2	0.01	/
1Ag-YSZ	36	14.9	1.7
1Ag-YSZb	29	24.3	1.3
1Ag-ZrO₂	79	33.0	3.8
1Ag-CZ	367	25.5	19.8
1Ag-SiO₂	8	0.2	0.3

Quantity of deposited carbon is low over YSZ, YSZb and SiO₂ indicating a weak affinity of propene toward these supports. Amounts measured over ZrO₂ and CZ are considerable, i.e. 26 and 100 times higher than over YSZ, respectively. Taking into account the SSA of the supports (Table IV 6), one can distinguish three kind of affinity between propene and support oxides: weak for YSZ and YSZb, strong for ZrO₂ and CZ and negligible for SiO₂. Carbon formation from propene cracking is dependent on the support acidity [176,177], which promotes the propene adsorption. In the case of ZrO₂, acidity originates from unsaturated Zr⁴⁺ sites at the surface [178]. Doping zirconia by silica or yttria was found to diminish the acidity [176,179], hence explaining the lower amount of carbon deposited on YSZ and YSZb. Amount of deposited carbon with respect to the SSA was found to be 2.6 μmol/m² for YSZb against 1.3 μmol/m² for YSZ (Table IV 6). This correlates with the XPS data reported previously, YSZ displaying a higher Y³⁺ surface density than YSZb. Finally, amorphous SiO₂ which does not exhibit any acidic sites cannot activate propene.

AgNPs strongly promotes the propene adsorption and cracking over non-acidic supports. Enhancement is remarkable over 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb as the amount of deposited carbon being increased almost tenfold. Carbon should be found on the oxide support and over the AgNPs as the amount of deposited carbon exceeds the silver molar loading (Table IV 6). Smaller increase is noticeable on 1Ag/SiO₂. We suspect propene cracking only occurs in the silver particles vicinity as the molar carbon to Ag ratio is lower than 1. Concerning acidic catalysts, 1Ag/ZrO₂ and 1Ag/CZ, amounts of carbon deposited with respect to SSA are slightly lower than those obtained with bare supports. Portion of the surface might be covered by AgNPs, hence diminishing the number of

acidic sites available for propene adsorption. Therefore, propene seems to preferentially adsorb over the supports acidic sites than over AgNPs.

b. Catalytic performances for carbon oxidation in supertight contact at isoamount of carbon

As the amount of deposited carbon greatly differed from one catalyst to another for a propene cracking period of 30 min, we adjusted the time and the cracking temperature to obtain similar amounts over every samples (at around 40 μmol of C). Experiments parameters and obtained carbon amounts are reported in Table IV 7. CZ and 1Ag/CZ affinity toward propene lead to a large amount of carbon being deposited in a short time, hence it proved to be difficult to deposit the desired quantity. Besides, CZ specific surface properties lead to various byproducts, as parallels reactions producing large amounts of methane and CO. The latter being produced by partial oxidation of propene through the lattice oxygen stored in CZ due to the high reducibility of CZ at 600°C. For these reason, results over CZ and 1Ag/CZ are not shown.

By adjusting the cracking time and temperature, we obtained deposited amount of carbon ranging from 29 to 43 μmol for zirconia-based supports and calcined catalysts. Experimental conditions are given in Table IV 6. SiO_2 and 1Ag/ SiO_2 displayed lower amounts of 1.5 and 13 μmol , respectively due to the absence of acidic sites over SiO_2 . Carbon to silver ratio indicates that the deposited carbon is located on both AgNPs and support in the case of 1Ag/YSZ, 1Ag/YSZd and 1Ag/ ZrO_2 . On the opposite, on 1Ag/ SiO_2 , carbon deposition mainly occurs on AgNPs. This is in good agreement with TEM micrographs displayed in Figure IV 7. TEM observation was performed over calcined silver-supported samples after propene cracking (following parameters in Table IV 7). Over zirconia-based silver-supported catalysts, a thin carbon layer of 1-5 nm can be observed at the oxide surface and over AgNPs. As expected from 1Ag/ SiO_2 , carbon could only be detected over AgNPs but not on the support. In comparison with our results, carbon layer thickness obtained by Aneggi et al. through high-energy milling was about 1 nm with presence of soot clumps resulting from a too large amount of soot compared to the available catalyst surface [175].

Table IV 7: Cracking temperatures, duration and amounts of deposited carbon estimated by TPO for adjusted cracking experiments

Catalyst	Cracking temperature (°C)	Cracking time (min)	Deposited carbon amount (μmol)	C/Ag Ratio
----------	---------------------------	---------------------	---	------------

YSZ	650	11	32	/
YSZd	650	11	36	/
ZrO₂	580	10	33	/
SiO₂	580	30	1.5	/
1Ag-YSZ	580	30	36	1.7
1Ag-YSZd	580	30	29	1.3
1Ag-ZrO₂	580	10	43	2.0
1Ag-SiO₂	580	120	13	0.4

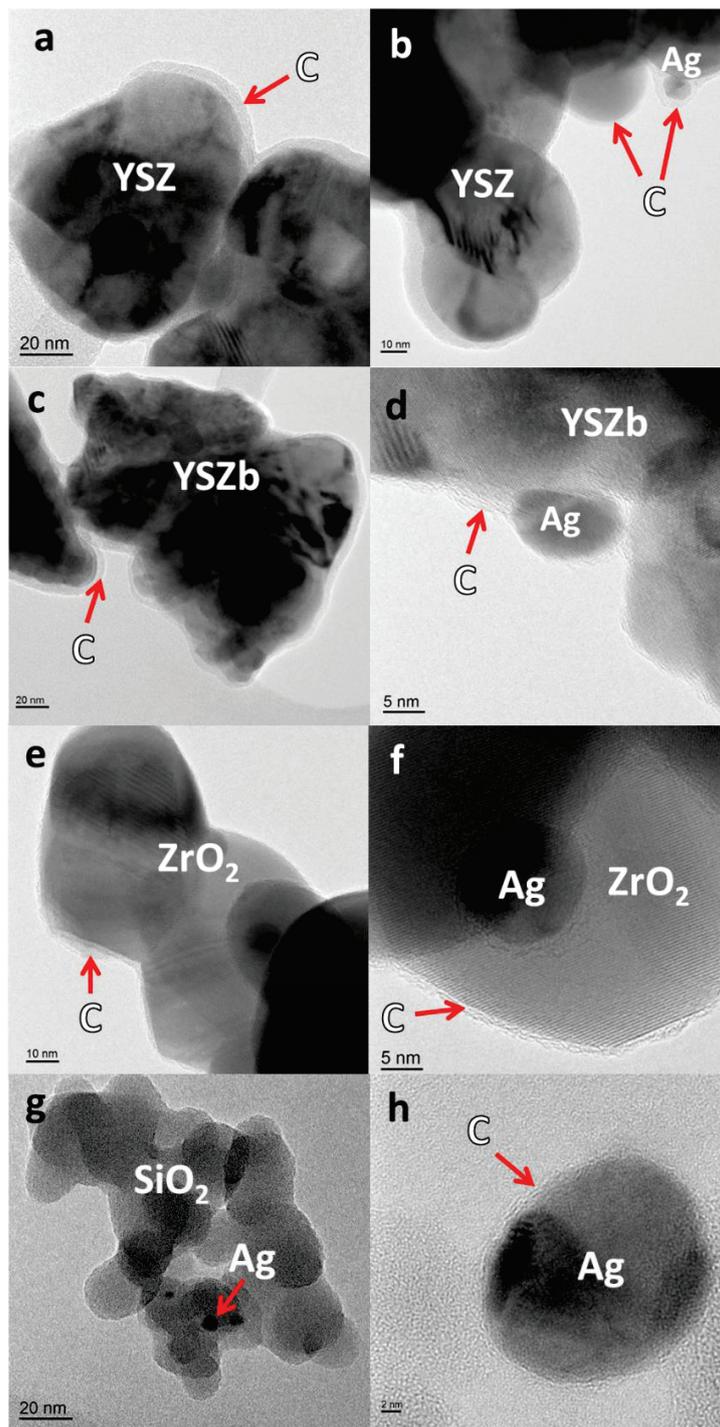


Figure IV 7: TEM micrographs of bare supports and silver supported catalysts after propene cracking (conditions described in Table IV 6), 1Ag-YSZ (a, b); 1Ag-YSZb (c, d); 1Ag-ZrO₂ (e, f); 1Ag-SiO₂ (g, h).

CO₂ production observed during TPO of these samples after propene cracking are displayed in Figure IV 8. Interestingly, carbon oxidation over 1Ag/SiO₂ starts at temperature as low as 150°C, with a maximum emission of CO₂ at 180°C (Figure IV 8d). Without AgNPs, SiO₂ exhibits a poor activity for carbon oxidation with a negligible production of CO₂ starting at 280°C. These results demonstrate that AgNPs are very effective for carbon oxidation from 150°C. However, considering low Ag loadings as in this study, the Ag/soot interface is statistically very low. For instance, the deposition of a few amount of carbon on AgNPs was obtained only after two hours in propene at 600°C. The temperature window of the activity, i.e. 150-250°C, matches with that of the reduction of AgO_x species observed during TPR (Figure IV 5), suggesting that metallic AgNPs are more active than AgO_x for carbon oxidation.

Over the three other silver-supported catalysts, carbon ignition is triggered at 200°C. In the absence of silver, carbon ignition occurs at the same temperature over YSZ and YSZd; demonstrating that in supertight contact, carbon oxidation predominantly occurs on the oxide surface, AgNPs playing a negligible role in the soot ignition. Such effect can be explained by the wide interface existing between carbon and YSZ, leading to numerous tbp carbon/YSZ/gas which allows fast replenishment of oxygen species into the lattice. On the other hand, the carbon oxidation ignition is enhanced by AgNPs the case of 1Ag/ZrO₂ (Figure IV 8c) as the ignition temperature is shifted by 40°C. This suggests that the intrinsic activity of ZrO₂ for soot combustion is lower than that of YSZ and YSZb and that AgNPs provide active oxygen species from the gas phase as ZrO₂ is neither reducible nor ionically conductive.

On 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb, results show that the soot oxidation ignition is driven by the oxide support. However, the presence of AgNPs accelerates the run-away of the reaction as the maximum of the CO₂ emissions are shifted toward lower temperatures. CO₂ maximum emission temperatures (T_{\max}) is reached at 355°C over both YSZ and YSZb. In presence of silver, T_{\max} values are lowered to 325°C and 300°C on 1Ag/YSZ and 1Ag/YSZb, respectively. Similar behavior is observed in the case of ZrO₂, with T_{\max} values of 370°C and 340°C in absence and presence of silver, respectively. From these T_{\max} values, one can conclude that the most efficient couple in supertight contact AgNPs/oxide is 1Ag/YSZb.

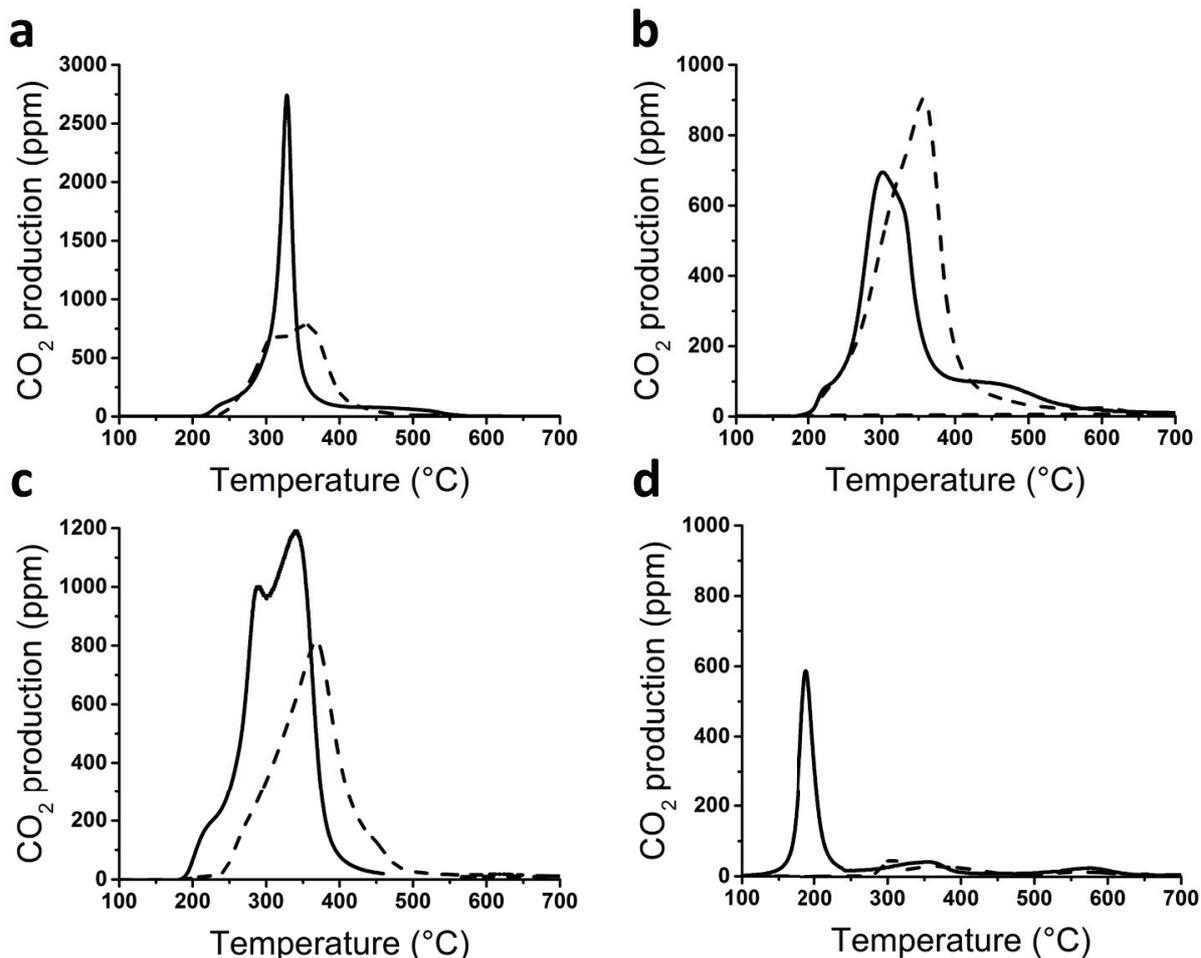


Figure IV 8: Production of CO₂ with respect to temperature during TPO under 5%O₂/He following propene cracking (protocol described in Table IV 6). Bare supports: dashed curves, silver-supported catalysts: full line. (a) YSZ et Ag/YSZ, (b) YSZb et Ag/YSZb, (c) ZrO₂ et Ag/ZrO₂, (d) Ag/SiO₂ and SiO₂.

4. Catalytic performances for soot oxidation of calcined catalysts in loose and tight contact modes

Silver supported catalysts performances toward soot oxidation were measured by running TPO under different conditions: loose and tight contact modes, 5% and 1% O₂ partial pressures in He, before and after hydrothermal ageing. Only weak amounts of CO (up to 5% in total) were detected during TPO which can be attributed to silver high activity for CO oxidation [119]. Contact mode effect on soot oxidation performances is displayed in Figure IV 9. T₁₀ and T₅₀, correspond to temperatures at which 10 and 50% of the soot are oxidized, respectively. T₁₀ values in both contact

modes range from 380 to 505°C indicating silver-supported catalysts can be considered for DPF regeneration in term of activity. As previously reported in the literature, both T_{10} and T_{50} values are higher in loose contact mode [52,61], as soot oxidation occurs at the soot-catalyst interface, poorer contact conditions lead to lower performances. TPO experiments show the following performances order in both contact modes: $1\text{Ag/YSZb} > 1\text{Ag/ZrO}_2 > 1\text{Ag/YSZ} > 1\text{Ag/CZ} > 1\text{Ag/SiO}_2$.

Highest performances are obtained for 1Ag/YSZb with a T_{10} values of 380°C in tight contact, followed by 1Ag/ZrO_2 with 410°C (Figure IV 9). Interestingly, 1Ag/CZ displays lower activity in both tight and loose contact modes although CZ is reported for its high activity toward soot oxidation in the literature [168,175]. 1Ag/SiO_2 is the lowest effective catalyst with T_{10} values of 450 and 505°C in tight and loose contact modes. Lower T_{50} values in the range 360-400°C are reported in the literature for 1Ag/ZrO_2 and 1Ag/CeO_2 catalysts during TPO experiments [46,167]. However, TPO conditions differed from this study as soot to catalyst ratio used were 1/20 and 1/100 against 1/4 in this study. Oxygen partial pressures was 10 or 20% instead of 5%. Lower soot to catalyst ratio and higher partial pressure promote soot oxidation runaway as the number of soot/catalyst contact points are higher and the oxygen is more readily available, leading to lower T_{50} values.

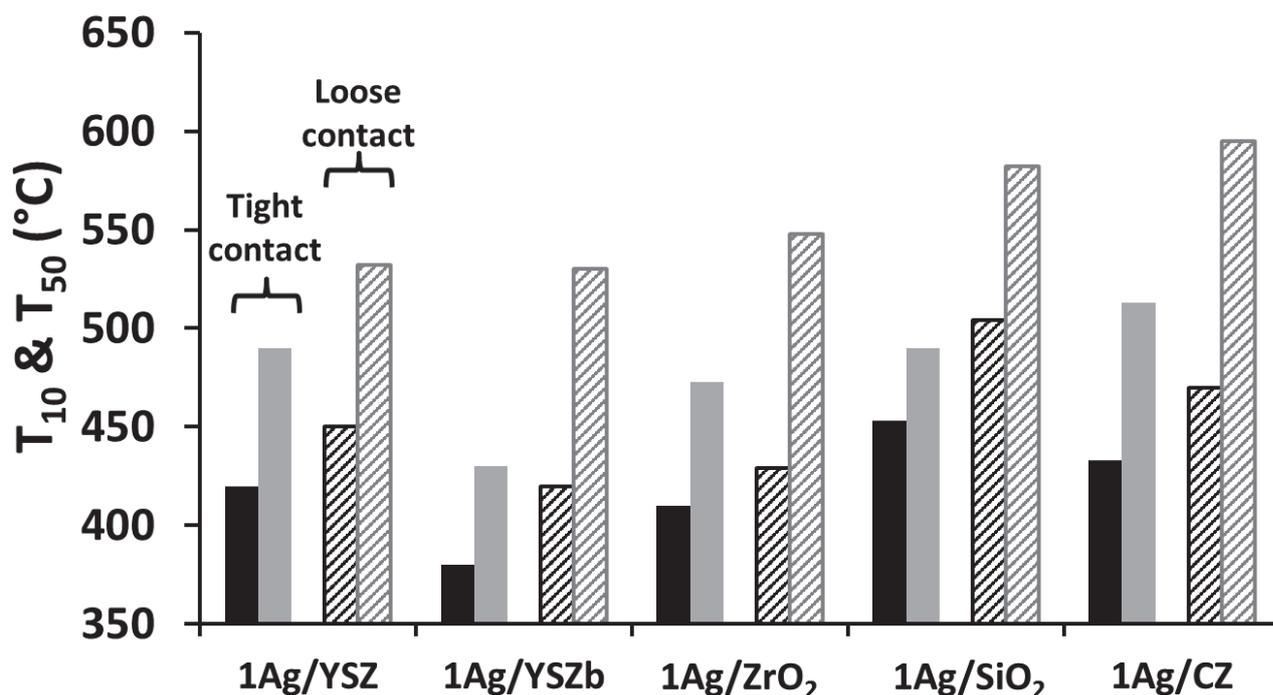


Figure IV 9: T₁₀ (black) and T₅₀ (grey) obtained during TPO under 5% O₂/He in tight (full bars) and loose contact (striped bars) modes on calcined catalysts

The variations of T₁₀ values as a function of the surface amount of silver, measured by XPS (Table IV 4) balanced by the overall silver loading (Table IV 1) are displayed in Figure IV 10. This latter shows a linear dependence of T₁₀ values with the accessible fraction of AgNPs on the surface. Therefore, the soot ignition in both loose and tight contact modes is correlated with the fraction of AgNPs present over the catalyst surface. Amount of surface metallic AgNPs are related to different parameters, such as the support porosity. High pore size, as over 1Ag/CZ and 1Ag/SiO₂ (Table IV 2), limits the presence of AgNPs on the surface as they are mainly located inside pores being inaccessible to soot particles generally of the order of 100 nm. The slope of the linear dependence is higher in loose contact mode than in tight one which indicates that the silver impact is more pronounced when the interface between soot and catalyst is limited as proposed in chapter 3. Cracking experiments proved that soot ignition occurs over YSZ oxide rather than through the AgNPs in “supertight” contact. In the case of a more limited interface as obtained in loose contact mode, the soot oxidation is mainly activated by AgNPs, as demonstrated in chapter 3. An

intermediate situation occurs in tight contact mode, where both the support oxide and AgNPs most probably participate in the soot ignition.

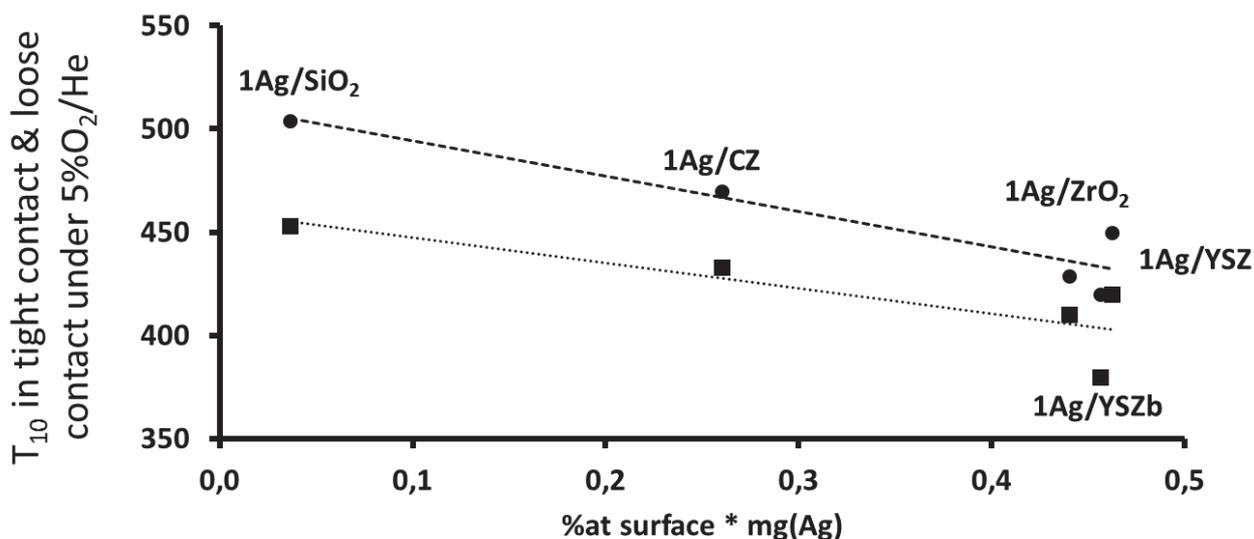


Figure IV 10: T₁₀ obtained during TPO experiments in tight (square) and loose (circle) contact under 5%O₂/He with respect to the proportion of surface silver multiplied by the amount of silver in the sample

Zirconia-based catalysts display the highest fraction of silver at their surface, while 1Ag/CZ surface concentration is intermediate and that of 1Ag/SiO₂ is the lowest one in good agreement with soot activity measured by TPO (Figure IV 9). Figure IV 10 also displays that, in spite of a similar surface concentration of AgNPs, 1Ag/YSZb presents a lower T₁₀ value in tight contact, i.e. 380°C instead of 420°C on 1Ag/YSZ. TPR indicates that 1Ag/YSZb contains the highest amount of metallic silver (Ag) as the amount of consumed H₂ is the lowest (Table IV 4). As metallic silver was reported to be the most active silver specie for soot oxidation [52,56,106,167], this could explain the 1Ag/YSZb superior activity among zirconia-based catalyst. XPS observations have shown that the yttrium segregation on 1Ag/YSZ is much higher than on 1Ag/YSZb. This could poison the surface which becomes much more sensitive to carbonation occurring over Y³⁺ basic sites as observed in chapter 3 during isotopic experiments. As oxygen integration also occurs at the

interface with gas, we suggest carbonation might hinder the oxygen integration process. Hence, a high surface concentration of yttrium would actually slow down the oxygen integration process, leading to lower activity toward soot oxidation. TPIE experiments have also shown that the oxygen exchange rate in the temperature domain of the soot ignition is lower on YSZ than on YSZb. This could also explain better performances of 1Ag/YSZb as soot oxidation is limited by oxygen dissociation-integration process, probably occurring over metallic AgNPs.

Oxygen partial pressure effect was studied by conducting TPO experiments in tight contact mode under 5% and 1%O₂ partial pressure in He. Corresponding T₁₀ and T₅₀ values are displayed in Figure IV 11. We notice that under lower oxygen partial pressure, performances drop for all catalysts. Enhancement of T₅₀ values is more pronounced than that of T₁₀, i.e. in the range 25-100°C instead of 15-70°C. T₅₀ parameter corresponds to soot oxidation run-away and is generally close to T_{max} where oxygen consumption is maximal. Therefore, T₅₀ increase is stronger than T₁₀ under lower oxygen pressure as the oxygen dependence is more pronounced at this temperature. Zirconia-based catalysts are the most impacted, with T₁₀ increasing by 40 to 70°C. 1Ag/CZ is the less impacted catalyst with low increase of only 15°C in T₁₀ and 30°C in T₅₀. This result confirms that different catalytic mechanisms occur between zirconia and ceria based catalysts. As CZ is a reducible support, we suppose that under low oxygen partial pressure cerium undergoes reduction from Ce⁴⁺ to Ce³⁺, hence providing active oxygen species to assist soot oxidation. YSZ-based catalysts are not reducible, thus oxidation of soot is limited by the replenishment of surface oxygen species by the gas phase. As described in chapter 3, AgNPs promote oxygen-dissociative adsorption and the oxygen integration into the YSZ lattice, which is the limiting step of the soot oxidation mechanism. Hence, lower oxygen partial pressure is expected to decrease the overall activity of the YSZ-based catalysts, as experimentally observed. 1Ag/ZrO₂ is also strongly impacted which suggests oxidation might also involve lattice oxygen which would have to be replenished. Performances drop are observed for 1Ag/SiO₂, this can be explained by AgNPs being the only active sites as observed during TPO of 1Ag/SiO₂ after propene cracking (Figure IV 8). Indeed, the oxygen chemisorption on AgNPs is strongly dependent on the oxygen partial pressure and can therefore dictate the catalyst activity.

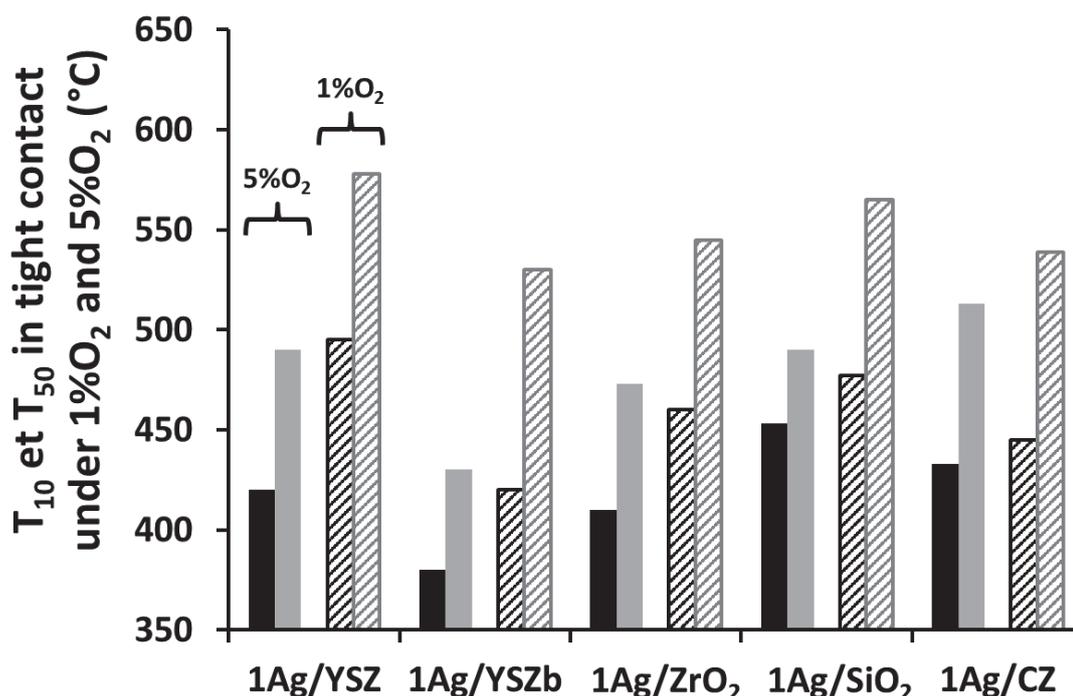


Figure IV 11: T₁₀ (black) and T₅₀ (grey) values obtained during TPO in tight contact mode, under 5%O₂/He (full bars) and 1%O₂/He (stripped bars)

5. Catalytic performances for soot combustion of aged catalysts in loose and tight contact modes

Hydrothermal ageing impact on catalysts catalytic activity was assessed by performing TPO under 5%O₂/He in both contact conditions. T₁₀ and T₅₀ values obtained for both contact modes prior to and after ageing are reported in Table IV 8. 1Ag/SiO₂ and to a less extent 1Ag/YSZ, 1Ag/ZrO₂ exhibit a remarkable hydrothermal stability as performances in tight contact mode are fairly similar after ageing. Therefore, in spite of the observed AgNPs loss and sintering, the Ag surface concentration remains sufficient to ignite soot combustion. 1Ag/SiO₂ stability can be explained by silver being mainly present within the pores before and after ageing without any significant Ag loss, hence displaying limited activity in both cases. On the opposite, the activity of 1Ag/YSZb significantly drops after ageing with a strong increase of T₁₀ and T₅₀ values of 60°C and 80°C, respectively. This could be due to the yttrium segregation on 1Ag/YSZb which was found to be strongly promoted by the ageing, reaching the same level than that on 1Ag/YSZ.

Catalytic performances drop are also noticeable on 1Ag/CZ with T_{10} values increasing by 25°C and 40°C in tight and loose contact mode, respectively. These performances after ageing are the poorest ones in loose contact, probably due to the concomitant loss of Ag (40% wt) and sintering of the CZ support (Table IV 1 and Table IV 2). Similar behavior was described by Aneggi et al. over silver-supported ceria and zirconia aged at 850°C in presence of 10%H₂O [46]. In the case of Ag/CeO₂, T_{50} were shifted by 40 and 50°C in tight and loose contact, respectively. Activity loss was associated with the lower thermal stability of the support, as observed in this study (Table IV 2). Finally, from Table IV 7, one can conclude that the catalytic performances in tight contact mode are very similar for all aged catalysts except those of 1Ag/CZ. The deactivation is mainly linked with the surface sintering as for CZ or poisoning as for YSZb. In loose contact mode, where the role of AgNPs becomes predominant, 1Ag/YSZb remains the best catalyst ($T_{10} = 460^\circ\text{C}$ upon ageing), even if the activity difference with 1Ag/YSZ became small, which can be attributed to its low silver and support sintering. As described in chapter 3, YSZ can provide oxygen ions to AgNPs, generating a stable metal core/oxide shell. Such structure can then undergoes reduction and scatter smaller metallic AgNPs. Synergy between YSZ support and AgNPs would then limit silver loss and sintering in the case of 1Ag/YSZb.

Table IV 8: T₁₀ obtained during TPO under 5%O₂/He in loose and tight contact for calcined and aged catalysts

	Tight contact					
	T ₁₀ calcined (°C)	T ₁₀ aged (°C)	ΔT ₁₀ (°C)	T ₅₀ calcined (°C)	T ₅₀ aged (°C)	ΔT ₅₀ (°C)
1Ag/YSZ	420	440	20	490	500	10
1Ag/YSZb	380	440	60	430	510	80
1Ag/ZrO₂	410	435	25	470	500	30
1Ag/SiO₂	450	450	0	490	510	20
1Ag/CZ	435	475	40	510	540	30

	Loose contact					
	T ₁₀ calcined (°C)	T ₁₀ aged (°C)	ΔT ₁₀ (°C)	T ₅₀ calcined (°C)	T ₅₀ aged (°C)	ΔT ₅₀ (°C)
1Ag/YSZ	450	470	20	530	550	20
1Ag/YSZb	420	460	40	530	540	10
1Ag/ZrO₂	430	485	55	550	560	10
1Ag/SiO₂	505	505	0	580	580	0
1Ag/CZ	470	520	50	595	600	5

IV. Conclusion

The impact of the soot/catalyst contact quality on the performances for soot combustion of AgNPs dispersed on two different Yttria-Stabilised Zirconia supports (YSZ and YSZb), ZrO₂, SiO₂ and ceria-zirconia was carried out using a low Ag loading (around 1wt%). Three contact modes were investigated: loose and tight using model soot and supertight achieved from in-situ deposition of nanometric layers of carbon via propene cracking. Using this latter protocol, the ignition of the carbon oxidation occurs on YSZ and YSZb surface, AgNPs only promoting the run-away of the reaction at higher temperatures. On the opposite, the AgNPs role is significant on ZrO₂ whereas, on SiO₂, carbon is only oxidized by AgNPs.

The soot ignition in both loose and tight contact modes is clearly linked with the Ag surface concentration which was found to be high on zirconia-based catalysts, especially on YSZb, and significantly low on ceria-zirconia. Furthermore, catalysts based on SiO₂, ZrO₂ and YSZ exhibit a remarkable hydrothermal stability as performances in tight contact mode are fairly similar after ageing. The deactivation is mainly linked with a strong surface sintering of the support as for ceria-zirconia or surface yttrium poisoning as for YSZb. In loose contact mode, where the role of AgNPs becomes predominant, 1Ag/YSZb remains the best catalyst after ageing, confirming the ability of Yttria-Stabilized Zirconia to disperse and stabilize AgNPs.

V. Supplementary

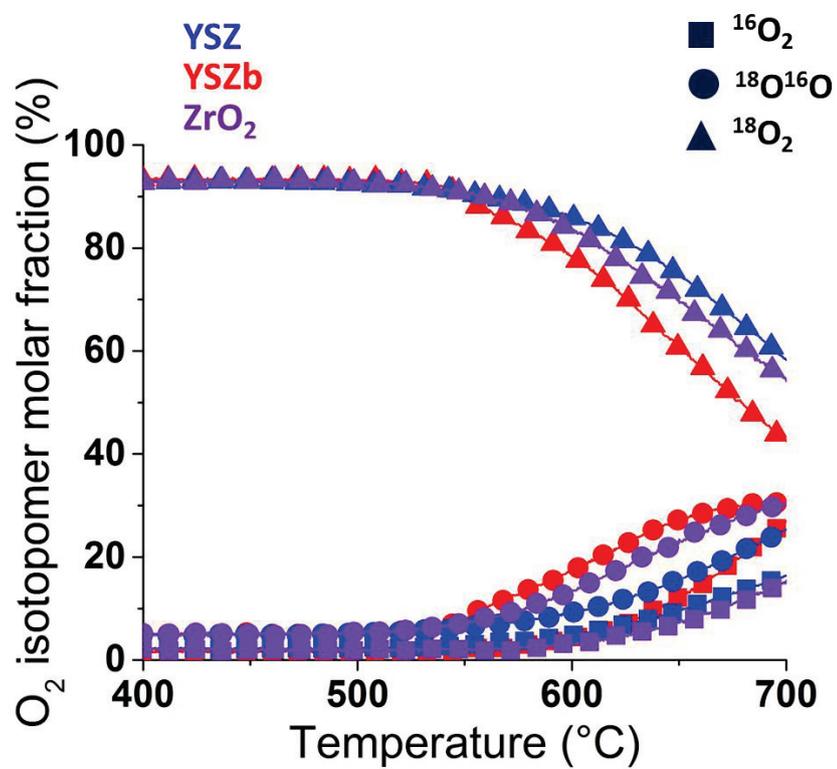


Figure S-IV 1: O₂ isotopomers molar fraction with respect to temperatures during TPIE experiments on bare zirconia supports.
Full line: YSZ, Dashed line: YSZb, Dash-dotted line: ZrO₂

VI. Annexes

1. Figures

Figure IV 1: Silver supported catalysts diffractograms, a) after calcination, b) after hydrothermal ageing.	143
Figure IV 2: TEM micrographs of a) 1Ag/YSZ, b) aged 1Ag/YSZ, c) 1Ag/YSZb, d) aged 1Ag/YSZb, e) 1Ag/ZrO ₂ , f) aged 1Ag/ZrO ₂ , g) 1Ag/CZ, h) aged 1Ag/CZ, i) 1Ag/SiO ₂ , j) aged 1Ag/SiO ₂	145
Figure IV 3: AgNPs diameter distribution observed by TEM, a) calcined catalysts, b) aged catalysts.	146
Figure IV 4: UV-Vis absorption difference between supports and silver-supported catalysts recorded in air at RT.....	149
Figure IV 5: H ₂ consumption rate with respect to temperature during TPR experiments under 1%H ₂ /He. blue: 1Ag/YSZ, red: 1Ag/YSZb, brown: 1Ag/SiO ₂ , purple: 1Ag/ZrO ₂ , green: 1Ag/CZ.....	151
Figure IV 6: O ₂ isotopomers molar fraction with respect to temperatures during TPIE experiments. Green line: ¹⁸ O ₂ , red line: ¹⁸ O ¹⁶ O, blue line: ¹⁶ O ₂ . a) 1Ag/YSZ, b) 1Ag/YSZb, c) 1Ag/ZrO ₂ , d) 1Ag/SiO ₂ , e) 1Ag/CZ	154
Figure IV 7: TEM micrographs of bare supports and silver supported catalysts after propene cracking (conditions described in Table IV 6), 1Ag-YSZ (a, b); 1Ag-YSZb (c, d); 1Ag-ZrO ₂ (e, f); 1Ag-SiO ₂ (g, h).....	159
Figure IV 8: Production of CO ₂ with respect to temperature during TPO under 5%O ₂ /He following propene cracking (protocol described in Table IV 6). Bare supports: dashed curves, silver-supported catalysts: full line. (a) YSZ et Ag/YSZ, (b) YSZb et Ag/YSZb, (c) ZrO ₂ et Ag/ZrO ₂ , (d) Ag/SiO ₂ and SiO ₂	161
Figure IV 9: T ₁₀ (black) and T ₅₀ (grey) obtained during TPO under 5% O ₂ /He in tight (full bars) and loose contact (striped bars) modes on calcined catalysts	163
Figure IV 10: T ₁₀ obtained during TPO experiments in tight (square) and loose (circle) contact under 5%O ₂ /He with respect to the proportion of surface silver multiplied by the amount of silver in the sample	164
Figure IV 11: T ₁₀ (black) and T ₅₀ (grey) values obtained during TPO in tight contact mode, under 5%O ₂ /He (full bars) and 1%O ₂ /He (striped bars)	166

2. Tableaux

Table IV 1: Support granulometry, silver loadings and average silver particle crystallite size obtained by Scherrer equation after calcination at 700°C and hydrothermal ageing.	141
Table IV 2: Sample BET properties after calcination at 700°C and hydrothermal ageing	141
Table IV 3: XPS analysis of silver supported catalysts, silver and yttria atomic surface to volume ratio..	147
Table IV 4: Consumed amounts of H ₂ during TPR, ratio of consumed hydrogen by total amount of silver on the catalyst	152
Table IV 5: Amounts of consumed ¹⁸ O ₂ at 400°C and percentage of exchanged ¹⁶ O ₂ during TPIE experiments	154
Table IV 6: Amounts of deposited carbon estimated by TPO after 30 min of propene cracking at 600°C	155
Table IV 7: Cracking temperatures, duration and amounts of deposited carbon estimated by TPO for adjusted cracking experiments	157

Table IV 8: T_{10} obtained during TPO under 5%O₂/He in loose and tight contact for calcined and aged catalysts..... 168

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'oxydation de suie modèle par des catalyseurs à base d'argent supporté sur différents oxydes. L'activité des catalyseurs a été reliée à la densité de nanoparticules métalliques à la surface du support. La formulation 1Ag/YSZb a démontré les meilleures performances en contact grossier et intime, l'oxydation de la suie pouvant être obtenue à des températures inférieures à 380°C. Cette activité a été reliée à la quantité supérieure d'argent métallique présente à la surface du catalyseur ainsi qu'au taux d'échange supérieur mesurée lors d'expériences d'échanges isotopiques de l'oxygène. Un contact super-intime entre la suie et le catalyseur a été obtenu sous la forme d'une couche de carbone de quelques nm déposée sur l'échantillon par craquage de propène gazeux à haute température. Des expériences d'OTP réalisées sur des échantillons avec et sans argent révèlent que la zircone yttrée seule peut oxyder la suie dès 200°C dans le cas d'un contact idéal. Dans le cas d'un contact parfait, l'argent promeut seulement l'emballement de la réaction. Cette observation se corrèle avec le mécanisme présenté en chapitre 3 selon lequel l'argent active l'intégration de l'oxygène gazeux à l'interface Ag/YSZ/gaz. Lorsque les points de contact suie/catalyseur sont peu nombreux, l'intégration de l'oxygène s'opère sur les particules d'argent et permet l'activation de la réaction. Lorsque le contact est parfait, les interfaces suie/YSZ/gaz sont suffisamment nombreuses pour permettre la réduction électrochimique de l'oxygène gazeux. Cette hypothèse est renforcée par la forte dépendance à la pression partielle d'oxygène des catalyseurs argent supportés sur zircone yttrée. Lors d'OTP sous 1%O₂, les performances de ces échantillons sont les plus affectées.

L'étude en vieillissement a démontré une certaine stabilité des performances des échantillons 1Ag/YSZ, 1Ag/ZrO₂ et 1Ag/SiO₂ malgré une perte d'argent. L'échantillon 1Ag/YSZb démontre une faible perte d'argent et une dispersion maintenue, ses performances ont cependant diminué mais reste les meilleures parmi les échantillons testés. Cette diminution peut s'expliquer par un empoisonnement de la surface du support due à la ségrégation de l'yttrium. Ceci résulte dans l'apparition en surface de sites basique Y³⁺ sensibles à la carbonatation, rendant inaccessibles les sites d'adsorption de l'oxygène. Les faibles performances observées pour l'échantillon 1Ag/CZ ont été reliées à un faible taux d'argent en surface, et, une fois vieilli, à une perte sévère en argent associée à un frittage intense du support.

Jusqu'ici, l'activité des catalyseurs pour l'oxydation des suies a été réalisée par des expériences d'OTP de suie modèle selon trois types de contact : grossier, intime et super-intime obtenus respectivement par mélange, broyage et craquage du propène. Afin d'obtenir une estimation plus réelle de l'activité et de la

tenue de ces échantillons, une mise en forme sur support filtrant s'impose. Une fois déposées dans un mini-FAP, les échantillons pourront être soumis à un flux de particules en suspension, ce qui permettra l'évaluation des performances en contact réel avec la suie.

Chapitre 5:

Mise en forme de la couche catalytique sur mini-FAP

Introduction

Au cours des chapitres précédents, nous avons démontré les performances de diverses formulations à base d'argent supportées pour l'oxydation des suies. L'activité catalytique des échantillons a été évaluée dans des conditions de laboratoire : faible débit, catalyseur sous forme de poudre mélangé à une suie modèle. Afin de vérifier le potentiel de certaines formulations pour l'application FAP catalysé, nous allons exposer dans ce chapitre les performances de mini-FAPs imprégnés par une phase catalytique. Ces tests ont été réalisés sur un Banc de Gaz Synthétiques (BGS) de combustion des suies équipé d'un brûleur CAST permettant de produire des particules de suie en suspension. Le mini-FAP est placé dans un flux de gaz et de particules qui simule la composition d'un échappement d'un véhicule Diesel. De plus, un four permet de préchauffer les gaz en amont pour atteindre jusqu'à 700°C dans le mini-FAP.

I. Principe de fonctionnement du Banc de Gaz Synthétiques (BGS) de combustion des suies

1. Description du dispositif

Le BGS est composé de plusieurs éléments placés en série traversé par un flux gazeux et particulaire dont la composition se rapproche de celle d'un échappement de véhicules Diesel. Ce flux est chauffé, en amont, dans un four pour être ensuite introduit dans un réacteur contenant un mini-DOC et un mini-FAP. Des analyseurs sont placés en aval pour déterminer la composition gazeuse et particulaire en sortie du système de post-traitement (Figure V 1).

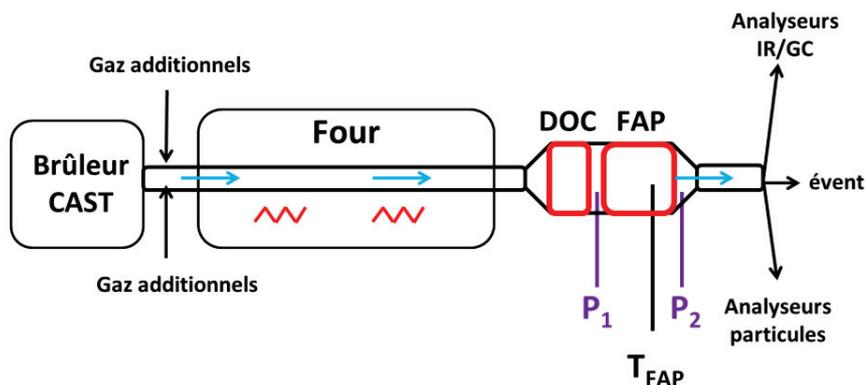


Figure V 1 : Schéma de principe du BGS

Le brûleur CAST (Combustion Aerosol Standard, Jing Ltd.) permet de produire une flamme de propane (Figure V 2). Un mélange d'air et de propane permet l'obtention de la flamme. Celle-ci est coupée par de l'azote (« quenching gaz »), le flux gazeux et particulaire est ensuite dilué dans l'air (« dilution gaz »). La

combustion incomplète qui résulte de la flamme coupée à l'azote génère des particules carbonées dont la distribution en taille peut être modulée selon les débits de propane et d'air (rapport propane/oxygène). En effet, le rapport propane/oxygène modifie la hauteur de la flamme. Des gaz additionnels sont injectés dans le flux (air, O₂, N₂...) en sortie du brûleur pour obtenir un flux gazeux présentant un débit et une composition chimique souhaités.

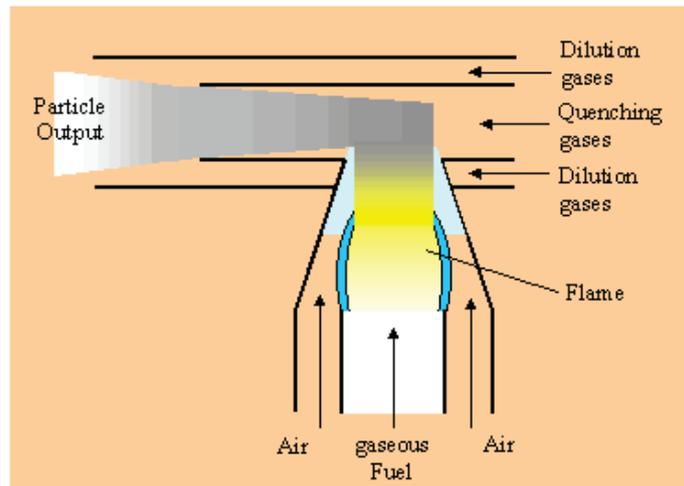


Figure V 2 : Schéma de principe du brûleur CAST

Les débits utilisés dans le cadre de cette étude sont présentés dans le Tableau V 1.

Tableau V 1 : Débits des gaz alimentant le brûleur CAST et débits des gaz additionnels

Gaz CAST (L/min)					Gaz additionnels (L/min)	
Air Dilution	N ₂ quenching	Fuel (C ₃ H ₈)	N ₂ Dilution	Air Oxydation	O ₂	N ₂
485	340	2,7	2,2	70	15	285

Le brûleur CAST produit des particules de suie, du CO₂, du CO et de l'eau dilués dans une matrice contenant de l'azote et de l'oxygène. Le débit en sortie du CAST est de l'ordre de 15 NL/min. Le flux gazeux et particulaire est acheminé jusqu'au réacteur dans un tube rectiligne en inox (inox 310) de 1 pouce de diamètre. Les concentrations en gaz sont d'environ 9000 ppm de CO₂, 200 ppm de CO, 12000 ppm de vapeur d'eau et 17% d'oxygène. Le point de fonctionnement du CAST utilisé dans cette étude permet d'obtenir une concentration en particules (en sortie du CAST) de l'ordre de 4.10¹⁴ particules/m³ dont le diamètre médian de la distribution granulométrique est de 90 nm tel que décrit par Obeid et al [180]. Le débit massique particulaire est de 30 mg/h.

Les particules obtenues pour ce point de fonctionnement présentent une distribution en taille similaire aux suies Diesel [181]. Elles sont composées d'agglomérats de particules primaires d'un diamètre de 25 nm et sont majoritairement constituées de carbone élémentaire (95%) [181]. Elles présentent des plans carbonés organisés autour d'un noyau (Figure V 3).

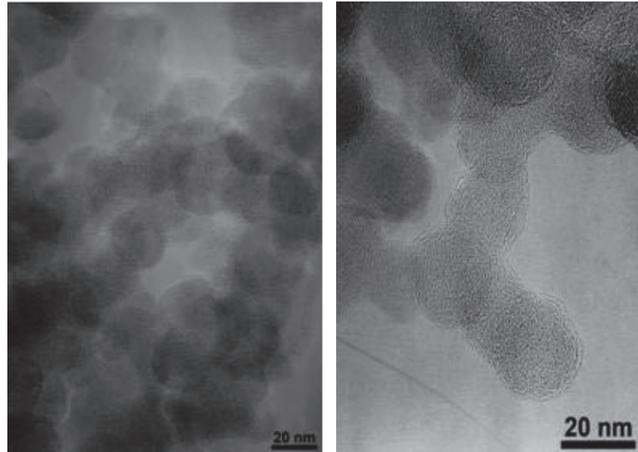


Figure V 3 : Clichés MET à faible et fort grossissement des suies générées par le CAST au point de fonctionnement utilisé dans notre étude [180].

L'oxydation des suies CAST seul en OTP (Oxydation en Température Programmée) sous 5% O₂/He est présentée en Figure V 4. L'oxydation démarre pour des températures supérieures à 400°C et s'emballe à partir de 550°C. Le pic de production maximale de CO₂ et CO lors de l'OTP de la suie CAST se situe à 690°C contre 670°C pour la suie modèle Printex U utilisée dans les chapitres 3 et 4. La sélectivité en CO est de 12% pour la suie CAST et 9% pour la suie Printex U. La suie produite par le brûleur CAST est donc plus difficile à oxyder que la suie modèle.

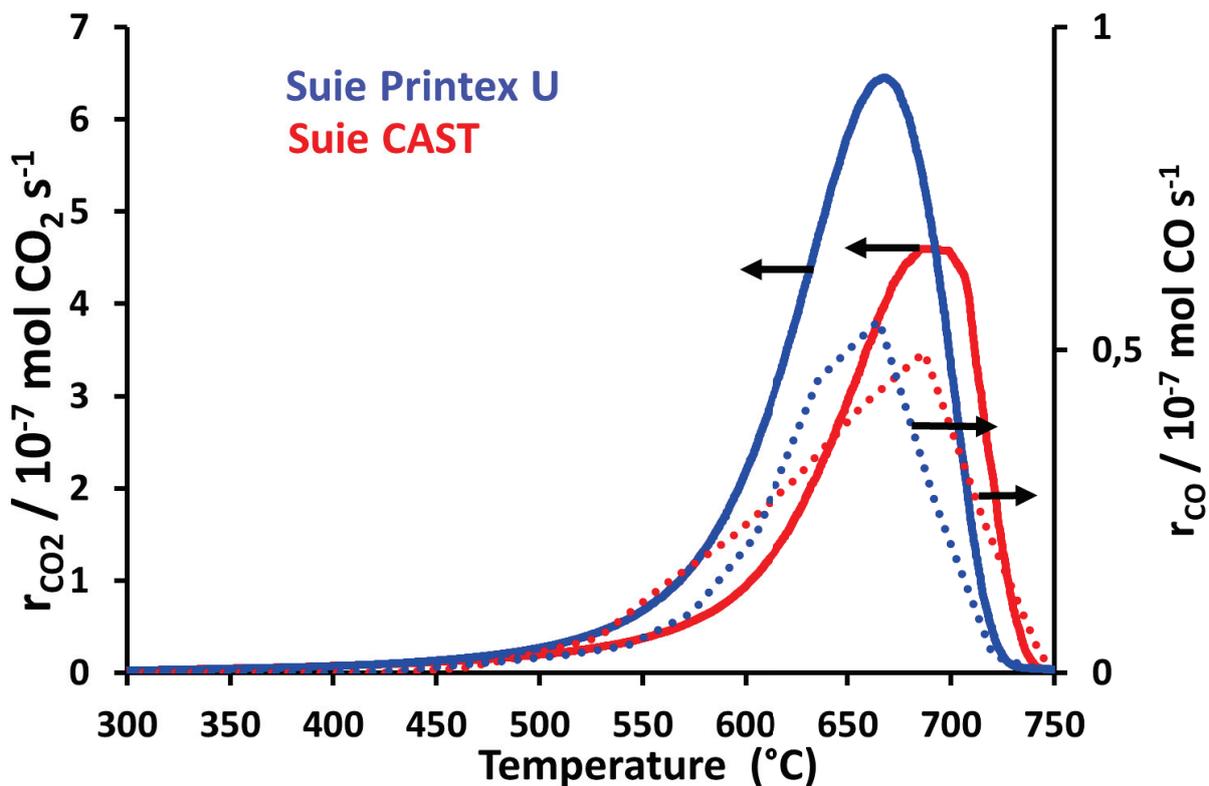


Figure V 4 : Débit de production de CO₂ et CO lors d'OTP de suie CAST (rouge) et Printex U (bleue) sous 5%O₂ /He (8 L/h, 5 mg de suie)

En sortie du brûleur CAST, la température du flux est de l'ordre de 100°C. Afin de simuler celle d'un échappement Diesel, le flux est réchauffé en passant dans un four tubulaire d'une puissance de 3500 W de longueur 90 cm et diamètre 30 cm. En aval du four, les monolithes (mini-DOC 1x1 pouce et mini-FAP 1x3 pouces) sont disposés l'un après l'autre (Figure V 5) comme dans un pot catalytique. Ces briques sont préalablement enroulées dans un mat thermo expansible avant d'être glissées dans le réacteur. Le réacteur est composé des éléments en acier inox présentés en Figure V 5. Ces éléments sont percés à leurs extrémités par des tubes dans lesquels sont glissés les thermocouples. L'étanchéité est assurée par des joints céramiques sertis entre un raccord et un écrou. L'étanchéité entre chaque pièce composant le réacteur est assurée par des joints mica, les éléments étant maintenus ensemble à l'aide de vis sur la périphérie extérieure.

L'ensemble est ensuite calciné à 700°C pendant 4 heures dans un four pour permettre l'expansion du mat et rendre étanche la périphérie des briques. Le réacteur est ensuite raccordé au BGS à l'aide de raccords VCR pour procéder à la phase de test.

La brique DOC permet de remplir la fonction d'oxydation des hydrocarbures et du CO. Elle permet la régénération du FAP via la production d'un exotherme consécutif à l'oxydation d'hydrocarbures lors de post-injections (voir chapitre 1). Dans notre cas, un flux supplémentaire d'hydrocarbures est introduit dans le DOC pour reproduire la post-injection moteur (mélange propène/propane : 75%/25% à 7 NI/h). Si la température dans le DOC est suffisante (> 200°C), l'oxydation exothermique des hydrocarbures permet

d'élever très rapidement (100°C/min environ) la température des gaz en entrée du FAP de telle sorte à initier la combustion des suies.

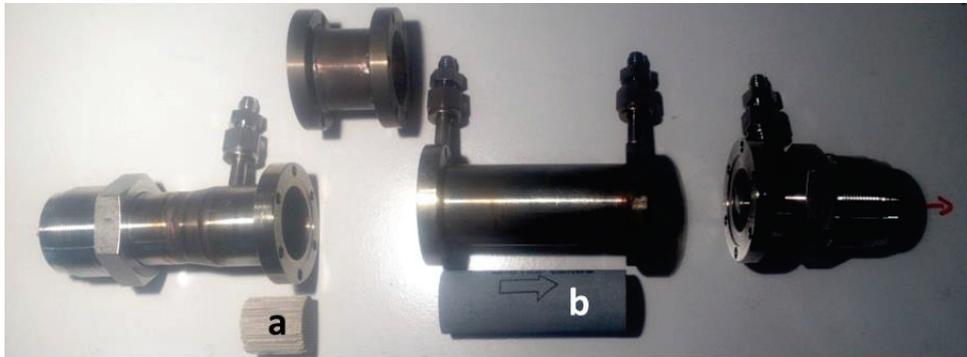


Figure V 5 : Photographie du réacteur contenant un mini-DOC (a) et un mini-FAP (b) de dimensions respectives 1x1 pouce et 1x3 pouces.

Un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ GC SRA-3000, analyse de O_2 , N_2 , CO_2 , CO , C_3H_6 et C_3H_8), un analyseur Infra-rouge (EMERSON, analyse de CO , CO_2 , H_2O et N_2O) et un analyseur NO_x par chimiluminescence (SISTEC, analyse de NO , NO_2) sont placés en sortie du réacteur pour permettre l'analyse de la phase gaz. L'analyse des particules de suie est réalisée par un analyseur EEPS (Engine Exhaust Particle Sizer Spectrometer) permettant d'obtenir une distribution en taille et en nombre pour des particules comprises entre 20 et 150 nm. Le fonctionnement de l'analyseur implique une décharge Corona permettant de charger les particules positivement. Celles-ci sont déviées par un champ électrique, la courbure de leur trajectoire est alors reliée à leur taille. Une série de 20 électromètres placés en parallèle permet de détecter les particules en fonction de leur gamme de taille et de leur charge. Un algorithme permet de déconvoluer le signal obtenu par les différents détecteurs et d'obtenir une distribution en nombre et en taille.

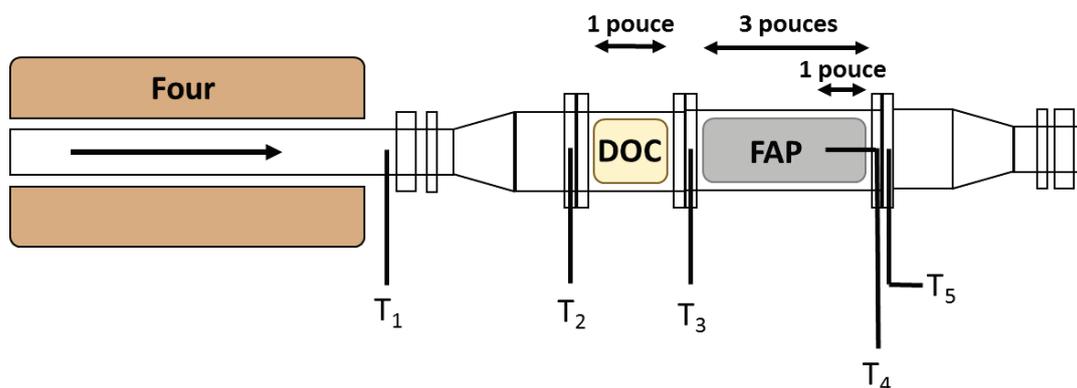


Figure V 6 : Schéma du dispositif four + réacteur indiquant la position des différents thermocouples

Le suivi des températures au cours des tests est assuré par des thermocouples (type K, diamètre 0,5 mm) placés à différentes positions dans la ligne (Figure V 6) : avant le DOC (T_2), avant le FAP (T_3), dans le mini-FAP à 2/3 à partir de l'entrée, soit à 1 pouce de la sortie ($T_{FAP} = T_4$), le thermocouple est placé dans le canal central et est introduit par l'aval, ce qui limite l'influence du thermocouple sur l'écoulement du flux et sur la formation du lit de suie. Enfin, un thermocouple est placé en sortie du mini-FAP (T_5). La température utilisée pour comparer les performances catalytiques est celle mesurée dans le FAP, notée T_{FAP} . Cette mesure permet le suivi de la température au plus près du lit de suie. De même, des capteurs de pression sont disposés en amont et aval du mini-FAP et permettent la mesure de la perte de charge (ΔP). Cette valeur représente la contre-pression engendrée par la présence de l'élément filtrant et l'accumulation de la suie dans les canaux. Lors de la collecte de suie sur les parois des canaux du filtre et dans les pores, cette valeur augmente du fait de l'obstruction du passage qui limite l'écoulement du flux gazeux. La régulation du four est opérée par le thermocouple T_1 permettant d'obtenir la température souhaitée en sortie du four.

2. Protocole de test des performances catalytiques des mini-FAPs

Les mini-FAPs ont été testés pour un flux total de 20 NL/min (soit une vitesse volumique horaire de 31000 h^{-1} dans le mini-FAP) qui demeure constant tout au long des différentes phases des essais. Les débits de gaz additionnels ont été ajustés pour obtenir une composition gazeuse de base contenant 11% d'oxygène dans l'azote. Les tests ont été effectués à différentes températures, chaque essai étant réalisé à température constante, selon le protocole suivant :

1. **Phase de stabilisation de la température** : montée et stabilisation de la température du flux gazeux sans allumer la flamme du CAST (11% O_2/N_2). La température du flux est régulée en palier entre 350 et 540°C (Tableau V-2). La température reste constante au cours des étapes 2 et 3.
2. **Phase de chargement du mini-FAP** : allumage de la flamme du CAST, production et filtration des particules de suie pendant une durée précise de 20 (chargement court) ou 60 min (chargement long) selon les essais.
3. **Phase de régénération** : coupure de la flamme en présence d'oxygène (11% O_2/N_2) pendant 10 min.
4. **Phase de nettoyage** : régénération du mini-FAP pendant 15 min à l'aide d'une injection d'hydrocarbures (mélange propène/propane à un débit de 7 NL/h soit 1500 ppm de propane et 4500 ppm de propène) dont l'oxydation au niveau du DOC provoque un exotherme suffisant pour atteindre 750°C en entrée du mini-FAP (T_3). Les particules de suie collectées sont ainsi toutes oxydées. Le mini-FAP ainsi régénéré est prêt pour un nouveau test.
5. **Stabilisation de la température à sa valeur initiale** (étape 1) : cette étape permet de vérifier si la ΔP revient à son niveau initial (1) et donc si toute la suie a bien été oxydée.

Un exemple typique de test est représenté sur la Figure V 7. A t=5min, la flamme du CAST est allumée, plusieurs minutes s'écoulent pour assurer sa stabilisation et la production de particules de suie commence environ deux minutes après son allumage. La formation du lit de suie engendre une augmentation plus ou moins brutale de la perte de charge aux bornes du mini-FAP. A t=25min, la flamme est coupée et la production de particules cesse. Le mini-FAP est maintenu à la même température (ici 400°C) pendant 10 min sous 11% O₂/N₂.

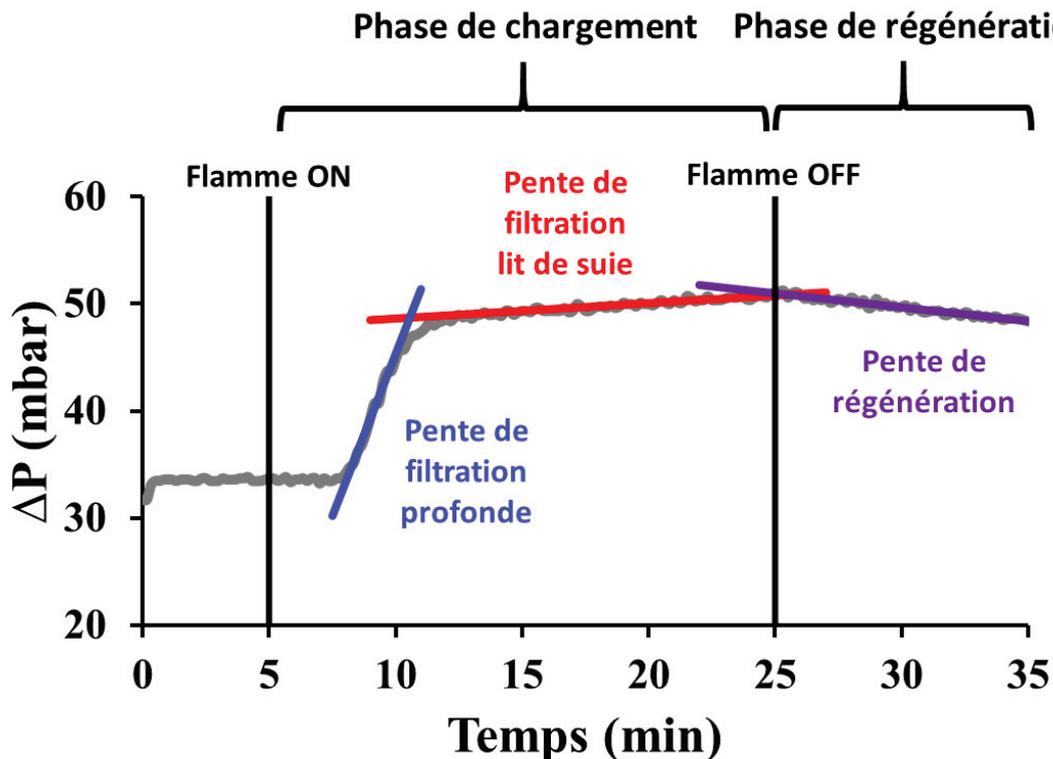


Figure V 7 : Exemple typique de l'évolution de la perte de charge en fonction du temps au cours d'un épisode court de chargement et d'une régénération à 400°C. Echantillon I-1Ag/YSZb-AU.

Lors de la phase de chargement, la perte de charge présente une première augmentation rapide (pente d'environ 360 mbar/h sur cet exemple) correspondant à l'accumulation des suies à la surface des canaux entrants et dans les pores d'entrée des parois. La taille de ces pores diminue rapidement ce qui engendre une augmentation brutale de la contre-pression. Ce phénomène est appelé filtration profonde (« deep bed filtration phase ») [182].

Une fois l'entrée des pores bouchée, l'accumulation de la suie à la surface des canaux entrants engendre une couche couvrante appelée lit. Celui-ci assure dorénavant la filtration des particules, la filtration étant déjà auparavant mais avec une efficacité moindre, et fixe l'évolution de la perte de charge. Cette dernière est reliée à l'épaisseur du lit et augmente donc progressivement avec le temps lors de la phase de chargement (environ 9 mbar/h sur cet exemple).

Lorsque la flamme est coupée à $t=25$ min, la production de particules cesse, la perte de charge présente alors deux comportements potentiels. Soit, elle demeure stable ce qui indique que les particules piégées dans le FAP ne sont pas oxydées et que le lit de suie est maintenu, il n’y a alors pas d’activité décelable ; soit elle diminue, indiquant qu’une partie des suies collectées est oxydée. La diminution de la perte de charge à une température donnée peut donc être reliée à la consommation du lit de suie et donc à une activité potentielle. La comparaison avec un échantillon de référence sans couche catalytique à la même température permet de discriminer l’activité de la couche catalytique de l’oxydation thermique des suies avec l’oxygène.

Si l’activité catalytique est suffisante à une température donnée, l’oxydation des suies peut éviter leur accumulation au cours du chargement: le lit de suie ne peut pas se former complètement lors de la phase de chargement. La perte de charge présente alors une augmentation rapide, caractéristique de la phase de filtration profonde et peut même diminuer ensuite grâce à l’oxydation des suies. Ce phénomène est appelé régénération passive : l’activité à une température donnée devient suffisante pour permettre l’oxydation des suies dès leur collecte. Les échantillons sont régénérés entre chaque test, le chargement est initié sur un mini-FAP ne contenant aucune suie.

Chaque test a été réalisé à différentes températures du flux en aval du four (T_1): 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 625°C. Les températures obtenues à l’intérieur du mini-FAP sont inférieures à cause de la déperdition thermique dans la ligne. La correspondance entre températures en sortie du four (T_1) et températures dans le mini-FAP (T_4) est présentée dans le Tableau V 2. Une légère variation ($\pm 10^\circ\text{C}$) de la température dans le mini-FAP peut être observée d’une expérience à l’autre pour une même température du four. Ceci est dû à l’isolation thermique du mini-FAP qui est réalisée à chaque expérience et est donc soumise à une petite variation.

Tableau V 2 : Correspondance entre température du four et température dans le mini-FAP

Température four (°C)	Température mini-FAP (°C)
400	350
450	400
500	440
550	480
625	540

II. Caractéristiques des échantillons et principe de mesures sur BGS

Les échantillons testés sont des mini-FAPs de taille 1x3 pouces en carbure de silicium (SiC). Le support filtrant provient de notre partenaire CTI et d’un autre fabricant de FAP (noté autre dans la suite du chapitre). Les caractéristiques des mini-FAPs sont reportées dans le Tableau V 3. La densité de canaux a été obtenue par comptage des canaux à l’extrémité de l’échantillon normalisé par la surface apparente.

Le diamètre moyen des pores a été mesuré par MEB. Le support CTI est un support symétrique, ses canaux ont le même diamètre en entrée et en sortie. A l'inverse, le second type de mini-FAP est asymétrique, ses canaux d'entrée ont un diamètre supérieur à celui des canaux de sortie. Le support CTI présente un diamètre de pores ainsi qu'une densité de canaux plus élevés par rapport au support Autre.

Tableau V 3 : Caractéristiques des supports CTI et Autre fabriquant

Support	Densité de canaux (cpsi)	Diamètre moyen des pores des parois (μm)
CTI	282	17
Autre	151	11

Afin d'imprégner les mini-FAPs, un lot d'une centaine de grammes de catalyseur a été préparé chez notre partenaire CTI selon la même méthode d'imprégnation décrite dans les chapitres 3 et 4. Deux lots de catalyseur ont été préparés : le premier supporté sur YSZb (tableau 1, chapitre 4) et le second sur une zircone dopée au calcium, fournie par notre partenaire CTI, notée CaSZ pour Calcium Stabilized Zirconia, de formule $(\text{ZrO}_2)_{0,875}(\text{CaO})_{0,125}$.

La formulation Ag/YSZb, chargée à 1% massique d'argent, a démontré les meilleures performances catalytiques pour l'oxydation de la suie en contact grossier et intime parmi tous les catalyseurs testés dans le chapitre 4 (Tableau IV 7). Cette formulation a également démontré une bonne stabilité lorsque soumise au vieillissement hydrothermal. La zircone calciée a également été utilisée comme support de catalyseur car la substitution de l'yttrium par le calcium permettrait de réduire significativement le coût du catalyseur. De plus, la thèse d'Emil Obeid [180] a montré que la zircone calciée est active pour la combustion des suies. Comme dans YSZ, la substitution partielle de cations Zr^{4+} par des cations Ca^{2+} permet de créer des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallisé. Par conséquent, CaSZ est également un conducteur ionique des anions oxygène.

Une fois l'imprégnation de la solution de nitrate d'argent réalisée, l'échantillon est séché à l'étuve puis calciné à 700°C sous air statique. La teneur en argent dans les catalyseurs a été mesurée par analyse chimique (ICP). Pour le catalyseur 1Ag/YSZb, la concentration massique en Ag est de 1,1% soit similaire au catalyseur préparé au laboratoire (Table IV 1). La concentration massique en argent dans 1Ag/CaSZ est de 1,2%.

Nous avons évalué les performances catalytiques de ces 2 lots de catalyseurs sous forme de poudre en réalisant des OTP en mélange intime avec la suie modèle Printex U (rapport massique catalyseur/suie de 1/4), les résultats sont reportés en Figure V 8. Le catalyseur 1Ag/YSZb préparé en lot de 100g chez notre partenaire CTI (1Ag/YSZb CTI) présente des performances légèrement inférieures à celui préparé au laboratoire (1Ag/YSZb) et testé dans les mêmes conditions. Le pic de production maximale de CO_2 est décalé de 20°C. Aucune trace de CO n'a été détectée lors de l'OTP sur les deux formulations. La formulation 1Ag/CaSZ présente une activité moindre en comparaison à 1Ag/YSZb CTI, le pic de production maximale de CO_2 est atteint à 475°C au lieu de 430°C. L'enduction des mini-FAP SiC a été réalisée à partir d'une barbotine contenant le catalyseur en poudre. Le passage de la barbotine au travers des pores du mini-FAP

est facilité en créant une dépression. Plusieurs enductions successives de la barbotine sont réalisées pour atteindre un chargement en catalyseur de 80 g de catalyseur par litre de FAP soit 3,1 g de catalyseur par mini-FAP.

Les échantillons testés sont présentés dans le Tableau V 4. Le catalyseur supporté sur YSZb a été enduit sur les deux types de mini-FAPs alors que celui supporté sur CaSZ a été uniquement enduit sur le mini FAP de CTI. En plus des mini-FAPs catalysés, des filtres nus ont été évalués pour référence.

Tableau V 4 : Liste des mini-FAPs testés

Code échantillon	Catégorie	Fournisseur du support	Catalyseur	Chargement (g/L)
blanc-AU	Nu	Autre	-	0
blanc-CTI	Nu	CTI	-	0
I-1Ag/YSZb-AU	Imprégné	Autre	1Ag/YSZb	80
I-1Ag/YSZb-CTI	Imprégné	CTI	1Ag/YSZb	80
I-1Ag/CaSZ-CTI	Imprégné	CTI	1Ag/CaSZ	80

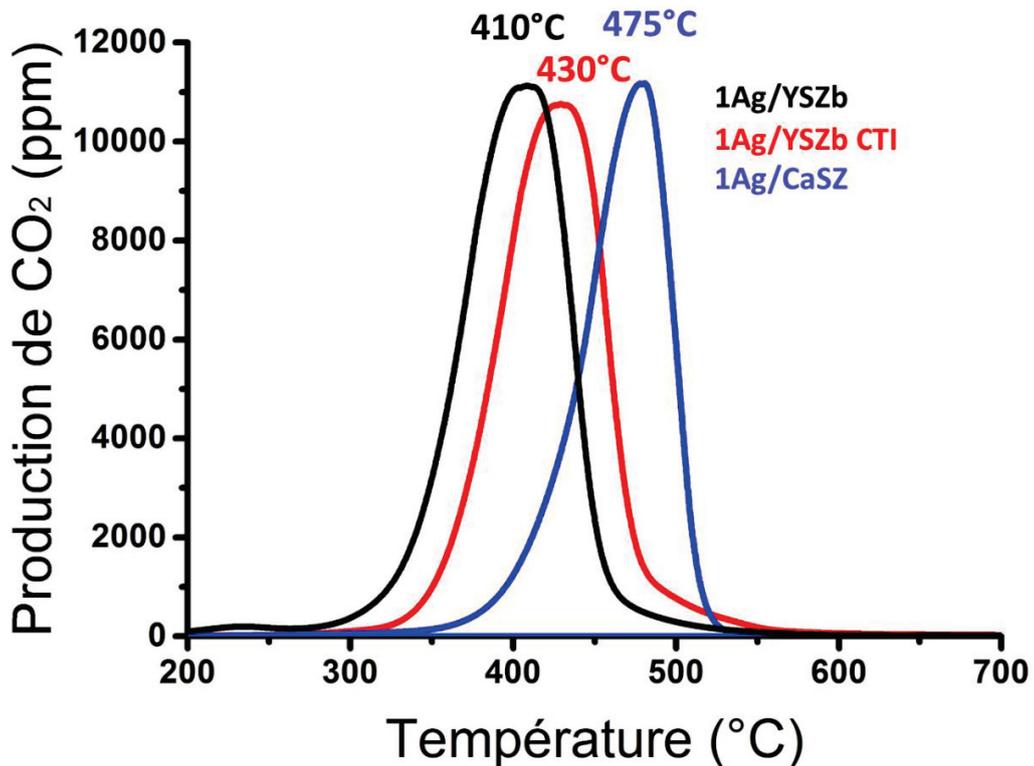


Figure V 8 : Production de CO₂ en fonction de la température lors d'une OTP en contact intime sous 5% O₂/He pour les catalyseurs 1Ag/YSZb et 1Ag/CaSZ mélangé à de la suie modèle Printex U

III. Performances de l'échantillon I-1Ag/YSZb-AU

1. Etude de l'activité catalytique et des performances en filtration

L'échantillon I-1Ag/YSZb-AU ainsi qu'un blanc sur le même support ont été testés à plusieurs températures (Figure V 9).

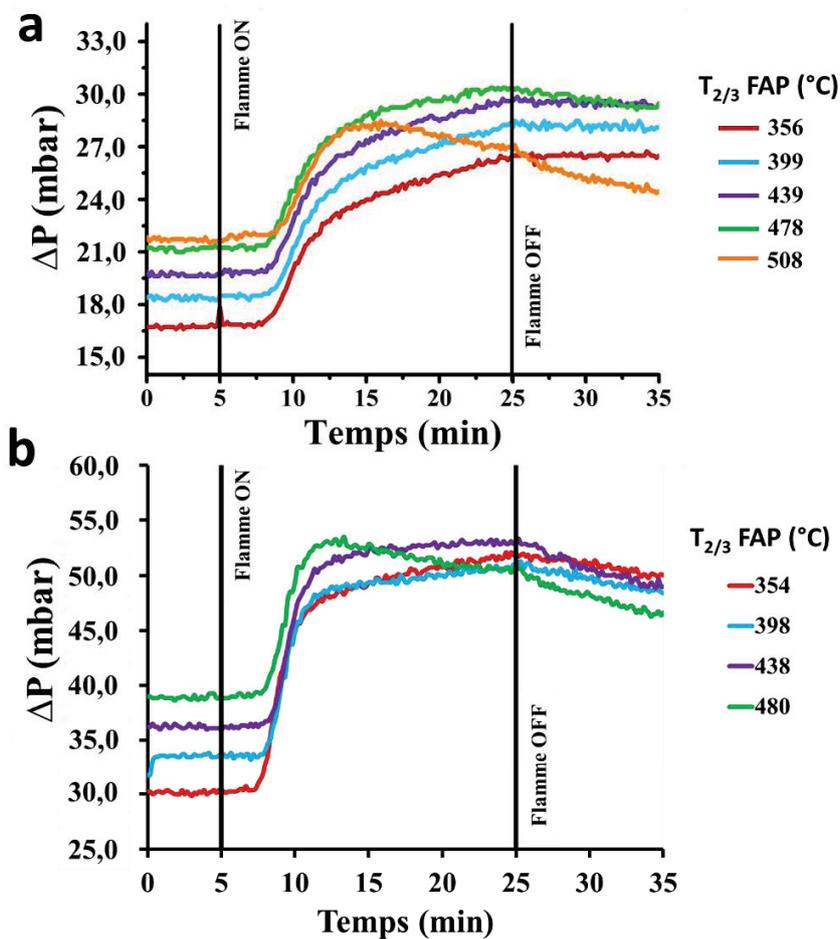


Figure V 9 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps au cours d'épisodes courts de chargement et d'une régénération à différentes températures pour a) échantillon blanc-AU et (b) I-1Ag/YSZb-AU.

L'échantillon I-1Ag/YSZb-AU est imprégné de catalyseur 1Ag/YSZb à 80 g/L (Tableau V 4). La perte de charge initiale est comprise entre 16 et 21 mbar sur support nu et entre 30 et 37 mbar en présence de catalyseur. La perte de charge initiale augmente avec la température à cause de la dilatation des gaz avec la température. L'augmentation de la perte de charge initiale en présence de catalyseur peut être reliée à

la présence de catalyseur dans les canaux entrants ce qui diminue l'espace accessible aux gaz pour s'écouler. Cette hypothèse est confirmée par le comportement de la perte de charge lors de la phase de filtration profonde (entre 7 et 12 min). A 400°C dans le mini-FAP, la pente de chargement en filtration profonde est de 360 mbar/h pour I-1Ag/YSZb-AU contre 120 mbar/h pour Blanc-AU (voir Tableau V 5). Les pores étant partiellement obstrués par le catalyseur, le lit de suie se forme plus rapidement. La formation du lit de suie dure 5 min sur l'échantillon Blanc-AU et seulement 4 min sur I-1Ag/YSZb-AU.

Tableau V 5 : Valeurs des pentes de filtration profonde, de filtration du lit de suie, $\Delta P_{\text{initiale}}$ et ΔP_{finale} pour les échantillons I-1Ag/YSZb-CTI et I-1Ag/YSZb-AU lors d'un épisode de chargement court à 400°C

Echantillons	Blanc-AU	I-1Ag/YSZb AU	I-1Ag/YSZb CTI
$T_{2/3}$ FAP (°C)	398	399	402
Pente filtration profonde (mbar/h)	120	360	140
Pente filtration lit de suie (mbar/h)	13	9	31
$\Delta P_{\text{initiale}}$ (mbar)	19	33	8

Une fois le lit de suie formé (au-delà de $t = 12$ min), la pente de chargement est de 9 mbar/h en présence de catalyseur contre 13 mbar/h sur le blanc. Il semble donc que le lit de suie croisse moins rapidement à 400°C en présence de la phase catalytique. De plus, on observe une stabilisation de la perte de charge à 440°C sur I-1Ag/YSZb-AU lors des dernières minutes de chargement comme l'indique la valeur faible (2,6 mbar/h) de la pente de chargement. Ceci indique un équilibre entre l'oxydation des suies et leur collecte. A plus haute température (480°C), la perte de charge diminue lors des 10 dernières minutes de chargement (-5,4 mbar/h). Le lit de suie ne peut pas se former car la quantité de suie oxydée l'emporte sur celle retenue dans le filtre. Ce phénomène n'est pas visible à cette température sur l'échantillon Blanc-AU, l'activité pour l'oxydation des suies peut donc être reliée à l'activité catalytique de 1Ag/YSZb dans le cas de I-1Ag/YSZb-AU.

Dans la phase de régénération, lorsque la production de suie est stoppée (entre 25 et 35 min), une diminution de la perte de charge est détectable dès 480°C (-6,8 mbar/h) et devient plus significative à 550°C (-10 mbar/h) sur l'échantillon de référence Blanc-AU (Figure V 9a et Tableau V 6). Ces résultats indiquent que la suie s'oxyde avec l'oxygène de la phase gaz en l'absence de phase catalytique dès 480°C. Ces résultats se corrélaient avec ceux obtenus en OTP de la suie CAST seule sous 5% O₂/He : la suie est faiblement oxydée à partir de 480°C et plus fortement à 550°C (Figure V 4).

Tableau V 6 : Pentas de régénération obtenues pour différents mini-FAPs après des épisodes courts de chargement à différentes températures.

$T_{2/3 \text{ inlet}}$ moyenne (°C)	Stabilisation (flamme coupée) (mbar/h)				
	350	405	445	490	550
Blanc-AU	0,3	-1,0	-1,5	-6,8	-10,0
I-1Ag/YSZb-AU	-13,1	-15,6	-22,4	-20,8	-
I-1Ag/YSZb-CTI	-0,2	-0,5	0,4	-2,0	-40,1

Sur l'échantillon I-1Ag/YSZb-AU, la perte de charge diminue dès 350°C une fois la production de suie stoppée, indiquant une activité catalytique. Cette activité à basse température explique la pente de chargement plus faible observée en filtration lit de suie à 400°C (9 mbar/h sur I-1Ag/YSZb-AU contre 13 mbar/h sur le blanc). L'accumulation de la suie est en compétition avec l'oxydation des particules au contact du catalyseur. Ces résultats corrént l'activité observée en OTP pour la formulation 1Ag/YSZb (Figure V 8) mélangée à de la suie modèle Printex U. En effet, l'oxydation de la suie démarre à partir de 320°C sous 5% O₂/He.

L'apport de la formulation 1Ag/YSZb est notable sur le support filtrant Autre, l'oxydation de la suie est observée dès 350°C comme l'indique la diminution de la valeur de ΔP en l'absence de production de suie. Le mini-FAP est auto-régénérant à 480°C : l'oxydation des suies l'emportant sur leur collecte.

Les distributions en taille et en concentration des particules de suie détectées en aval des mini-FAPs lors de chargements à 400°C sont présentées en Figure V 10 pour les échantillons Blanc-AU et I-1Ag/YSZ-AU. Les particules sont détectées deux minutes après le début du chargement ce qui correspond au délai observé en Figure V 9 entre l'allumage de la flamme et l'augmentation de la perte de charge. Ceci s'explique par le délai nécessaire à la stabilisation de la flamme lors de l'allumage. Les particules sont détectées pendant 3 min ce qui correspond à la période de filtration profonde associée à l'augmentation brutale de la perte de charge observée en Figure V 9. Les particules présentent une distribution en taille centrée sur 90 nm ce qui correspond aux particules produites par le CAST à ce point de fonctionnement. Une fois le lit de suie formé, l'efficacité de filtration est maximale (Figure V 11) et plus aucune particule n'est détectée en sortie des mini-FAPs.

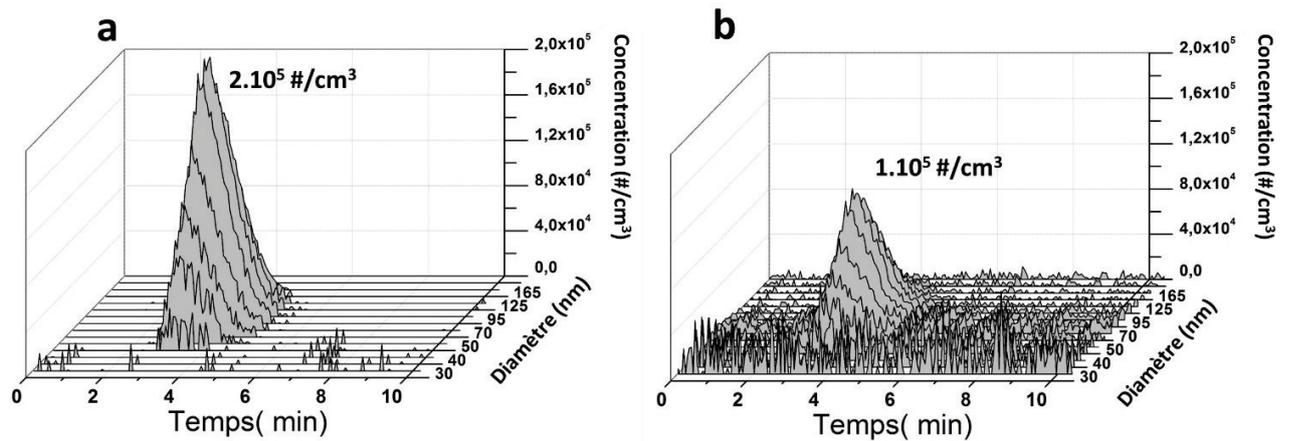


Figure V 10 : Distribution en taille et concentration en nombre des particules émises en fonction du temps lors d'un épisode de chargement court à $T_{FAP} = 400^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons a) Blanc-AU et b) I-1Ag/YSZ-AU. Le chargement commence à $t = 0$ min.

La présence de la phase catalytique améliore l'efficacité de filtration comme l'indique la Figure V 11. Le support nu présente une efficacité de 99,7%, le support en présence de phase catalytique atteint 99,85%. Ces valeurs de filtration correspondent à des concentrations maximales globales (tous diamètres confondus) de $1,25 \cdot 10^6$ particules/cm³ sur l'échantillon de référence contre $6,6 \cdot 10^5$ particules/cm³ sur I-1Ag/YSZ-AU. Les particules détectées sont celles ayant traversé les parois du support à travers les pores. La présence de la phase catalytique divise par deux le niveau maximum d'émission, car la taille moyenne des pores diminue du fait de la présence de catalyseur, ces derniers piègent donc plus facilement les particules. Ceci corrobore la perte de charge plus élevée observée sur I-1Ag/YSZ-AU par rapport à Blanc-AU (Tableau V 5), les pores plus petits limitant l'écoulement du flux et augmentant la perte de charge.

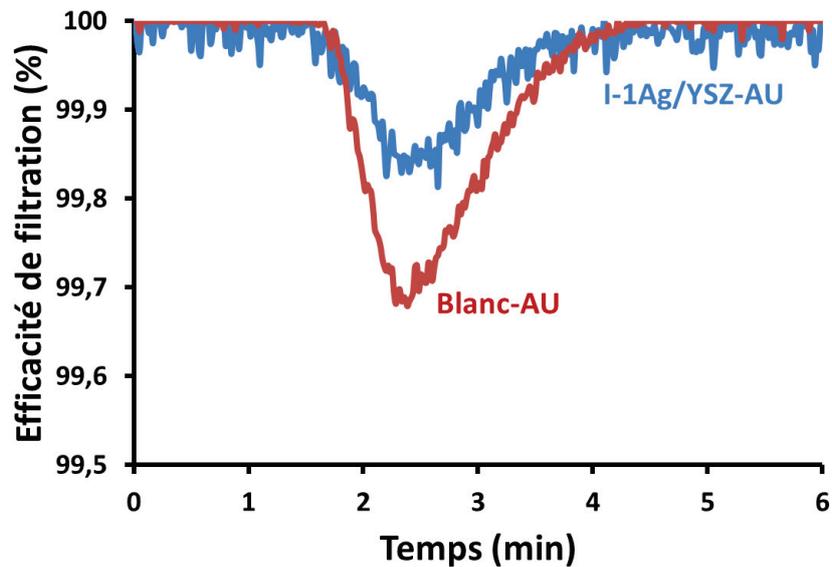


Figure V 11 : Efficacité de filtration en fonction du temps lors d'un épisode de chargement court à $T_{FAP} = 400^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons Blanc-AU et I-1Ag/YSZ-AU. Le chargement commence à $t = 0$ min.

2. Stabilité du catalyseur 1Ag/YSZ : étude METET et cyclage chargement/régénération

L'oxydation de la suie par le catalyseur 1Ag/YSZ a également été observée au METET (Microscope Electronique à Transmission Environnemental et Tomographique) décrit dans le chapitre 2. Cette expérience a permis la réalisation de plusieurs séquences vidéo qui permettent d'observer *in-situ* la combustion de la suie Printex U mélangée à 1Ag/YSZ. Ce catalyseur est supporté sur une zircone yttrée commerciale produite par Tosoh dont les caractéristiques sont différentes de celles de YSZb (chapitre 4, tableau IV-1). Les observations METET ont porté sur un mélange suie/catalyseur en contact intime soumis à une faible pression d'oxygène (0,6 mbar) à 495°C (Figure V 12). Le mélange a été réalisé au broyeur à bille (contact intime). Afin de réaliser l'observation en microscopie en transmission, ce mélange est mis en suspension dans l'éthanol, passé aux ultrasons et finalement dispersé sur une grille en Cu équipé d'un film de silice. Afin de permettre l'observation, la cible est bombardée par un faisceau d'électrons à 300 kV. L'effet du faisceau sur le mélange a été évalué, en l'absence d'oxygène en phase gaz aucune oxydation n'a lieu.

Les premiers clichés présentés sur la Figure V 12 montrent la présence de nanoparticules d'argent dans les grappes de suie, elle-même en contact avec le support YSZ. La présence de nanoparticules d'argent séparées de leur support peut être imputable à la préparation de l'échantillon, notamment le passage aux ultrasons. Les nanoparticules d'argent présentent des diamètres compris entre 5 et 30 nm, ce qui correspond à la distribution observée dans le chapitre 3 (diamètre moyen observé au MET de 10 nm et particules plus grosses détectées en DRX).

A 495°C , la suie est oxydée par les nanoparticules d'argent qui sont très mobiles au sein des grappes de suie. L'oxydation de la suie est réalisée par « tunnelage » des particules d'argent. La mobilité des

nanoparticules d'argent dans la suie entraîne leur coalescence lorsqu'elles se rencontrent au fur et à mesure de la disparition de la suie, grossissant de 5 jusqu'à 40 nm. La croissance des particules d'argent ainsi que la consommation de la suie sont facilement observables entre les clichés a) et g). Une fois la grappe de suie entièrement consommée (cliché k), les nanoparticules d'argent coalescent pour former des particules de taille de l'ordre de 40 nm. Ces dernières ne sont pas stables et disparaissent (clichés de k à o). Il est difficile d'estimer si la disparition de l'argent s'effectue par évaporation ou par liquéfaction à la surface de YSZ. Compte tenu de la tension de vapeur élevée de l'argent, il est probable que les nanoparticules d'argent s'évaporent au moment où les suies sont entièrement consommées. Ce phénomène pourrait être relié à l'exothermicité de la réaction d'oxydation qui libérerait suffisamment d'énergie pour permettre l'évaporation des particules d'argent. Une autre hypothèse serait la formation d'oxyde d'argent, moins stable. Une fois la suie oxydée, les particules d'argent ne peuvent plus transférer leurs oxygènes, s'oxydent et s'évaporent.

Sun et al. ont observé des nanoparticules d'argent supportées sur une silice mésoporeuse et décrivent un phénomène d'évaporation entre 500°C et 600°C sous vide [126]. Dans cette étude, ce phénomène est moins marqué pour les nanoparticules d'argent présentes à l'intérieur des mésopores du support car la pression partielle d'argent atteint un niveau de saturation ce qui maintient la particule d'argent sous forme solide. Il est possible que le vide utilisé dans le cadre des expériences METET associé au faisceau d'électron puisse évaporer les particules d'argent.

L'oxydation des suies par des nanoparticules d'argent mobiles a déjà été observée à l'aide d'un METET dans la littérature [121,122,183]. Gardini et al. [122] ont observé des nanoparticules d'argent non supportées comprises entre 2 et 5 nm au contact de la suie. Dès 250°C, un phénomène de coalescence de particules métalliques est observé suivi par l'oxydation de la suie à 300°C. Comme dans notre expérience, les nanoparticules d'argent consomment la suie et s'agglomèrent lorsqu'elles rentrent en contact formant des particules de plusieurs dizaines de nanomètres une fois la suie consommée intégralement. Mori et al. [183] n'ont pas observé de coalescence des particules d'argent lors de l'oxydation de suie par un catalyseur 2%Ag/CeO₂ sous une pression totale de 4.9 Pa contenant 20% O₂. L'échantillon a été directement déposé sur filament chauffant à l'aide d'un pinceau sans mise en suspension, ce qui explique l'absence de nanoparticules d'argent détachées du support et localisées dans la suie. D'autre part, les observations ont été réalisées à 300°C et 350°C, températures beaucoup plus faibles que celles utilisées lors de nos expériences. Ceci explique probablement l'absence de phénomènes de coalescence et d'évaporation décrits précédemment.

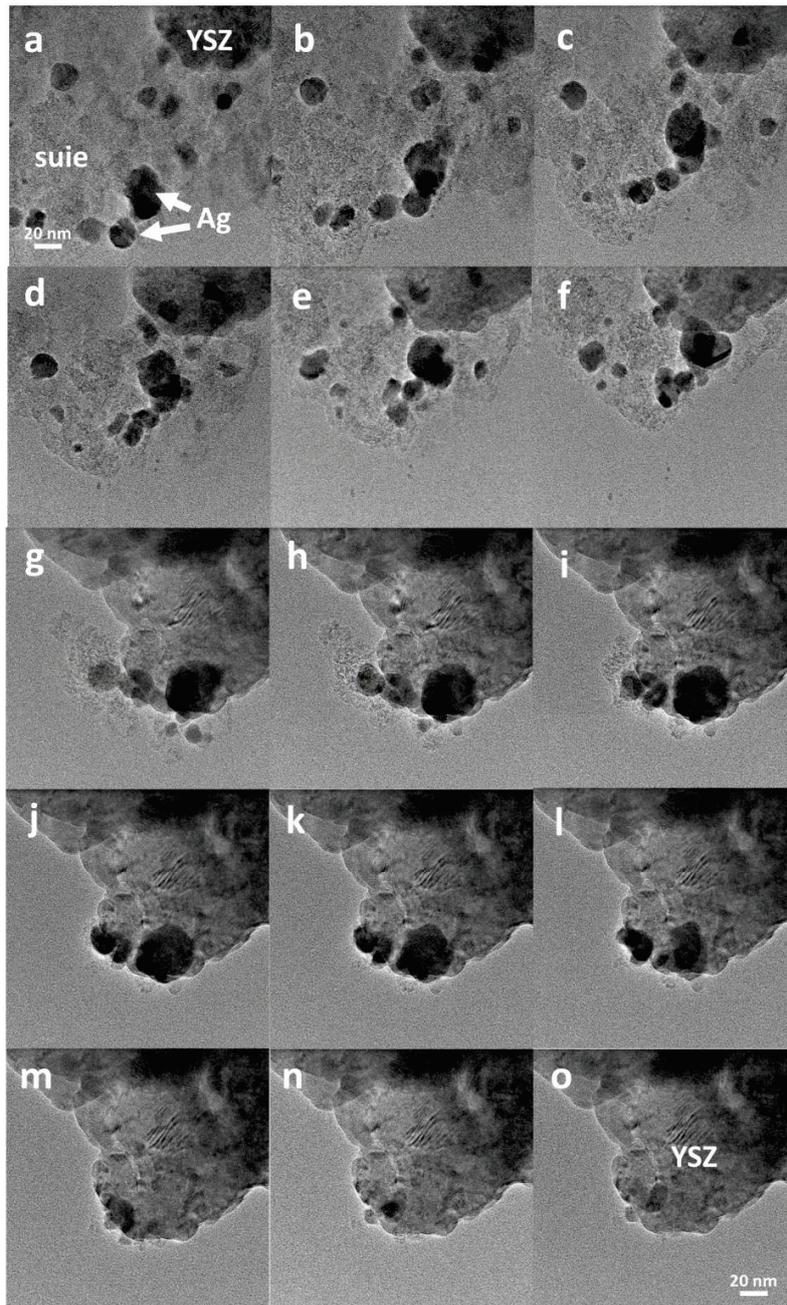


Figure V 12 : Clichés tirés d'une séquence vidéo METET. Oxydation de la suie Printex U mélangée en contact intime à 1Ag/YSZ, 495°C, 0,6 mbar O₂, 300 kV. Clichés a) à i) : $\Delta t = 8s$, clichés j) à o) : $\Delta t = 4s$

Les expériences METET permettent donc de mettre en évidence des phénomènes rapides de coalescence des nanoparticules d'argent et posent des questions sur la stabilité thermique du catalyseur. De plus, l'oxydation de la suie entraînerait une évaporation de l'argent dès 495°C lorsque la suie est entièrement consommée. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus sur un échantillon 1Ag/YSZ (chapitre 3). En effet, après trois expériences successives d'oxydation de la suie Printex U jusqu'à 750°C, la teneur en

argent dans le catalyseur est demeurée stable (chapitre 3). Ces résultats sur METET nous ont toutefois amenés à vérifier la stabilité de notre catalyseur une fois mis en forme sur mini-FAP, notamment au cours de cycles thermiques qui entraînent une oxydation totale de la suie. L'idée a consisté à vérifier l'activité du catalyseur après plusieurs combustions complètes de la couche de suie dans le mini-FAP. Les essais présentés en Figure V 9 b ont été reproduits sur trois cycles à 480°C. L'échantillon I-1Ag/YSZb-AU a été chargé pendant 20 min puis maintenu sous O₂ jusqu'à régénération totale (retour de la valeur de ΔP à sa valeur initiale) trois fois de suite. Les résultats sont présentés en Figure V 13.

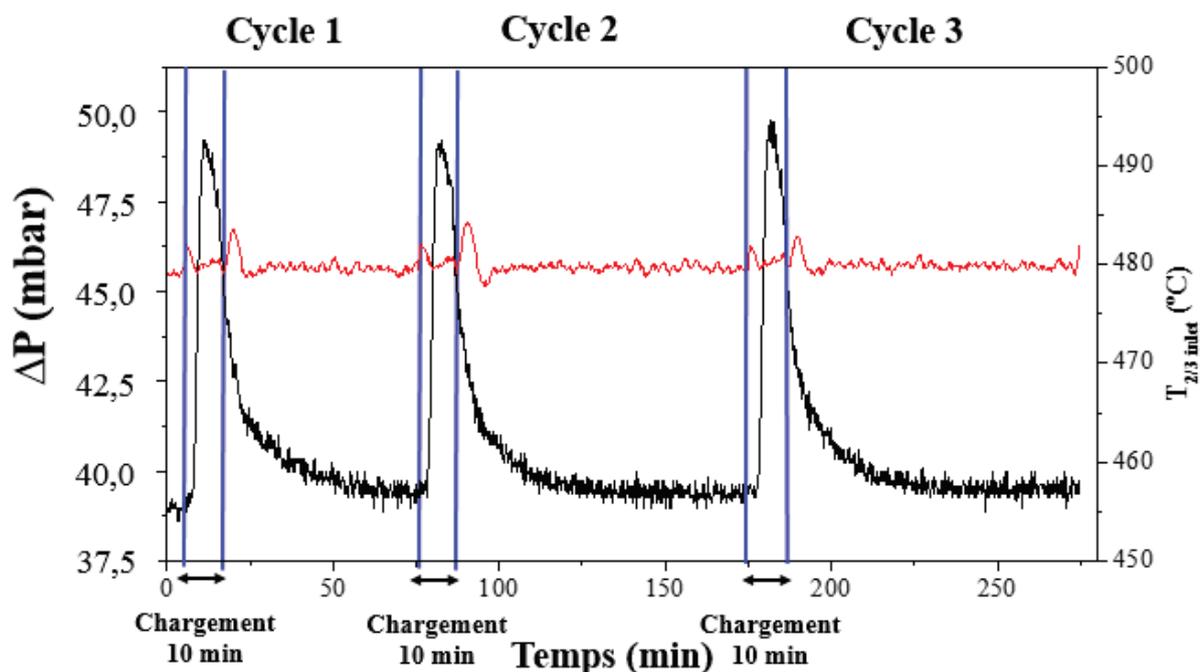


Figure V 13 : Perte de charge en fonction du temps pour trois cycles de chargement-régénération, échantillon I-1Ag/YSZb-AU, 480°C

Les profils successifs sont semblables, ce qui indique que le catalyseur garde la même activité catalytique après trois cycles d'oxydation totale de la suie. Il est donc probable que l'évaporation des particules d'argent observée au METET soit liée aux conditions particulières de l'expérience : une basse pression couplée à l'énergie dégagée par le faisceau électronique. Ce film met cependant en lumière la mobilité des particules d'argent qui permettent d'augmenter grandement les points de contact entre la suie et le catalyseur. Cette efficacité est vérifiée sur mini-FAP, en présence de phase catalytique l'oxydation ayant lieu dès 350°C et un phénomène d'auto-régénération est observé entre 440 et 480°C.

IV. Performances des mini-FAPs CTI imprégnés par une phase catalytique à base d'argent

1. Echantillon I-1Ag/YSZ-CTI, chargement 20 min

Les résultats de l'échantillon I-1Ag/YSZb-CTI à différentes températures sont présentés en Figure V 14. Un échantillon blanc de référence n'a pu être testé que pendant un épisode de chargement d'une heure et est reporté dans la partie suivante.

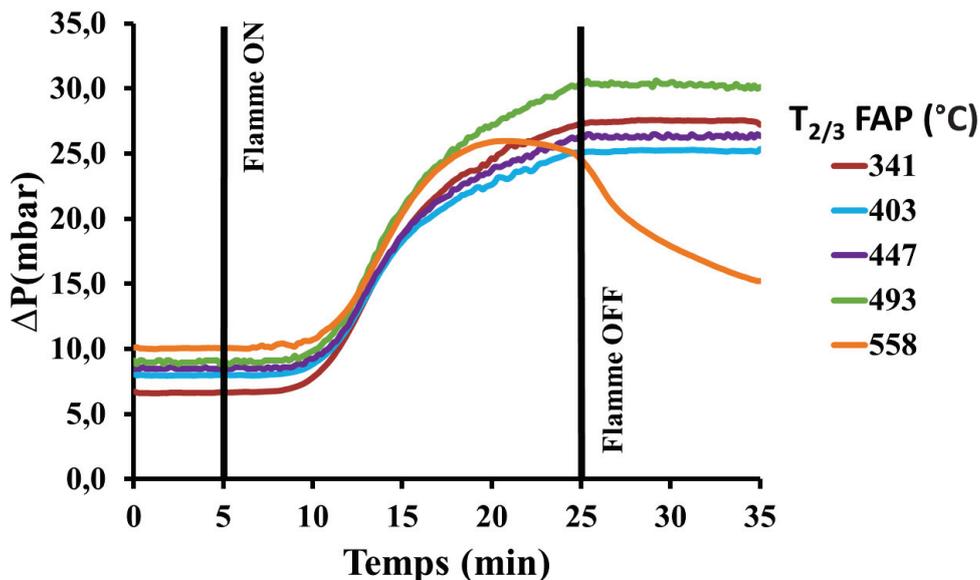


Figure V 14 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps au cours d'épisodes courts de chargement et d'une régénération à différentes températures pour I-1Ag/YSZb-CTI.

Les valeurs des pentes de filtration et de la perte de charge initiale à 400°C sont présentées dans le Tableau V 5. Cette échantillon présente une perte de charge initiale et une pente de chargement en filtration profonde plus faibles que celles de I-1Ag/YSZb-AU. La taille des pores des canaux est plus élevée sur support CTI (17 μm contre 11 μm) ce qui facilite l'écoulement du flux et entraîne une perte de charge initiale plus faible (8 mbar contre 33). Les pores étant plus petits sur I-1Ag/YSZb-AU, leur colmatage est plus rapide, engendrant une augmentation de la perte de charge plus brutale que sur I-1Ag/YSZb-CTI (360 mbar/h contre 140 mbar/h à 400°C).

Une fois la phase de filtration profonde achevée, le lit de suie croît lentement sur I-1Ag/YSZb-AU comme l'indique la faible pente de chargement (9 mbar/h). Sur I-1Ag/YSZb-CTI, cette pente est trois fois plus élevée (31 mbar/h), ce qui indique que le régime de filtration par lit de suie n'est pas encore atteint en 20 min.

Les profils de perte de charge obtenus pour I-1Ag/YSZb-CTI (Figure V 14) indiquent que le phénomène de régénération passive n'est visible qu'à partir de 560°C, la température dans le mini-FAP est suffisamment élevée pour oxyder la suie, l'oxydation l'emporte alors sur l'accumulation. Nous avons cependant observé que la suie CAST est oxydée thermiquement à 560°C (Figure V 4). Il est donc probable que l'oxydation dans le mini-FAP ne soit pas liée à la présence de catalyseur à cette température.

Entre 25 et 35 min, la production de suie est coupée. Pour une température comprise entre 340 et 490°C, la perte de charge demeure stable (Tableau V 6), l'oxydation des suies n'est pas détectable. Les pentes de filtration indiquent cependant que le lit de suie n'a pas eu le temps de se former, il est donc difficile de conclure quant à l'activité catalytique pour l'oxydation des suies, la quantité collectée étant probablement moindre que sur I-1Ag/YSZb-AU. L'évaluation de l'échantillon I-1Ag/YSZb-CTI nécessite donc un temps de chargement en suie plus long afin de pouvoir former un lit et observer son évolution une fois la production de particules stoppée.

La différence observée entre les deux mini-FAP imprégnés indique que la mesure de l'activité catalytique est très dépendante de la porosité des FAP et donc de leur capacité à rapidement former un lit de suie. L'échantillon I-1Ag/YSZb-AU est asymétrique, ses canaux entrants présentent un diamètre supérieur aux canaux sortants, la surface exposée à la suie est donc supérieure ce qui favorise les points de contact en la suie et le catalyseur.

Afin d'évaluer correctement le mini-FAP sur support CTI, une nouvelle série de tests avec un chargement prolongé (une heure contre 20 minutes) a été effectuée.

2. Echantillon I-1Ag/YSZ-CTI, chargement d'une heure

De nouveaux échantillons ont été ajoutés lors de cette étude : un échantillon sur support CTI contenant une formulation 1Ag/CaSZ et un mini-FAP CTI de référence, sans catalyseur.

L'impact de la durée de chargement sur la perte de charge est présenté en Figure V 15 pour l'échantillon I-1Ag/YSZb-CTI à 400°C. Le régime de filtration par lit de suie n'est atteint qu'après 25 min de chargement, comme l'indique le profil de perte de charge en rouge. Un chargement d'une durée supérieure est donc nécessaire pour former le lit de suie sur support CTI.

La perte de charge initiale varie légèrement (7 mbar contre 8) ce qui peut être imputable aux conditions opératoires, le BGS ayant été déménagé entre les deux expériences. La pente de régénération mesurée diffère également avec le temps de chargement : -0,5 mbar/h après un chargement de 20 min contre -7,4 mbar/h après un chargement d'une heure. Comme attendu, pour une même température, l'activité du catalyseur n'est détectée qu'une fois le lit de suie formé.

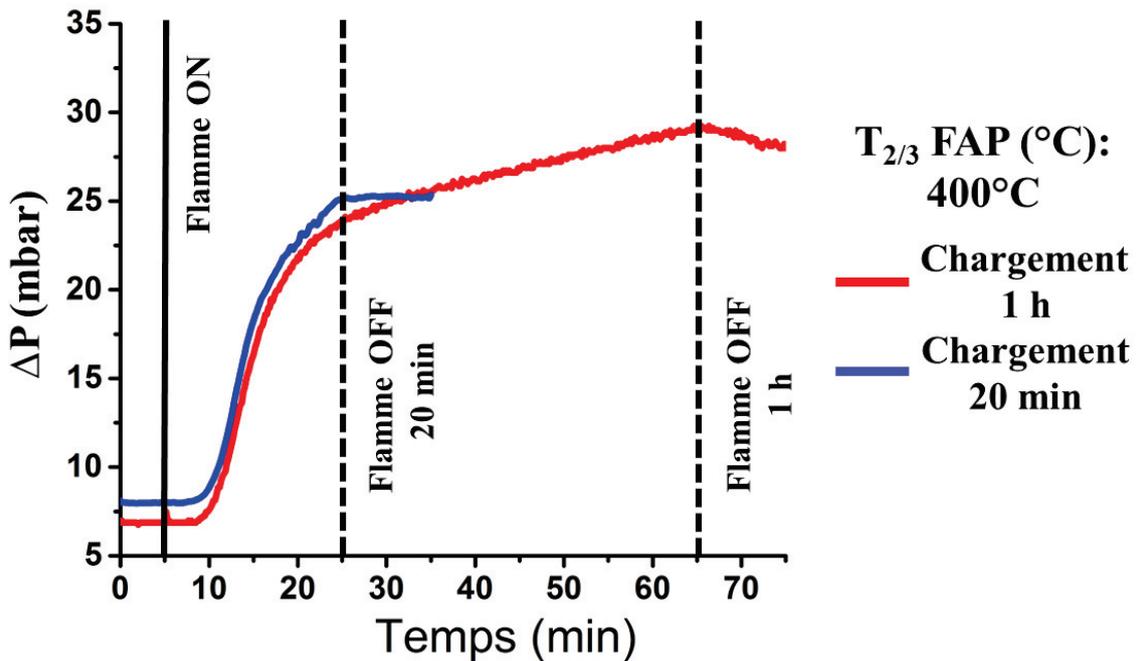


Figure V 15 : Comparaison des tests sur I-1Ag/YSZb-CTI avec une période de chargement de 20 min et 1h.

A 480°C (Figure V 16), l'accumulation de la suie est contrebalancée par son oxydation, comme l'indique la diminution de la perte de charge entre 35 et 65 min. Les échantillons de référence Blanc-AU et Blanc-CTI présentent eux aussi ce profil à 480°C, indiquant que l'oxydation des suies observées à cette température est probablement une oxydation thermique comme le confirme l'OTP de la suie CAST (Figure V 4).

Les valeurs de perte de charge initiale, obtenues pendant les tests, sont reportées dans le Tableau V 8. A 400°C, les échantillons Blanc-CTI et I-1Ag/YSZ-CTI présentent des valeurs similaires (6,9 mbar), inférieures à celles obtenus pour l'échantillon I-1Ag/CaSZ-CTI (10,3 mbar). De même, les valeurs obtenues en fin de chargement sont de 45 mbar pour ce dernier échantillon contre 30 mbar pour I-1Ag/YSZ-CTI et 20 mbar sur l'échantillon de référence. Il semblerait donc que les pores de l'échantillon I-1Ag/CaSZ-CTI soient plus obstrués que ceux sur I-1Ag/YSZ-CTI. Cette tendance est également observée en phase de filtration profonde : la valeur de la pente de chargement est nettement plus élevée sur I-1Ag/CaSZ-CTI (240 mbar/h) que sur I-1Ag/YSZ-CTI (118 mbar/h).

Comme attendu, les valeurs des pentes de chargement en filtration profonde sont inférieures à celles obtenues sur support Autre (Tableau V 5) car les pores des murs ont un diamètre plus élevé et la surface exposée moindre du fait de la symétrie du support CTI. L'obstruction de ces pores est donc plus lente, la contre-pression résultante est formée moins rapidement. En filtration lit de suies, les pentes sont de 9 mbar/h pour l'échantillon I-1Ag/YSZ-AU et 6,7 mbar/h pour I-1Ag/YSZ-CTI. Ces résultats recoupent la densité de canaux supérieure observée sur l'échantillon I-1Ag/YSZb-CTI (Tableau V 3), celle-ci devrait favoriser une faible augmentation de la perte de charge en filtration par lit de suie.

Les valeurs de pentes en régénération (Tableau V 8) indiquent une activité pour l'oxydation des suies sur I-1Ag/YSZ-CTI dès 400°C qui augmente avec la température. Cet effet n'est pas visible sur Blanc-CTI,

indiquant un effet de la phase catalytique dans l'échantillon. L'activité catalytique sur support CTI apparaît comme légèrement inférieure à celle observée sur I-1Ag/YSZ-AU. En effet, la régénération démarre dès 350°C sur I-1Ag/YSZ-AU pour 400°C sur I-1Ag/YSZ-CTI. L'échantillon I-1Ag/CaSZ-CTI ne présente pas d'activité notable par rapport au blanc. L'activité mesurée en OTP de la formulation 1Ag/CaSZ est moindre mais permet tout de même d'oxyder massivement la suie à 450°C (Figure V 8) ce qui n'est pas le cas ici. La différence de morphologie des poudres 1Ag/CaSZ et 1Ag/YSZb peut influencer sur leur dépôt dans le mini-FAP et à terme sur la qualité du contact suie/catalyseur lors des épisodes de chargement.

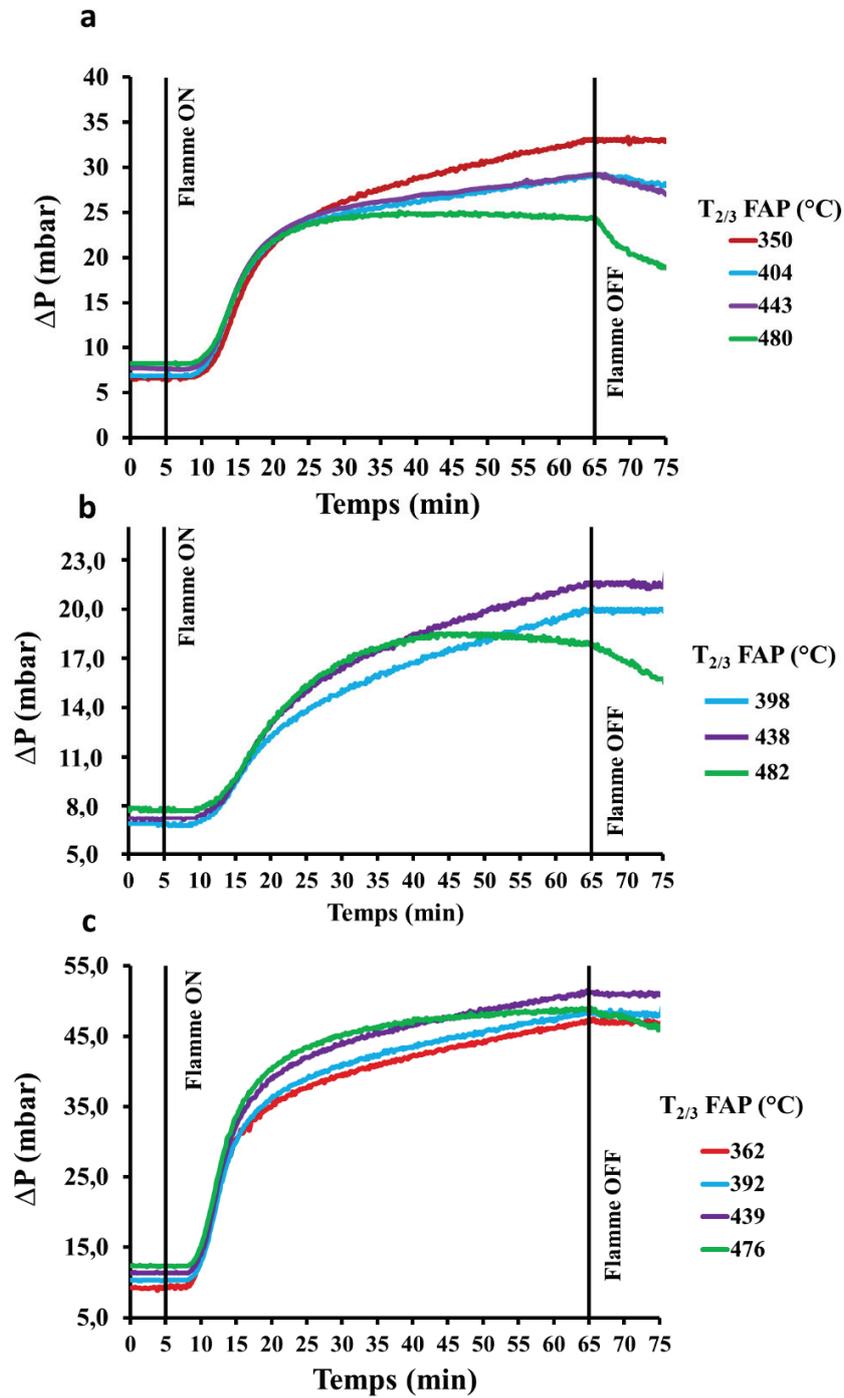


Figure V 16 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps au cours d'épisodes de chargements longs et d'une régénération à différentes températures pour les échantillons : a) I-1Ag/YSZ-CTI, b) Blanc-CTI, c) I-1Ag/CaSZ-CTI

Tableau V 7 : Pertes de charge initiales et pentes de chargement lors d'épisodes de chargement long à 400°C pour les échantillons Blanc-CTI, I-1Ag/YSZ-CTI et I-1Ag/CaSZ-CTI

$T_{2/3 \text{ FAP}} = 400^\circ\text{C}$	Perte de charge initiale (mbar)	Pente de chargement en filtration profonde (mbar/h)	Pente de chargement en filtration lit de suie (mbar/h)
Blanc-CTI	6,9	40,1	7,3
I-1Ag/YSZ-CTI	6,9	118,2	6,7
I-1Ag/CaSZ-CTI	10,3	240,1	10,0

Tableau V 8 : Pentes de régénération lors d'épisode de chargement long à 400°C pour les échantillons Blanc-CTI, I-1Ag/YSZ-CTI et I-1Ag/CaSZ-CTI

$T_{2/3 \text{ inlet}}$ moyenne (°C)	Pentes de régénération (mbar/h)			
	350	400	445	480
Blanc-CTI	-	-0,2	-1,3	-13,4
I-1Ag/YSZ-CTI	-0,16	-7,4	-12,5	-27,1
I-1Ag/CaSZ-CTI	-1,8	-1,2	-0,4	-14,8

Les distributions en tailles et en nombre de particules de suie émises ainsi que les efficacités de filtration sont présentées en Figure V 17 et Figure V 18 pour les échantillons Blanc-CTI et I-1Ag/YSZ-CTI. Les émissions de particules sont un ordre de grandeur plus élevées que sur support Autre. La durée d'émission est de 15 min sur l'échantillon de référence et de 9 min en présence de phase catalytique. Au-delà, l'efficacité de filtration est maximale. Le délai nécessaire pour colmater les pores des canaux et former le lit de suie est plus élevé sur support CTI, ce qui corrobore le diamètre des pores plus élevé reporté dans le Tableau V 3. Les durées d'émissions observées en Figure V 17 sont inférieures à celles nécessaires à la formation du lit de suie. Il apparaît qu'une fois les pores des canaux obstrués par les suies, l'émission de particules s'arrête. Une phase transitoire semble avoir lieu ensuite pendant laquelle le lit de suie

commence à se former, cette phase prend plusieurs minutes et est suivie par une augmentation linéaire de la perte de charge relative à la croissance du lit.

L'efficacité de filtration est de 93% lorsque le mini-FAP est vide de suie, nous observons qu'en présence de phase catalytique l'efficacité de filtration atteint plus rapidement 100%. Comme proposé dans le cas de I-1Ag/YSZ-AU, la présence de catalyseur dans les canaux faciliterait leur colmatage et limiterait le temps durant lequel la suie passerait au travers des parois du filtre ainsi que leur quantité, dans une moindre mesure, toutefois, qu'avec le support Au.

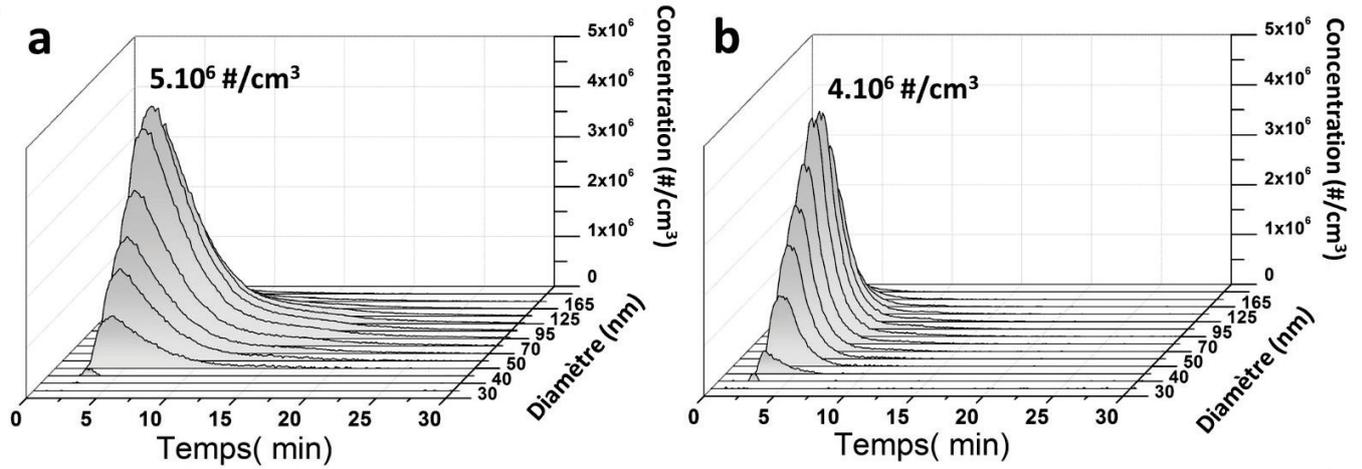


Figure V 17 : Distribution en tailles et en nombre des particules émises en fonction du temps lors d'un épisode de chargement court à $T_{FAP} = 400^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons a) Blanc-CTI et b) I-1Ag/YSZ-CTI

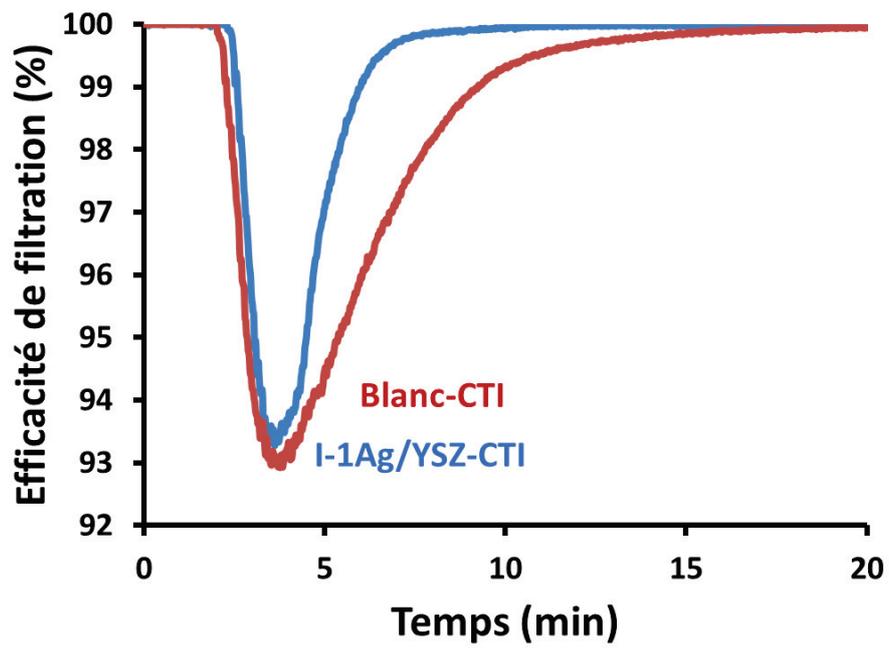


Figure V 18 : Efficacité de filtration en fonction du temps lors d'un épisode de chargement long à $T_{FAP} = 400^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons Blanc-CTI et I-1Ag/YSZ-CTI. Le chargement commence à $t = 0$ min.

V. Conclusions

La mise en forme de plusieurs phases catalytiques sur mini-filtres à particules en SiC a été étudiée dans ce chapitre. Des mini-FAP en SiC provenant de notre partenaire CTI et d'un autre fabricant ont été imprégnés puis testés sur BGS (Banc de Gaz Synthétiques) équipé d'un brûleur CAST permettant de reproduire la composition chimique et particulaire d'un échappement Diesel. Les échantillons ont été évalués suivant un protocole comportant une phase de chargement en particules et une phase de régénération sous oxygène. La phase de chargement a permis d'observer le comportement du mini-FAP en filtration profonde et par lit de suie. Des phénomènes de régénération passive (activité catalytique surpassant la collecte des suies) ont également été mis en lumière lors de cette phase à partir de 440°C pour l'échantillon I-1Ag/YSZd-AU. La phase de régénération sous oxygène a permis l'évaluation de l'activité catalytique pour l'oxydation des suies en fonction de la température. Il en ressort que l'échantillon contenant la formulation 1Ag/YSZb présente une activité catalytique pour l'oxydation des suies dès 350°C comme reporté dans le chapitre 4 lors des mesures des performances catalytiques sur des catalyseurs en poudre. Entre 440 et 480°C cet échantillon présente une régénération passive lors du chargement en suie, l'activité est suffisante pour compenser et même surpasser la collecte des suies.

La même formulation imprégnée sur support CTI présente une activité dès 400°C. Une formulation 1Ag/CaSZ testée sur support CTI n'a pas permis de reproduire cette activité malgré des performances observées en OTP. L'activité est donc dépendante des caractéristiques du support, la porosité des parois et la taille des pores des canaux font vraisemblablement varier la localisation de la couche catalytique. Ceci influe sur l'écoulement du flux gazeux et donc sur le comportement de la perte de charge ainsi que sur le nombre de points de contact potentiels entre la suie et le catalyseur.

Les mesures en filtration révèlent une efficacité de 99,85% sur I-1Ag/YSZ-AU et 93% sur I-1Ag/YSZ-CTI pendant la période de filtration profonde qui dure respectivement 4 et 11 min sur Autre et CTI. Une fois les pores bouchés, l'efficacité de filtration est optimale pour les deux supports.

VI. Annexes

1. Figures

Figure V 1 : Schéma de principe du BGS	177
Figure V 2 : Schéma de principe du brûleur CAST.....	178
Figure V 3 : Clichés MET à faible et fort grossissement des suies générées par le CAST au point de fonctionnement utilisé dans notre étude [180].....	179
Figure V 4 : Débit de production de CO ₂ et CO lors d'OTP de suie CAST (rouge) et Printex U (bleue) sous 5%O ₂ /He (8 L/h, 5 mg de suie).....	180
Figure V 5 : Photographie du réacteur contenant un mini-DOC (a) et un mini-FAP (b) de dimensions respectives 1x1 pouce et 1x3 pouces.....	181
Figure V 6 : Schéma du dispositif four + réacteur indiquant la position des différents thermocouples	181
Figure V 7 : Exemple typique de l'évolution de la perte de charge en fonction du temps au cours d'un épisode court de chargement et d'une régénération à 400°C. Echantillon I-1Ag/YSZb-AU.	183
Figure V 8 : Production de CO ₂ en fonction de la température lors d'une OTP en contact intime sous 5% O ₂ /He pour les catalyseurs 1Ag/YSZb et 1Ag/CaSZ mélangé à de la suie modèle Printex U	186
Figure V 9 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps au cours d'épisodes courts de chargement et d'une régénération à différentes températures pour a) échantillon blanc-AU et (b) I-1Ag/YSZb-AU.	187
Figure V 10 : Distribution en taille et concentration en nombre des particules émises en fonction du temps lors d'un épisode de chargement court à T _{FAP} = 400°C pour les échantillons a) Blanc-AU et b) I-1Ag/YSZ-AU. Le chargement commence à t = 0 min.....	190
Figure V 11 : Efficacité de filtration en fonction du temps lors d'un épisode de chargement court à T _{FAP} = 400°C pour les échantillons Blanc-AU et I-1Ag/YSZ-AU. Le chargement commence à t = 0 min.....	191
Figure V 12 : Clichés tirés d'une séquence vidéo METET. Oxydation de la suie Printex U mélangée en contact intime à 1Ag/YSZ, 495°C, 0,6 mbar O ₂ , 300 kV. Clichés a) à i) : Δt = 8s, clichés j) à o) : Δt = 4s	193
Figure V 13 : Perte de charge en fonction du temps pour trois cycles de chargement-régénération, échantillon I-1Ag/YSZb-AU, 480°C.....	194
Figure V 14 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps au cours d'épisodes courts de chargement et d'une régénération à différentes températures pour I-1Ag/YSZb-CTI.	195
Figure V 15 : Comparaison des tests sur I-1Ag/YSZb-CTI avec une période de chargement de 20 min et 1h.	197

Figure V 16 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps au cours d'épisodes de chargements longs et d'une régénération à différentes températures pour les échantillons : a) I-1Ag/YSZ-CTI, b) Blanc-CTI, c) I-1Ag/CaSZ-CTI	199
Figure V 17 : Distribution en tailles et en nombre des particules émises en fonction du temps lors d'un épisode de chargement court à $T_{FAP} = 400^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons a) Blanc-CTI et b) I-1Ag/YSZ-CTI.....	201
Figure V 18 : Efficacité de filtration en fonction du temps lors d'un épisode de chargement long à $T_{FAP} = 400^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons Blanc-CTI et I-1Ag/YSZ-CTI. Le chargement commence à $t = 0$ min.....	202

2. Tableaux

Tableau V 1 : Débits des gaz alimentant le brûleur CAST et débits des gaz additionnels	178
Tableau V 2 : Correspondance entre température du four et température dans le mini-FAP ..	184
Tableau V 3 : Caractéristiques des supports CTI et Autre fabriquant.....	185
Tableau V 4 : Liste des mini-FAPs testés	186
Tableau V 5 : Valeurs des pentes de filtration profonde, de filtration du lit de suie, $\Delta P_{initiale}$ et ΔP_{finale} pour les échantillons I-1Ag/YSZb-CTI et I-1Ag/YSZb-AU lors d'un épisode de chargement court à 400°C	188
Tableau V 6 : Pentes de régénération obtenues pour différents mini-FAPs après des épisodes courts de chargement à différentes températures.	189
Tableau V 7 : Pertes de charge initiales et pentes de chargement lors d'épisodes de chargement long à 400°C pour les échantillons Blanc-CTI, I-1Ag/YSZ-CTI et I-1Ag/CaSZ-CTI	200
Tableau V 8 : Pentes de régénération lors d'épisode de chargement long à 400°C pour les échantillons Blanc-CTI, I-1Ag/YSZ-CTI et I-1Ag/CaSZ-CTI	200

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude de l'oxydation des suies par un oxyde conducteur ionique, la zircone yttrée (YSZ), associé à un vecteur d'oxygène mobile, l'argent. Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement de FAP catalysé, c'est-à-dire contenant une phase catalytique permettant l'oxydation de la suie à basse température par l'oxygène, sans utilisation de NO_x et en minimisant les post-injections de carburant.

Les premiers résultats obtenus en microscopie électronique en transmission environnementale (METE) ont souligné l'importance de l'interface suie/catalyseur lors de la réaction. La taille de cette interface entre suie et grain de catalyseur a été estimée entre 20 et 40 nm. Un nombre important de points de contact permet d'assurer une activité élevée. Cette étude conforte les hypothèses émises sur le mécanisme d'oxydation sur YSZ : l'oxydation de la suie a lieu à l'interface suie/YSZ via un mécanisme de type électrochimique selon lequel les oxygènes de réseau de YSZ oxydent la suie entraînant simultanément la réduction électrochimique de l'oxygène gazeux en oxygène ionique à l'interface suie/YSZ/gaz qui assure le rechargement du réseau de YSZ en oxygène. Afin d'améliorer les performances du catalyseur, nous nous sommes penchés sur les facteurs limitants la cinétique d'oxydation : la densité de l'interface suie/catalyseur et la vitesse de rechargement du réseau en oxygène au cours de la réaction. L'incorporation d'un vecteur d'oxygène mobile, l'argent, sous forme de nanoparticules à la surface de YSZ a mis en évidence des performances plus élevées, mesurées lors d'oxydations en température programmée (OTP) dans des conditions de contact suie/catalyseur médiocres. Nous avons démontré à l'aide d'expériences d'échange d'oxygène et d'oxydation isotopiques que le rôle essentiel des nanoparticules d'argent dans l'amorçage de la combustion de la suie est de promouvoir l'intégration de l'oxygène dans le réseau de YSZ. L'activation de ce processus assure une forte activité car l'intégration de l'oxygène n'est plus limitée aux points de contact suie/YSZ/gaz mais est délocalisée à l'interface Ag/YSZ/gaz. Par ailleurs, ces études ont confirmé le rôle primordial

des oxygènes de réseau de YSZ même en présence de nanoparticules d'argent. L'activité maximale a été obtenue pour un chargement en argent de l'ordre de 1% en masse, taux remarquablement faible par rapport aux études bibliographiques dont l'optimum se situe vers 5%. Nos résultats font ressortir une synergie entre les nanoparticules d'argent et YSZ pour l'oxydation des suies.

L'étude de l'argent comme vecteur d'oxygène a été étendue à d'autres supports : YSZb, une zircone yttrée présentant une granulométrie et des propriétés de surface différentes, ZrO_2 , un oxyde non conducteur ionique, SiO_2 , un support de référence en catalyse, inerte vis-à-vis de la suie et présentant une surface spécifique élevée et enfin $CeZrO_2$, un oxyde conducteur ionique et réductible, largement étudié en dépollution automobile. La formulation Ag/YSZb a démontré les meilleures performances, affichant une température d'amorçage de la combustion de la suie dès 350°C, associée à une remarquable stabilité thermique. Les paramètres influençant l'activité sont la dispersion de l'argent en surface du support et la quantité d'argent présent sous forme métallique. Des expériences d'oxydation du carbone en conditions « super-intimes » (couches nanométriques de carbone déposées *in-situ* à la surface même du catalyseur via le craquage du propène) ont démontré que le support YSZ peut oxyder la suie dès 200°C. L'interface suie/catalyseur étant maximale, la présence d'argent n'intervient pas dans l'amorçage de la combustion de la suie à basse température mais seulement dans l'emballement de la cinétique de réaction, certainement en fournissant rapidement de l'oxygène à YSZ. Ces résultats confirment nos observations METE selon lesquelles l'activité est dépendante de l'interface suie/catalyseur. Le rôle de l'argent est donc de faciliter l'intégration de l'oxygène gazeux dans le réseau de YSZ, ce qui permet une amélioration des performances dans le cas d'un contact suie/catalyseur non idéal. La stabilité des différentes formulations a été étudiée au travers d'épisodes de vieillissement hydrothermal (900°C, 10% H_2O). Le frittage du support et des particules d'argent a été observé sur tous les échantillons ainsi qu'une perte en argent comprise entre 7 et 40% en masse. Les échantillons supportés sur YSZ, ZrO_2 et SiO_2 ont démontré une stabilité remarquable concernant leurs performances en OTP en contact intime. La diminution de l'activité des catalyseurs 1Ag/YSZb et 1Ag/CZ a quant à elle été reliée à un empoisonnement de la surface de YSZb par de l'yttrium

et au frittage intense du support CZ. Le catalyseur 1Ag/YSZb démontre malgré cela les meilleures performances après vieillissement, confirmant la capacité de la zircone yttrée à maintenir des particules d'argent dispersées. Différentes formulations dont Ag/YSZb ont ensuite été mises en forme dans des mini-FAPs en SiC par imprégnation. Deux types de supports en SiC (CTI et Autre), présentant des paramètres de porosité et de structure différents ont été utilisés. Ces échantillons ont été testés sur banc de gaz synthétiques (BGS) équipé d'un brûleur CAST permettant de produire des particules carbonées en suspension présentant une distribution en taille similaire à celles d'un échappement Diesel. Les échantillons ont été testés à différentes températures (entre 350 et 550°C) selon un cycle de chargement en suies suivi par une période de régénération passive pendant laquelle l'échantillon est maintenu à une température constante sous un flux contenant de l'oxygène. L'évaluation des performances a été effectuée en suivant l'évolution de la perte de charge dans le mini-FAP. L'étude en filtration et en activité a révélé que les échantillons contenant la formulation Ag/YSZb présentent une activité pour l'oxydation des suies dès 350°C sur FAP Autre et 400°C sur support CTI. Ces valeurs correspondent à celles obtenues lors d'expériences d'OTP réalisées sur des poudres de catalyseur de Ag/YSZb en contact grossier avec de la suie modèle. Les différences d'activité observées entre les échantillons 1Ag/YSZb-CTI et 1Ag/YSZb-AU ont été reliées aux propriétés des FAP (porosité, taille de pores...) qui influent probablement sur la localisation de la couche catalytique et donc sur l'interface potentielle entre la suie et le catalyseur. L'activité des échantillons contenant la formulation Ag/YSZb est suffisante pour permettre l'auto-régénération du mini-FAP entre 440 et 480°C. A partir de cette gamme de température, les suies sont oxydées plus rapidement qu'elles ne sont collectées. L'observation d'un mélange de suie et de Ag/YSZ au METE a révélé le frittage et l'évaporation des nanoparticules d'argent une fois la suie consommée. Ce phénomène, problématique dans le cas d'une utilisation répétée du catalyseur, n'a cependant pas été décelé lors des tests sur mini-FAP. L'activité est demeurée stable après plusieurs cycles de chargement/régénération.

Ces travaux ont donc mis en évidence l'activité d'une formulation combinant un oxyde non réductible conducteur ionique, YSZ, et un vecteur d'oxygène, l'argent. Cette formulation s'est révélée efficace à basse température (<400°C), dans des conditions de contact grossier et a

démontré une stabilité convaincante lors d'un épisode de vieillissement hydrothermal. Une efficacité maximale a été obtenue pour un chargement massique d'argent de 1% seulement.

Cette activité a été confirmée une fois la formulation mise en forme sur mini-FAP, permettant l'obtention d'un échantillon auto-régénérant à 450°C. La disposition du catalyseur dans le mini-FAP reste encore à développer afin d'obtenir une couche homogène en surface des canaux entrants. Cette disposition permettra à terme de maximiser les points de contact avec la suie collectée et de laisser libre les pores des parois, limitant de ce fait l'augmentation de la perte de charge lors de la collecte. L'activité de la formulation 1Ag/YSZ a été reliée à la promotion de l'intégration de l'oxygène gazeux par l'argent dans le réseau de YSZ. Ce mécanisme étant similaire au processus électrochimique d'une pile à combustible, l'application d'un courant de polarisation pourrait permettre d'augmenter l'activité intrinsèque du catalyseur pour l'oxydation des suies. Un autre vecteur d'oxygène, le potassium, présente une forte activité pour l'oxydation des suies de par sa forte mobilité. Cette espèce possède l'avantage d'être accessible à bas coût et de passer à l'état semi-liquide à basse température, permettant ainsi de maximiser le contact avec la suie. La stabilité des formulations potassium-supporté reste cependant à étudier, les composés du potassium rencontrés (hydroxyde, carbonates, oxydes) étant très réactifs, voir volatiles, dans les conditions d'un échappement de voiture (hautes températures, présence d'eau...).

Références

- [1] OMS “Air quality guidelines for Europe” 1987
- [2] CCFA “Parc automobile au 1er janvier 2015”
- [3] Journal officiel de l'Union Européenne “Règlement 715/2007 du Parlement Européen et du Conseil relatif à la réception des véhicules à moteur au regard des émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (Euro 5 et Euro 6)
- [4] Y. Zeldovich B., in: USSR, 1946, p. 577.
- [5] C.P. Fenimore, Symp. Int. Combust. 17 (1979) 661–670.
- [6] R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Fundamentals of Air Pollution Engineering, Prentice Hall, 1988.
- [7] H. Bockhorn, ed., Soot Formation in Combustion, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [8] M. Frenklach, H. Wang, Symp. Int. Combust. 23 (1991) 1559–1566.
- [9] R. Vogt, V. Scheer, R. Casati, T. Benter, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 4070–4076.
- [10] E. Vouitsis, L. Ntziachristos, Z. Samaras, Atmos. Environ. 39 (2005) 1335–1345.
- [11] M.M. Maricq, R.E. Chase, N. Xu, P.M. Laing, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 283–289.
- [12] F. Arnold, L. Pirjola, H. Aufmhoff, T. Schuck, T. Lähde, K. Hämeri, Atmos. Environ. 40 (2006) 7097–7105.
- [13] D.B. Kittelson, J. Aerosol Sci. 29 (1998) 575–588.
- [14] J.H.S. Richard C. Flagan, in: Fundam. Air Pollut. Eng., n.d., pp. 373–378.
- [15] O.I. Smith, Prog. Energy Combust. Sci. 7 (1981) 275–291.
- [16] S. Barbusse, G. Plassat, (2005).
- [17] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Carbon 43 (2005) 1731–1742.
- [18] R. Ramdas, E. Nowicka, R. Jenkins, D. Sellick, C. Davies, S. Golunski, Appl. Catal. B Environ. 176–177 (2015) 436–443.
- [19] S. Wagloehner, S. Kureti, Appl. Catal. B Environ. 125 (2012) 158–165.
- [20] Z. Zhang, D. Han, S. Wei, Y. Zhang, J. Catal. 276 (2010) 16–23.
- [21] Q. Shen, G. Lu, C. Du, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, X. Gong, Chem. Eng. J. 218 (2013) 164–172.
- [22] T. Campenon, P. Wouters, G. Blanchard, P. Macaudiere, T. Seguelong, Improvement and Simplification of DPF System Using a Ceria-Based Fuel-Borne Catalyst for Diesel Particulate Filter Regeneration in Serial Applications, SAE Technical Paper, Warrendale, PA, 2004.
- [23] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B Environ. 75 (2007) 201–209.
- [24] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B Environ. 75 (2007) 210–220.
- [25] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno López, A. García-García, Appl. Catal. B Environ. 92 (2009) 126–137.
- [26] J. Oi-Uchisawa, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi, A. Obuchi, Appl. Catal. B Environ. 44 (2003) 207–215.
- [27] S. Liu, X. Wu, D. Weng, M. Li, J. Fan, Appl. Catal. B Environ. 138–139 (2013) 199–211.
- [28] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, S. Wang, T. Nanba, A. Ohi, Appl. Catal. B Environ. 43 (2003) 117–129.

- [29] J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xu, T. Nanba, S. Liu, S. Kushiya, *Appl. Catal. B Environ.* 32 (2001) 257–268.
- [30] T.R. Johns, R.S. Goeke, V. Ashbacher, P.C. Thüne, J.W. Niemantsverdriet, B. Kiefer, C.H. Kim, M.P. Balogh, A.K. Datye, *J. Catal.* 328 (2015) 151–164.
- [31] R. Matarrese, L. Castoldi, N. Artioli, E. Finocchio, G. Busca, L. Lietti, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 783–791.
- [32] D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, N. Russo, *Appl. Catal. Gen.* 509 (2016) 75–96.
- [33] M.V. Twigg, A.J.J. Wilkins, N.S. Will, *Emission Control*, US6294141 (B1), 2001.
- [34] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 50 (2004) 185–194.
- [35] W.Y. Hernández, M.N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, F. Bosselet, P. Vernoux, *Catal. Today* 258, Part 2 (2015) 525–534.
- [36] F.E. López-Suárez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, J. Trawczynski, *Appl. Catal. Gen.* 485 (2014) 214–221.
- [37] S. Fang, L. Wang, Z. Sun, N. Feng, C. Shen, P. Lin, H. Wan, G. Guan, *Catal. Commun.* 49 (2014) 15–19.
- [38] J. Xu, J. Liu, Z. Zhao, J. Zheng, G. Zhang, A. Duan, G. Jiang, *Catal. Today* 153 (2010) 136–142.
- [39] J. Zheng, J. Liu, Z. Zhao, J. Xu, A. Duan, G. Jiang, *Catal. Today* 191 (2012) 146–153.
- [40] E. Aneggi, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, *Catal. Today* 197 (2012) 119–126.
- [41] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 114 (2006) 40–47.
- [42] P. Fang, J. Lu, X. Xiao, M. Luo, *J. Rare Earths* 26 (2008) 250–253.
- [43] L. Katta, P. Sudarsanam, G. Thirumurthulu, B.M. Reddy, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2010) 101–108.
- [44] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1274–1278.
- [45] S. Liu, X. Wu, D. Weng, R. Ran, *J. Rare Earths* 33 (2015) 567–590.
- [46] E. Aneggi, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 489–498.
- [47] L. Castoldi, E. Aneggi, R. Matarrese, R. Bonzi, J. Llorca, A. Trovarelli, L. Lietti, *Catal. Today* (n.d.).
- [48] A. Bueno-López, K. Krishna, B. van der Linden, G. Mul, J.A. Moulijn, M. Makkee, *Catal. Today* 121 (2007) 237–245.
- [49] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 64 (1996) 295–302.
- [50] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 8 (1996) 57–78.
- [51] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43 (2001) 489–564.
- [52] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today* 136 (2008) 3–10.
- [53] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 479–486.
- [54] R.H. Christoph Janiak, *Langmuir* 9 (2002).
- [55] C.A. Neyertz, E.E. Miró, C.A. Querini, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 93–102.
- [56] G. Corro, U. Pal, E. Ayala, E. Vidal, *Catal. Today* 212 (2013) 63–69.
- [57] G. Corro, U. Pal, E. Ayala, E. Vidal, E. Guilleminot, *Top. Catal.* 56 (2013) 467–472.
- [58] J. Zokoe, P.J. McGinn, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 68–77.
- [59] B.A.A.L. van Setten, R. van Dijk, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 21 (1999) 51–61.
- [60] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruisen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 12 (1997) 21–31.

- [61] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) 253–257.
- [62] B.A.A.L. van Setten, J. Bremmer, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 53 (1999) 613–621.
- [63] A. Bueno-López, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 1–11.
- [64] M. Shelef, R.W. McCabe, *Catal. Today* 62 (2000) 35–50.
- [65] A. Trovarelli, *Catal. Rev.* 38 (1996) 439–520.
- [66] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, *J. Mol. Catal. Chem.* 352 (2012) 86–94.
- [67] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2007) 189–200.
- [68] A.B.-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Lett.* 99 (2005) 203–205.
- [69] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 230 (2005) 237–248.
- [70] A. Bueno-López, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 1–11.
- [71] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2007) 201–209.
- [72] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2007) 210–220.
- [73] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno López, A. García-García, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 126–137.
- [74] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *J. Mol. Catal. Chem.* 300 (2009) 103–110.
- [75] C. Bueno-Ferrer, S. Parres-Esclapez, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, *J. Rare Earths* 28 (2010) 647–653.
- [76] A.M. Hernandez-Gimenez, D. Lozano Castello, A. Bueno-Lopez, *Chem. Pap.* 68 (2014) 1154–1168.
- [77] Q. Liang, X. Wu, D. Weng, Z. Lu, *Catal. Commun.* 9 (2008) 202–206.
- [78] Q. Liang, X. Wu, D. Weng, H. Xu, *Catal. Today* 139 (2008) 113–118.
- [79] Q. Shen, G. Lu, C. Du, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, X. Gong, *Chem. Eng. J.* 218 (2013) 164–172.
- [80] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, A. Primavera, G. Dolcetti, *Catal. Today* 47 (1999) 133–140.
- [81] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353–367.
- [82] H. Wang, H. Zhu, Z. Qin, G. Wang, F. Liang, J. Wang, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1487–1492.
- [83] Z. Wang, Y. Xin, Z. Zhang, Q. Li, Y. Zhang, L. Zhou, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 436–442.
- [84] X. Wu, F. Lin, H. Xu, D. Weng, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 101–109.
- [85] A. Alinezhadchamazketi, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Nematy, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 2498–2506.
- [86] J. Xu, J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, J. Zheng, A. Duan, G. Jiang, *J. Catal.* 282 (2011) 1–12.
- [87] A. Mishra, R. Prasad, *Clean Technol. Environ. Policy* 17 (2015) 2337–2347.
- [88] J. Liu, Z. Zhao, J. Lan, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, X. Wang, H. He, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17114–17123.
- [89] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Appl. Catal. B-Environ.* 43 (2003) 243–259.
- [90] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 229 (2005) 459–469.
- [91] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, *J. Catal.* 217 (2003) 367–375.
- [92] J. Xu, J. Liu, Z. Zhao, J. Zheng, G. Zhang, A. Duan, G. Jiang, *Catal. Today* 153 (2010) 136–142.
- [93] J.L. Hueso, A. Caballero, M. Ocana, A.R. Gonzalez-Eliphe, *J. Catal.* 257 (2008) 334–344.

- [94] W.Y. Hernandez, M.N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, F. Bosselet, P. Vernoux, *Catal. Today* 258 (2015) 525–534.
- [95] Y. Teraoka, K. Nakano, W. Shangguan, S. Kagawa, *Catal. Today* 27 (1996) 107–113.
- [96] E. Obeid, L. Lizarraga, M.N. Tsampas, A. Cordier, A. Boréave, M.C. Steil, G. Blanchard, K. Pajot, P. Vernoux, *J. Catal.* 309 (2014) 87–96.
- [97] E. Obeid, M.N. Tsampas, S. Jonet, A. Boréave, L. Burel, M.C. Steil, G. Blanchard, K. Pajot, P. Vernoux, *Solid State Ion.* 262 (2014) 253–256.
- [98] D.W. McKee, D. Chatterji, *Carbon* 13 (1975) 381–390.
- [99] D. Hleis, M. Labaki, H. Laversin, D. Courcot, A. Aboukaïs, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 330 (2008) 193–200.
- [100] H. Shimokawa, Y. Kurihara, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, *Catal. Today* 185 (2012) 99–103.
- [101] M.E. Gálvez, S. Ascaso, P. Stelmachowski, P. Legutko, A. Kotarba, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Appl. Catal. B Environ.* 152–153 (2014) 88–98.
- [102] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Carbon* 33 (1995) 1155–1165.
- [103] M. Haneda, A. Towata, *Catal. Today* (n.d.).
- [104] T. Nanba, S. Masukawa, A. Abe, J. Uchisawa, A. Obuchi, *Appl. Catal. B Environ.* 123–124 (2012) 351–356.
- [105] T. Nanba, S. Masukawa, A. Abe, J. Uchisawa, A. Obuchi, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1961–1966.
- [106] K. Yamazaki, T. Kayama, F. Dong, H. Shinjoh, *J. Catal.* 282 (2011) 289–298.
- [107] K. Yamazaki, Y. Sakakibara, F. Dong, H. Shinjoh, *Appl. Catal. Gen.* 476 (2014) 113–120.
- [108] T. Kayama, K. Yamazaki, H. Shinjoh, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 13154–13155.
- [109] M. Skaf, S. Aouad, S. Hany, R. Cousin, E. Abi-Aad, A. Aboukaïs, *J. Catal.* 320 (2014) 137–146.
- [110] K. Shimizu, H. Kawachi, S. Komai, K. Yoshida, Y. Sasaki, A. Satsuma, *Catal. Today* 175 (2011) 93–99.
- [111] K. Shimizu, H. Kawachi, A. Satsuma, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 169–175.
- [112] N. Guilhaume, B. Bassou, G. Bergeret, D. Bianchi, F. Bosselet, A. Desmartin-Chomel, B. Jouguet, C. Mirodatos, *Appl. Catal. B-Environ.* 119 (2012) 287–296.
- [113] K. Ikeue, S. Kobayashi, M. Machida, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 117 (2009) 1153–1157.
- [114] C. Lee, J.-I. Park, Y.-G. Shul, H. Einaga, Y. Teraoka, *Appl. Catal. B Environ.* (n.d.).
- [115] C.-B. Lim, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, *Catal. Today* 175 (2011) 106–111.
- [116] K. Shimizu, M. Katagiri, S. Satokawa, A. Satsuma, *Appl. Catal. B Environ.* 108–109 (2011) 39–46.
- [117] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. Gen.* 183 (1999) 35–51.
- [118] K.L. Anderson, J.K. Plischke, M.A. Vannice, *J. Catal.* 128 (1991) 148–160.
- [119] Z. Qu, M. Cheng, W. Huang, X. Bao, *J. Catal.* 229 (2005) 446–458.
- [120] T.J. Booth, F. Pizzocchero, H. Andersen, T.W. Hansen, J.B. Wagner, J.R. Jinschek, R.E. Dunin-Borkowski, O. Hansen, P. Bøggild, *Nano Lett.* 11 (2011) 2689–2692.
- [121] F. Pizzocchero, M. Vanin, J. Kling, T.W. Hansen, K.W. Jacobsen, P. Bøggild, T.J. Booth, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 4296–4302.
- [122] D. Gardini, J.M. Christensen, C.D. Damsgaard, A.D. Jensen, J.B. Wagner, *Appl. Catal. B Environ.* 183 (2016) 28–36.
- [123] K. Mori, K. Watanabe, T. Sato, H. Yamashita, *ChemPhysChem* 16 (2015) 1321–1321.
- [124] M. Sun, Z. Zhu, Z. Zhang, *Catalyst for Eliminating Soot Particles of Diesel Engine and Preparation Method Thereof*, CN103071510 (A), 2013.

- [125] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. Gen.* 212 (2001) 3–16.
- [126] J. Sun, D. Ma, H. Zhang, X. Liu, X. Han, X. Bao, G. Weinberg, N. Pfänder, D. Su, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15756–15764.
- [127] A.E.B. Presland, G.L. Price, D.L. Trimm, *J. Catal.* 26 (1972) 313–317.
- [128] O. Salvat, P. Marez, G. Belot, Passenger Car Serial Application of a Particulate Filter System on a Common Rail Direct Injection Diesel Engine, SAE International, Warrendale, PA, 2000.
- [129] W.Y. Hernández, A. Hadjar, M. Klotz, J. Leloup, A. Princivalle, C. Tardivat, C. Guizard, P. Vernoux, *Appl. Catal. B Environ.* 130–131 (2013) 54–64.
- [130] J. Nielsen, J. Hjelm, *Electrochimica Acta* 115 (2014) 31–45.
- [131] R. Fernández-González, T. Molina, S. Savvin, R. Moreno, A. Makradi, P. Núñez, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14253–14259.
- [132] P. Vernoux, L. Lizarraga, M.N. Tsampas, F.M. Sapountzi, A. De Lucas-Consuegra, J.-L. Valverde, S. Souentie, C.G. Vayenas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, E.A. Baranova, *Chem. Rev.* 113 (2013) 8192–8260.
- [133] L. Lizarraga, S. Souentie, A. Boreave, C. George, B. D’Anna, P. Vernoux, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 10591–10597.
- [134] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 6 (1995) 339–352.
- [135] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) 253–257.
- [136] T. Johnson, *Platin. Met. Rev.* 52 (2008) 23–37.
- [137] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* 42 (2003) 35–45.
- [138] I. Malpartida, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, X. Jeandel, *Appl. Catal. B Environ.* 113–114 (2012) 52–60.
- [139] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B Environ.* 18 (1998) 1–36.
- [140] E. Aneggi, N.J. Divins, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, *J. Catal.* 312 (2014) 191–194.
- [141] E. Aneggi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, *Catal. Today* 181 (2012) 108–115.
- [142] N. Feng, Y. Wu, J. Meng, C. Chen, L. Wang, H. Wan, G. Guan, *RSC Adv.* 5 (2015) 91609–91618.
- [143] N. Russo, S. Furfori, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Appl. Catal. B-Environ.* 83 (2008) 85–95.
- [144] A. Serve, T. Epicier, M. Aouine, F.J. Cadete Santos Aires, E. Obeid, M. Tsampas, K. Pajot, P. Vernoux, *Appl. Catal. Gen.* 504 (2015) 74–80.
- [145] R. Baker, J. Guindet, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2427–2432.
- [146] F. Liang, W. Zhou, Z. Zhu, *ChemElectroChem* 1 (2014) 1627–1631.
- [147] J. Zhu, J.G. van Ommen, A. Knoester, L. Lefferts, *J. Catal.* 230 (2005) 291–300.
- [148] W.-P. Dow, Y.-P. Wang, T.-J. Huang, *J. Catal.* 160 (1996) 155–170.
- [149] S. Liu, X. Wu, W. Liu, W. Chen, R. Ran, M. Li, D. Weng, *J. Catal.* 337 (2016) 188–198.
- [150] K. Sato, T. Yoshinari, Y. Kintaichi, M. Haneda, H. Hamada, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 67–78.
- [151] X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 395–400.
- [152] H. Falsig, B. Hvolbæk, I.S. Kristensen, T. Jiang, T. Bligaard, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Angew. Chem.* 120 (2008) 4913–4917.
- [153] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9429–9438.

- [154] H.J.M. Bouwmeester, C. Song, J. Zhu, J. Yi, M. van S. Annaland, B.A. Boukamp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9640–9643.
- [155] H. He, H.X. Dai, C.T. Au, *Catal. Today* 90 (2004) 245–254.
- [156] C.A. Müller, M. Maciejewski, R.A. Koepfel, R. Tschan, A. Baiker, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20006–20014.
- [157] S. Ojala, N. Bion, S. Rijo Gomes, R.L. Keiski, D. Duprez, *ChemCatChem* 2 (2010) 527–533.
- [158] V. Ducarme, J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 74 (1978) 506–508.
- [159] H. Tsuji, T. Shishido, A. Okamura, Y. Gao, H. Hattori, H. Kita, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 803–807.
- [160] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir* 14 (1998) 3556–3564.
- [161] X.-C. Guo, R.J. Madix, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3878–3885.
- [162] P. Harriott, *J. Catal.* 21 (1971) 56–65.
- [163] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, K. Ikeue, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4489–4494.
- [164] Z. Zhao, V.A.V. Rossi, J.P. Baltrus, P.R. Ohodnicki, M.A. Carpenter, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 5020–5032.
- [165] L.-P. Sun, H. Zhao, Q. Li, L.-H. Huo, J.-P. Viricelle, C. Pijolat, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 14060–14066.
- [166] M. Fee, S. Ntais, A. Weck, E.A. Baranova, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 2267–2277.
- [167] T. Nanba, S. Masukawa, A. Abe, J. Uchisawa, A. Obuchi, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1961–1966.
- [168] E. Aneggi, D. Wiater, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, *ACS Catal.* 4 (2014) 172–181.
- [169] A.N. Pestryakov, A.A. Davydov, *Appl. Catal. Gen.* 120 (1994) 7–15.
- [170] J. Texter, J.J. Hastreiter, J.L. Hall, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4690–4693.
- [171] K.A. Bethke, H.H. Kung, *J. Catal.* 172 (1997) 93–102.
- [172] F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona, *J. Catal.* 193 (2000) 273–282.
- [173] Z. Qu, W. Huang, M. Cheng, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15842–15848.
- [174] J. Zhu, J.G. van Ommen, H.J.M. Bouwmeester, L. Lefferts, *J. Catal.* 233 (2005) 434–441.
- [175] E. Aneggi, V. Rico-Perez, C. de Leitenburg, S. Maschio, L. Soler, J. Llorca, A. Trovarelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 14040–14043.
- [176] T. Viinikainen, H. Rönkkönen, H. Bradshaw, H. Stephenson, S. Airaksinen, M. Reinikainen, P. Simell, O. Krause, *Appl. Catal. Gen.* 362 (2009) 169–177.
- [177] B.K. Vu, E.W. Shin, J.-M. Ha, S.K. Kim, D.J. Suh, W.-I. Kim, H.-L. Koh, Y.G. Choi, S.-B. Lee, *Appl. Catal. Gen.* 443–444 (2012) 59–66.
- [178] K.T. Jung, A.T. Bell, *J. Mol. Catal. Chem.* 163 (2000) 27–42.
- [179] J.A. Anderson, C. Fergusson, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *J. Catal.* 192 (2000) 344–354.
- [180] E. Obeid, *Catalyseurs Conducteurs Ioniques Pour L’oxydation Des Suies*, UCBL, 2013.
- [181] T. Ferge, E. Karg, A. Schröppel, K.R. Coffee, H.J. Tobias, M. Frank, E.E. Gard, R. Zimmermann, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3327–3335.
- [182] S. Choi, K.-C. Oh, C.-B. Lee, *Energy* 77 (2014) 327–337.
- [183] K. Mori, K. Watanabe, T. Sato, H. Yamashita, *ChemPhysChem* 16 (2015) 1347–1351.